

01193



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA
Posgrado en Ingeniería
División de Estudios de Posgrado

*Caracterización Electroquímica y Fotoelectroquímica de a-SiC
para la Producción de Hidrógeno*

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA (ENERGÍA)

PRESENTA:

M.C. NINI ROSE MATHEWS

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Sebastian P. Joseph



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

TO MY PARENTS

&

MY FAMILY

my Baku, Mathew and Alka.

AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad Nacional Autónoma de México**, al **Posgrado en Ingeniería** y al **Centro de Investigación en Energía**.

Le agradezco mi director de tesis **Dr. Sebastián Joseph Pathiyamattom**.

A los integrantes de mi comité tutorial y miembros del jurado: **Dr. Sebastián Joseph Pathiyamattom**, **Dr. Gonzalo González Rodríguez**, **Dra. Margarita Miranda Hernández**, **Dr. Sergio Gamboa Sánchez**, **Dr. José A Toledo Antonio**, **Dra. Mascha Afra Smit**, **Dr. José Chávez Carvayar**, por el tiempo dedicado en la revisión de este trabajo, por las críticas y sugerencias que permitieron mejorar el mismo.

Quiero agradecer **Dra. Margarita Miranda Hernández** por todas sus enseñanzas y consejos durante todos mis estudios.

Al **Dr. Sergio Gamboa Sánchez** por su apoyo incondicional y guía durante todos mis estudios.

También agradezco **Dr. Gonzalo González Rodríguez** de la U.A.E.M-C.I.ICAP por su valuable ayuda en este trabajo.

Al **Dr. Eric Miller** de la Universidad de Hawai por facilitar las películas de a-SiC

Al **Dr. Ashish Bansal**, del ISET Los Ángeles por su valioso apoyo, consejos y disponibilidad durante mis estudios.

Al **Dr. U.Pal** del instituto de FISICA de la BUAP, por su ayuda y atención brindada.

Al **Dr. Arturo Fernández** por sus valiosas opiniones.

Al **Dr. Joel Pantoja Enriquez** por el apoyo, paciencia y su gran ayuda que me brindo para poder concluir satisfactoriamente este trabajo lo cual valoro mucho y agradeceré siempre también agradezco mucho **Dr. Joel Moreira**, **M.I. Rocío Castañeda** por sus gran ayuda a la que siempre están dispuestos.

A todos mis compañeros del CIE que me han apoyado en especial a agradezco mucho a **German** para todo el apoyo a brindada durante todo los anos lo cual valoro mucho, también agradezco **Betty** y **Marco** por sus valiosos apoyos.

También quiero agradecer a varios miembros del Centro de Investigación en Energía por el apoyo en la realización de este trabajo, en especial al **M. C. José Campos** y **M.C. Gildardo C. Segura**.

Al personal de la biblioteca de CIE-UNAM por la ayuda en la búsqueda y obtención bibliografía.

Al **Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP)** y a **CONACYT** por el apoyo económico brindado en la realización de mis estudios mediante los proyectos **G38618-U** y **CIAM 42146**.

RESUMEN

La cantidad limitada de combustibles fósiles y la contaminación ambiental causada por su combustión ha conducido a la búsqueda de un combustible que sea ambientalmente amistoso y que se pueda obtener de fuentes renovables. El hidrógeno como combustible ha ganado gran atención debido a que puede ser generado usando energía renovable como la solar, la eólica, hidroeléctrica o hidrotérmica, así mismo su combustión tiene como subproducto al agua que no causa ninguna contaminación ambiental.

La fotoelectrólisis del agua usando semiconductores, es uno de los métodos prometedores para la producción de hidrógeno que utiliza fuentes de energía renovables. El trabajo **“CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA Y FOTOELECTROQUÍMICA DE a-SiC PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO”** está encaminado a la caracterización tanto de a-SiC y así como la modificación superficial del mismo con metales nobles como el platino para mejorar la eficiencia de producción de hidrógeno por medio fotoelectroquímico.

La caracterización electroquímica y fotoelectroquímica del a-SiC fue realizada por diversas técnicas tales como voltametría cíclica, voltametría lineal y capacitancia, en tres diversos electrolitos 0.1M H₂SO₄, 0.01 M Na₂SO₄ y 0.1 M NaOH. La respuesta electroquímica muestra que la reacción de evolución de hidrógeno se favorece en H₂SO₄. Sin embargo la cinética de la reacción de evolución de hidrógeno es lenta. El potencial de banda plana del a-SiC obtenido a partir de las medidas de la capacitancia varía con el pH del electrolito y esta variación es alrededor de 57mV/ pH. La variación del potencial de banda plana con el pH de la solución indica que los bordes de la banda del semiconductor se ajustan con el pH de la solución.

La fotocorriente medida a una iluminación de 150 mW/cm² fue de 0.15 mA/cm² para el sistema a-SiC/H₂SO₄. El potencial de evolución de hidrógeno se desplaza a potenciales más positivos con la luz y muestra una tendencia a la saturación para mayores intensidades de iluminación. El estudio de la interfase semiconductor/electrolito usando luz de diversa intensidades mostró un comportamiento de diodo Schottky de la interfase. Las islas del metal

de platino fueron depositadas usando la fotoelectrodeposición. El análisis mediante SEM mostró que las partículas de platino fueron depositadas uniformemente. La deposición del platino mejoró la transferencia de carga en la interfase y ayudó a la reacción de evolución de hidrógeno. Se ha observado que la reacción de evolución del hidrógeno ocurre en un potencial más positivo para una muestra modificada superficialmente con platino comparada con las muestras de a-SiC no modificadas.

Se investigó la transferencia de carga a través de la interfase para las muestras con superficie no modificada y modificada con Pt usando la variación del potencial de banda plana con la luz. Se observó que hay una acumulación de los portadores fotogenerados a lo largo del interfase para las muestras con superficies no modificadas, pero para la muestra modificada con Pt aunque hay una acumulación de carga es comparativamente menor. Las muestras con superficies modificadas con Pt mostraron un aumento considerable en la cantidad de hidrógeno producido comparada con las muestras con superficies no modificadas.

PUBLICACIONES

Artículos en revistas internacionales

1. Photoelectrochemical Characterization of porous Silicon **N.R Mathews**, P.J Sebastian, X.Mathew,V Agarwal. International Journal of Hydrogen Energy 28,692-693,2003
2. Electrochemical Characterization of a-SiC in different Electrolytes **N. R Mathews**, Eric Miller, P.J.Sebastian, M. M Hernández, X. M Mathew and S.A Gamboa. International Journal of Hydrogen Energy 29,941-944,2004.

Memorias en Congresos

1. .Photoelectrochemical Characterization of porous Silicon Possible application in Photoelectrolysis. **N.R Mathews**, P.JSebastian, X Mathew E Lugo New Materials for Electrochemical Systems-4 Vol.4 p-448,2001,Montreal Canada, 2001.
2. Evaluation of the Flat band potencial of 6H-SiC in different electrolytes. International symposium on Solar Hydrogen Fuel Cells. **N. R Mathews**, X. Mathew, P.J.Sebastian, M. M Hernández, S.A Gamboa and Eric Miller (Internacional Materials Research Congreso Academia Mexicana de Ciencia de Materiales, Cancún 2003.
3. Electrodeposition of Pt ton p-SiC and its charecterization for hydrogen production **N.R Mathews**, M.Miranda, P.JSebastian, X.Mathew, S.A.Gamboa. ICMAT 2003 International Conference on Materiales for Advanced Technologies.

CONTENIDO

RESUMEN	v
PUBLICACIONES	vii

INTRODUCCIÓN

1. Descomposición electroquímica del agua usando semiconductores	2
--	---

CAPITULO 1

CONCEPTOS BÁSICOS

1.1 Niveles de Energía en semiconductores	6
1.2. Determinación de la brecha de banda (E_g)	10
1.3. Energía y niveles del potencial electroquímico en el electrolito (solución).	11
1.4. Estructura de la interfase semiconductor/electrolito	12
1.5. Clasificación de las celdas fotoelectroquímicas	14
1.6. Aspectos materiales y energéticos de la PEC	16
1.7. Mecanismo de reacción de una PEC	17
1.8. Representación del modelo de bandas energéticas en una PEC	19
1.9. Determinación del potencial de banda plana.	22
1.9.1 Método capacitivo	23
1.10. Determinación de la posición de los bordes de la bandas de conducción y valencia (E_C y E_V).	24
1.11. Dependencia del potencial de banda plana del pH	25
1.12. Modificación superficial de semiconductor con catalizadores de metales nobles para la evolución de hidrógeno	27

CAPITULO 2

CARBURO DE SILICIO (SiC)

2.1. Estructura cristalina	28
2.1.1 La formación de los enlaces de SiC	
2.2. Politipos de Carburo de Silicio	29
2.3. Preparación de materiales	31
2.4. Propiedades semiconductoras del 6H y el 3C SiC	32

CAPITULO 3

CONDICIONES EXPERIMENTALES

3.1 Preparación del material usando la técnica PECVD	34
3.2. Caracterización de materiales	36
3.2.1. Mediciones de difracción de rayos-X	36
3.2.2. Microscopía electrónico de barrido (SEM)	36
3.2.3. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	37
3.3. Caracterización Opto-electrónica	37
3.3.1. Brecha de banda (E_g)	37
3.3.2. Fotorrespuesta	38
3.4. Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica	39
3.4.1. Preparación de los fotoelectrodos	40
3.4.2. Voltamperometría cíclica y lineal	40
3.4.3. Determinación del potencial de banda plana (V_{FB}).	42
3.5. Deposición de las partículas de Platino metálico sobre el a-SiC.	42
3.6. Estudios de estabilidad del sistema de a-SiC/H ₂ SO ₄ bajo condiciones de iluminación y oscuridad	43
3.7. Cuantificación de hidrógeno	44

CAPÍTULO 4

CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA, OPTOELECTRÓNICA Y ELECTROQUÍMICA DEL a-SiC.

4.1.	Caracterización Físico-Química	45
4.1.1.	Difracción de rayos X (XRD)	45
4.2.	Estudio Morfológico	46
4.2.1.	Microscopía de Fuerza Atómica	46
4.2.2.	Microscopía de barrido Electrónico (SEM)	48
4.3.	Caracterización óptica	49
4.4.	Fotorepuesta	51
4.5.	Caracterización electroquímica	52
4.5.1.	Estudio de la estabilidad del material en diferentes electrolitos	52
4.5.1.1.	a-SiC/H ₂ SO ₄	53
4.5.1.2.	a-SiC/Na ₂ SO ₄	54
4.5.1.3.	a-SiC/NaOH	56
4.5.2.	Determinación del potencial V_{FB} a-SiC / H ₂ SO ₄	57
4.5.2.1	Posicionamiento de las bandas de la interfase a-SiC /H ₂ SO ₄	58
4.5.3.	Dependencia del potencial de banda plana del a-SiC del pH de la solución	60
4.5.4.	Variación del potencial de inicio de hidrógeno con el pH de la solución	65
4.5.5.	Estudio de estabilidad del a-SiC en oscuridad	67
4.5.5.1.	Variación del V_{oc} (oscuridad) del sistema a-SiC/H ₂ SO ₄ con el tiempo.	67
4.5.5.2.	Análisis Voltamétrico en Oscuridad	68
4.6.	Sumario	70

CAPITULO 5

CARACTERIZACION FOTOELECTROQUIMICA DEL a-SiC

5.1.	Curvas de densidad de corriente y potencial en luz y oscuridad	70
5.2.	Comportamiento de la interfase del Semiconductor/electrolito	71

5.3.	Determinación del potencial V_{FB} del a-SiC / H_2SO_4 bajo iluminación	73
5.4.	Deposición de Platino	74
5.4.1	Morfología del Pt depositado sobre a-SiC (Pt:a-SiC)	76
5.5.	Comparación de la respuesta de la densidad de corriente con el potencial de las muestras sin modificar y modificadas con Pt	78
5.6.	Estudio comparativo fotoelectroquímico de la superficie de a-SiC modificadas y sin modificar.	79
5.6.1.	Curvas corriente-potencial de los sistemas a-SiC / H_2SO_4 y Pt/a-SiC/ H_2SO_4 en oscuridad y luz.	79
5.6.2.	Dependencia del potencial de evolución de hidrógeno con respecto a la intensidad de la iluminación en el Pt:a-SiC.	80
5.7.	Evaluación de Fotocorrosión (a-SiC sin modificada y a-SiC modificado con Pt)	82
5.8.	Variación del potencial de banda plana con la intensidad de la luz	83
5.8.1.	Potencial de banda plana del a-SiC en H_2SO_4 bajo diferentes intensidades de luz	83
5.8.2.	Potencial de banda plana del Pt:a-SiC en H_2SO_4 bajo diferentes intensidades de luz	87
5.9.	Cuantificación del hidrógeno para el sistema a-SiC /0.1 M H_2SO_4 y Pt; a-SiC /0.1 M H_2SO_4 bajo oscuridad e iluminación.	90
5.9.1.	a-SiC /0.1 M H_2SO_4	90
5.9.2.	Pt; a-SiC /0.1 M H_2SO_4	94
5.10.	Sumario	97
	CONCLUSIONES	99
	TRABAJO A FUTURO	102
	REFERENCIAS	103

INTRODUCCIÓN

Los combustibles fósiles como el petróleo presentan problemas tales como su agotamiento así como la combustión genera productos que dañan al medio ambiente, por esta razón se busca nuevas fuentes de combustible no contaminantes. El hidrógeno es considerado ampliamente como el combustible del futuro y está llegando rápidamente a posicionarse como un componente importante de los sistemas de energía sustentable.

Las ventajas del hidrógeno sobre los combustibles fósiles son:

- Se puede generar a partir del agua usando energías renovables como solar, eólica y la energía hidráulica las cuales son abundantes.
- Es un combustible que genera agua como producto de la combustión y por lo tanto no resulta contaminación ambiental ni emite gases tóxicos.

Uno de los problemas que presenta el uso del hidrógeno como combustible es su producción a partir de nuevas tecnologías más amigables con el ambiente. Algunas de las que se han propuesto y actualmente se están desarrollando son: [1].

- Electrólisis del agua
- Foelectrólisis
- Técnicas fotobiológicas
- Técnicas basadas en biomasas

Entre las técnicas mencionadas, la técnica de electrolisis es la más conocida y comercializada. Las otras tres técnicas están en proceso de desarrollo la cual aún en espera para aplicaciones tecnológicas. Las técnicas de foelectrólisis [2] y fotobiológicas [3] usan directamente la energía solar para producir hidrógeno

La técnica de fotoelectrólisis es interesante debido a que los avances tecnológicos en la física de semiconductores pueden utilizarse en el desarrollo de los sistemas fotoelectroquímicos.

1. Descomposición electroquímica del agua usando semiconductores

En la literatura el método de la fotoelectrólisis (PEC por su sigla en inglés) es uno de los métodos prometedores para la producción de hidrógeno usando energía renovable [1]. El primer reporte del uso de este método ha sido publicado por Honda et al. [2] en los años de 1970. Las ventajas de la tecnología de fotoelectrólisis son:

- La tecnología PEC se basa en la utilización de la energía solar y el agua, las cuales son fuentes renovables.
- Puede usarse a pequeña y gran escala
- La tecnología es relativamente sencilla.

Una celda de fotoelectroquímica, PEC consiste de un cátodo y un ánodo, de los cuales uno puede ser un semiconductor al cual se ilumina. Si se usa un semiconductor tipo-p, este actúa como fotocátodo en el cual se genera hidrógeno y el oxígeno se genera en el ánodo. Un semiconductor tipo-n actúa como fotoánodo donde se genera oxígeno y el hidrógeno se genera en la superficie del cátodo.

El desarrollo de una PEC de alta eficiencia depende fuertemente del desarrollo de los materiales. Existe un gran número de materiales tales como óxidos semiconductores [2,4-7], GaAs [8,9], GaInP₂ [10], Si [11], silicio amorfo [12], SiC [13-16] para aplicaciones en PEC. Los óxidos y semiconductores de banda ancha son más estables en soluciones acuosas pero no son eficientes absorbedores de luz o sus propiedades semiconductoras son pobres [17]. Sin embargo los materiales con buenas características semiconductoras son químicamente inestables es decir se degradan fácilmente, generando productos tóxicos [18].

Para alcanzar altas eficiencias de conversión en una PEC, se están llevando a cabo investigaciones en diferentes direcciones por ejemplo: el desarrollo de nuevos materiales, la fabricación de fotoelectrodos tipo tandem (una configuración sándwich de materiales con diferentes brechas de bandas de energía) y modificaciones en la superficie de los fotoelectrodos. Zaho y Philips et al. [19, 20] han reportado la fabricación de nuevos materiales anti-corrosivos con alta capacidad de absorción de luz usando TiO_2 dopado con Vanadio. Morisaki et al. [21] ha construido un electrodo tipo tandem basado en silicio y TiO_2 . Aunque no se ha alcanzado una eficiencia de conversión alta, esta idea representó un desarrollo importante en la tecnología de las PEC debido a la posibilidad de generar un potencial interno (voltaje). Estructuras similares de p-GaInP₂/GaAs han sido desarrolladas por Turner et al. [22] con eficiencia de conversión de 12.4%, el semiconductor GaInP₂ en la parte superior con brecha de banda de 1.83 eV absorbe la parte visible del espectro solar y el GaAs en parte inferior con un brecha de banda de 1.42 eV absorbe una parte del infrarrojo cercano del espectro transmitido por la unión superior. Las modificaciones superficiales con nanopartículas metálicas nobles han mostrado un mejoramiento en la transferencia de carga de la PEC y por lo tanto en la resistencia a la corrosión [19, 23- 26].

Entre los semiconductores bajo investigación tales como TiO_2 , InP, TiSrO_3 , Fe_2O_3 , GaAs, GaInP, PbO, SiC, el carburo de silicio es de interés especial debido a su resistencia al ataque químico y las posiciones adecuadas de sus bandas de conducción y valencia. Recientemente ha habido un rápido desarrollo en la preparación de SiC debido a su gran rango de aplicación en las industrias electrónicas y en dispositivos de altas temperaturas.

Las características fotoelectroquímicas del SiC han sido objeto de gran investigación [16, 24, 27-31]. Debido a que el SiC tiene una brecha de energía grande y buena estabilidad química, se espera que sea resistente a la corrosión en sistemas fotoelectroquímicos. Dependiendo de los polítipos y de su modificación, el rango de brecha de banda del SiC se

extiende a partir del 2.2 a 3.3 eV. Una ventaja del SiC sobre otros materiales de brecha de energía grande es la disponibilidad del material tipo-p, que lo hace atractivo para ser utilizado como cátodo en la fotoelectrólisis. En tales configuraciones los problemas de corrosión pueden evitarse puesto que H_2 se forma en el SiC tipo-p y el O_2 se forma en el contraelectrodo metálico. A pesar de todas estas ventajas la eficiencia de la PEC usando SiC es baja debido a su baja fotoabsorción [14].

Otra variedad estudiada es el SiC amorfo hidrogenado(a-SiC), el cual es interesante porque su brecha de banda se puede controlar variando la composición de la película [32]. Sin embargo el funcionamiento de los dispositivos construidos con las películas de a-SiC están limitados por la alta resistencia que presentan dichas películas, como resultado de la introducción de carbón para aumentar la brecha de energía. La conductividad eléctrica puede ser mejorada mediante la impurificación pero con el costo de la brecha de energía [33]. Los estudios electroquímicos del a-SiC todavía no se han realizado de una manera sistemática, no obstante hay informes sobre el uso del $a-Si_xC_{1-x}:H$ como capa protectora en los sustratos de molibdeno [34] contra ataques químicos.

En este trabajo de tesis se caracteriza y evalúa a-SiC como fotocátodo para la producción de hidrogeno en electrolito acuoso. Se ha realizado un estudio detallado del material como análisis estructural morfológico, características eléctricas y ópticas para conocer la brecha de energía y fotorepuesta; también se evalúan las respuestas electroquímicas y fotoelectroquímicas del material en función del pH del sistema electrolítico. Finalmente se propone una metodología para cuantificar el hidrógeno producido en este material. La finalidad de este estudio es para poder desarrollar una celda fotoelectroquímica para producir hidrógeno utilizando a-SiC como fotocátodo. Estos estudios ayudaran a optimizar y proponer mejores diseño de dispositivos basados en este material.

Los objetivos principales de este proyecto doctoral, son:

1. Caracterización de las propiedades físico-químicas, opto-electrónicas, y fotoelectroquímicas del SiC, para su empleo en la producción de hidrógeno mediante fotoelectrólisis del agua.
2. Caracterización del compartamiento electroquímica del SiC en diferentes electrolitos
 - a) Efecto del pH.
 - b) Estudio de la estabilidad del material en el electrolito bajo oscuridad e iluminación.
3. Efecto de la modificación y sensibilización de la superficie del SiC mediante recubrimiento metálicos, M/SiC donde $M = Pt$.

A continuación se describe brevemente la estructura de este trabajo de tesis.

El capítulo 1 incluye los conceptos fundamentales sobre los semiconductores y la interfaz semiconductor-electrolito. En este capítulo hay una introducción sobre celdas foto electroquímicas, los conceptos de doblamiento de banda, y del funcionamiento de las celdas fotoelectroquímicas. También se incluyó la base teórica para la determinación de los potenciales de banda planas, posicionamiento de los bordes de bandas energéticas. En el capítulo 2 se presenta una breve descripción de la estructura del material y las características semiconductoras del carburo de silicio. El capítulo 3 se refiere específicamente a describir la metodología experimental: preparación de los materiales, las técnicas espectroscópicas utilizadas para la caracterización estructural, morfológica, electroquímica y fotoelectroquímica. El capítulo 4 presenta los resultados de la caracterización estructural y morfológica. También incluye los resultados de la caracterización electroquímica del material en oscuridad. En el capítulo 5 se incluyen los resultados de la caracterización fotoelectroquímica y de los estudios de la estabilidad del a-SiC y el a-SiC modificado superficialmente con Pt en 0.1 M de H_2SO_4 . También está incluido la cuantificación del hidrógeno usando el sistema a-SiC/ H_2SO_4 así como el sistema a-SiC/Pt/ H_2SO_4 . Por último, se presenta las principales aportaciones del trabajo.

CAPITULO 1

CONCEPTOS BÁSICOS

1.1. Niveles de Energía en semiconductores

Un semiconductor es un material, cuya conductividad se encuentra en el intervalo entre los metales y los aislantes. La resistencia eléctrica de los semiconductores se encuentra en el intervalo de 1×10^{-3} a 1×10^5 ohm-cm [1]. Esta es una definición muy general de los semiconductores. Las propiedades ópticas y eléctricas que presentan los semiconductores se explican con la teoría de bandas. De acuerdo con esta teoría, un sólido es caracterizado por un espectro uniforme de electrones y cada electrón pertenece a todo el cuerpo sólido pero no a un vínculo químico individual. El diagrama de banda de energía de un semiconductor se muestra en la figura 1.1. La energía se representa en el eje vertical: E_v es el nivel superior de la banda de valencia (banda llena) y E_c el fondo de la banda de conducción (banda no llena). E_v y E_c son también llamados bordes de bandas. La diferencia entre E_c y E_v es el ancho de la banda prohibida; esto se llama brecha de energía E_g . E_F es el nivel de Fermi, el cual se define como la máxima energía de los electrones a 0 K. En la física del estado sólido, el nivel de vacío se toma como cero energía de referencia, E_{VACUUM} . La energía necesaria para extraer un electrón desde el semiconductor al vacío se llama función de trabajo del semiconductor ϕ_w .

La conductividad en equilibrio de un semiconductor esta causado por el movimiento de los portadores, que son generados debido a la excitación térmica de los electrones en la banda de valencia. A temperaturas superiores al cero absoluto existen electrones con energía cinética superior a E_g , esta energía es suficiente para la transferencia de los electrones desde la banda de valencia a la de conducción. En este caso, cada electrón libre deja un hueco en la banda de valencia. Tal semiconductor se llama semiconductor intrínseco. Si llamamos a la concentración en equilibrio de electrones n_0 y a la concentración huecos son p_0 , se puede escribir $n_0 = p_0$

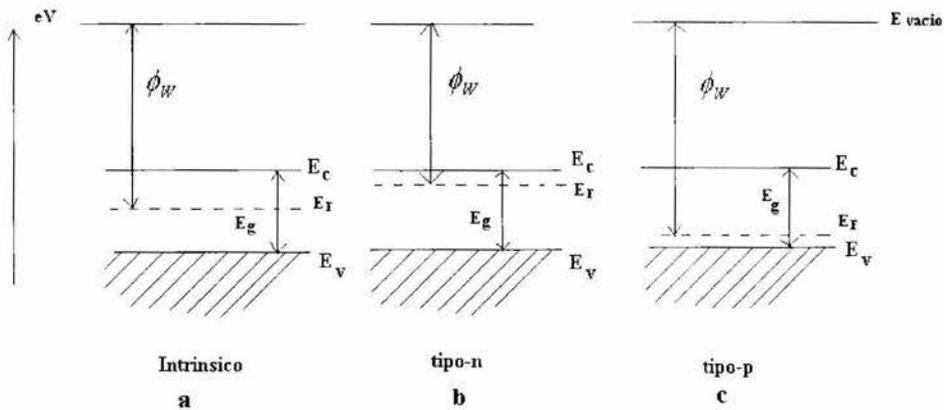


Fig.1.1. Diagrama de energía de los semiconductores con los tipos de conducción por impurezas a) intrínseca, b) tipo-n y c) tipo-p.

Los materiales con brecha de energía menores a 3.5 eV son clasificados como semiconductores y los que presentan brechas superiores a 4 eV son aislantes. Esta clasificación es muy arbitraria, porque incluso para una brecha de energía $E_g > 1\text{eV}$ la conductividad eléctrica intrínseca es tan baja que para cualquier propósito práctico se necesita una impurificación especial para la creación de una conducción adicional (la llamada conducción extrínseca o por impureza) tiene que ser introducida, formandose semiconductores de tipo n o p dependiendo si se añade átomos donadores o aceptores. La excitación de un electrón se realiza fácilmente por un incremento de la temperatura del semiconductor o por acción de la radiación electromagnética [2].

El comportamiento en equilibrio de un sistema de un cuerpo sólido se describe por el potencial electroquímico de los electrones, conocido como nivel de Fermi, E_F , de acuerdo a este concepto; el potencial electroquímico es el incremento en el sistema de la energía libre en el sistema al añadir a este un electrón.

La densidad de estado de energía para la banda de conducción esta dada por la ec 1.1a [3,4]

$$N_c = 2 \left[\frac{2\pi m_e^* k_B T}{h^2} \right]^3 \quad 1.1a$$

y para la banda de valencia,

$$N_v = 2 \left[\frac{2\pi m_h^* k_B T}{h^2} \right]^3 \quad 1.1b$$

donde h es la constante de Planck, m_e^* y m_h^* son las masas efectivas de electrones y huecos respectivamente, k_B es la constante de Boltzman y T es la temperatura. La densidad de electrones y huecos en las bandas de conducción y de valencia respectivamente son relativa al nivel de Fermi correspondiente por las ecuaciones

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_{F,n}}{k_B T}\right) \quad 1.2.a$$

$$p = N_v \exp\left(-\frac{E_v - E_{F,p}}{k_B T}\right) \quad 1.2.b$$

donde N_c y N_v son dados por las ecuaciones 1.1a y 1.1b. En equilibrio el nivel de Fermi de los electrones y huecos en una unión p-n de dos semiconductores son idénticos, tal que $E_{F,n} = E_{F,p}$ y $n = n_0$ y $p = p_0$. Insertando estos valores en las ecuaciones 1.2a y 1.2b y multiplicando estas dos ecuaciones se obtiene en equilibrio;

$$n_0 p_0 = N_c N_v \exp\left(\frac{E_c - E_v}{k_B T}\right) = N_c N_v \exp\left(\frac{E_g}{k_B T}\right) = n_i^2 \quad 1.3$$

n_i^2 es una constante (a temperatura constante).

En el caso de $n = p = n_i$, se trata de un semiconductor intrínseco se puede deducir E_F^i usando la ecuación 1.4.

$$E_F^i = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln \left(\frac{N_V}{N_C} \right), \quad 1.4$$

E_F^i en un semiconductor que tiene conducción intrínseca E_F^i está situada en la mitad de la brecha de energía como se muestra en la fig 1.1. La posición relativa del nivel de Fermi depende de la concentración de electrones y huecos, es decir de la concentración de la impureza. En un semiconductor con conducción por impureza, el nivel de Fermi se desplaza hacia el fondo de la banda de los portadores mayoritario. En el caso de semiconductor tipo p los portadores mayoritarios son los huecos y en el caso de tipo n los portadores mayoritarios son electrones. En un semiconductor tipo n, el nivel de Fermi se desplaza hacia el fondo de la banda de conducción, así;

$$E_F^n = E_C - k_B T \ln \left(\frac{N_C}{N_D} \right), \quad 1.5$$

Donde N_D es la concentración de donadores.

En un semiconductor tipo p el nivel de Fermi se desplaza hacia el nivel superior de la banda de valencia, y en este caso;

$$E_F^p = E_C + k_B T \ln \left(\frac{N_V}{N_A} \right), \quad 1.6$$

Donde N_A es la concentración de aceptadores.

1.2. Determinación de brecha de banda (E_g)

La energía de un fotón E , esta dada por la ecuación.

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1.2397}{\lambda(\mu m)} eV \quad 1.7$$

donde E es la energía del foton, h es la constante de plank, v es la frecuencia, c es la velocidad de la luz y λ es la longitud de onda de la luz. En general cuando una onda electromagnética interactúa con un sólido esta sufrirá un cambio de energía. Donde la intensidad del haz incidente I_o que cae sobre la muestra y la luz transmitida se relacionan por la ecuación

$$I = I_o e^{-\alpha d}, \quad \text{y} \quad \frac{I}{I_o} = e^{-\alpha d} = T \quad 1.8$$

Donde I es la intensidad de la luz transmitida, α es el coeficiente de absorción óptica del material y d es el espesor de la película. T es la transmitancia. En este caso se asume que la reflexión desde la superficie es despreciable. En el caso donde existe una reflexión en la superficie el coeficiente de absorción (α) puede ser evaluado de la transmitancia y reflectancia usando la ecuación de Lambert-Bouguer [5]

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \quad 1.9$$

T y R son la transmitancia y reflectancia con respecto a la radiación incidente. T y R son obtenidos de los espectros de transmitancia y reflectancia, Si d también es conocida, entonces α puede ser evaluada de la ecuación arriba.

La ecuación que relaciona α con el ancho de banda E_g del material está dada por [6]

Para transiciones directas;

$$\alpha^2 = A(h\nu - E_g) \quad 1.10a$$

Para transiciones indirectas:

$$\alpha^{1/2} = A(h\nu - E_g) \quad 1.10b$$

En esta ecuación A es una constante la cual depende de la masa efectiva del electrón y el índice de refracción del material, $h\nu$ es la energía incidente (eq. 1.7). De acuerdo con la ecuación 1.10b un gráfico de $\alpha^{1/2}$ contra $h\nu$ podría ser una línea recta y extrapolando la porción de la línea recta hacia el eje de $h\nu$ podemos obtener el valor indirecto del ancho de banda del material.

1.3. Energía y niveles del potencial electroquímico en el electrolito (solución).

Los electrolitos también se caracterizan en términos de los niveles de Fermi como en el caso de los sólidos. Una solución que contiene un sistema redox, un oxidante Ox, y un reductor Red ver ecuación 1.11 tiene una distribución de niveles de energía (lleno y vacío). La oxidación se define como la pérdida de electrones y la reducción como la ganancia de electrones.



El nivel lleno corresponde a la forma reducida (Red) con energía E_{red}^0 y el nivel vacío corresponde a la forma oxidada con energía E_{oxd}^0 . Debido a las fluctuaciones en la interacción entre el solvente y la sustancia disuelta, existen más que un nivel de energía. La función de distribución de las formas oxidadas y reducidas es descrita con una distribución de Gauss (forma de la campana) esquemáticamente se muestra en la fig.1.2. La región oscura representa los niveles de energías llenos [4]

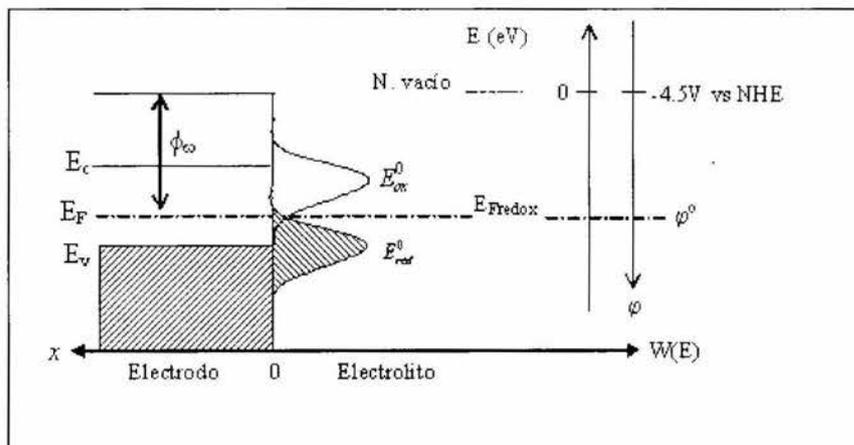


Fig.1.2. Representación esquemática de los niveles de energía y el potencial electroquímico en el sistema electrodo/electrolito.

La fig 1.2 muestra los niveles llenos (sombreados) y vacíos de un semiconductor y del electrolito. Las bandas del semiconductor se refieren siempre al nivel de vacío. El potencial del electrolito siempre se da con respecto a un estándar, la referencia aceptada es el Electrodo Normal de Hidrógeno (NHE). El potencial electroquímico ($e\phi^0$) (en escala de energía) del electrodo normal de hidrógeno (NHE) se toma 4.5 eV por debajo del nivel de vacío. Para convertir la escala física (E_F) a escala electroquímica (ϕ) se añade una constante de -4.5 eV. [7]

$$e\phi^0(V) = (E_F - 4.5) \quad [\text{eV}] \quad 1.12$$

1.4. Estructura de la interfase semiconductor/electrolito

La interfase semiconductor-electrolito presenta una característica típica, la cual determina el comportamiento fotoelectroquímico del sistema y permite que el semiconductor sea usado en la conversión de la energía luminosa en electricidad. La situación representada en la fig1.2 ocurre cuando el nivel de Fermi del semiconductor y $E_{F \text{ redox}}$ de la solución están

en el mismo nivel. Cuando los niveles de Fermi tanto del electrolito ($E_{F_{redox}}$) y del semiconductor no están en equilibrio habrá una transferencia de carga en la interfase hasta que se establece un nivel común para establecer este equilibrio.(fig 1.3 A y fig 1.3B.)

Hay dos tipos de portadores de carga actuales en un semiconductor, los electrones y los huecos; cualquiera de estos puede participar en la transferencia de la carga a través de la interfase. Las transiciones electrónicas ocurren entre la banda de conducción y la de valencia del semiconductor, y los niveles llenos y libres de la solución. Debido a esta transferencia de carga habrá una acumulación de estos portadores de cargas en la superficie del semiconductor, que se extiende en una capa cerca de la superficie. Ésta es la llamada zona de espacio de carga del semiconductor. En esta zona, la energía potencial de los electrones varía con la distancia a la interfase. En otras palabras los límites de las bandas de energía están doblados (fig1.3A,1.3B).

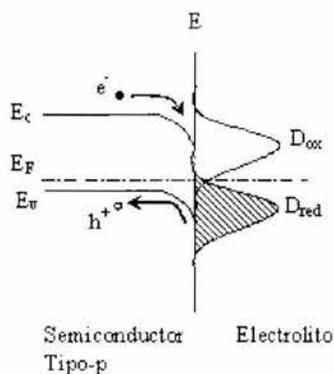


Fig. 1.3.A

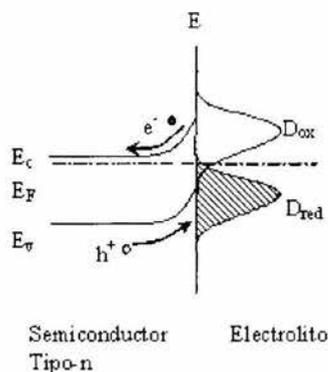


Fig. 1.3.B

Fig.1.3. Representación esquemática del doblamiento de banda cuando el electrodo-electrolito se encuentra en equilibrio. A) semiconductor tipo-p, B) semiconductor tipo-n.

Esto implica la formación de una doble capa electrostática en la interfase electrolito-semiconductor. La doble capa eléctrica en la interfase semiconductor/electrolito es una clase de condensador integrado por la capa de espacio de carga del semiconductor y de los iones de la solución. En una solución concentrada la capa de cargas iónica consiste enteramente de los iones fijados por adsorción estáticamente en el electrodo y se llama la capa de Helmholtz. En la solución diluida, la parte iónica tiene naturaleza difusa como en la zona de espacio de carga. Esto se conoce como capa de Gouy [8].

La formación de la capa de carga en la interfase produce el doblamiento de la banda de conducción y de valencia como se muestra en la fig 1.3. Cuando un semiconductor se excita electromagnéticamente (luz, temperatura) se forman pares adicionales de electrones y huecos, el electrón va a la banda de conducción dejando un hueco en la banda de valencia. En el caso de un semiconductor tipo-p los electrones se mueven hacia la interfase y los huecos se alejan. La especie positiva en el electrolito puede tomar estos electrones y se reduce. Un semiconductor tipo-p funciona como un fotocátodo (Fig1.3 A). Análogo a esto, en el caso de un semiconductor tipo-n, los huecos se mueven hacia la superficie y los electrones al bulto. Estos huecos en la superficie pueden tomar un electrón de una especie cargada negativamente en la solución y oxidarla, esos electrodos de tipo-n se llaman fotoánodos (Fig1.3 B).

1.5. Clasificación de las celdas fotoelectroquímicas

La energía solar se puede convertir en energía eléctrica así como en energía química usando las celdas fotoelectroquímicas. Una celda fotoelectroquímica es similar a la celda electroquímica convencional, ambas celdas están compuestas por dos electrodos, un ánodo y un cátodo, pero en la celda fotoelectroquímica uno de los electrodos es un semiconductor al cual se ilumina. La producción de hidrógeno es posible con la celdas fotoelectroquímicas donde la energía solar se convierte en energía química. Las celdas fotoelectroquímicas se clasifican de acuerdo con el cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG) de las reacciones que ocurren en la interfase del electrodo/electrolito (fig 1.4): a) celdas fotoelectroquímicas

regenerativas donde la energía libre de Gibbs no cambia, b) celdas fotosintéticas donde la energía de Gibbs cambia durante la operación de la celda [9].

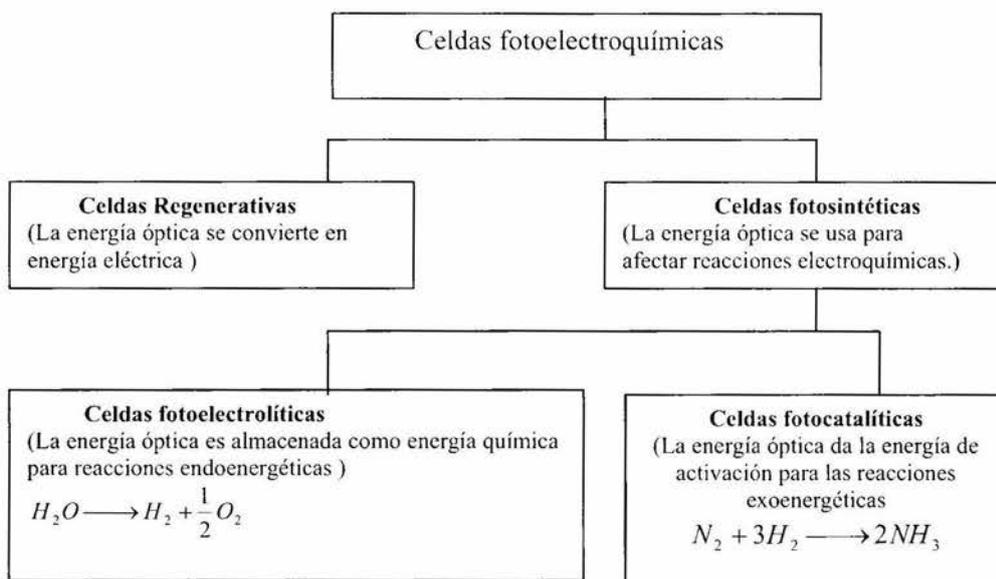


Fig.1.4. Clasificación de las celdas fotoelectroquímicas [8].

En una celda fotoelectroquímica regeneradora $\Delta G = 0$, la energía de la luz se convierte totalmente en energía eléctrica, habrá solamente un par redox en la solución y las reacciones catódicas y anódicas son totalmente reversibles, los productos catódicos se oxidan en el ánodo y los productos de la reacción del ánodo se reducen en el cátodo. En una celda fotosintética, ($\Delta G \neq 0$) participan dos diferentes tipos de pares redox en la reacción completa, la reacción del ánodo no es reversible con respecto a la reacción catódica. Las celdas fotosintéticas pueden ser fotoelectrolíticas ($\Delta G > 0$) (foto descomposición del agua en H_2 y O_2) y fotocatalíticas ($\Delta G < 0$) como la fijación del nitrógeno molecular.

El principio de descomposición fotoelectroquímica del agua se basa en la conversión de la energía de la luz a energía eléctrica dentro de la celda de dos electrodos sumergidos en un electrolito acuoso. El esquema de una PEC se presenta en la figura 1.5

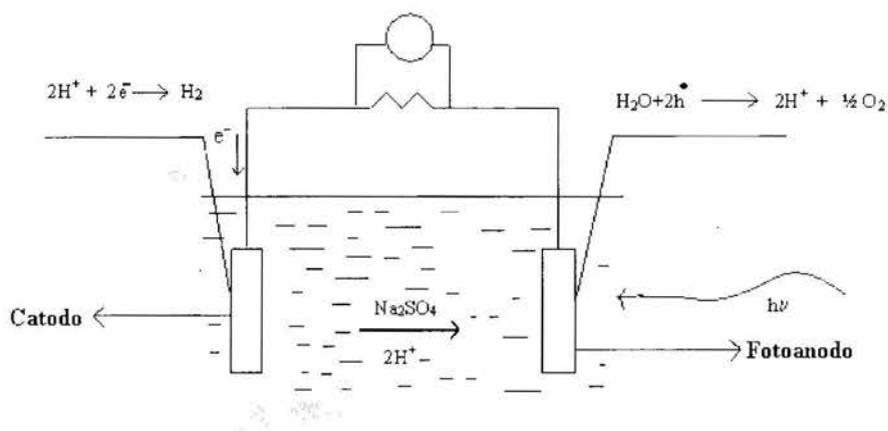


Fig.1.5. Esquema de una celda fotoelectroquímica (PEC) para la fotoelectrólisis del agua [10].

1.6. Aspectos materiales y energéticos de la PEC

Los materiales usados como fotoelectrodos en una PEC deben tener las siguientes características [11]:

- Deben tener un alto coeficiente de absorción de energía solar (los absorbedores solares eficientes presentan una brecha de energía (E_g) en el intervalo de 1.7 a 2eV).
- La brecha de energía del semiconductor debe envolver las potenciales redox del H_2/H_2O y del O_2/H_2O
- La transferencia de carga debe de ser rápida en la interfase semiconductor/liquido.
- Deben de ser resistente a la fotocorrosión.

Ambos sistemas, tipo-n o tipo-p, tienen la misma eficiencia para el electrolisis del agua. Sin embargo, se puede considerar los huecos fotogenerados como agentes oxidantes fuertes y pueden oxidar al semiconductor causando su descomposición. Entonces, el desempeño depende de la competencia entre la descomposición del semiconductor y la oxidación o reducción del agua.

En el caso de un semiconductor tipo-p, los electrones fluyen a la superficie iluminada participando en la evolución de hidrogeno, lo cual es el caso más estable. En este caso, la producción de hidrogeno en la superficie del semiconductor es preferible por dos razones

- La reacción de evolución de hidrógeno presenta menos pérdida de sobrepotencial, y se requiere de menores cantidades de material catalítico, de esta manera se usa un contra electrodo estable para la reacción de evolución de O_2 , la cual es más compleja [12].
- Bajo iluminación, la superficie del semiconductor esta protegida catódicamente, debido a que en el semiconductor tipo p, los electrones son transferidos a la superficie y los huecos al interior, de esta manera los huecos que son agentes oxidantes no llegan a la superficie.

Por lo que, los sistemas basadas en electrodos tipo-n son menos estables que los sistemas basados en electrodos tipo-p.

1.7. Mecanismo de reacción de una PEC

La fotoelectrólisis del agua usando una PEC implica varios procesos dentro de los fotoelectrodos y la interfase fotoelectrodo/electrolito, que pueden clasificarse como:

- Formación de pares de e^-/h^+ electrón/hueco inducida por la luz.
- Reducción de los iones H^+ por los electrones generados en el fotocátodo.
- Oxidación del agua por los huecos en el electrodo del metálico.

La luz (radiación electromagnética) causa una ionización intrínseca del material semiconductor



donde h es la constante de Plank, ν la frecuencia de la radiación, e^{-} el electrón y h^{+} representa el hueco. Se requiere un campo eléctrico en la interfase electrodo/electrolito para impedir la recombinación de los portadores de cargas (electrones y huecos). En una interfase semiconductor/electrolito existe una capa de agotamiento de la carga, la cual da paso a la creación de campo eléctrico construido que separa el electrón y el hueco fotogeneradas. En casos reales este potencial construido no es suficiente para iniciar y mantener la reacción de descomposición del agua y por lo tanto es necesario aplicar un potencial externo para ayudar al pequeño potencial construido.

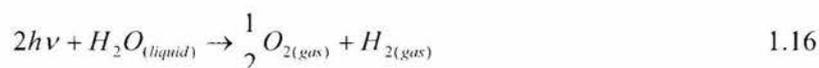
Los electrones inducidos por la luz en el fotocátodo dan lugar a la reducción de los iones de H^{+} en hidrógeno gaseoso según la reacción siguiente:



mientras que en el ánodo la oxidación de las moléculas de agua ocurre según la reacción:



La reacción total de una PEC se puede expresar en la consiguiente forma



Similar es el caso de los fotoánodos, la única diferencia es que el hidrógeno será producido en el electrodo metálico y el oxígeno en la superficie del semiconductor.

La reacción mencionada ocurre cuando la energía de los fotones absorbidos por el fotoelectrodo es igual o mayor que, el umbral de energía E_t requerida para dividir el agua en hidrógeno y oxígeno [13].

$$E_t \geq \frac{\Delta G_{(H_2O)}^0}{2N_A} \quad 1.17$$

donde $\Delta G_{(H_2O)}^0$ es la energía estándar libre de Gibbs por mole de la reacción 1.16, igual a 237.141 kJ/ mol; N_A = número de Avogadro; igual a $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Sustituyendo estos valores en la ecuación 1.17 obtenemos:

$$E_t = 1.23 \text{ eV} \quad 1.18$$

De acuerdo a la ecuación 1.18 la descomposición electroquímica del agua es posible cuando la fuerza electromotriz (Voltaje generado por la celda) de la celda es igual o mayor que 1.23V.

1.8. Representación del modelo de bandas energéticas en una PEC

En las figuras 1.6a-Fig1.6d. se muestra esquemáticamente las diversas etapas energéticas que se presentan dentro de una PEC. La PEC está constituida por un fotocátodo (semiconductor tipo-p), un electrolito y un ánodo metálico. Las figuras muestran la posición de varias cantidades energéticas que se establecen en las interfases semiconductor/electrolito y electrolito/metal, estas cantidades energéticas son: las bandas energéticas del semiconductor (E_v , E_c) la función de trabajo (ϕ_w) y el nivel de Fermi (E_F) tanto para el semiconductor como para el metal, en el electrolito los potenciales de los pares redox son $E(H^+ / H_2O)$ y $E(O_2 / H_2O)$. Los niveles de las bandas energéticas fueron presentados en comparación con los pares redox del electrolito.[13].

La fig. 1.6a muestra la situación antes de la formación del contacto galvánico del semiconductor, del electrolito y del electrodo metálico. ϕ_w^{sc} y ϕ_w^m representan la función

de trabajo con respecto al vacío del semiconductor y del electrodo metálico respectivamente. E_g es la brecha de energía del semiconductor, E_F^1 y E_F^2 son los niveles de Fermi del semiconductor y del metal respectivamente. Estos potenciales han sido fijados arbitrariamente.

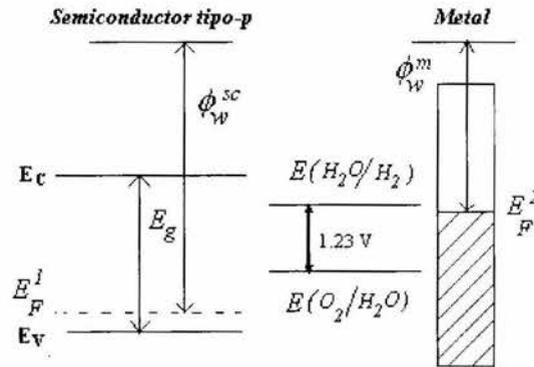


Fig.1.6a. Diagrama de Energía de los componentes de PEC: Cátodo (semiconductor), electrolito y ánodo (metal).

La fig. 1.6b ilustra el diagrama de energía de los componentes de una PEC después de formar el contacto galvánico entre el ánodo y el cátodo a través del electrolito y un contacto externo. La situación mostrada en la figura 1.6b es la condición del equilibrio en oscuridad. Según lo mostrado en la figura 1.6b, cuando los electrodos entran en contacto con el electrolito, habrá una transferencia de carga entre el electrodo de una función de trabajo más baja hacia el electrodo con un función de trabajo más alta hasta que el nivel de Fermi del semiconductor, el metal y el electrolito estén en equilibrio ($E_F^1 = E_F^2$). Esta transferencia de carga conduce a un cambio en el potencial eléctrico superficial por eV_B que da lugar al doblamiento de la banda. El nivel marcado como V_{FB} (potencial de banda plana) corresponde al nivel de Fermi (E_F^1) en la fig. 1.6 a. En este caso el nivel de Fermi E_F tiende a alejarse del potencial de banda plana V_{FB} .

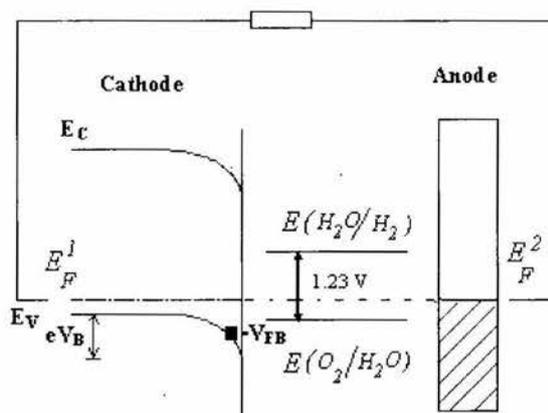


Fig.1.6b. Diagrama de Energía de los componentes de PEC después de un contacto galvánico entre cátodo, electrolito y ánodo.

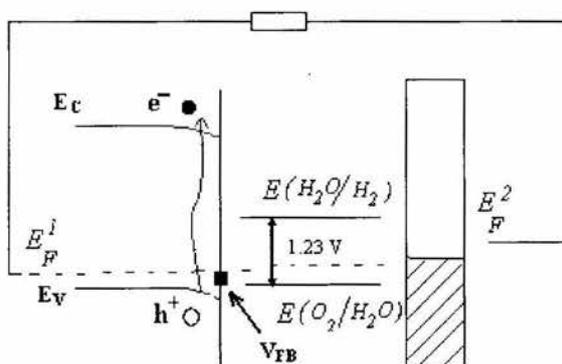


Fig.1.6c. Efecto de la luz en la estructura electrónica de los componentes de una PEC.

En la fig 1.6c se representa el efecto de la luz en el modelo de banda. Debido a la absorción de los fotones (luz) se crean pares de electrón hueco en la región de agotamiento del semiconductor. Esto da lugar a una disminución del potencial superficial y por lo tanto al doblamiento de la banda. En esta condición el nivel E_F se acerca al V_{FB} . En esta figura se observa que el $E(O_2/H_2O)$ está debajo del nivel de Fermi (E_F^2). La evolución de hidrógeno no es posible en esta etapa, por lo tanto se requiere el uso de un potencial catódico para

bajar el nivel de Fermi del cátodo (E_F^2) por debajo del nivel de $E(O_2/H_2O)$, así es posible la descomposición del agua. Este caso ideal se muestra en la fig 1.6d. El semiconductor en esta etapa está bajo iluminación y bajo la aplicación de un potencial externo [13].

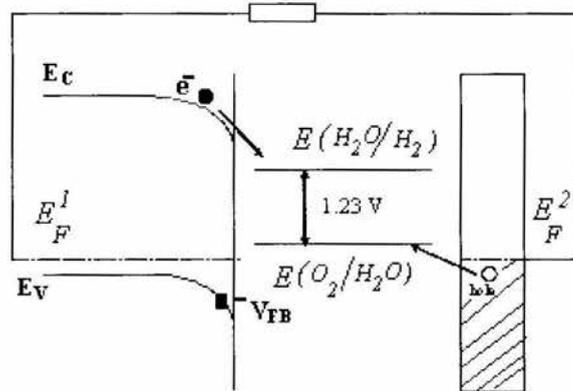


Fig.1.6d. Caso ideal; la posición del borde de la banda de un semiconductor tipo-p con respecto a los niveles redox del electrolito.

1.9. Determinación del potencial de banda plana.

Cuando el potencial superficial del electrodo semiconductor $V_{sc} = 0$ se llama potencial de banda plana (V_{FB}). Como el nombre lo indica, en esta etapa, los bordes de la banda del semiconductor no están doblados lo que indica que las bandas son planas hasta la superficie del semiconductor. El potencial de banda plana es un parámetro crítico en un fotoelectrodo semiconductor. Cuando se utiliza un semiconductor tipo-p, su potencial de banda plana debe cumplir la condición $V_{FB} > E^0(H_2O/O_2)$. En caso contrario la energía de los portadores mayoritario será escasa para la reacción parcial en el electrodo metálico [14].

Hay varios métodos para la determinación del potencial de banda plana V_{FB} de un fotoelectrodo, pero los métodos más comunes y más exactos son el método de la capacitancia que implica la variación de la capacitancia con el voltaje aplicado. Esta

medida se puede hacer bajo oscuridad e iluminación. Otra técnica es el método de la fotocorriente en el cual V_{FB} se determina de la corriente fotogenerada [15-18].

1.9.1. Método capacitivo

La distribución de cargas en la doble capa de Helmholtz varía, dependiendo del potencial aplicado en el semiconductor, así que el voltaje aplicado controla la capacitancia de la interfase. En condiciones de gran agotamiento de las cargas, la relación entre la capacidad y el potencial esta dado por la ecuación de Mott-Schottky, donde el inverso de la capacitancia cuadrada es proporcional al potencial aplicado V : [15]

$$C^{-2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0qN_A} (V - V_{FB} - \frac{k_B T}{q}) \quad 1.19$$

En esta ecuación V_{FB} representa el potencial de banda plana, C es la capacitancia, q es la carga de un electrón, ϵ la constante dieléctrica, ϵ_0 la permitividad, N_A la concentración de aceptadores, k_B la constante de Boltzman y T la temperatura. Según la Eq. 1.19, se espera obtener una línea recta sobre $1/C^2$ en función del potencial del

electrodo V . Cuando $1/C^2$ se acerca a cero la ecuación 1.19 se puede re escribir como

$$V_{FB} = V - \frac{k_B T}{q} \quad 1.20$$

Debido a que $\frac{k_B T}{q}$ es muy pequeño comparado con el voltaje aplicado, puede ser despreciado. La condición $V_{FB}=V$ se logra para un semiconductor cuando la energía potencial de todos los portadores es la misma a través del semiconductor. Gráficamente es el punto donde la porción de línea recta del diagrama de Mott-Schottky intercepta al eje

potencial. De la pendiente $\left(\frac{2}{\epsilon\epsilon_0 q N_A} \right)$ de este diagrama, la concentración de donadores (N_A) en el semiconductor puede ser obtenida. Es importante observar que cuando la pendiente del diagrama de Mott-Schottky es positiva el semiconductor es tipo-n y cuando la pendiente es negativa el semiconductor tipo-p [19]. La capacitancia es inversamente proporcional al ancho de la región de agotamiento, esta región aumenta con polarización inversa (polarización negativa para un semiconductor tipo-p y polarización positiva para el tipo-n) y por lo tanto la capacitancia disminuye. Así $1/C^2$ aumenta en ambos casos con el potencial aplicado en polarización inversa. Para el tipo-p la curva estará en el cuarto cuadrante y para el tipo n estará en el primer cuadrante, de esta manera la pendiente para el semiconductor tipo-p será negativa y para el tipo-n la pendiente será positiva.

1.10. Determinación de la posición de los bordes de la bandas de conducción y valencia (E_C y E_V).

De la ecuación de Mott -Schottky (Ec. 1.19), N_A y V_{FB} pueden ser calculados. El nivel de Fermi de un semiconductor tipo-p se relaciona con la densidad del aceptador N_A y la densidad de estado N_V de la banda de valencia por la ecuación 1.6, sec1.1

$$(E_F^p = E_V + k_B T \ln \frac{N_V}{N_A}), N_V \text{ se da por la ecuación 1.1b, sec1.1 } (N_V = 2 \left[\frac{2\pi m_h^* k_B T}{h^2} \right]^{\frac{3}{2}})$$

donde, según lo mencionado anteriormente, m_h^* es la masa efectiva del hueco del semiconductor que se obtiene de la literatura. En un caso ideal el nivel de Fermi de un semiconductor es igual al el potencial de banda plana [17,20,21]. Considerando esta aproximación, V_{FB} obtenido experimentalmente se puede sustituir por el E_F en la ecuación 1.6 para obtener E_V . El valor de E_g también se obtienen experimentalmente (sec 1.2). Conociendo el valor del E_g y E_V , el nivel de energía de la banda de conducción E_C puede ser deducido y por lo tanto los bordes de la banda pueden determinarse con respecto a una escala de potencial.

1.11. Dependencia del potencial de banda plana del pH

La adsorción relativa de los protones (H^+) y de los iones del hidroxilo (OH^-) en el semiconductor depende del pH de la solución [22] (particularmente en el caso de la solución acuosa [23]). Semejantemente, el tipo de la especie adsorbida (H^+ y OH^-) también depende del pH de la solución. Si consideramos la adsorción del protón para controlar el potencial de Helmholtz, una relación simple indicará la relación entre el voltaje sobre la doble capa de Helmholtz V_H y el exceso de la carga superficial $q[H_s^+]$.



Donde H_3O^+ es el ion hidrónico en la solución y H_s^+ es la concentración de los protones adsorbido. La energía libre de la reacción, ΔG , varía linealmente con el potencial de la doble capa V_H . Para la adsorción, el protón debe adquirir un mínimo potencial de energía qV_H .

El equilibrio en la Ec (1.21) conduce a la Ec (1.22),[24]

$$\frac{[H_s^+]}{[H_3O^+]} = \exp\left(\frac{\Delta G}{kT}\right) = A \exp\left(\frac{-qV_H}{kT}\right) \quad 1.22$$

donde A es una constante. El potencial de la doble capa de Helmholtz, V_H , en turno es proporcional a la carga adsorbidas. Si hacemos la aproximación que la capacitancia por la unidad de área de la capa de Helmholtz C_H , es independiente del V_H [23]

$$q[H_s^+] = C_H V_H \quad 1.23$$

Esta aproximación conduce a la ecuación siguiente y el potencial de Helmholtz varía alrededor de de 60mV /pH [25,26].

$$qV_H = B + kT \ln[H_3O^+] = B - 2.3kT(pH) \quad 1.24$$

Donde k es the constante de velocidad y B es una constante

La capa de Helmholtz en un sistema semiconductor-electrolito, se asocia al proceso de la adsorción y de la desorción de los iones de H^+ y OH^- . Esto puede ser confirmado experimentalmente mostrando que el potencial de la capa de Helmholtz varía con el pH de acuerdo con la ecuación 1.24. Cualquier cambio en el potencial de la doble capa de Helmholtz (V_H) dará lugar a cambios iguales en el valor medido de la banda de energía. La relación entre el potencial de banda plana y el pH es dada por la ecuación 1.25 [27].

$$qV_{FB} = E_{cs}^0 - \mu + qV_H \quad 1.25$$

donde μ es la movilidad de portadores E_{cs}^0 es la energía de la banda de conducción cuanto V_H is cero

sustituyendo la ecuación 1.24 en la ecuación 1.25

$$qV_{FB} = E_{cs}^0 - \mu + B - 2.3kT(pH) \quad 1.26$$

En el caso ideal donde hay una dependencia real del V_{FB} del pH , el V_{fb} también variará 60 mV/pH similares al caso de V_H , puesto que V_H y V_{FB} se relacionan directamente. Si el pH no tiene ninguna influencia en la capa de Helmholtz y tampoco en el potencial de banda plana, la pendiente del gráfico pH vs V_{FB} tiende a cero. Cuando el pH de la solución cambia los niveles de Fermi de H_2/H_2O^+ y O_2/H_2O también cambian. Los bordes de las bandas del semiconductor deben cambiar idealmente según el cambio en el pH de modo que los niveles de Fermi del H_2/H^+ y del O_2/H_2O queden dentro de los bordes de la banda y la carga transferida entre los niveles del semiconductor y el del electrolito sea posible, por eso es muy importante conocer como la posición de los bordes de las bandas del semiconductor (Ec y Ev) cambian con el pH

1.12. Modificación superficial de semiconductor con catalizadores de metales nobles para la evolución de hidrógeno

La estabilidad y la eficiencia de la fotoconversión de los semiconductores se pueden mejorar con la modificación superficial usando una variedad de catalizadores. [11,28 -34]. Butler et al. [35] han demostrado que la eficiencia y el comportamiento de la mayoría de los fotoelectrodos dependen fuertemente de la superficie y de la región cercana a la superficie del semiconductor. La presencia de partículas de metal como catalizador en el Si [28], SiC [29] y GaInP₂ [11] mejora la estabilidad y la eficiencia de la fotoconversión de estos semiconductores. Existen reportes sobre la mejora en las características superficiales del GaAs y del InP debido a los tratamientos con sulfuros y selenuros [36]. Para promover la reacción de evolución de hidrógeno de los electrodos semiconductores, el método más común y más acertado es la deposición de partículas de metal como catalizador. Los metales comúnmente usados que han demostrado buenos resultados son los metales de transición Pt, Pd y Ru. En general la especie del metal de

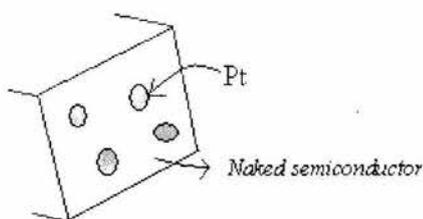


Fig. 1.7. Vista ilustrada de partículas de Pt en la superficie del semiconductor

transición actúa como catalizador de transferencia de carga a través de la interfase, reduciendo la acumulación de la carga en el interfase, y ayudando a la reacción. La naturaleza y la cantidad del catalizador en el semiconductor es un factor importante que determina la actividad del electrocatalizador. La cobertura debe ser suficientemente alta para aumentar la producción de hidrógeno, pero al mismo tiempo no debe obstruir la absorción de luz del semiconductor. Una representación ilustrada de la superficie del semiconductor con las partículas dispersadas de Pt se muestra en la fig. 1.7.

CAPITULO 2**CARBURO DE SILICIO (SiC)**

Este capítulo da una breve descripción sobre las características materiales del carburo de silicio. El SiC es un compuesto semiconductor naturalmente estable. Los 2 componentes se encuentran en el grupo IV [1]. El SiC es duro, pero se cristaliza en diversas formas que difieren solamente por posicionamiento sucesivo de las capas elementales. El SiC representa una clase de más de 150 diversos materiales semiconductores [2]. Solamente pocos de estos tienen uso práctico actualmente, sólo los 4H-SiC (en la industria electrónica) 6H-SiC (como materiales conductores para la optoelectrónica basada en nitruro) y 3C-SiC (para el desarrollo de sensores de alta temperatura) están bajo consideración para los usos industriales.

2.1. Estructura cristalina**2.1.1. La formación de los enlaces de SiC****a) La hibridación de los átomos de carbón y de silicio**

En carburo de silicio los átomos tanto de silicio y de carbón tienen orbital híbrido sp^3 . Los orbitales híbridos sp^3 del carbón se enlacen de la forma tetraédrica con 4 orbitales híbridos del silicio o viceversa [3]. La imagen visual de un enlace de SiC se muestra en la Fig.2.1.

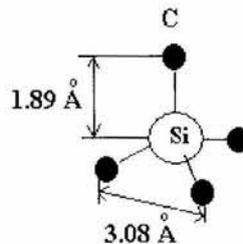


Fig.2.1. Unidad básica estructural en el SiC

2.2. Polítipos de Carburo de Silicio

El SiC tiene una estructura compacta y exhibe un polimorfismo dimensional llamado politipos. Los politipos de SiC son distinguidos por la secuencia de enlace tetraédrico de las bicapas de SiC de los consolidados, tal que las longitudes de los enlaces individuales y los orbitales atómicos locales son casi idénticos, mientras que la simetría total del cristal es determinada por la periodicidad de empaque. Cada bicapa de SiC, mientras mantiene el esquema de enlace tetraédrico del cristal, se puede situar en una de las tres posiciones posibles con respecto a la red. Las notaciones arbitrariamente asignadas para estas posiciones son A, B, C. Dependiendo del orden de apilamiento, la vinculación entre los átomos de silicio y de C en planos adyacentes es zincblenda (cúbica) o de la naturaleza wurtzita (hexagonal). Los enlaces de la zincblenda se rotan 60° con respecto a los vecinos más cercanos mientras que los enlaces hexagonales son las imágenes especulares [4]. La vista esquemática de esto se muestra en la Fig.2.2.

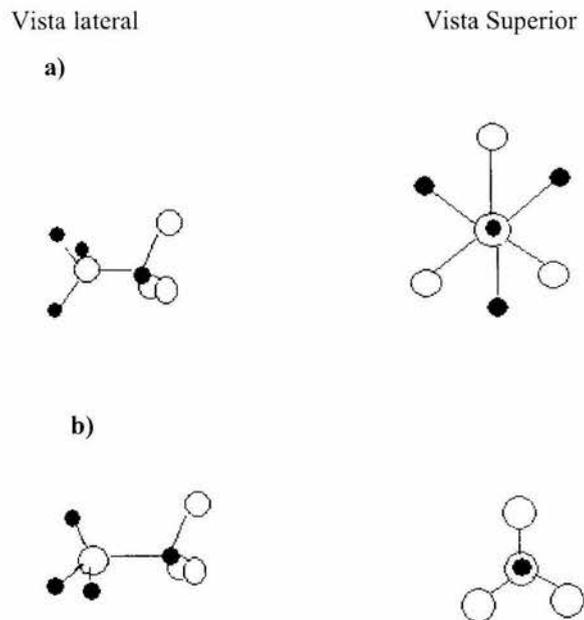


Fig.2.2. Vista lateral y vista a lo largo de la dirección de empaquetamiento para (a) el enlace del tipo cúbico (b) tipo hexagonal. Enlace Zinc-blenda (a) y wurtzita (b) entre los átomos del Si y de C en planos adyacentes. Los tres enlaces tetraédricos son rotados 60° en el caso cúbico y las imágenes espejo en caso hexagonal.

Si el empaque es ABCABC....., se forma la estructura Zincblenda puramente cúbica, abreviando comúnmente como 3C-SiC o (beta-SiC). El número 3 refiere a la periodicidad de tres bicapas de empaque y la letra C denota la simetría cúbica total del cristal. El 3C-SiC es el único politipo cúbico posible y se muestra en la Fig.2.3. El empaque puramente wurtzita ABAB.... se denota como 2H-SiC que refleja su periodicidad de dos bicapas y simetría hexagonal.

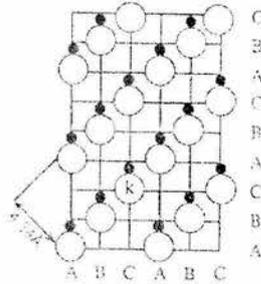


Fig.2.3. Estructura cristalina de un politipo cúbico puro 3C-SiC [4]

El resto de los politipos son mezclas de enlaces fundamentales de zincblenda y wurtzita. Algunos politipos hexagonales comunes con una secuencia apilado más compleja son el 4H y 6H SiC. El 4H SiC se compone igualmente de enlaces cúbicos y hexagonales, mientras que el 6H-SiC es dos cúbicos. A pesar del elemento cúbico, cada uno tiene simetría cristalina hexagonal total. La familia de tipos polihexagonales se refiere colectivamente como alfa SiC. Los diversos politipos tienen vastas características físicas. Las brechas de energía se diferencian extensamente entre los politipos; 2.3 eV para 3C-SiC, 2.9eV para el 6H-SiC y el 3.3 eV para el 2H SiC. En general, cuanto mayor es la componente wurtzita, más grande es la brecha de energía. Entre los politipos de SiC, el 6H es el más fácil de preparar y el más estudiado. La estructura del 6H SiC se muestra en Fig.2.4.

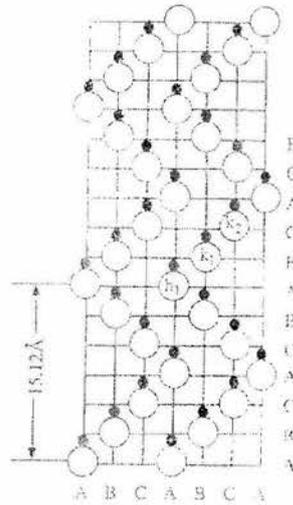


Fig.2.4. Estructura cristalina del politipo 6H SiC. La red cristalina es dos tercios cúbicas y una tercia hexagonal.

2.3. Preparación de materiales

En la actualidad hay muchos avances tecnológicos en la preparación de material de SiC en forma cristalinos así como en película delgada. Los cristales de SiC han sido preparados en el laboratorio por 3 diversos procesos [5]. La técnica de la sublimación es la más avanzada y comercializada. En la técnica de sublimación, el material de SiC se transporta en fase de vapor a un cristal semilla de SiC sostenido a baja temperatura [6]. La temperatura típica del crecimiento es de 1800°C para el cristal semilla comparado para una temperatura de la fuente en el orden de 2000°C .

La técnica CVD se ha empleado para el desarrollo de SiC en forma de película delgada. El silicio monocristalino se ha adoptado universalmente como el substrato para el crecimiento de las películas delgadas de SiC, debido a la disponibilidad del anterior en las formas bien caracterizadas y reproducibles de pureza controlada. La primera deposición acertada de las películas relativamente gruesas de SiC ha sido divulgada por Nishino y colaboradores [6].

2.4 Propiedades semiconductoras del 6H y el 3C SiC

Una de las ventajas del carburo de silicio sobre los otros semiconductores de banda ancha es que puede ser dopado tipo p así como tipo n. Los impurificantes comúnmente usados para hacer el tipo-p son el Al, B, Ga, mientras que el nitrógeno es la impureza donadora más comúnmente usada para el tipo n. Los dopantes se pueden introducir por epitaxia o por la implantación de iones [7]. Ciertos parámetros físicos del 6H-SiC y del 3C-SiC se presentan en la tabla 2.1. El desarrollo reciente de la tecnología del crecimiento cristalino del SiC ha hecho de este material ampliamente disponible para los dispositivos de estado sólido [8,9] y sistemas fotoelectroquímico [10,13].

Tabla. 2.1. Comparación de las propiedades fundamentales de los semiconductores 6H y 3C-SiC

Propiedad	6H-SiC	3C-SiC
Brecha de energía	2.9	2.2
Temperatura máxima de operación (K)	1580	1200
Punto de fusión	Sublima >2100	Sublima >2100
Estabilidad física	Excelente	Excelente
Movilidad electrónica cm^2/Vs	600	1000
Movilidad de huecos cm^2/Vs	40	40
Conductividad térmica W/cm^2	5	5
Constante dieléctrica	9.7	9.7

La brecha de energía del poli tipo SiC varía desde 2.3 a 3.2eV. De esta manera presenta un amplio rango de absorción, variando del luz visible a radiación U-V. Entre la familia del SiC, el 3C-SiC, que tiene una brecha de 2.3 eV, es más convenientes para uso fotoelectroquímico, puesto que puede absorber la luz en la región visible. En el SiC, la energía del enlace del C y el Si es alta y por lo que el SiC resistente al ataque químico y a la radiación [7]. El carburo del silicio con brecha de energía de 2.3 eV puede emplearse como fotoelectrodo en una celda fotoelectroquímica (PEC). Como el SiC tiene brecha de energía grande puede utilizarse como capa protectora para otros semiconductores en los sistemas electroquímicos [14]. Uno de los problemas que obstruyen el desarrollo de la PEC de alta eficiencia es la carencia de materiales no corrosivos [15,16]. En este respecto la resistencia a la corrosión del carburo de silicio será altamente ventajosa y vale para explorar las características de la PEC de SiC.

Recientemente hay progreso en el desarrollo del a-SiC (amorfo) hidrogenado [17,18]. El a-SiC es de interés especial debido al hecho de que las características ópticas y eléctricas de este material pueden ser controladas variando la composición relativa del carbón, del silicio y del hidrógeno en la película [19]. Esto es una ventaja en el uso de la PEC puesto que brecha de energía puede ser adaptada ajustando la composición del material. La brecha óptica ha sido variada a partir de 1.3 a 1.7 eV manteniendo alto contenido de silicio en la película. Las películas del a-SiC han sido desarrolladas principalmente por la deposición de vapor químico de Plasma (PECVD) y la deposición de vapor químico metal-orgánica (MOCVD) [20]. Entre estas técnicas, PECVD es la técnica mas utilizada. Las películas de a-SiC usadas en este trabajo fueron preparadas por PECVD en sustratos de molibdeno (sec 3.1).

CAPITULO 3

CONDICIONES EXPERIMENTALES

Este capítulo describe las técnicas experimentales utilizadas para la preparación y la caracterización del a-SiC. Esto incluye una breve descripción sobre la técnica de PECVD (deposición por vapor químico realizada con plasma) utilizada para la preparación del material seguido por la descripción de las técnicas de caracterización por difracción de rayos X, SEM (Microscopía de barrido Electrónico) y AFM (Microscopía de Fuerza Atómica) Las técnicas experimentales para la caracterización óptica y eléctrica se presentan. Una discusión sobre las técnicas usadas para la caracterización electroquímica y fotoelectroquímica del material se presenta. Finalmente se discute la modificación superficial del semiconductor con platino y las técnicas usadas para el estudio de la estabilidad del a-SiC en H₂SO₄.

3.1. Preparación del material usando la técnica PECVD

Las películas amorfas del carburo de silicio fueron preparadas por deposición por vapor químico de Plasma (PECVD) [1,2]. La Fig.3.1 muestra una representación esquemática del sistema experimental usado para la preparación de las películas de SiC. Los reactivos usados son hidrógeno, metano, silano y diborane. Las películas fueron depositadas en un aparato acoplado capacitivo, platos paralelos de descarga RF (Radio frequency) que se demuestra en la fig. 3.1. Los gases reactantes son alimentados en el reactor a velocidad definida y la presión se mantiene constante por un sistema de bombeo y una válvula reguladora. La muestra se encuentra cerca de 2-3 cm sobre el cátodo (10 cm x 10cm). Una señal RF fue aplicada al cátodo con cierta energía superior al umbral (algunos vatios) lo que conducirá a descarga (plasma). El campo eléctrico causa la descomposición del hidrógeno, del silano, del metano y del diborane, los fragmentos de los cuales golpearán en el substrato y contribuirán al crecimiento de la película. La temperatura del substrato es controlada para condiciones óptimas de crecimiento.

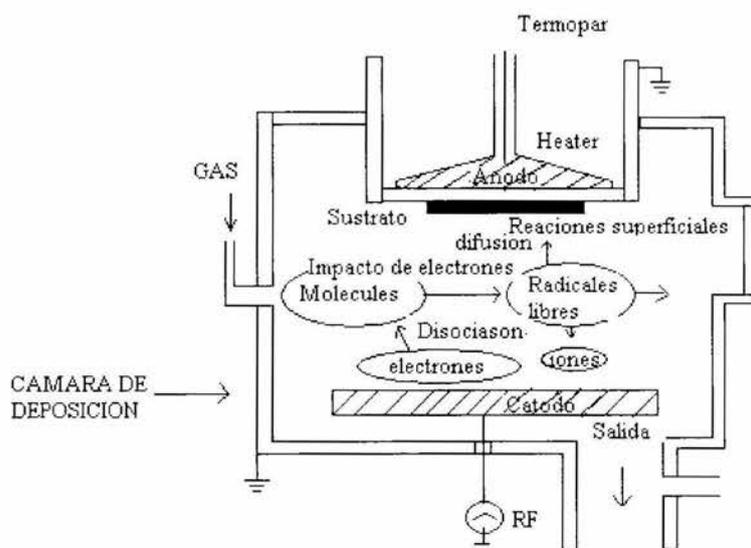


Fig.3.1. Representación esquemática de un sistema PECVD para la deposición de a-SiC

Los sustratos primero fueron limpiados con agua, limpieza ultrasónica en acetona y después enjuagados otra vez con agua seguida de una limpieza ultrasónica en metanol y enjuague con agua. La limpieza final del sustrato fue hecha por decapado con hidrógeno. Los decapados con hidrógeno eliminan los enlaces débiles que se forman en la superficie. Para el decapado con hidrógeno, el reactor se llena de hidrógeno y cuando comienza la descarga, los iones de hidrógeno bombardea y limpia el sustrato en este proceso, y los contaminantes son expulsados de la superficie y removidos en la corriente del gas.

La presencia de hidrógeno es un factor importante en el crecimiento de la película y el cociente proporcionado de hidrógeno se conoce en términos técnicos como "dilución del hidrógeno". La dilución del hidrógeno desempeña un papel importante en la realización de la microcristalinidad y de la fotorespuesta de la muestra. Las películas usadas para el actual

estudio fueron preparadas bajo alta dilución de hidrógeno. La conductividad tipo-p de las películas fue controlada agregando Al. Las películas fueron depositadas en sustratos de molibdeno y presentaron una estructura amorfa. La brecha óptica puede ser controlada continuamente cambiando su cociente compositivo de la película [3]. El cociente compositivo fue ajustado hasta de obtener una brecha óptica ideal para la absorción máxima de la luz. El cociente de los reactantes SiH_4 , H_2 , CH_4 y B_2H_6 fue de, 200, 6 y 2 sccm respectivamente. En este caso se nota que el caudal de hidrógeno es alto. El espesor de las películas fue cerca de 2.35 micrómetros.

3.2. Caracterización de materiales

3.2.1. Mediciones de difracción de rayos-X

La caracterización estructural se realizó con un difractómetro de rayos X marca Rigaku, con una radiación CuK_α de 1.54056. El análisis de rayos X da información acerca de la estructura del material, tamaño de grano, propiedades de la red cristalina, etc. El análisis de rayos X es una técnica ampliamente usada y la principal ventaja de esta técnica es que es no destructiva.

3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El análisis superficial del a-SiC se realizaron con un microscopio electrónico de barrido: (XL30 ESEM). Los programas de cómputo avanzados de los equipos pueden reconstruyen una vista microscópica de la superficie de la muestra usando la señal del detector. En microscopios de barridos ordinarios las imágenes son tomadas en alto vacío. Las imágenes SEM fueron utilizadas para el estudio morfológico, del arreglo superficial de los granos y determinación del tamaño de granos de la película. Otro uso importante de este análisis SEM es en la valoración de la composición del material. Esta técnica es conocida como análisis de dispersión energética por rayos-X (EDAX). La profundidad de penetración del haz depende de la energía de los electrones incidentes. El sistema EDAX detecta la señal

completa y por lo tanto la composición estimada es una composición media superficial y parte del bulto. Así que controlando la energía, uno puede concentrarse en la composición superficial o en la composición del bulto.

3.2.3. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Esta es una de las técnicas para determinar la morfología de la superficie, la rugosidad y la composición química de la superficie. Esta es una técnica complementaria a SEM. La precisión del análisis de composición y morfología con SEM es superior al obtenido con AFM. Pero la técnica de AFM tiene beneficios como la simplicidad en las mediciones y la vista tridimensional de la superficie. El trabajo con AFM es sencillo. Un sonda muy sensitivo está continuamente moviendo sobre la superficie de la muestra. Un rayo láser muy fino esta enfocado siempre sobre este sonda. El detector detecta el rayo láser reflejado desde el sonda y el software crea la imagen microscópica de la superficie basada en el movimiento espacial del rayo láser reflejado.

3.3. Caracterización Opto-electrónica

Para usar un semiconductor como fotoelectrodo, es importante investigar sus propiedades ópticas, tales como fotorespuesta y el ancho de banda las cuales básicamente determinan la región de absorción de luz en un semiconductor.

3.3.1. Brecha de banda (E_g)

Con las mediciones de transmitancia y reflectancia se calculó el ancho de banda del material. Las mediciones fueron realizadas con un espectrofotómetro UV-VIS-IR. Para las mediciones de transmitancia, una película idéntica fue preparada sobre substrato de vidrio. El espesor aproximado de la película sobre el substrato de vidrio fue de 0.5 μm .

3.3.2. Fotorespuesta

El esquema del arreglo experimental para medir la fotorespuesta de un semiconductor es mostrado en la Fig.3.2. Dos electrodos de 1 cm de longitud y con 1cm de separación fueron pintados sobre la superficie del a-SiC. El material del electrodo fue pasta de plata pura, la cual permite un buen contacto ohmico con el a-SiC.

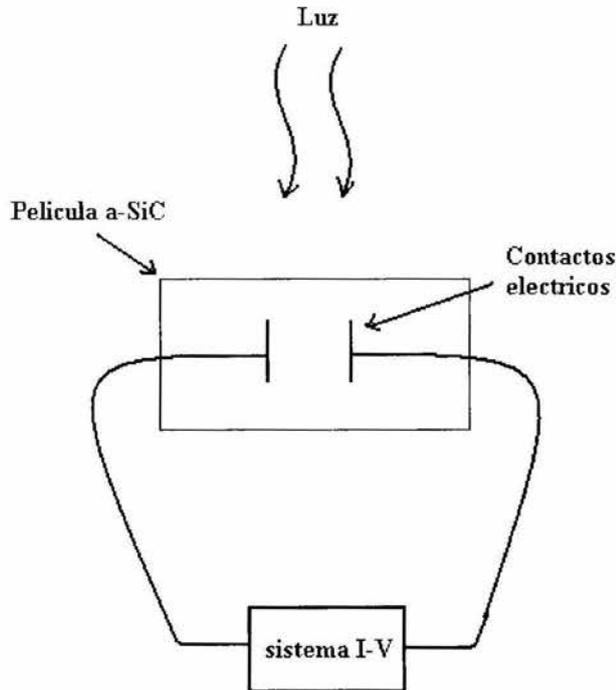


Fig.3.2. Esquema del arreglo experimental para medir la fotorespuesta de un semiconductor

Los electrodos fueron eléctricamente conectados a un sistema I-V, capaz de aplicar un voltaje variable y simultáneamente medir la corriente. La fuente de iluminación fue una lámpara de alógeno de 100W. El sistema I-V es controlado por una computadora programada para medir de forma intermitente la corriente en oscuridad y con luz manteniendo el potencial aplicado.

3.4. Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica

Las caracterizaciones electroquímicas y fotoelectroquímicas fueron realizadas en un sistema de tres electrodos en el cual se utilizó una barra de grafito como contra electrodo y un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia. El electrodo de trabajo fue a-SiC. El esquema del sistema de tres electrodos usados en el experimento es mostrado en la Fig.3.4. El área del electrodo de grafito fue siempre mucho mayor que el área del electrodo de trabajo. El electrodo de referencia y el contra electrodo fueron mantenidos en compartimientos separados para evitar contaminación en el electrolito. La celda para la caracterización fotoelectroquímica fue equipada con una ventana óptica plana para minimizar las pérdidas por dispersión de la luz incidente. El área expuesta de las muestras de a-SiC fueron alrededor de 0.15 cm^2 . Todos los químicos usados fueron de grado reactivo. Antes de cualquier medición electroquímica el electrolito fue desoxigenado con nitrógeno por más de 30 minutos y durante las mediciones el nitrógeno fue purgado sobre la superficie manteniendo una atmósfera inerte sobre la misma. Las mediciones fueron hechas usando un Potenciostato controlada por computadora (Solartron una interfase electroquímica SI 1287). El esquema del sistema utilizado se muestra en la Fig.3.3.

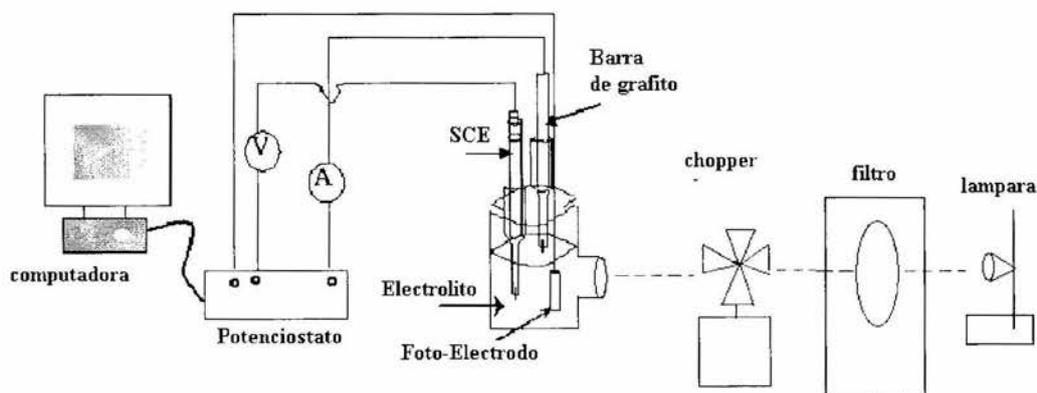


Fig.3.3. Esquema del sistema experimental utilizado para la caracterización fotoelectroquímica.

3.4.1. Preparación de los fotoelectrodos

Las películas de a-SiC preparadas por PECVD sobre sustrato de molibdeno fueron cortadas en pequeñas piezas y los fotoelectrodos con un área de aproximadamente 0.15 cm^2 fueron preparados por métodos estándares de preparación de muestras. Los contactos eléctricos fueron tomados desde la parte de atrás del sustrato de molibdeno usando pasta de plata y alambres de cobre. Los bordes de la muestra fueron eléctricamente aislados usando resina, de tal forma que solamente la superficie requerida estuvo en contacto con el electrolito. El área de la superficie de la muestra fue determinada por técnica fotográfica. Para cada medición fueron utilizados electrodos de trabajo diferentes para garantizar mejores resultados. El esquema de un fotoelectrodo es mostrado en la Fig.3.4.

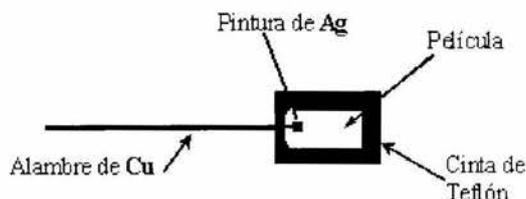


Fig.3.4. Esquema de un fotoelectrodo

3.4.2. Voltamperometría cíclica y lineal

Las voltamperometrías cíclica y lineal son dos importantes técnicas usadas en estudios electroquímicos. El objetivo de llevar a cabo estos experimentos fue para determinar el intervalo de potencial donde el material es estable y para determinar el potencial de oxidación-reducción de las especies del electrolito. En este trabajo en particular para

determinar el potencial de producción de hidrógeno. En las mediciones de voltametría cíclica el barrido de potencial fue siempre inicializado desde el potencial a circuito abierto hacia la dirección negativa hasta llegar a -1V vs SCE. Después se aumentó el potencial hasta 1V vs SCE y se regresó al potencial de circuito abierto. Se reportan los estudios electroquímicos de SiC en varios electrolitos para la aplicación de producción de hidrógeno. Para estudiar el comportamiento del α -SiC en diferentes electrolitos se realizaron voltametrías cíclicas en los siguientes medios: 0.1 M H₂SO₄, 0.01M Na₂SO₄ y 0.01M NaOH. Los electrolitos fueron preparados usando agua desionizada. El pH de los electrolitos fueron 2, 7, 12 respectivamente.

Las mediciones de voltametría lineal fueron realizadas haciendo un barrido en la dirección catódica desde el potencial a circuito abierto, mientras la corriente era monitoreada continuamente. La velocidad de barrido fue mantenida constante a 5 mV/sec. En todas las mediciones el electrolito fue desoxigenado con nitrógeno por alrededor de 30 minutos y se mantuvo la atmósfera de nitrógeno arriba de la superficie del electrolito durante el experimento.

Para evaluar la fotorespuesta e investigar el potencial de evolución de hidrógeno bajo la incidencia de luz, se realizó una voltametría lineal en condiciones intermitente de luz y oscuridad, usando un chopper óptico ubicado frente a la fuente de luz. La intensidad de la iluminación fue medida usando una termopila calibrada. El electrolito usado fue 0.1 M H₂SO₄. se hicieron mediciones en muestras sin y con platino para poder determinar el efecto de la modificación de la superficie sobre la estabilidad del material, así como, la transferencia de carga a través de la interfase.

3.4.3. Determinación del potencial de banda plana (V_{FB}).

El potencial de banda plana para la interfase semiconductor/electrolito fue determinado usando el método de capacitancia. Las mediciones fueron realizadas en un sistema de tres electrodos similar al mostrado en la Fig 3.3. El electrodo de trabajo fue a-SiC de 0.15 cm^2 de área, el cual fue sumergido en $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Antes de la medición el electrolito fue desoxigenado con nitrógeno aproximadamente durante 30 minutos y una atmósfera de nitrógeno fue mantenida sobre la superficie durante todo el experimento.

La capacitancia de la interfase del semiconductor/electrolito fue medida usando la potencióstato Solartron. El V_{FB} y la concentración de portadores fueron estimadas desde los gráficos estándar Mott-Schottky. Para la determinación de V_{FB} , $1/C^2$ fue graficada contra el voltaje aplicado y el intercepto de este gráfico sobre el eje de voltaje donde $1/C^2$ es igual a cero se obtiene el potencial *Banda plana*. La concentración de portadores fue determinada de la pendiente de este gráfico usando la ecuación 1.19.

El potencial de banda plana para diferentes pH fue determinado usando el método de capacitancia. Soluciones con pH 2 y 4 fueron preparadas con H_2SO_4 y $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ respectivamente. Una solución con $\text{pH}=7$ fue preparada con $0.01\text{M Na}_2\text{HPO}_4 + 1\text{M KCl}$ y una solución con $\text{pH} = 12$ fue preparada con NaOH . El potencial de banda plana de a-SiC en cada solución de pH fue determinado se explicó anteriormente(sec 3.4.4). Entonces los potenciales de banda plana como función del pH se graficó y los resultados interpretados en la sec 4.5.3..

3.5. Deposición de las partículas de Platino metálico sobre el a-SiC.

Las partículas de platino fueron depositadas sobre el a-SiC por electrodeposición fotoasistida [4,5,6]. El arreglo experimental fue un sistema de tres electrodos similar al utilizado en los estudios electroquímicos y fotoelectroquímicos. El electrolito usado para la deposición electroquímica de Pt fue una solución acuosa de $1 \times 10^{-3} \text{ K}_2\text{PtCl}_6$ y 0.5M de

sulfato de sodio (Na_2SO_4) [7]. El pH de la solución fue ajustado entre 6.8 y 7. El potencial para la deposición del Pt se determinó previamente desde las mediciones de voltametría cíclica. Un pulso de potencial de -0.7 V/SCE fue aplicado al fotocátodo durante un intervalo de tiempo fijo. La intensidad de la iluminación fue de $100\text{mW}/\text{cm}^2$. El Pt fue depositado para duraciones de tiempo de 30s, 70s y 100s. Para cada deposición de platino se usaron diferentes muestras de a-SiC.

3.6. Estudios de estabilidad del sistema de a-SiC/ H_2SO_4 bajo condiciones de iluminación y oscuridad

El arreglo experimental para el estudio de estabilidad del a-SiC en 0.1M H_2SO_4 es el sistema electroquímico de tres electrodos descrito en secciones previas. Aquí no se burbujeo con nitrógeno la solución y por tanto el oxígeno no se eliminó de la misma. Como se ha mencionado antes, las mediciones de estabilidad fueron realizadas con las películas con y sin Pt superficial, para evaluar como influye la modificación de la superficie sobre la estabilidad del material.

Los estudios de estabilidad son un importante paso en la investigación de los sistemas fotoelectroquímicos. Existen diferentes métodos para investigar la estabilidad del material en el electrolito, y cada método proporciona cierta cantidad de información. Básicamente fueron adoptados tres métodos para estudiar la estabilidad; (a) la variación del V_{oc} con el tiempo, (b) perturbando de manera externa al sistema y (c) cambios en las curvas corriente-potencial bajo condiciones de iluminación y oscuridad.

En los tres experimentos anteriormente mencionados, se utilizaron muestras diferentes para cada medición. El método de V_{oc} es uno de los más sencillos en el cual se monitorea continuamente el V_{oc} durante un período de 10 días. El monitoreo de la variación de la curva corriente-potencial durante el barrido de voltametría lineal múltiple es un indicativo de los cambios ocurridos en la superficie del semiconductor. El rango del barrido de potencial fue limitado hasta -200 mV desde el V_{oc} . El potencial catódico se limitó a -200mV desde el V_{oc} , se seleccionó para evitar la evolución de hidrógeno y para evitar que

la reacción electroquímica esté mezclada con la reacción de evolución de hidrógeno. Para el estudio de la fotocorrosión de la muestra se realizaron mediciones de curvas potencial contra corriente bajo oscuridad, posteriormente se iluminaron durante 5 min. y se midió nuevamente curvas de potencial contra corriente en oscuridad [8].

La transferencia de carga fue analizada cuantitativamente con un estudio de variación del potencial de banda plana con la intensidad de la luz. El potencial de banda plana para diferentes intensidades de iluminación fue determinado por el método de Mott-schottky. La intensidad de la iluminación se controló con filtros de densidad neutral. La intensidad de la luz incidente sobre la muestra con el uso de diferentes filtros fue calculada usando una termopila calibrada. Los resultados fueron analizados a partir de las gráficas obtenidas de la variación del potencial de banda plana contra la intensidad de la iluminación.

3.7. Cuantificación de hidrógeno

La técnica de cronoamperometría fue usada para cuantificar la cantidad de hidrógeno generado. El arreglo experimental fue similar al utilizado para las mediciones fotoelectroquímicas y de estabilidad. Para una medición de cronoamperometría se dejó el sistema a circuito abierto durante los primeros cinco segundos, posteriormente se aplicó un potencial más electronegativo por 5 minutos en el rango de evolución de hidrógeno. Los potenciales de evolución de hidrógeno fueron encontrados a partir de los análisis de las curvas de voltametría lineal. Para comparar la cantidad de hidrógeno producido en oscuridad y en luz, se utilizó la técnica de cronoamperometría manteniendo el semiconductor bajo condiciones de oscuridad y también bajo iluminación. Los potenciales aplicados para investigar la reacción de evolución de hidrógeno en a-SiC sin modificación fueron, -0.5 V, -0.7V, -0.9V, y -1.2V con respecto al SCE y para a-SiC modificado con Platino fueron -0.3V, -0.7V vs SCE.

CAPÍTULO 4

CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA, OPTOELECTRÓNICA Y ELECTROQUÍMICA DEL a-SiC.

La caracterización físico-química del material se ha hecho usando las técnicas SEM; AFM y la difracción de rayos X y estos estudios da una idea sobre la morfología, la composición y la estructura del material. La caracterización óptica y eléctrica del a-SiC se realizó para obtener un conocimiento sobre la brecha de energía y la fotorespuesta del material, que son los criterios básicos que deciden la viabilidad de usar un semiconductor como fotocátodo en una celda fotoelectroquímica.

Para comenzar con las mediciones electroquímicas, el comportamiento del a-SiC en diversos electrolitos se ha analizado. Esto da una línea de referencia para seleccionar el electrolito para la posterior caracterización electroquímica y fotoelectroquímica. La dependencia de los bordes de las bandas con el pH (sensibilidad al pH) se ha investigado. Los bordes de la banda con respecto a potencial redox del oxígeno y del hidrógeno se fijaron.

4.1. Caracterización Físico-Química

4.1.1. Difracción de rayos X (XRD)

El espectro de difracción de rayos X de una muestra típica de a-SiC depositada sobre sustrato de Mo se muestra en la Fig. 4.1. La baja intensidad y ancho del pico muestra que la película es amorfa en naturaleza. En el caso de del SiC cristalino, los picos característicos aparecen en 40° [1].

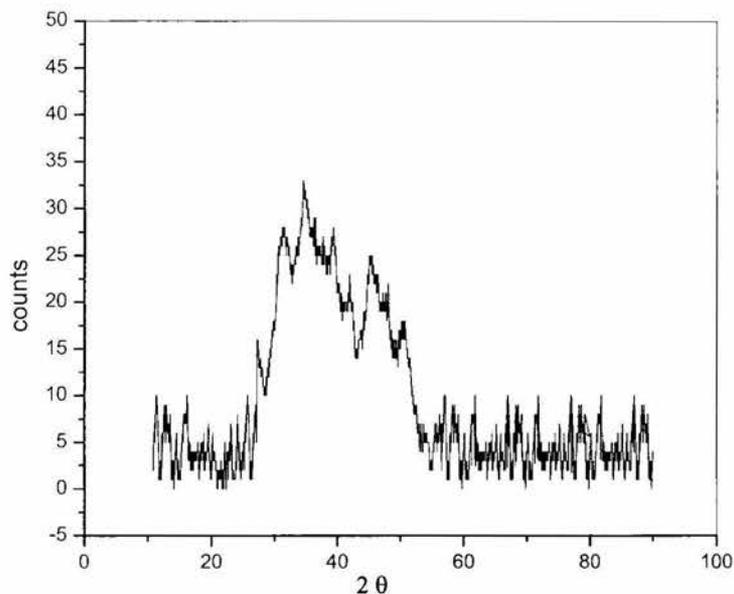


Fig.4.1. Espectro de difracción de rayo X del a-SiC

4.2. Estudio Morfológico

4.2.1. Microscopía de Fuerza Atómica

Las imágenes de AFM de la muestra de a-SiC se muestran en las figuras 4.2 y 4.3. La vista tridimensional de las imágenes AFM mostró que la película tiene ciertas características morfológicas. Todos los granos tienen forma similar que se asemeja a un crecimiento semi ordenado de granos. La superficie de la película se puede considerar compacta, uniforme y libre de vacíos. El resultado demuestra que la superficie de la película es relativamente áspera y que granos de diversos tamaños forman la película.

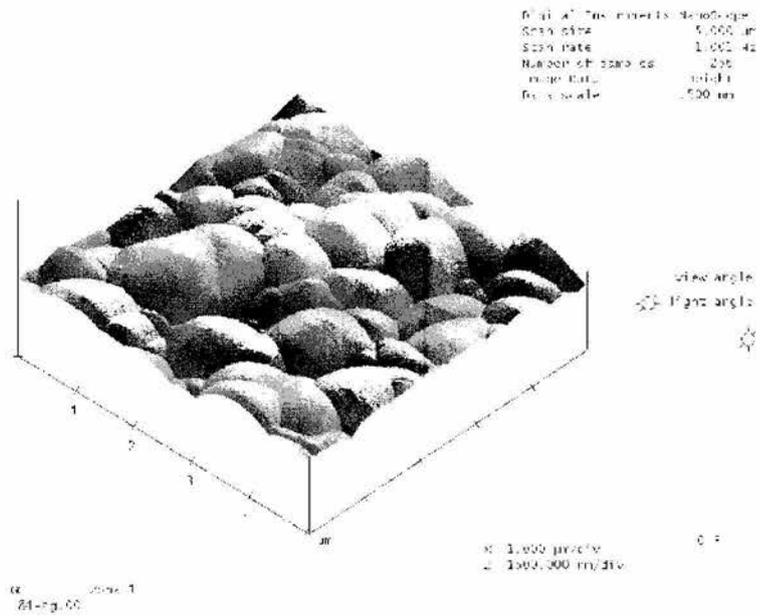


Fig.4.2. Imagen AFM del a-SiC el cual muestra una vista 3-dimensional.

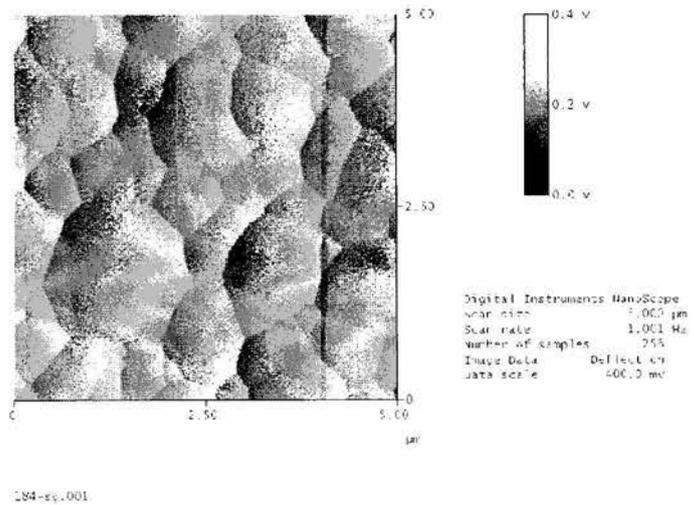


Fig 4.3. Imagen AFM del a-SiC mostrando una vista 2-dimensional.

4.2.2. Microscopía de barrido Electrónico (SEM)

La Fig 4.4 es la imagen SEM de la película de a-SiC. Similar a la figura de AFM, uno puede ver que el crecimiento granular de los materiales y del tamaño de grano es cercano a $1\ \mu\text{m}$. La superficie es uniforme y se asemeja a la naturaleza granular típica de las películas policristalinas. Una diferencia sensible entre la imagen AFM y la SEM está, en que en la imagen SEM se puede observar los vacíos intergranulares, los cuales no aparecen en AFM.

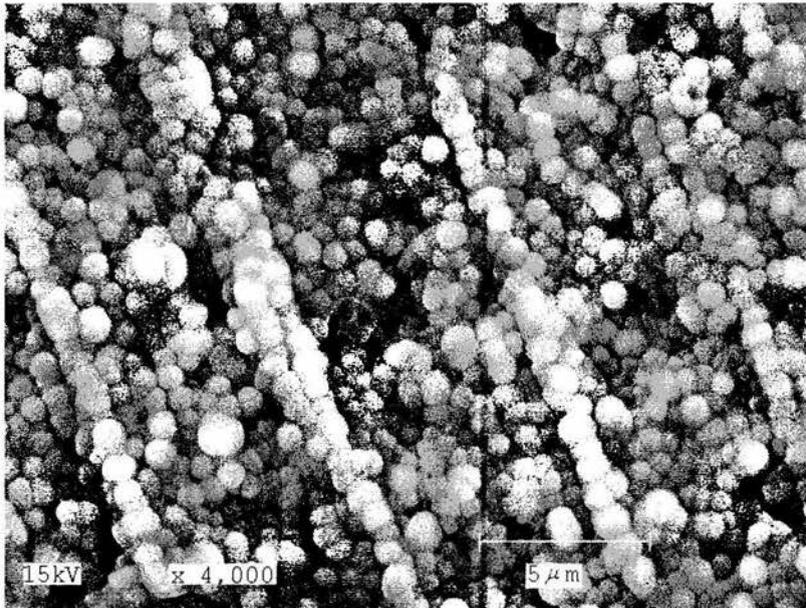


Fig 4.4. Imagen SEM mostrando la superficie del a-SiC

Análisis EDAX

El análisis de la composición del a-SiC arrojó los siguientes resultados:

Elemento	At%
C K	64%
Si K	28%

4.3. Caracterización óptica

La transmitancia óptica (T) y los espectros de reflexión (R) se muestran en la fig 4.5. La naturaleza de la curva del espectro de transmisión significa la interferencia constructiva y destructiva de la luz debido a las reflexiones múltiples a través del grueso de la película. Esta información es útil en la determinación del espesor y del índice de refracción del material de la película. La brecha de banda óptica del a-SiC se puede estimar usando el valor del coeficiente de absorción óptico.

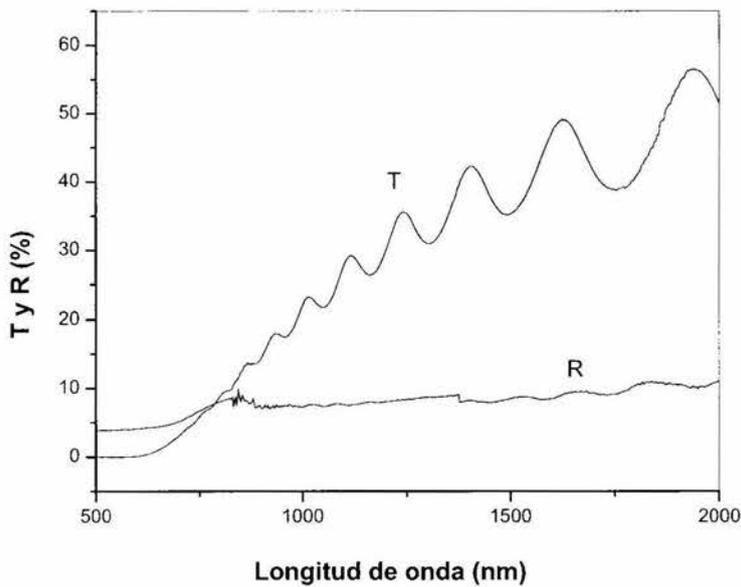


Fig.4.5. Espectros de transmisión y reflexión de la película delgada de a-SiC preparada por PECVD.

El coeficiente de absorción óptica (α) de la película de a-SiC se estimó usando la ecuación

$$1.8 ; (\text{Sec 1.2}), I = I_0 e^{-\alpha d}$$

Usando los datos de transmitancia para longitudes de onda fijas, el α se calculó y la brecha de energía del material fue estimado trazando un gráfico de α contra $(h\nu)^{1/2}$ (fig 4.6). Este

gráfico presenta una porción de línea recta donde la absorción de luz corresponde a la transición indirecta del borde de la banda de valencia al borde inferior de la banda de conducción. Esta parte linear fue extrapolada para intersecar el eje $h\nu$, y el punto de la intersección da el valor brecha de energía (E_g). En este caso puede ser observado del gráfico que E_g es igual a 1.7eV.

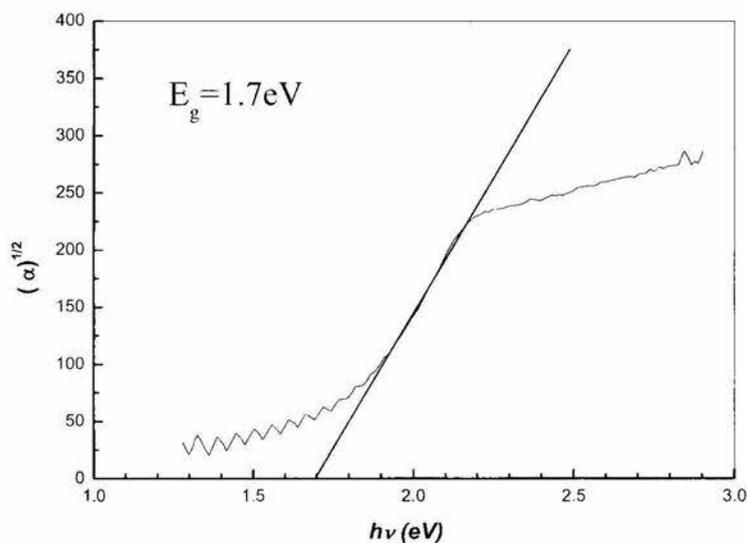


Fig.4.6. Gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ el cual muestra la brecha de energía de la película de a-SiC preparada por PECVD.

La brecha de energía ideal del semiconductor debe estar en el rango de 1.5 a 2 eV que se utilizará como fotoelectrodo en una PEC. La brecha de energía evaluada para el a-SiC es 1.7 eV, que muestra que el a-SiC se puede utilizar como fotoelectrodo.

4.4. Fotorespuesta

La fotorespuesta de las películas de a-SiC medida a temperatura ambiente usando la técnica de las dos puntas se muestra en la fig 4.7. Las películas tienen conductividad tipo-p. Para este propósito, dos electrodos de 5 milímetros de longitud con una separación de 5 milímetros fueron hechos en la superficie del a-SiC con pintura de plata. Así los electrodos en la muestra están en una configuración coplanar. La corriente en oscuridad y en iluminación fueron medidas usando una fuente pico-amperímetro/dc voltaje del tipo HP4140B con un voltaje aplicado de 10V. La fuente de luz usada fue una lámpara de halógeno de 100W. Antes de ser medidas, las muestras se mantuvieron en oscuridad para vaciar todos los estados de trampas. La subida y la caída lenta de la fotocorriente indica la

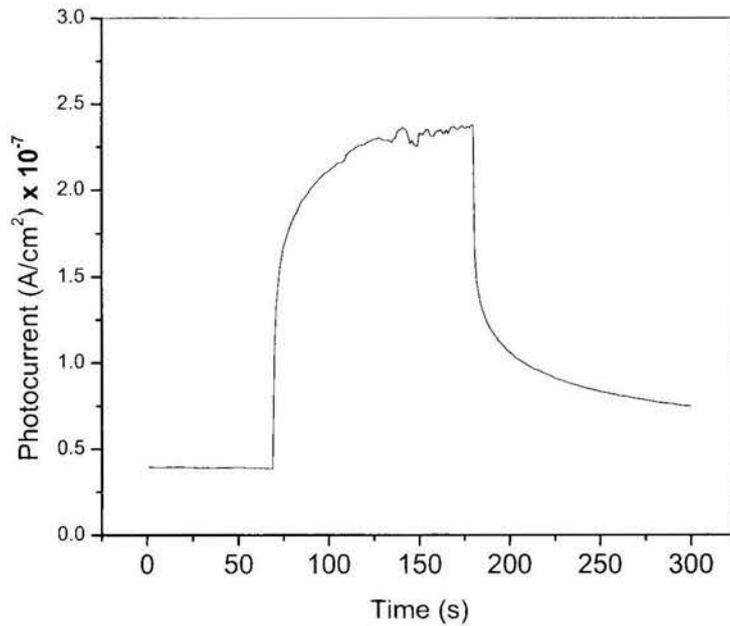


Fig.4.7. Respuesta de la fotocorriente (70S, oscuridad 110S iluminación y 60S oscuridad) de las películas de a-SiC preparadas por PECVD.

presencia de cargas atrapadas en la película. En el caso de materiales que tienen número grande de niveles de trampas, el borde de levantamiento de la curva de fotorepuesta demostrará un crecimiento lento y el borde que cae se asemejarán a un decaimiento exponencial, que es el caso de la mayoría de semiconductores compuestos.

La fotosensitividad de los semiconductores esta dada por la ecuación 4.1

$$S = (I_{\text{luz}} - I_{\text{osc}}) / I_{\text{osc}} \quad 4.1$$

Teniendo en cuenta la fig. 4.7, la fotosensitividad estimada del a-SiC es igual a 4.

4.5. Caracterización electroquímica

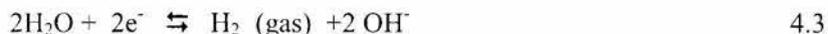
4.5.1. Estudio de la estabilidad del material en diferentes electrolitos

El comportamiento anódico y catódico del a-SiC en diversos electrolitos fue estudiado a partir de las medidas de voltametrías cíclicas. Estas mediciones se realizaron para investigar el comportamiento del a-SiC en esos electrolitos y también para determinar los potenciales del oxidación-reducción de la especie en la solución. La reacción de interés particular es la producción del hidrógeno. Los electrolitos tomados fueron el 0.1M H₂SO₄, 0.01M de NaOH, y 0.01M de Na₂SO₄. La ventaja de seleccionar estos tres electrolitos es que da información sobre el comportamiento del a-SiC en tres diversos ambientes. El H₂SO₄ es rico en protones (iones H⁺), el NaOH es rico en los iones OH⁻ y el Na₂SO₄ es un medio neutral.

La producción de hidrógeno es posible en estos 3 medios a través de diversos mecanismos. El hidrógeno es producido del H₂SO₄ por la reducción de los iones de H⁺. [2]



a partir del NaOH la evolución de hidrógeno es posible por el mecanismo que experimenta la reducción del agua [3]



Puesto que el Na_2SO_4 es un medio neutral la evolución de hidrógeno en Na_2SO_4 es posible por un mecanismo similar a que ocurre en el NaOH , donde el agua se reduce a la forma H_2 (gas).

La técnica electroquímica empleada fue la voltametría cíclica, como esta técnica da una información sobre la reacción de la oxidación y de reducción en diverso medio. Todas las medidas de voltametrías cíclicas el barrido de potencial se mantuvo constante en el rango de -1 a +1 V con respecto a un SCE y la velocidad de barrido fue de 5mV/sec. El barrido de potencial fue iniciado siempre en dirección negativa

4.5.1.1. a-SiC/ H_2SO_4

El voltamograma cíclico del a-SiC en una solución de 0.1M de H_2SO_4 con pH 2 se muestra en Fig.4.8. El barrido de potencial se inició a partir del potencial de circuito abierto que era -340 mV contra SCE. Puede ser observado de la fig 4.8 que el voltamperogramapresenta 2 regiones distintas, (a) la de reducción o catódica que comienza a un potencial cercano de -0.7 V contra SCE y (b) una zona de potencial donde la corriente es casi cero (-0.7V a 1V). En el voltamperograma no hay corriente anódica significativa y por lo tanto una zona anódica no puede ser considerada. Puede ser visto del voltammograma que cuando un potencial más electronegativa a -0.7 V vs SCE se aplica hay un aumento drástico en la corriente catódica. Puesto que los únicos iones presentes en la solución que son susceptibles a la reducción son los H^+ así la corriente catódica puede atribuirse a la evolución del hidrógeno. La reducción sigue el mecanismo dado en la ecuación (4.2) además de ése puede ser observado que no hay picos adicionales de reducción o aumento en la corriente con excepción de la reacción prevista de evolución de hidrógeno. La corriente anódica es casi cero, puede ser asumida que no hay disolución de material incluso al aplicar un potencial anódico hasta de 1V. Del voltamograma puede concluirse que la producción del gas hidrógeno puede ser iniciado en H_2SO_4 aplicando un potencial catódico de -0.7 V contra SCE. Puede ser observado que la magnitud de la densidad corriente catódica es del orden

de $-3 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ a un potencial de -1 V vs SCE , la cual no es alta e indica que la cinética posible de la reducción H^+ sobre el a-SiC es lenta.

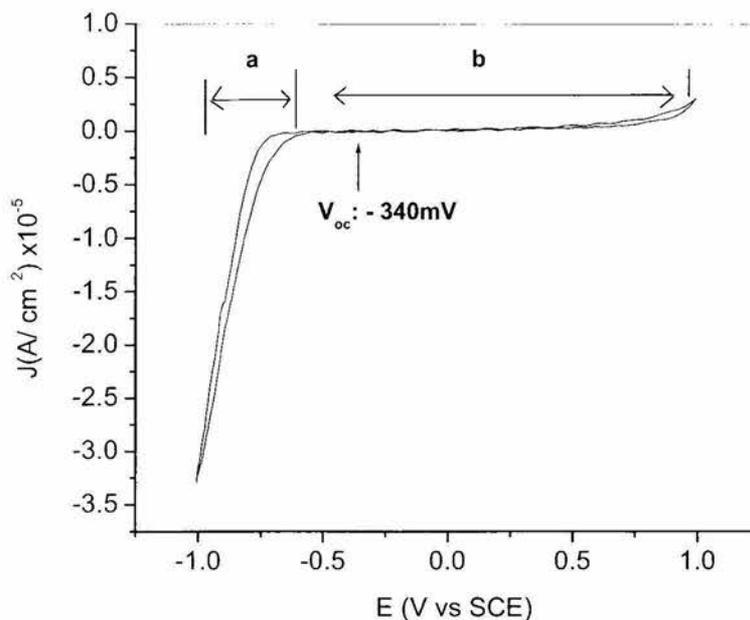


Fig.4.8. Voltammograma cíclico del a-SiC en $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, la velocidad de barrido fue de 5 mV/sec .

4.5.1.2. a-SiC/ Na_2SO_4

La Fig.4.9 es el voltamperograma del a-SiC en una solución de 0.01 M de Na_2SO_4 . El pH de la solución fue de 6.4 . El potencial de circuito abierto observado fue -470 mV vs SCE . El voltammograma se puede dividir en 2 zonas distintas. a) La oxidación o la zona anódica que es a partir de -0.4 V a $+1 \text{ V vs SCE}$ y (b) una zona de potencial donde la corriente es casi cero (-0.4 V al -1 V vs SCE).

Del gráfico se puede observar que cuando se aplica un potencial más positivo que -0.25 V vs SCE, la corriente anódica aumenta lentamente. Cuando el Na_2SO_4 se utiliza como electrolito para la producción de hidrógeno incluso después de aplicar un potencial catódico de -1 V, no hay corriente catódica significativa, por lo tanto se asume que para iniciar la reacción de evolución de hidrógeno en Na_2SO_4 que un potencial electronegativo mayor

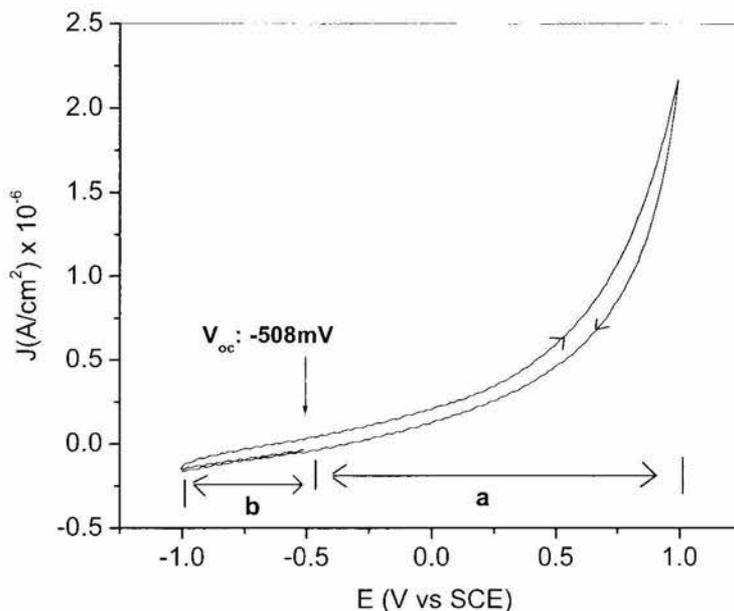


Fig.4.9. Voltamograma ciclico del a-SiC en 0.01 M Na_2SO_4 con velocidad de barrido de 5 mV/sec.

tiene que ser aplicado comparado con el H_2SO_4 . Puesto que la producción del hidrógeno puede ser alcanzada solamente aplicando altos potenciales, el Na_2SO_4 no se utiliza para otros estudios. La corriente anódica puede ser debido a) a la oxidación del medio b) disolución del material, pero debe ser mencionado que la magnitud de la corriente anódica también es baja.

4.5.1.3. a-SiC/NaOH

La estabilidad del material en un medio alcalino fue investigada estudiando el voltammograma cíclico (fig. 4.10) en una solución de 0.01M de NaOH, con un pH de 12. Podemos observar una respuesta electroquímica similar a eso en 0.01 de Na₂SO₄ (fig. 4.9). En este caso el voltammograma también puede ser dividido en 2 zonas distintas. a) La oxidación o la zona anódica que es a partir del -0.25 a +1V vs SCE y (b) una zona de potencial donde la corriente es casi cero (-0.25V a -1V). No existe ninguna zona catódica

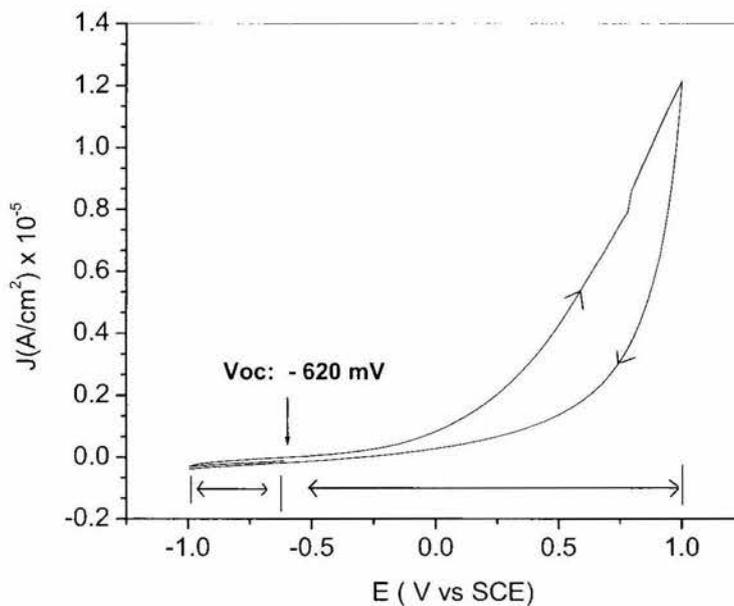


Fig.4.10. Voltammograma cíclico del a-SiC en 0.1 M NaOH. La velocidad de barrido fue 5 mV/sec.

que demuestre la producción de hidrógeno. Puede ser visto que como en el caso del Na₂SO₄ para iniciar la reacción de producción de hidrógeno que un potencial más electronegativo tiene que ser aplicado comparado a el de H₂SO₄. Por lo tanto el NaOH no es también bueno para su uso en la producción de hidrógeno. La corriente anódica puede ser debido a) a la oxidación del medio b) de la disolución del material.

La reacción de evolución de hidrógeno es favorecida en H_2SO_4 debido a que este ácido en agua se ioniza muy rápido de acuerdo con la siguiente ecuación.



Así la concentración de H^+ será suficientemente alta para facilitar la reacción de reducción más rápidamente.



Debido a que la estabilidad, así como la evolución de hidrógeno se favorece en H_2SO_4 , para la caracterización total del material se usó H_2SO_4 .

4.5.2. Determinación del potencial V_{FB} a-SiC / H_2SO_4

El potencial de banda plana del sistema a-SiC/ H_2SO_4 y la concentración de portadores del a-SiC fueron determinados por el método de la capacitancia. En esta técnica, la capacitancia en función del potencial fue medida y el resultado se presenta en fig. 4.11. Éste es el diagrama Mott-Scottky ($1/C^2$ vs V) bajo oscuridad del a-SiC en 0.1 M de H_2SO_4 . El diagrama Mott-Scottky fue obtenido aplicando un potencial en el rango de 0 a -0.75V vs SCE donde la corriente es mínima, para cerciorarse de que la reducción o los procesos de oxidación no están implicados en las medidas y los cambios en la capacitancia de la capa. El diagrama muestra una región donde $1/C^2$ varía lineal con el voltaje aplicado donde es válida aplica la teoría de Mott-Schottky. Puede ser observado que en el caso de potenciales más electropositivos la curva se desvía de la línea recta este puede explicar mediante capacitancia de difusión donde el semiconductor no tiene una carga espacial [4]. La extrapolación de esta parte lineal del gráfico al eje del voltaje donde $1/C^2$ es cero da el potencial de banda plana (V_{FB}). Se puede observar que el gráfico $1/C^2$ contra V tiene una pendiente negativa que afirma que el material es tipo-p.

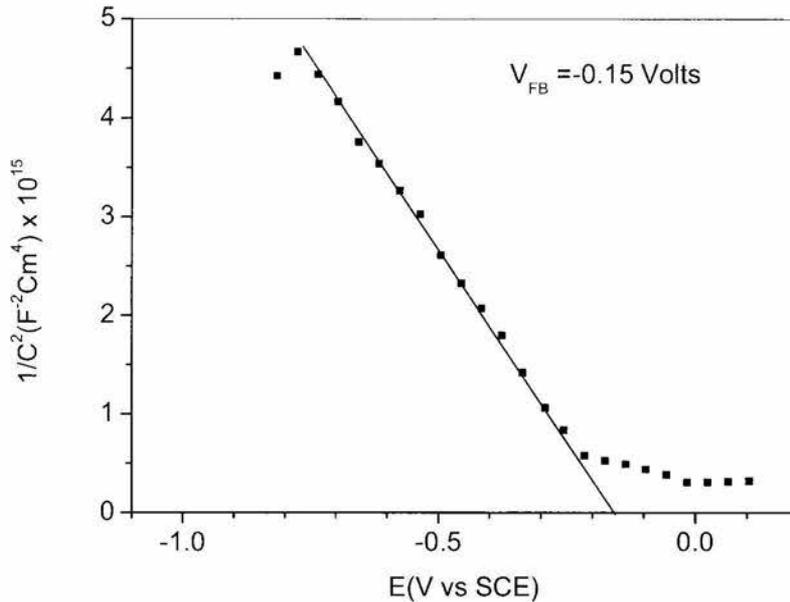


Fig.4.11. Diagrama Mott Schottky del a-SiC en 0.1 M H₂SO₄ y pH de la solución igual a 2

El valor del V_{FB} estimado de la gráfica fue de -0.15V. Aplicando la conocida ecuación Mott-Schottky a la porción de línea recta, la densidad de portadores N_A puede ser calculada de la pendiente. El valor de N_A obtenido fue de $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

4.5.2.1. Posicionamiento de las bandas de la interfase a-SiC /H₂SO₄

La determinación del potencial de banda plana y la concentración de portadores ayuda a fijar las posiciones del borde de la banda que da información sobre la viabilidad termodinámica de la reacción de descomposición del agua. Substituyendo el potencial de banda plana ($V_{FB} = -0.15 \text{ V /SCE}$), y la concentración de portadores ($N_A = 3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) en la ecuación 1.6, el nivel de energía del borde de la banda de valencia puede ser determinado usando la ecuación (descrita en la Sec1.1;ecua 1.6 Conceptos básicos)

$$E_v = (-0.15) + kT \ln \frac{3 \times 10^{15}}{N_v}$$

El valor de N_v se puede evaluar usando la ecuación 1.1b Sec 1.1. Considerando la masa del hueco de SiC igual a $m_h^* = 0.66m_e$ [5], el valor de N_v fue estimado como $1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Substituyendo el valor de N_v en la ecuación antedicha, el valor de E_v fue obtenido como 0.069 V/SCE. Por otra parte la brecha de energía E_g se ha determinado experimentalmente (sec 4.3) de las medidas ópticas. El valor estimado de E_g fue de 1.7 eV. Después de que se fijó E_v en la escala electroquímica, la posición de la banda de conducción (E_c) fue obtenida agregando el valor de brecha de energía al E_v . El diagrama esquemático de las localizaciones del borde de la banda se muestra en la fig 4.12. En un sistema semiconductor/electrolito, la posición de los potenciales redox con respecto a los bordes de la banda del semiconductor es muy importante, puesto que determina la viabilidad de la reacción redox. El potencial de reducción de hidrógeno en un electrolito de pH 2 fue obtenido a partir de las medidas del voltaje de circuito abierto siendo igual a -0.34 V/SCE.

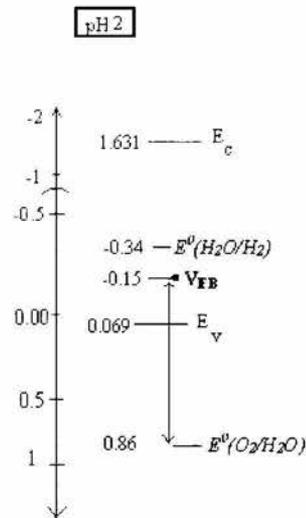


Fig. 4.12. Bordes de bandas del a-SiC en 0.1 M H_2SO_4 . El pH de la solución igual a 2.

Uno de los criterios termodinámicos básicos que un sistema tiene que satisfacer para la evolución espontánea de hidrógeno en un semiconductor tipo-p es que el potencial de banda plana del semiconductor debe ser más positivo que el potencial reverso de la reacción del oxígeno en el electrodo $V_{FB} > E^0(H_2O/O_2)$ y $E^0(H_2O/H_2)$ debe estar debajo del borde de la banda de conducción, o más claramente, los potenciales redox del hidrógeno

y el oxígeno deben estar entre la banda plana y el borde de la banda de conducción del semiconductor. Pero en la fig 4.12 se observa que el $E^0(H_2O/H_2)$ satisface la condición de evolución de hidrógeno, sin embargo el $E^0(H_2O/O_2)$ se encuentra debajo del borde de la banda de valencia por lo tanto no satisface la condición de una evolución espontánea de hidrógeno. La reducción del hidrógeno en el cátodo es termodinámicamente posible. Pero para que una reacción electroquímica proceda, la reducción y la reacción de oxidación tienen que ocurrir simultáneamente. Por lo tanto un potencial catódico tiene que ser aplicado al semiconductor para traer el nivel de Fermi del ánodo debajo del potencial redox del oxígeno de modo que la reacción anódica también pueda ocurrir (véase fig. 1.6d en la sección de conceptos básicos).

4.5.3. Dependencia del potencial de banda plana del a-SiC del pH de la solución

La variación del potencial de banda plana con el pH de la solución se analizó para investigar cómo los bordes de la banda del semiconductor se comportan en soluciones de diversos pH. La fig 4.13 da los potenciales de bandas planas del a-SiC en los electrolitos que tienen diversos pH. Puede ser visto del gráfico que en todos los casos el diagrama $1/C^2$ en contra del voltaje aplicado da una línea recta. La intercepción de cada gráfico con el eje del voltaje cuando $1/C^2$ es cero da el V_{FB} . Los valores estimado del V_{FB} es -0.15V, -0.45V, -0.55V, -0.82V contra SCE, respectivamente para los valores de pH 2, 4, 7 y 12. Puede ser observado que el V_{FB} se desplaza a potenciales más negativos con el aumento del pH. La pendiente del gráfico es negativa en todos los casos, reafirmando la conductividad del material tipo-p [6].

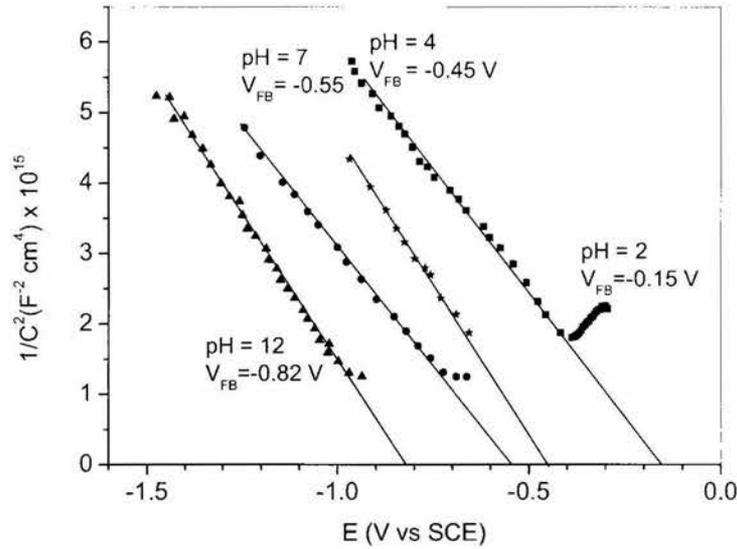


Fig.4.13. Diagrama Mott-Schottky del a-SiC en electrolitos de diferentes pH en oscuridad.

La figura 4.14 muestra la dependencia de V_{FB} con el pH de la solución. Puede ser observado que, cuando el pH de la solución aumenta el V_{FB} se desplaza negativamente. Esto es porque los grupos (OH) en la solución de alto pH están en forma más disociados y estarán disponibles para la fácil absorción en la superficie del semiconductor permitiendo un cambio del potencial en la capa Helmholtz. Debido a que el potencial de Helmholtz y el potencial de banda plana están relacionados directamente por la ec. (1.25), cualquier cambio en el potencial de Helmholtz conducirá a un cambio correspondiente en el potencial de banda plana [7]. La fig. 4.14 muestra que una dependencia lineal de V_{FB} con el pH de la solución y la pendiente del gráfico fue estimada igual a 56mV/pH.

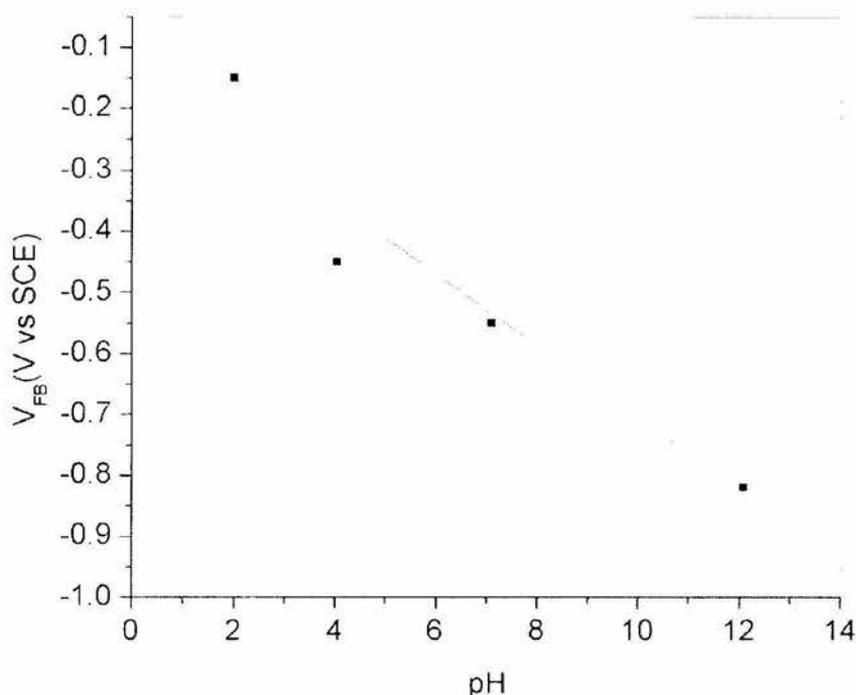
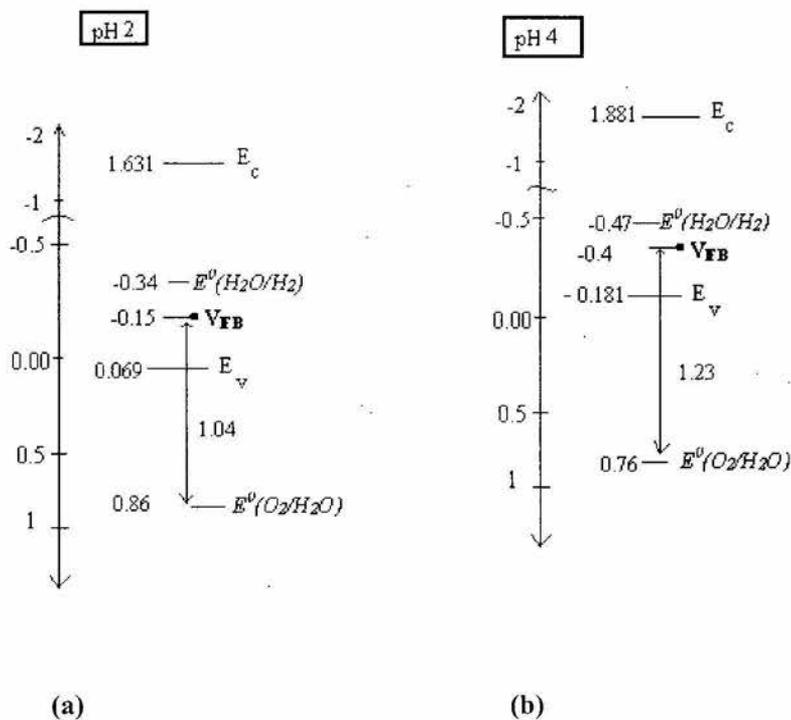


Fig.4.14. Dependencia del potencial de banda plana con el pH del electrolito para el a-SiC

Si las interacciones químicas entre el a-SiC y el agua hubieran sido totalmente (idealmente) insensibles al pH, (si la naturaleza de los iones absorbidos en la superficie no cambia con el pH), la pendiente de la variación del potencial de banda plana con el pH habría sido cero. Si las interacciones hubieran sido verdaderamente sensibles al pH, esta pendiente habría sido 60 mV/pH según la ecuación 1.24. [7-10]. En el caso del a-SiC, este valor está cerca del valor teórico de 60 mV/pH, así que en la oscuridad, el semiconductor es muy sensible al pH.

En una solución, el potencial redox del hidrógeno $E^0(H_2O/H_2)$ y del oxígeno $E^0(O_2/H_2O)$ dependen del pH de la solución. El $E^0(H_2O/H_2)$ y el $E^0(O_2/H_2O)$ en pH 2,4,7,12 es -0.36V, -0.47V, -0.52V y -0.61 V vs SCE que tiene que ser obtenido de las mediciones del voltaje

de circuito abierto. La fig 4.15 representa las posiciones de las bandas con los redox potenciales para pH2 pH4 pH7 y pH 12. Se pueden considerar de la Fig 4.15 que los valores experimentales obtenidos para el V_{FB} del a-SiC en diversos pH varían de una manera relativa a la variación del potencial redox del hidrógeno y del oxígeno. En todos los casos puede ser observado que $E^0(H_2O/H_2)$ está debajo de la banda de conducción y por lo tanto una de las condiciones para la reacción espontánea de la evolución del hidrógeno ha sido satisfecha en todos los casos. Pero al mismo tiempo $E^0(O_2/H_2O)$ debe estar por encima del potencial de banda plana de modo que dé electrones al ánodo y la reacción de oxidación también pueda ocurrir.



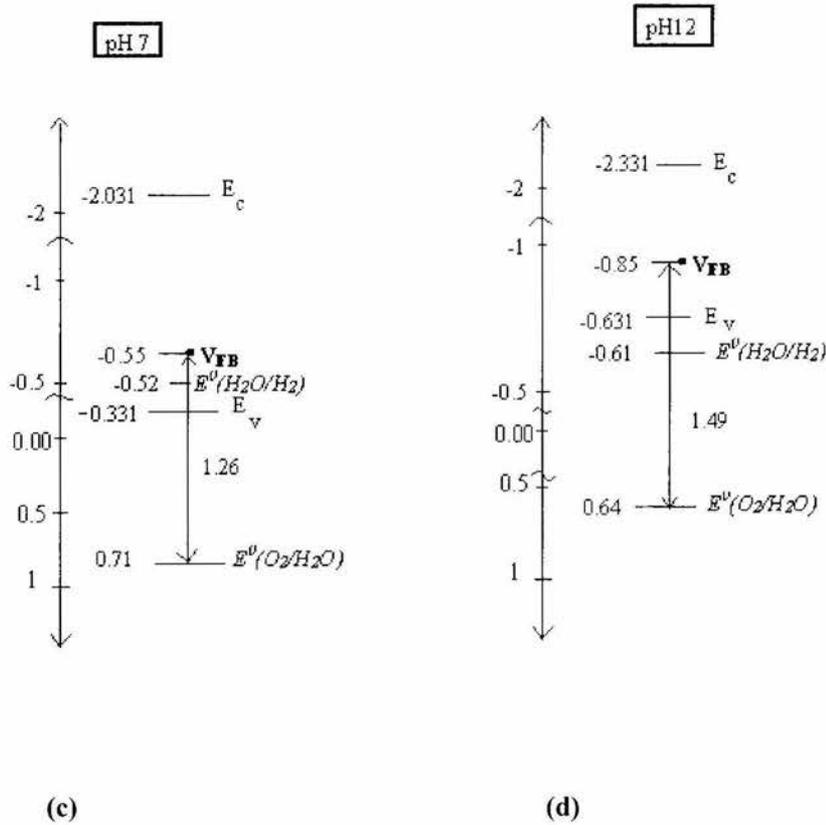


Fig.4.15. Representación esquemática de la posición de los potenciales redox $E^0(O_2/H_2O)$ y $E_0(H_2O/H_2)$ del electrolito y el V_{FB} del semiconductor en solución de diferentes pH

En la fig. 4.15, puede ser observado que en todos los casos el $E^0(O_2/H_2O)$ está debajo del V_{FB} , por lo tanto un potencial catódico tiene que ser aplicado al semiconductor para traer el nivel de Fermi del ánodo debajo del potencial redox del oxígeno de modo que ambas reacciones puedan proceder. Entre los cuatro casos antedichos puede ser observado que $E^0(O_2/H_2O)$ está más cerca de V_{FB} en pH 2 que en otras soluciones. Por lo tanto es evidente que la reacción de evolución del hidrógeno se puede alcanzar en pH 2 aplicando un potencial más bajo comparado a el de otras soluciones con otros pH. Los casos similares fueron observados para el p-SiC cristalino [8] y p-GaInP2 [11].

4.5.4. Variación del potencial de inicio de hidrógeno con el pH de la solución

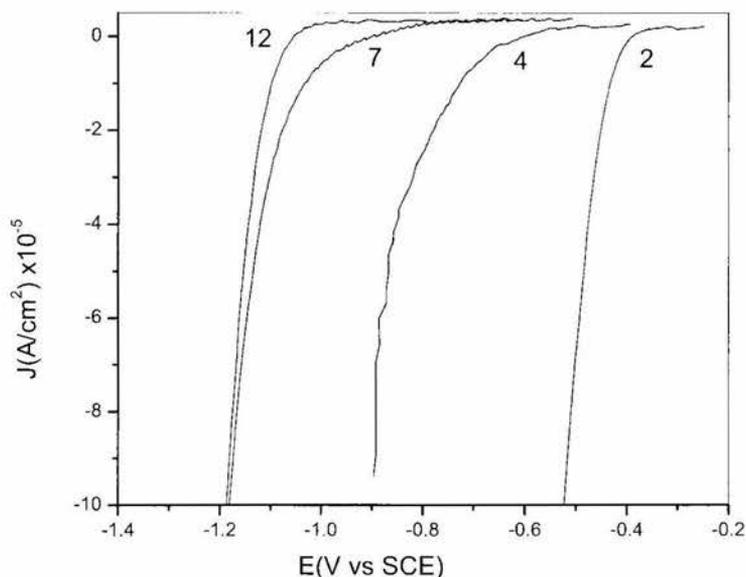


Fig.4.16. Características densidad de corriente-voltaje del a- SiC en electrolitos de diferentes pH. Todas las mediciones se realizaron en condiciones de oscuridad. La velocidad de barrido fue de 5 mV/sec.

Las características J-E del a-SiC en electrolitos de diversos pH se muestran en la fig. 4.16. Del gráfico se observa que el potencial de evolución de hidrógeno se está desplazando a potenciales más negativos mientras que el pH de la solución aumenta. Puede ser observado que en una solución de pH 2 la evolución de hidrógeno ocurre a un potencial de -0.4 V vs.SCE y en el caso de un electrolito de pH 12 ocurre a potenciales más negativos de -1.1 V vs SCE. Esta observación está en correspondencia con las condiciones del borde de la banda mostradas en la fig. 4.15 (a), en la solución de pH 2, con menos potencial aplicado la evolución de hidrógeno puede ser alcanzada.

La dependencia de las mediciones del potencial de inicio de hidrógeno del sistema a-SiC/electrolito con el pH de la solución en oscuridad se muestra en la fig. 4.17. De esto puede ser observado que el potencial de inicio de la evolución de hidrógeno se desplaza a potenciales más negativos, pues el pH de la solución aumenta. El gráfico muestra que una dependencia lineal para el potencial de inicio de evolución de hidrógeno con el pH de la solución y la pendiente del gráfico está estimada como -58mV/pH . Este valor está en correspondencia con el desplazamiento observada en la fig. 4.14. (V_{FB} vs. pH).

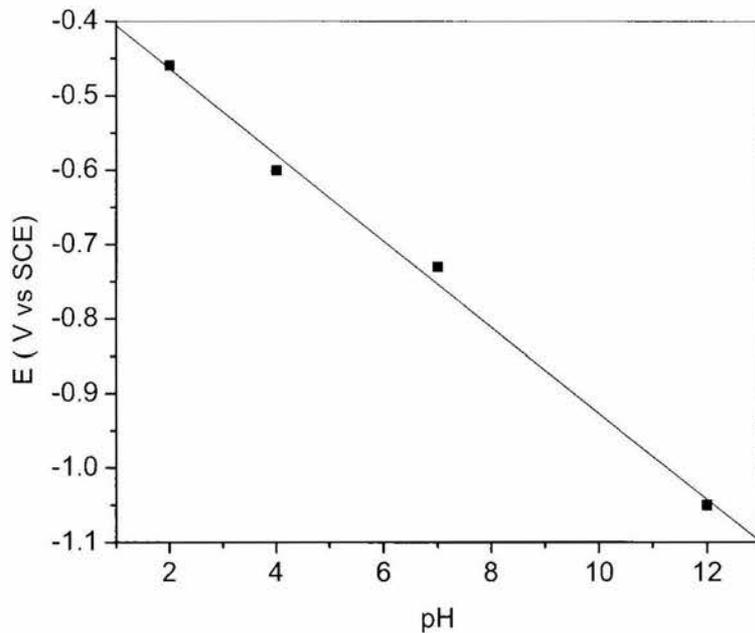


Fig. 4.17 Gráfico del potencial inicial de evolución de hidrógeno del a-SiC como función del pH de la solución, medido en oscuridad.

4.5.5 Estudio de estabilidad del a-SiC en oscuridad

4.5.5.1 Variación del V_{oc} (oscuridad) del sistema a-SiC/ H_2SO_4 con el tiempo.

Para investigar la estabilidad del a-SiC en el electrolito, la variación del V_{oc} con tiempo se monitorio. La Fig.4.18 representa el cambio en el potencial de circuito abierto (V_{oc}) con el tiempo en el caso del sistema a-SiC/ $0.1M H_2SO_4$. En esta medida particular el fotocátodo se dejó en el electrolito ($0.1M H_2SO_4$) por aproximadamente 10 días, y el V_{oc} fue supervisado en diversos intervalos de tiempo. La temperatura fue mantenida usando un baño constante de temperatura. El sistema se mantuvo en oscuridad durante el experimento.

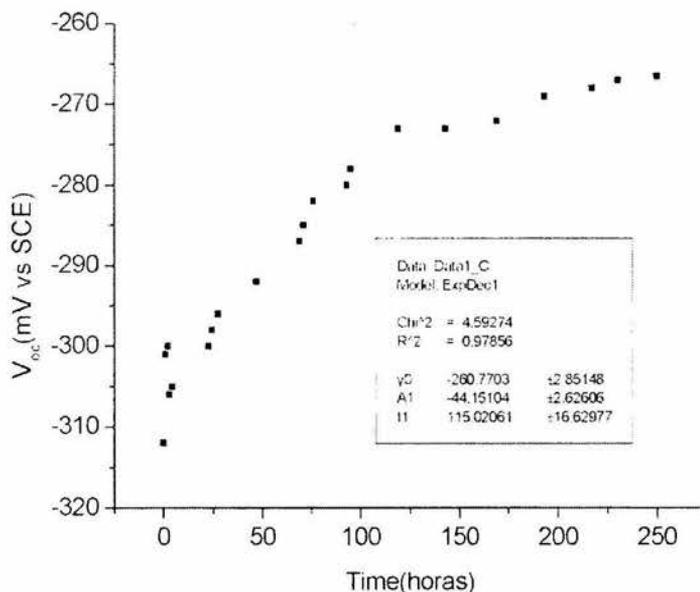


Fig.4.18. V_{oc} como función del tiempo para el sistema a-SiC / $0.1 M H_2SO_4$.

De la fig. 4.18, puede ser observado que el V_{oc} cambia significativamente con el tiempo en los días iniciales, pero después de algunos días el cambio en el V_{oc} es muy pequeño. Este cambio del V_{oc} durante el período inicial se puede atribuir a los cambios en la superficie del semiconductor llegando a una estabilización para mayores períodos de tiempo. El V_{oc} inicial era cerca de -320 mV con respecto al SCE y el V_{oc} observado después de 10 días

era cerca de -265 mV contra SCE, el ΔE en este período de 10 días fue de 60 mV. El cambio total en el V_{oc} durante se encuentra sumergido el a-SiC en H_2SO_4 es de 13%.

4.5.5.2. Análisis Voltamétrico en Oscuridad

La fig. 4.20 muestra la curva de voltametría lineal del a-SiC en oscuridad, cada medición voltamétrica se ha realizado en diversos días dejando las muestras en el electrolito imperturbadas. En todas estas mediciones, el barrido de potencial fue limitado a un rango de 200mV comenzando con en el V_{oc} en dirección negativa. La razón de limitar el rango de barrido es que, aplicando un potencial más negativo puede iniciar la reacción de evolución de hidrógeno que interferirá con la reacción electroquímica.

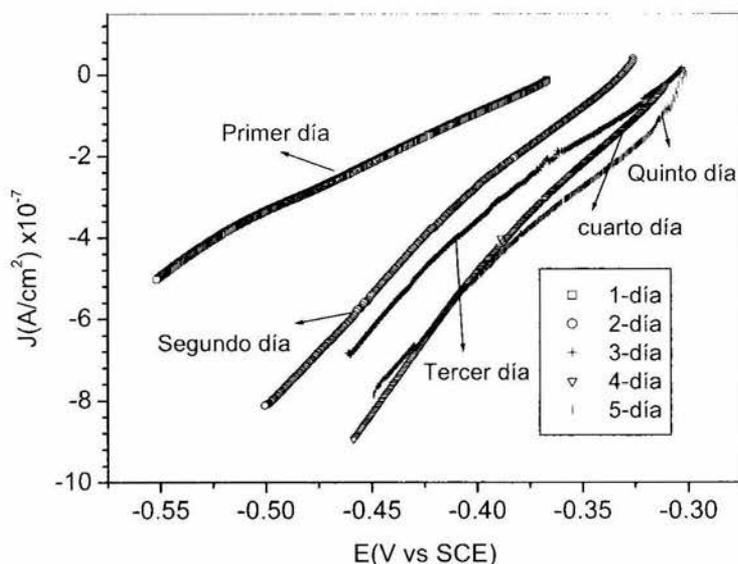


Fig.4.20. Voltamperograma lineal del a-SiC, el barrido catódico se realizó en el rango de 200 mV en dirección negativa comenzando a partir del V_{oc} en oscuridad.

Del gráfico se observa que hay un aumento significativo en la corriente de oscuridad catódica en el segundo día comparado al primer día. Después de 2-3 días hay un aumento en la corriente catódica pero tan significativa como en los días iniciales. Además, los valores del V_{oc} se están desplazando hacia potenciales más positivos mientras que

aumentan los días. Estas observaciones están en correspondencia con los resultados de la fig. 4.16. El aumento inicial en la corriente de oscuridad catódica se puede atribuir a la activación de los sitios superficiales del semiconductor.

4.6. Sumario

Este capítulo incluye los resultados obtenidos de la caracterización estructural, morfológica y optoelectrónica de nuestros materiales semiconductores. También se incluye la caracterización electroquímica de la interfase a-SiC/electrolito bajo oscuridad.

El resultado de los análisis de AFM muestra que la superficie de la película es relativamente áspera y que granos de diversos tamaños forman las películas. La imagen de la superficie de las películas con el SEM muestra que la superficie es uniforme y se asemeja a la naturaleza granular típica de las películas policristalinas. La brecha de energía calculada mediante los espectros de transmitancia para el a-SiC es de 1.7 eV, que muestra que el a-SiC se puede utilizar como fotoelectrodo.

Los análisis por voltametría cíclica del a-SiC en diferentes electrolitos (H_2SO_4 , Na_2SO_4 , $NaOH$) mostró que la reacción de evolución de hidrógeno se produce en H_2SO_4 al aplicar un menor potencial comparado con los otros dos electrolitos. El potencial de banda plana se encontró que varía alrededor de 58 mV/pH mostrando un desplazamiento relativo en el borde de las bandas con el pH. Utilizando el potencial de banda plana, el potencial de banda plana y la posición de los bordes de bandas se fijaron con respecto a los potenciales redox $E^0(O_2/H_2O)$ y $E^0(H_2O/H_2)$ en diferentes electrolitos. Analizando las posiciones de los bordes de las bandas con respecto a los potenciales redox es evidente que el V_{FB} está más cercano al $E^0(O_2/H_2O)$ en H_2SO_4 y por lo tanto la producción de hidrógeno es posible en H_2SO_4 aplicando un menor potencial, lo cual soporta las observaciones realizadas en las mediciones de voltametrías cíclicas.

Se observó que el V_{oc} se desplaza a valores de potenciales más positivos. Este cambio del V_{oc} durante el período inicial se puede atribuir a los cambios en la superficie del semiconductor llegando a una estabilización para mayores períodos de tiempo.

CAPITULO 5

CARACTERIZACION FOTOELECTROQUIMICA DEL a-SiC

5.1. Curvas de densidad de corriente y potencial en luz y oscuridad

La fotorespuesta del material a-SiC se realizó en una solución 0.1M H₂SO₄, las mediciones de densidad de corriente-potencial (J-E) bajo iluminación intermitente fueron realizadas aplicando un potencial catódico con respecto a SCE. El barrido de potencial fue realizado desde el V_{oc} (Fig.5.1). La intensidad de la radiación incidente fue de 150mW/cm². Los períodos de intermitencia luz y oscuridad fue de 5 segundos. En la figura 5.1, se muestra la respuesta correspondiente.

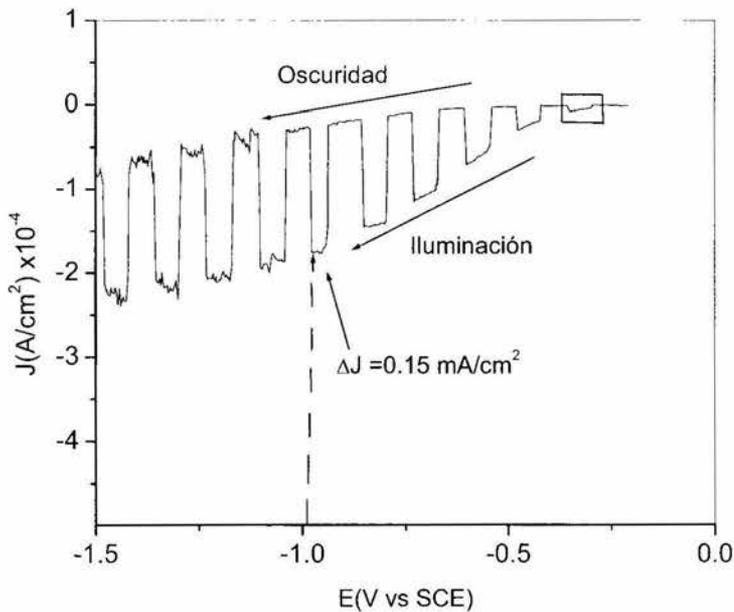


Fig.5.1. Curva densidad de corriente-potencial de un electrodo de a-SiC bajo excitación intermitente de luz en 0.1M H₂SO₄, el pH = 2.

Previamente se realizó un estudio de caracterización del intervalo de potencial donde ocurre la reacción de reducción H^+ iones para la evolución de hidrógeno en oscuridad (cap 4 sec 4.5.1.1, Fig.4.8). El intervalo fue -0.34 a -1V vs SCE. Considerando estos datos y la Fig. 5.1 se observa el siguiente efecto de la iluminación: 1) El potencial donde inicia la evolución de hidrógeno se desplaza a los potenciales más positivos, bajo el efecto de iluminación comparado con la oscuridad (ver figura recuadro); 2) se presenta un aumento en la fotocorriente, considerando un valor de potencial fijo de -1V vs SCE al cual le corresponde 2 valores de corriente, en oscuridad 0.5×10^{-5} y en iluminación sería 2×10^{-4} por lo tanto la densidad de la fotocorriente fue de aproximadamente de 0.15 mA/cm^2 . Se observa una mayor fotocorriente catódica en todo el potencial analizado esto confirma la conductividad tipo-p del material [1].

5.2. Comportamiento de la interfase del Semiconductor/electrolito

La naturaleza de la interfase semiconductor/electrolito ha sido estudiada mediante la variación del potencial de evolución de hidrógeno con la intensidad de la iluminación aplicada. En la Fig.5.2 se muestra la curva característica J-E del a-SiC para diferentes condiciones de intensidad de iluminación. Las dos observaciones importantes de la curva potencial-corriente con diferentes intensidades de iluminación son a) el incremento de la densidad de corriente en el cátodo y b) desplazamiento del potencial hacia valores positivos para la evolución de hidrógeno con la variación de la intensidad de la iluminación. Existe un incremento considerable en la densidad de corriente catódica, para valores de intensidad iluminación de 20 a 90 mW/cm^2 . Para valores mayores de 90 mW/cm^2 se observa un crecimiento en la densidad de corriente pero el incremento entre ellos es menor.

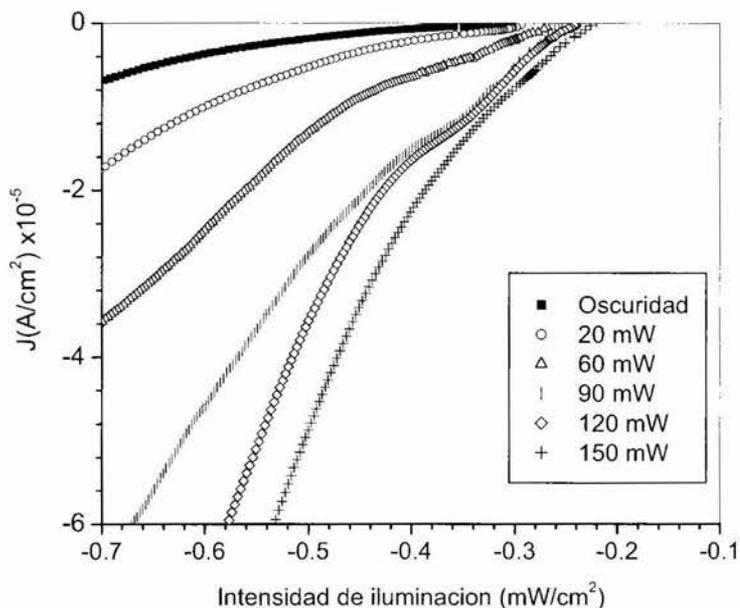


Fig.5.2. Respuesta densidad de corriente-potencial del fotocátodo para diferentes intensidades de iluminación. Las mediciones fueron llevadas a cabo a una velocidad de barrido de 5 mV/sec en a-SiC en 0.1 M H_2SO_4

El potencial donde inicia la reacción de evolución de hidrógeno (V_{HEP}) en función de la iluminación aplicada, se muestra en la Fig.5.3. Se observa que la variación de incremento de potencial disminuye conforme la intensidad de iluminación aumenta (Fig.5.3). Este comportamiento es típico de unión Schottky [2,3], esto quiere decir que hay un límite de foto generación o una tendencia a una saturación.

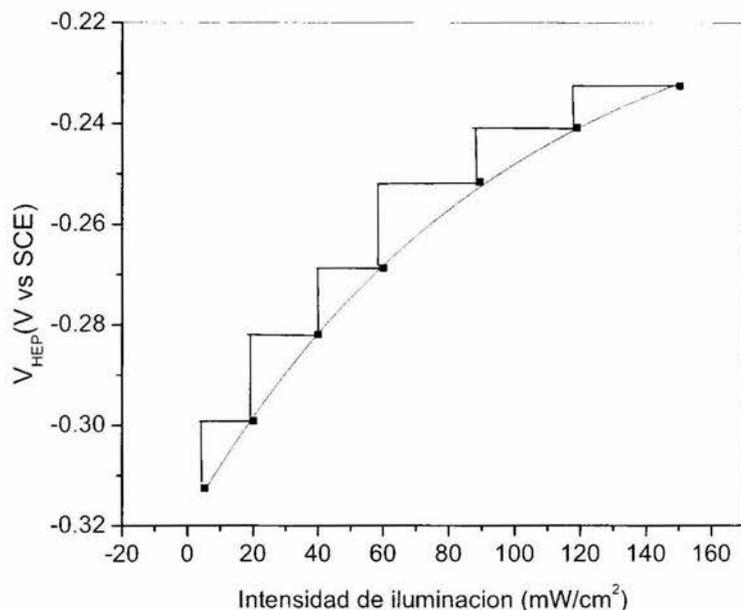


Fig.5.3. Variación del potencial de inicio para la evolución de hidrogeno como función de la intensidad de iluminación del a-SiC en 0.1M H₂SO₄. La no linealidad en este caso valida el modelo de interfase de Mott -Schottky.

5.3. Determinación del potencial V_{FB} del a-SiC / H₂SO₄ bajo iluminación

El potencial de banda plana del a-SiC bajo iluminación fue determinado por el método de capacitancia. La Fig.5.4 muestra la estimación del potencial de banda plana. El gráfico $1/C^2$ vs. V representa una línea recta y el intercepto de esta, sobre el eje del voltaje donde $1/C^2$ es cero se obtiene el potencial de banda plana. Para este caso se puede observar que el V_{FB} es -0.38 V vs SCE. En la sec.4.5.2; Fig.4.11 se determinó el correspondiente valor en condiciones de oscuridad (-0.15 V vs SCE) y existe una diferencia significativa del V_{FB} entre oscuridad y luz (Sec.5.9.1).

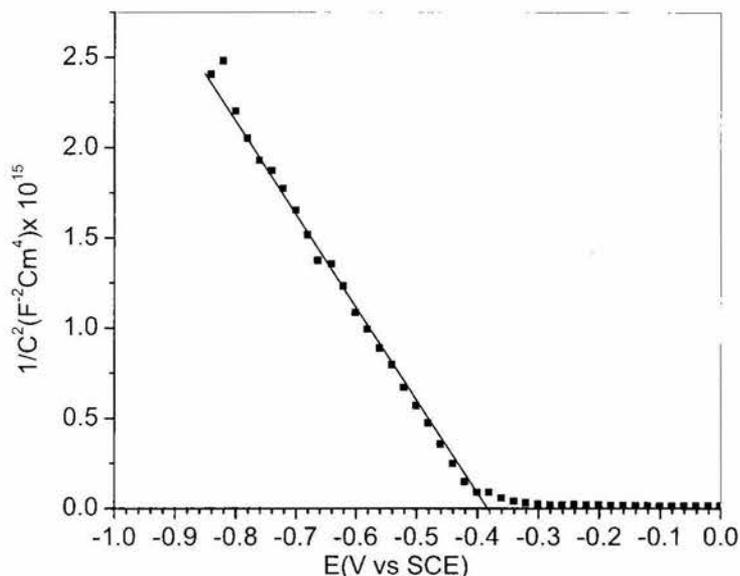


Fig.5.4. Gráfico Mott Schottky del a-SiC y bajo iluminación de $150\text{mW}/\text{cm}^2$ en $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$: $\text{pH} = 2$

5.4. Deposición de Platino

Considerando los resultados anteriores es importante mencionar que la fotocorriente de nuestro material es baja, si se considera que un buen material con buena fotorespuesta da una fotocorriente alrededor de $0.3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ [4]. En nuestro caso se obtiene un valor $0.15 \text{ mA}/\text{cm}^2$ que obviamente es muy pequeño, debido a que la transferencia de carga en la interfase es muy lenta. Una manera de poder favorecer la transferencia de carga en nuestro caso es mediante la deposición de partículas de un material catalítico para la reacción de evolución de H_2 , como es el caso de Pt. En nuestro caso el depósito de Pt se realizó a partir de una solución de $1 \times 10^{-3} \text{ M K}_2\text{PtCl}_6$ en $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$. El electrodeposito fue realizado en un sistema de tres electrodos con SCE como electrodo de referencia. El platino fue depositado aplicando un pulso de potencial de -700 mV vs SCE por diferentes tiempos de deposición 30, 70, 100s obteniendo diferentes cantidades de Pt en las muestras. Este potencial fue seleccionado previamente con una voltametría cíclica donde se encontró el

potencial de deposición de platino. La Fig.5.5 muestra la respuesta cronoamperometría de la deposición del Pt para 70s.

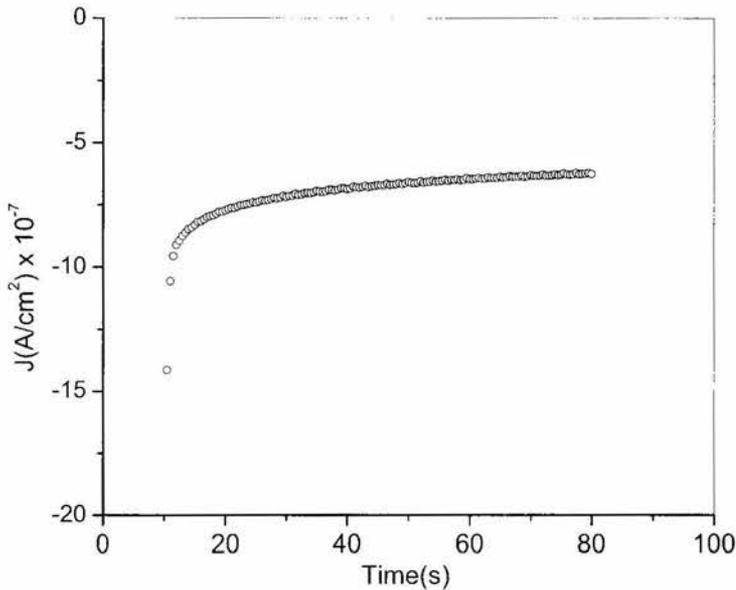


Fig.5.5. Curva de cronamperometría de la deposición del Pt para a-SiC para 70s

El área bajo la curva nos da la carga total transferida durante la deposición, la cual según la ley de Faraday es la cantidad de platino depositado. Es importante recordar en nuestro caso necesitamos depositar pequeñas cantidades de material sin llegar a un recubrimiento total de la superficie por lo tanto para estimar la cantidad de depósito sobre la superficie del a-SiC si se considera el área geométrica de nuestro electrodo (0.27cm^2), para la formación de una monocapa de átomos de platino requeriría 4.4×10^{14} átomos tomando en cuenta el área de un átomo de Pt igual a $6.06 \times 10^{-16} \text{cm}^2$. Considerando el número de Faraday, para un mol de átomos la carga asociada para formar una monocapa en la superficie del electrodo es de 7.5×10^{-5} coulombs.

Tabla.5.1. Número de monocapas de platino depositado para diferentes tiempos de deposición.

Tiempo de deposición	Carga(C)	Número de átomos depositados	Número de monocapas
30s	$2.6158 \cdot 10^{-6}$	$1.63 \cdot 10^{13}$	0.037
70s	$4.87 \cdot 10^{-5}$	$3.03 \cdot 10^{14}$	0.650
100s	$1.02 \cdot 10^{-4}$	$6.34 \cdot 10^{14}$	1.5

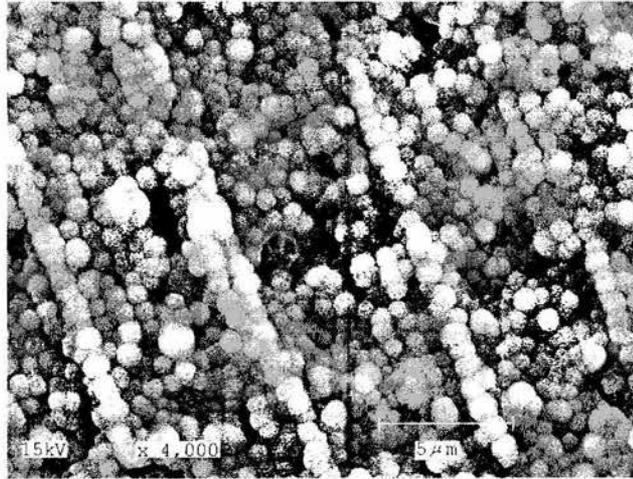
En la tabla 5.1 se reportan la cantidad de carga (área bajo la curva Fig.5.5), número de átomos, número de monocapas formadas para los ensayos realizados, se observa que para un tiempo de 100s tenemos la formación de más de una monocapa, esto nos indica que tenemos toda la superficie recubierta de Pt, lo cual no es lo que nosotros requerimos. Por lo tanto para los tiempos de 30s y 70s se tiene un crecimiento parcial de átomos de Pt sobre la superficie del electrodo. De esta manera se seleccionó las condiciones de deposición del Pt para un tiempo de 70s y -700 mV vs SCE en todas las mediciones posteriores.

5.4.1. Morfología del Pt depositado sobre a-SiC (Pt:a-SiC)

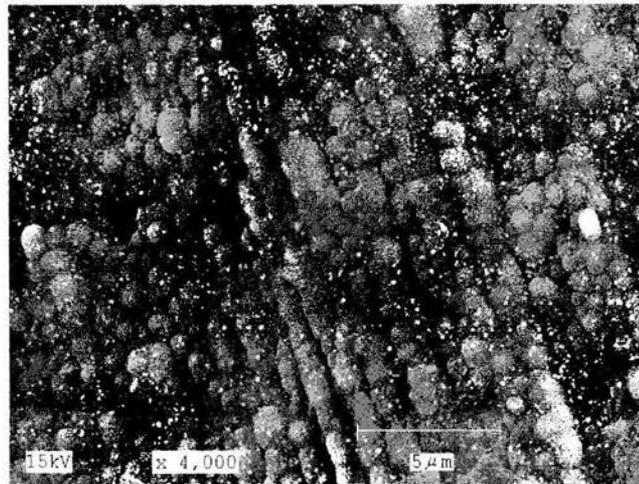
Las micrografías de barrido electrónico de una muestra de a-SiC y de a-SiC con depósito de Pt se muestran en las Fig.5.6 (a) y Fig.5.6 (b)

Análisis EDAX

Elemento	At%	Elemento	At%
C K	64%	Pt M	0.06%
Si K	28%		



(a)



(b)

Fig.5.6. Imágenes SEM de; (a) a-SiC y (b) electrodo Pt:a-SiC. Las partículas brillantes altamente dispersas son platino como el determinado por EDAX.

Como se puede observar en la Fig 5.6 (b) las partículas de Pt están uniformemente distribuidas sobre la superficie del a-SiC. Los análisis de EDAX muestran que estas son partículas de platino metálico. Las partículas finas que se muestran en la superficie son islas de platino.

5.5. Comparación de la respuesta de la densidad de corriente con el potencial de las muestras sin modificar (a-SiC) y modificadas con Pt.(Pt:a-SiC)

La Fig.5.7 representa la curva J-E del a-SiC en 0.1M H₂SO₄ bajo condiciones de oscuridad. Las mediciones se realizaron para confirmar que las partículas de platino metálico depositadas son suficientes para catalizar la reacción de evolución de hidrógeno. Se puede observar en la curva J-E que las muestras con platino depositado presentan un incremento significativo en la corriente catódica comparada con la superficie no modificada, lo cual es por la evolución de hidrógeno. El platino actúa como un catalizador y ayuda a la transferencia de carga sin acumulación en la superficie.

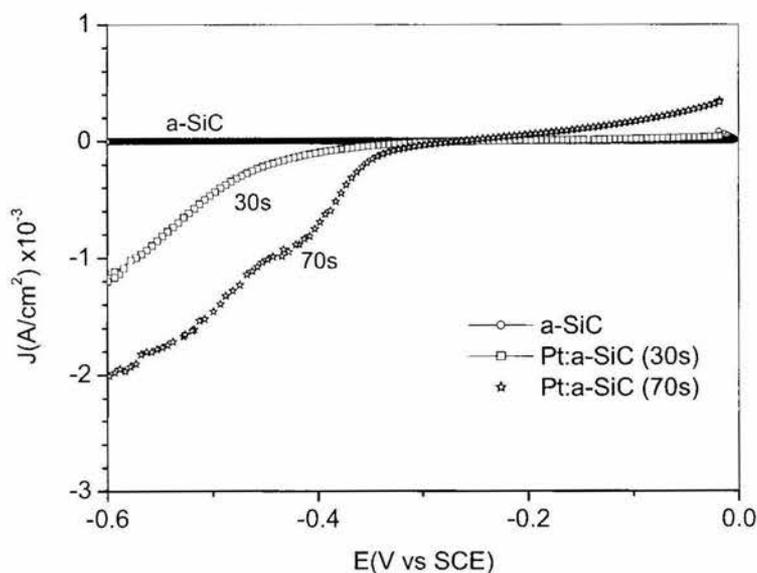


Fig.5.7. Curva J-E en oscuridad de las muestras con Pt depositado y sin depositar. La velocidad de barrido fue de 5mV/sec.

5.6 Estudio comparativo fotoelectroquímico de la superficie de a-SiC modificadas y sin modificar

5.6.1. Curvas corriente-potencial de los sistemas a-SiC /H₂SO₄ y Pt/a-SiC/H₂SO₄ en oscuridad y luz

La Fig.5.8 muestra una comparación de las curvas densidad de corriente-potencial en oscuridad y bajo iluminación de a-SiC y a-SiC platinizada. El efecto cualitativo encontrado en la muestra con la superficie platinizada es el aumento de la densidad de corriente comparada con las muestras de a-SiC vírgenes. En la literatura [5,6] este tipo de efecto es asociado a que el platino ayuda a transferir los portadores fotogenerados, de

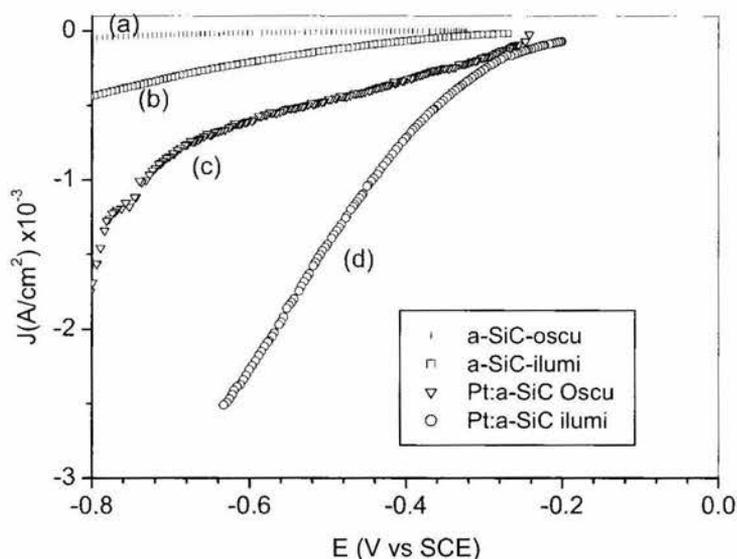


Fig.5.8. Las curvas J-E en oscuridad y bajo iluminación muestran el efecto de la modificación superficial con Pt. Las curvas (a) y (b) corresponden a las muestras con la superficie sin modificar y (c) y (d) corresponden a las muestras con la superficies modificadas.

manera más eficiente hacia las especies en el electrolito (iones H⁺). La presencia del platino reduce la acumulación de la carga y evita las pérdidas por recombinación. Se puede observar en la Fig.5.8 que el incremento de la fotocorriente en un potencial fijo (-500 mV vs SCE) de la película modificada con Pt fue 1.2 mA/cm² con respecto a la película sin

modificar. Otro aspecto importante que puede ser observado de las mediciones J-E es que la deposición de Pt hace un desplazamiento del potencial para la evolución de hidrógeno hacia valores más positivos. En este caso se puede observar que la reacción para la evolución de hidrógeno comienza alrededor de 50 mV más positivo comparada con la muestra de a-SiC virgen. Esto confirma que en la muestra con platino depositado, la reacción de evolución de hidrógeno puede ser iniciada aplicando un potencial menor.

5.6.2. Dependencia del potencial de evolución de hidrógeno con respecto a la intensidad de la iluminación en el Pt:a-SiC

Las curvas J-E para diferentes intensidades de iluminación de un sistema Pt:a-SiC /H₂SO₄ se muestra en la Fig.5.9. Del gráfico se puede observar que como en el caso de la muestra no modificada (cap 5 :sec.5.2 Fig.5.2) la corriente catódica aumenta con la intensidad de la iluminación aplicada, esta corriente catódica es producto de la reducción de los iones H⁺ a gas H₂.

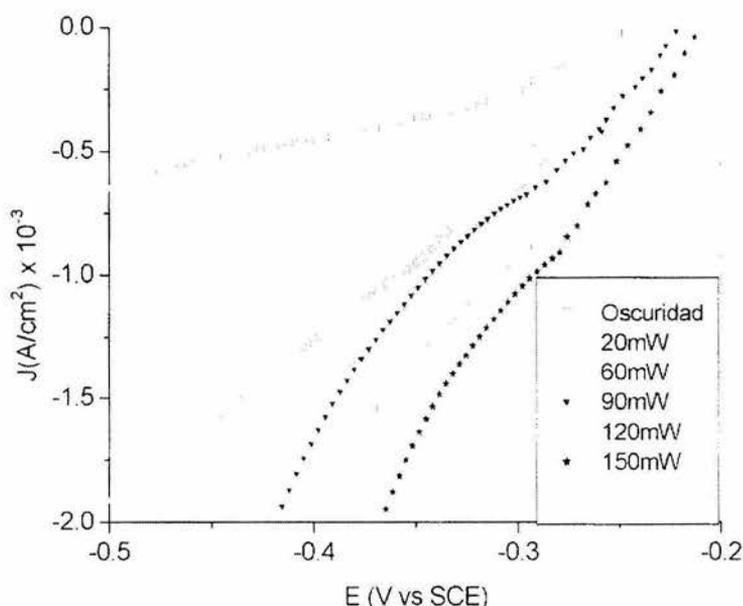


Fig.5.9. Curvas corriente-potencial del sistema Pt:a-SiC en 0.1M H₂SO₄ para diferentes intensidades de iluminación.

La variación del potencial de inicio para la evolución de hidrogeno con la intensidad de la iluminación para la superficie modificada con platino se muestra en la Fig.5.10. Como fue observado para el caso de las muestras vírgenes,(cap.5 :sec.5.2 Fig.5.3) también puede observarse en las muestras con la superficie modificada que existe un cambio significativo del potencial de inicio de evolución de hidrogeno para bajas intensidades de iluminación mostrando una tendencia de saturación para altas intensidades. Para intensidades entre 20 y 60 mW el aumento de corriente es máximo.

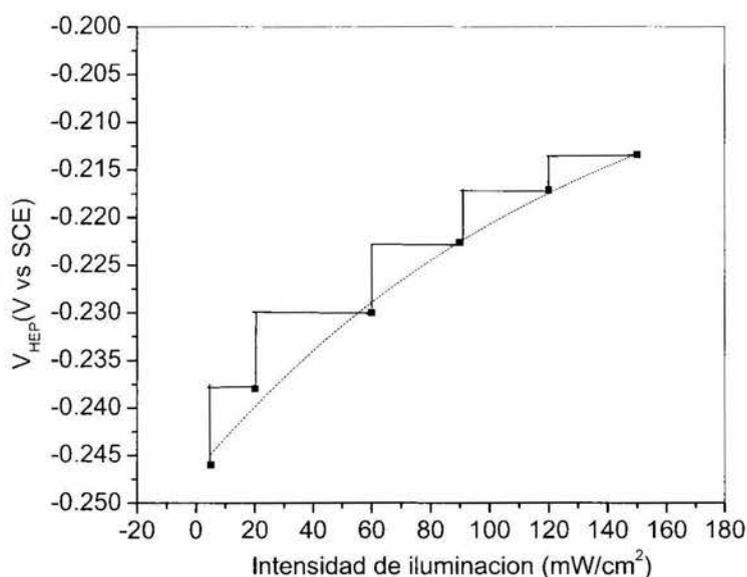


Fig. 5.10. Variación del potencial de inicio para la evolución de hidrogeno en un sistema Pt:a-SiC/H₂SO₄.

Un hecho importante que puede confirmarse es comparando las figuras (Fig.5.3 Fig.5.10) donde la modificación de la superficie cambia el potencial de evolución de hidrógeno a valores más positivos que indican mejor catálisis para la superficie del semiconductor modificado, reduciendo el potencial requerido para la evolución de hidrógeno. Comparando los potenciales de evolución de hidrógeno para las superficies modificadas y las no modificadas con una misma intensidad de luz. de 120 mW/cm² la evolución de hidrógeno para una superficie no modificada empieza aproximadamente a -0.241mV y para la superficie modificada empieza a un potencial más positivo de - 0.216 mV.

5.7. Evaluación de Fotocorrosión (a-SiC sin modificada y a-SiC modificado con Pt)

La resistencia a la fotocorrosión es una de los criterios más importantes al usar un semiconductor como fotoelectrodo. La mayoría de los semiconductores con alta fotorespuesta son muy susceptibles a la fotocorrosión por eso no los podemos usar como fotoelectrodos para la producción de hidrógeno. Por eso es importante saber el comportamiento del a-SiC en luz. Se estudió la fotocorrosión del a-SiC sin modificar y del a-SiC modificado con Pt mediante voltamperías lineales bajo condiciones de oscuridad. Se utilizó esta metodología en muestras antes y después de ser iluminadas por 5 minutos. Después de ser iluminada se dejó un tiempo de reposo durante 15 minutos y se realizaron las medidas de voltamperométricas.

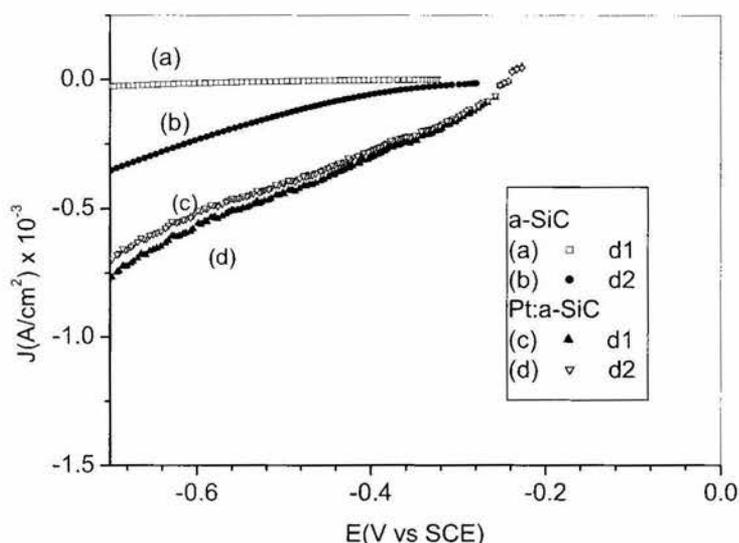


Fig.5.11. Evaluación de la fotocorrosión del a-SiC y Pt:a-SiC en $0.1\text{MH}_2\text{SO}_4$. (a) Curva densidad de corriente-potencial (J-E) realizada en oscuridad a la muestra a-SiC virgen antes de la iluminación, (b) Curva J-E del a-SiC virgen realizada bajo oscuridad después de la iluminación (5 min), (c) Curva J-E en oscuridad de la muestra Pt:a-SiC antes de ser iluminada, (d) Curva J-E en oscuridad de la muestra Pt:a-SiC después de la iluminación (5 min).

En la Fig.5.11 se muestran las respuestas correspondientes a voltammetrias lineales. Las curvas (a) y (b) corresponde a la muestra de a-SiC sin modificación antes y después de ser iluminadas respectivamente. Las curvas (c) y (d) corresponden a la muestra con superficie modificada con Pt antes y después de la iluminación. Se observa para el caso de la muestra de a-SiC sin modificación la respuesta de barrido de potencial cambia apreciablemente. Esto indica una fotocorrosión en el material (Fig.5.11). Para el caso de la muestra modificada no se observan cambios apreciables en las respuestas voltamperométricas, lo cual es debido al efecto de la modificación superficial.

5.8. Variación del potencial de banda plana con la intensidad de la luz

Para estudiar la transferencia de carga en la interfase se determinó la variación del V_{FB} con la iluminación en el sistema a-SiC/ H_2SO_4 sin modificación y en el sistema a-SiC/ H_2SO_4 modificado con Pt.

5.8.1. Potencial de banda plana del a-SiC en H_2SO_4 bajo diferentes intensidades de luz

El potencial de banda plana del a-SiC en 0.1 M H_2SO_4 bajo diferentes intensidades de iluminación fue determinado por el gráfico de Mott-Schottky. Los electrodos fueron iluminados por una lámpara de halógeno. La intensidad de la luz fue ajustada mediante el uso de filtros de intensidad neutral. La intensidad de la iluminación fue determinada por un fotodiodo calibrado. La Fig.5.12 representa los gráficos de Mott-Schottky de a-SiC en 0.1 M H_2SO_4 para varias intensidades de luz. V_{FB} fue estimado para diferentes intensidades de luz extrapolando la porción de línea recta del gráfico de $1/C^2$ vs potencial al eje de potencial cuando $1/C^2$ es cero.

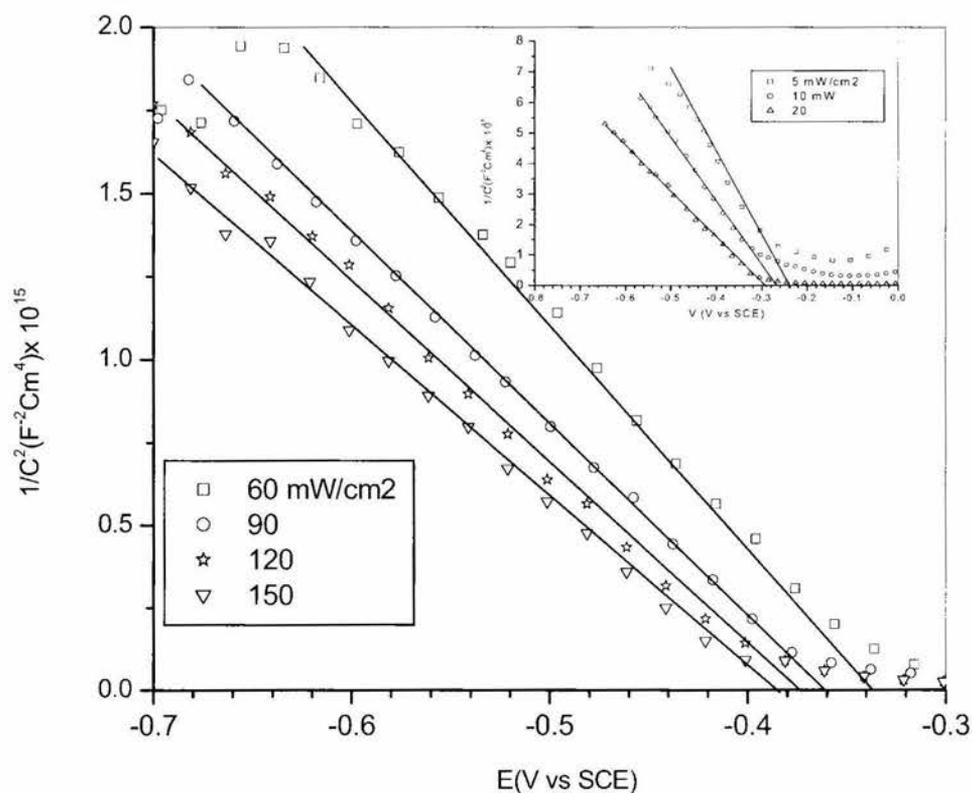


Fig.5.12. Gráfico de Mott Schottky de los electrodos a-SiC inmersos en 0.1 M H₂SO₄. El gráfico fue obtenido para intensidades de luz de 5 mW/cm², 10mW/cm², 20mW/cm², 60mW/cm², 90mW/cm², 120mW/cm² y 150mW/cm².

La Tabla.5.2 muestra la variación del V_{FB} con la intensidad de iluminación. De los valores estimados de V_{FB} se puede ver que a medida que se incrementa la intensidad de la luz incidente el potencial de banda plana se desplaza hacia potenciales más negativos.

Tabla 5.2. Variación del V_{FB} con la intensidad de iluminación.

Intensidad de Luz	V_{FB} vs SCE
5	-0.24
10	-0.26
20	-0.29
60	-0.34
90	-0.36
120	-0.37
150	-0.375

Por otra parte la variación del potencial de banda plana con respecto a la intensidad de iluminación se muestra en la Fig.5.13. Como se puede observar para niveles bajos de intensidad de iluminación (5 mW/cm^2) la diferencia del potencial de banda plana se mueve hasta 0.085 V vs SCE comparado con el valor obtenido en la oscuridad. Conforme el nivel de iluminación incrementa la diferencia de potencial de banda plana también se incrementa. Esto puede ser observado para una intensidad de luz de 150 mW/cm^2 donde el desplazamiento es alrededor de 0.225 V vs SCE .

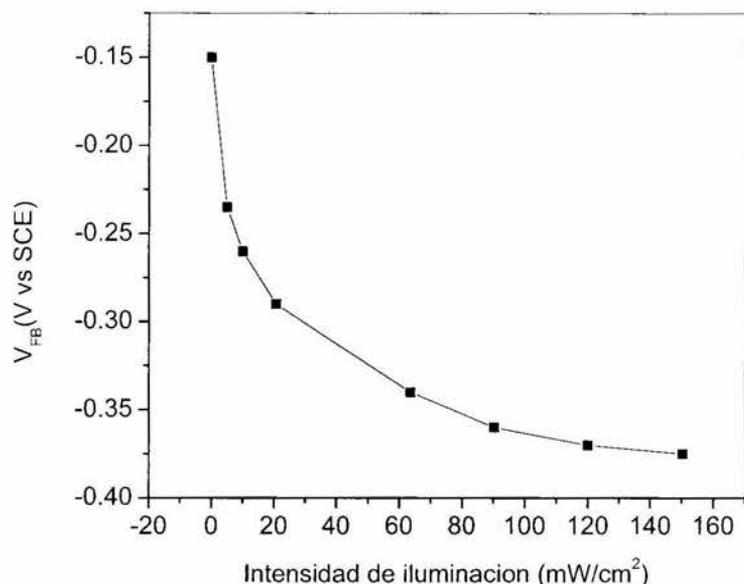


Fig.5.13. Variación del potencial de banda plana con la intensidad de la iluminación.

El comportamiento mostrado en la Fig.5.13 puede explicarse de esta manera, bajo iluminación el par electrón-hueco es formado en un semiconductor por la absorción de fotones. Para la unión semiconductor/líquido, la transferencia de carga es lenta comparada con las uniones de estado sólido. Por eso en una interfase semiconductor-p/electrolito, existirá una acumulación de electrones comparada con una interfase de estado sólido. Bajo iluminación la cantidad de electrones en la interfase es mayor que la cantidad de electrones presente para una interfase en oscuridad. Esto puede ser físicamente entendido como que es una capa de electrones cargada negativamente sobre la cara del semiconductor, los cuales pueden ser recombinados en los estados de trampas o transferidos a un ión en la solución.

Este exceso de cargas negativas en el semiconductor genera el desplazamiento del potencial de banda plana del semiconductor hacia potenciales más negativos [7,8]. El desplazamiento negativo del V_{FB} con la intensidad de la iluminación muestra que en la interfase a-SiC /H₂SO₄ existe una acumulación de los portadores fotogenerados, y la transferencia de carga es lenta. Se ha observado casos similares para p-GaInP₂ [7,9].

5.8.2. Potencial de banda plana del Pt:a-SiC en H₂SO₄ bajo diferentes intensidades de luz

Los gráficos Mott-Schottky de a-SiC modificado con Pt en 0.1M H₂SO₄ bajo varias intensidades de iluminación se muestran en las figuras 5.14a y 5.14b. Del gráfico fue calculado el potencial de banda plana para cada intensidad de iluminación como se explicó en la sección (sec1.7).

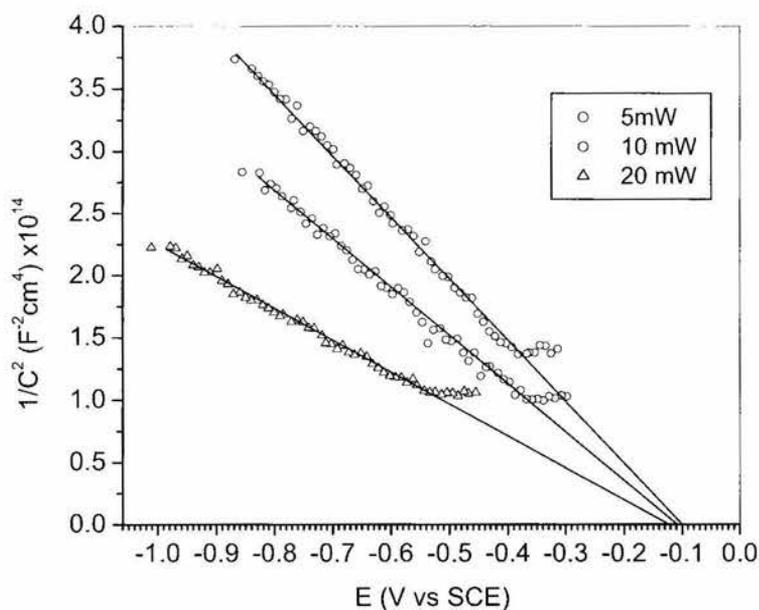


Fig.5.14a. Gráficos de Mott Schottky para electrodos de a-SiC modificados con Pt inmerso en 0.1M H₂SO₄ medidos bajo diferentes intensidades de iluminación 5, 10 y 20mW/cm².

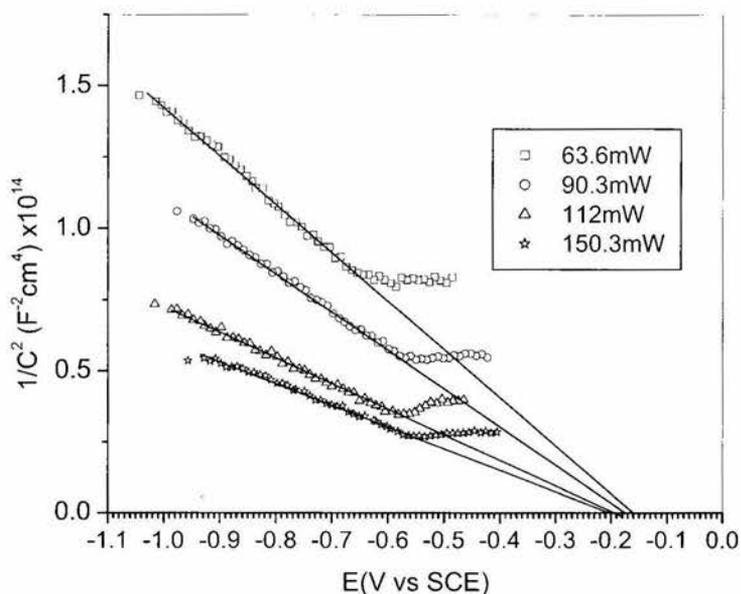


Fig 5.14b. Gráficos de Mott Schottky para electrodos de a-SiC modificados con Pt inmerso en 0.1M H_2SO_4 medidos bajo diferentes intensidades de iluminación de 63, 90, 112 y $150mW/cm^2$.

La Fig 5.15 muestra los diferentes valores de V_{FB} en función de la iluminación, los cuales fueron obtenidos a partir de los gráficos de Mott-Schottky. Se puede observar en el gráfico que como en el caso discutido anteriormente para la muestra virgen, la superficie con platino también muestra un desplazamiento en el potencial de banda plana con la iluminación indicando una acumulación de portadores fotogenerados sobre la superficie. Pero el desplazamiento para la superficie modificada es leve. Este comportamiento puede ser debido a que, la cantidad de carga transferida en la superficie es menor que la fotogeneración de portadores. Sin embargo la diferencia de potencial de banda plana con la iluminación para la superficie con Pt (0.1 V vs SCE) es menor comparada con el de la superficie no tratada (0.23 V vs SCE), de esta manera se muestra una mejor transferencia de carga sobre la interfase del semiconductor-electrolito.

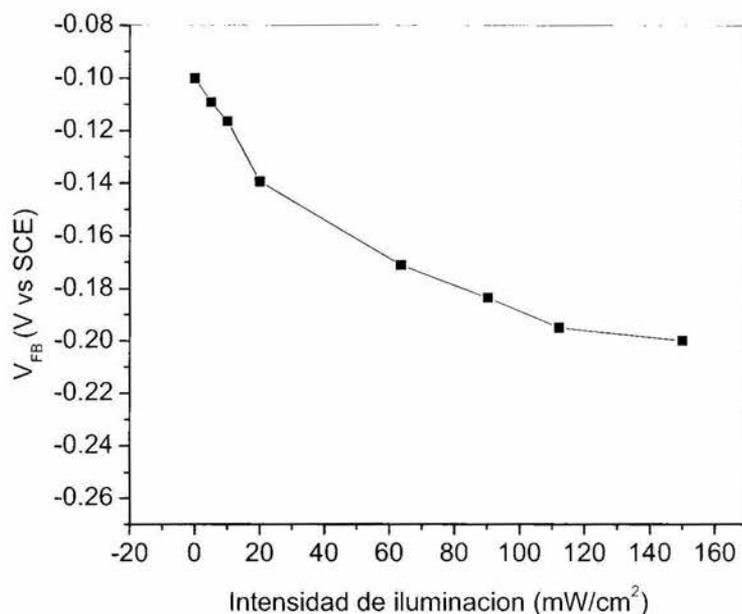


Fig.5.15. Gráfico de potencial banda plana para el a-SiC modificado con Pt en 0.1M H₂SO₄ como una función de la intensidad de luz.

Tabla.5.3. Representación de la variación del Voc y el V_{FB} bajo oscuridad y luz para muestras no modificadas y modificada con Pt.

	V _{FB} oscuridad, V vs SCE	V _{FB} , luz ^a V vs SCE	ΔV _{fb} ^b V	V _{oc} oscuridad V vs SCE	V _{oc} luz ^c V vs SCE	ΔV _{oc} ^d V vs SCE
No modificada	-0.150	-0.38	-0.23	-0.321	-0.271	-0.05
Modificada	-0.100	-0.2	-0.1	-0.250mV	-0.210	-0.04

Un resumen de los resultados obtenidos del análisis de C-V y J-E del a-SiC no modificado y modificado con Pt en 0.1M H₂SO₄ se presenta a continuación: V_{FB}^a es el potencial de banda plana medido a un nivel de iluminación de 150 mW/cm², V_{FB}^b es el desplazamiento del potencial de banda plana bajo una iluminación de 150 mW/cm² comparado con la

oscuridad. V_{oc}^c es el potencial de circuito abierto observado bajo la iluminación de 150 mW/cm², V_{oc}^d es el desplazamiento del V_{oc} bajo iluminación con respecto a la oscuridad.

Los resultados obtenidos del análisis de las mediciones de densidad de corriente-potencial y capacitancia-potencial de la muestra virgen y de a-SiC modificada con Pt en 0.1M H₂SO₄ son mostrados en la Tabla 5.3. En la tabla se puede observar que el V_{FB} para el caso de la muestra no tratada bajo iluminación presenta un desplazamiento de 0.23 V vs SCE hacia valores negativos comparado con el V_{FB} bajo oscuridad, para el caso de la superficie con modificada con platino el desplazamiento negativo de V_{FB} bajo iluminación es comparativamente menor que en oscuridad, el desplazamiento de V_{FB} es alrededor de 0.1 V vs SCE. Está claro que el desplazamiento negativo es mayor en el caso de la superficie no modificada comparada con la modificada. El desplazamiento del V_{FB} corresponde al exceso de carga en la superficie. En el caso de las muestras con platino depositado el exceso de carga en la superficie es menor, mostrando que el platino actúa como un catalizador permitiendo una rápida transferencia de carga en la interfase.

5.9. Cuantificación del hidrógeno para el sistema a-SiC /0.1 M H₂SO₄ y Pt; a-SiC /0.1 M H₂SO₄ bajo oscuridad e iluminación

5.9.1. a-SiC /0.1 M H₂SO₄

La cuantificación del hidrógeno para una celda con a-SiC y a-SiC modificado con Pt fue realizada mediante la técnica de cronoamperometría. Los estudios fueron realizados bajo oscuridad y luz. De esta manera el volumen de hidrógeno que puede ser producido bajo diferentes potenciales cuando el sistema está bajo oscuridad e iluminación puede ser evaluado cuantitativamente, considerando que la cantidad de H⁺ que llega a la superficie está dada por Q/nF , donde Q es la carga, n es el número de electrones requeridos para la reducción del H⁺ a gas H₂. En este caso para 1 coloumb, la cantidad de H⁺ que llega a la superficie es 5.18×10^{-6} μ g/cm². Para convertir en volumen, se utilizó la ecuación general de los gases.

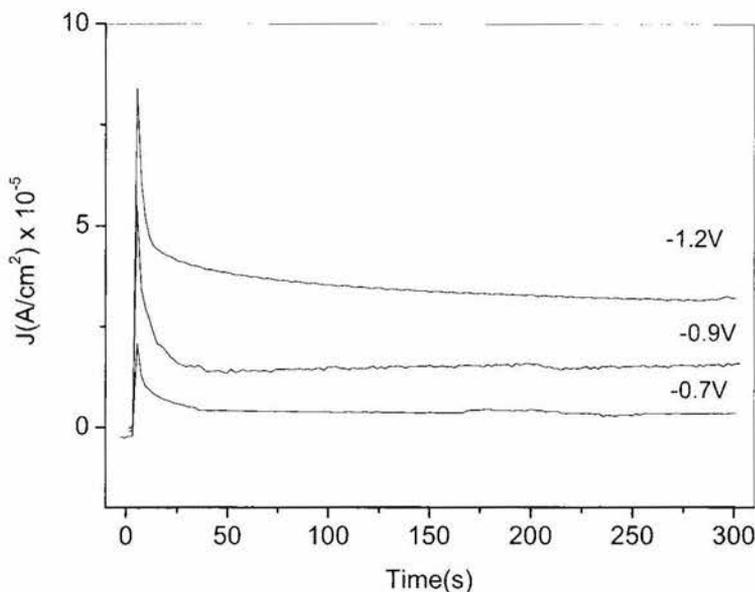


Fig.5.16. Curvas de cronoamperometría del a-SiC en 0.1 M H_2SO_4 en oscuridad y para diferentes potenciales. El tiempo de aplicación del potencial fue de 5 minutos.

La Fig.5.16 muestra las curvas de cronoamperometría de a-SiC en 0.1 M H_2SO_4 en oscuridad bajo la aplicación de diferentes potenciales. Los potenciales fueron seleccionados de acuerdo con las curvas de voltametrías lineales (Fig 5.1).

Los potenciales aplicados fueron de -0.5V,-0.7V,-0.9V,-1.2V con respecto a SCE. Como puede ser observado en la fig 5.16 inicialmente la densidad de corriente es alta asociada a la carga de la doble capa pero con el tiempo esta decrece y se estabiliza lentamente en un valor constante en magnitud. Esta corriente es asociada a la reacción de la reducción de H_2 debido a los potenciales aplicados los cuales promueven dicha reacción.

Las curvas de cronoamperometria de a-SiC en 0.1 M H_2SO_4 bajo iluminación son mostradas en la Fig 5.16. Cada curva es obtenida por la aplicación de diferentes potenciales. Los potenciales aplicados fueron -0.3V,-0.5V,-0.7V, 0.9V, 1.2V con respecto al SCE. Los potenciales fueron seleccionados de acuerdo con las curvas de voltammetrias

lineales (Fig.5.1). De las curvas cronoamperométricas en oscuridad (Fig.1.6) y luz (Fig.1.7) se puede observar que bajo un mismo potencial aplicado la corriente catódica es mayor bajo luz que la obtenida en oscuridad. Bajo luz la densidad de corriente se mantiene constante todo el tiempo. En este caso se observa que la respuesta corriente-tiempo es muy diferente a la discutida anteriormente. Se observa que al aplicar el pulso de potencial rápidamente la corriente alcanza un valor constante dependiendo del potencial aplicado. Este efecto se debe al efecto fotocatalítico de nuestro material. Así mismo es importante observar que la corriente debido a la carga en la doble capa no es apreciable en este caso y ocurre a tiempos muy cortos.

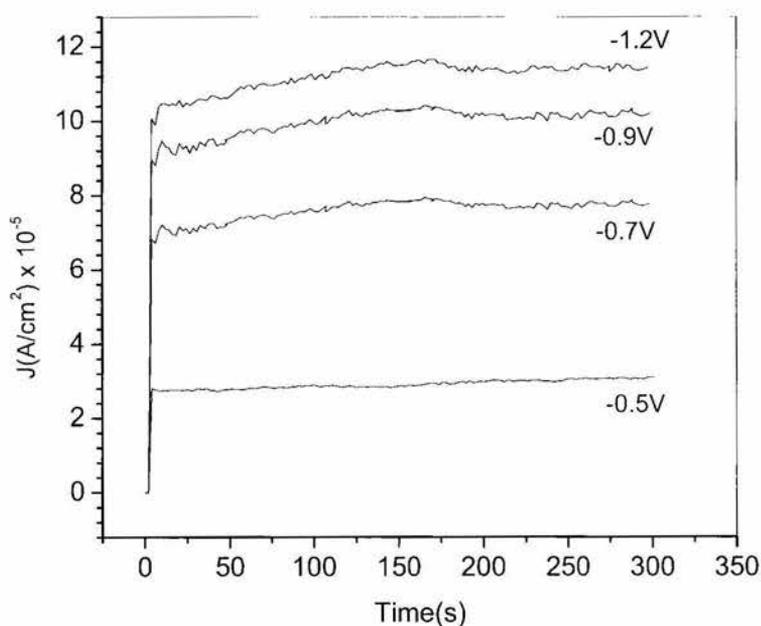


Fig.5.17. Curvas de cronoamperometria del a-SiC en 0.1M H_2SO_4 para diferentes potenciales bajo oscuridad. El tiempo de aplicación del potencial fue de 5 minutos. La intensidad de luz fue de $150 \text{ mW}/\text{cm}^2$.

Tabla.5.3. Cantidad de hidrógeno generado en oscuridad e iluminación expresado en microgramos y en litros para el a-SiC bajo la aplicación de diferentes potenciales por 5 minutos.

Pulso de Potencial	Q _{osc}	Q _{luz}	[H ⁺] _{osc}	[H ⁺] _{Luz}	V[H ₂] _{osc}	V[H ₂] _{luz}
(V vs SCE)	*C/cm ²	C/cm ²	µg/cm ²	µg/cm ²	µl/cm ²	µl/cm ²
-3	-----	0.00154	-----	0.0079	-----	0.0975
-5	8E-4	0.0086	0.00414	0.0445	0.0506	0.5437
-7	0.0012	0.02261	0.00621	0.117	0.076	1.4313
-9	0.00484	0.02967	0.0225	0.153	0.276	1.8783
-1.2	0.01039	0.0314	0.0538	0.162	0.6584	2.0026

En la tabla 5.3 se presentan los resultados obtenidos de las curvas de cronoamperometria 5.16 y 5.17. La tabla incluye la carga total transferida, la cantidad de hidrógeno estimado en microgramos y la cantidad de hidrógeno expresada en litros. Puede observarse que el volumen de hidrógeno generado bajo iluminación es mucho mayor que el obtenido en condiciones de oscuridad.

* De las curvas de $-J$ vs t las unidades del área bajo son $\frac{\text{Ampers}}{\text{cm}^2} \cdot \text{seg} = \frac{\text{Coulombs}}{\text{cm}^2}$.

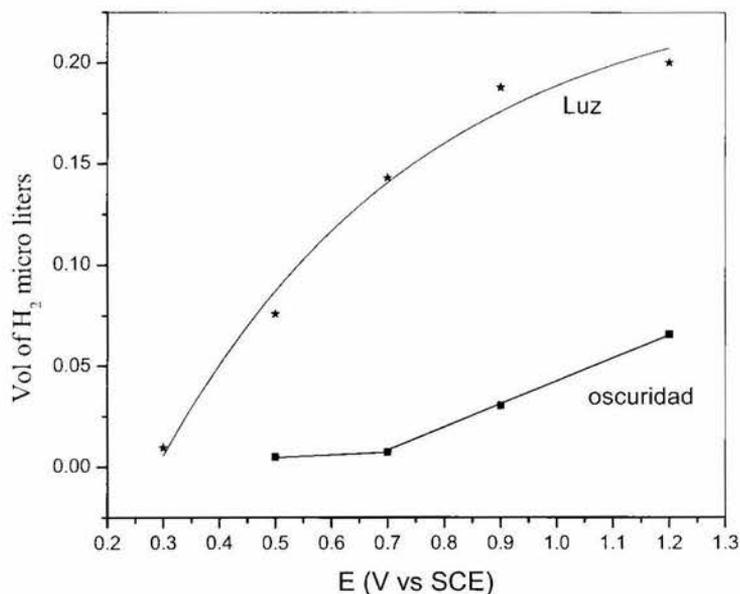


Fig.5.18. Cantidad de hidrógeno producido expresado en litros del a-SiC para diferentes potenciales para un intervalo de tiempo de 5 minutos bajo oscuridad e iluminación.

El volumen de hidrógeno generado ha sido graficado respecto al potencial aplicado y es mostrado en la Fig.5.18. Como puede verse la cantidad de hidrógeno obtenida en oscuridad aplicando un potencial de -1.2 V puede ser obtenida en iluminación por la aplicación de un potencial de -500 mV. Se muestra claramente que bajo iluminación el hidrógeno puede ser obtenido con el uso de menor energía comparado con la oscuridad.

5.9.2. Pt; a-SiC /0.1 M H₂SO₄

La Fig.5.19 representa las curvas de cronoamperometría obtenida por la aplicación de diferentes potenciales para un período de 5 minutos sobre el a-SiC modificado con Pt en 0.1M H₂SO₄. El sistema estuvo en oscuridad. Los potenciales aplicados fueron -0.3 V, -0.5 V, -0.7 V con respecto al SCE. Los potenciales fueron seleccionados de acuerdo con las mediciones de J-E mostradas en la Fig.5.8.

De la figura 5.19 se puede observar que como en el caso de las muestras vírgenes (Fig. 5.16) inicialmente puede observarse una corriente alta asociada a la carga de la doble capa y posteriormente decrece lentamente para llegar a una saturación con un valor constante. Esta corriente saturada es asociada a la reacción de la reducción de hidrógeno debido a los potenciales aplicados.

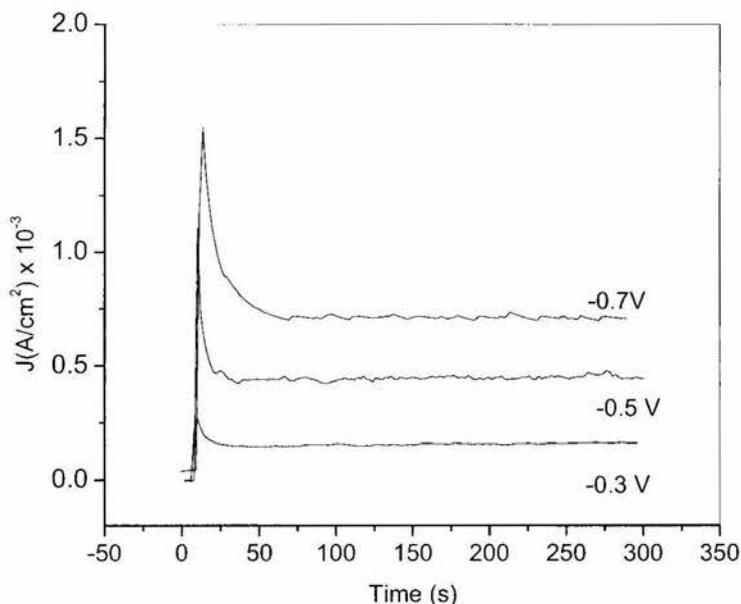


Fig.5.19. Curvas de cronoamperometría del a-SiC modificado con Pt en 0.1 M H_2SO_4 bajo la aplicación de diferentes potenciales bajo oscuridad. El tiempo de aplicación del potencial fue de 5 minutos.

La figura 5.20 muestra las curvas cronoamperométricas del a-SiC modificado con Pt bajo iluminación. El tiempo de aplicación del potencial fue de 5 minutos. En este caso a diferencia del caso bajo oscuridad (Fig.5.19) la corriente se mantiene casi constante. Así como en el caso de oscuridad la magnitud de esta corriente depende del potencial aplicado, este puede ser debido al efecto foto catalítico del material. Es importante observar que la corriente asociada a la doble capa no es apreciable en este caso también.

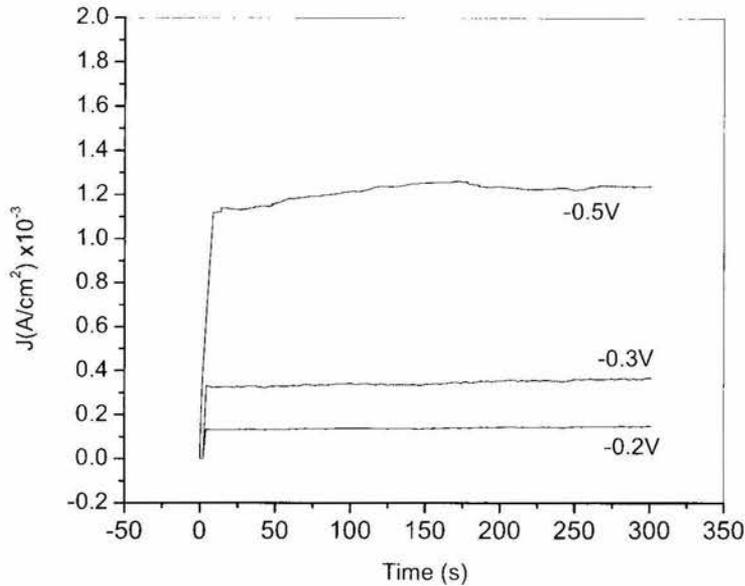


Fig.5.20. Curvas de cronoamperometría del a-SiC modificado con Pt en 0.1 M H₂SO₄ bajo iluminación.

Tabla.5.4. cantidad de hidrógeno generado en oscuridad y bajo iluminación expresada en microgramos y en litros para a-SiC modificado con Pt para diferentes potenciales durante 5 minutos.

Pulso de potencial (mV)	Q _{oscu}	Q _{luz}	[H ⁺] _{oscu}	[H ⁺] _{luz}	V[H ₂] _{oscu}	V[H ₂] _{luz}
(mV)	C/cm ²	C/cm ²	μg/cm ²	μg/cm ²	μl/cm ³	μl/cm ³
-0.2V	-----	0.04158	-----	0.215	-----	2.644
-0.3V	0.04581	0.10224	0.2373	0.5298	0.2918	6.5159
-0.5V	0.13424	0.36065	0.6955	1.8686	8.55465	22.9
-0.7V	0.2112	-----	1.0943	-----	13.45	-----

La tabla 5.4 muestra los resultados obtenidos de las curvas de cronoamperometría 5.21 y 5.22. La tabla incluye el total de carga transferida, la cantidad de hidrógeno fue estimado en microgramos y en litros. Como se puede observar de la tabla el volumen de hidrógeno generado bajo iluminación es mucho mayor que el obtenido bajo condiciones de oscuridad.

Para un potencial aplicado de -500mV vs SCE, se puede observar que el volumen de hidrógeno que puede ser producido por el semiconductor modificado bajo iluminación es 3 veces superior al obtenido por la misma superficie en condiciones de oscuridad. Además de la tablas 5.4 y 5.3 se muestra que para el potencial de -500 mV el volumen de hidrógeno obtenido de la superficie modificado con Pt bajo iluminación es 40 veces mayor que el volumen de hidrógeno obtenido de la superficie sin modificación. Se muestra claramente el papel que juega el platino como catalizador en la reacción de evolución de hidrógeno.

5.10. Sumario

En este capítulo se prestan los resultados de la caracterización fotoelectroquímica de interfases de los sistemas a-SiC / H_2SO_4 , y Pt/a-SiC / H_2SO_4 . Como resultados de este capítulo se puede observar que el a-SiC muestra fotorespuesta, pero esta es baja comparada con otros materiales semiconductores fotosensibles. Las características J-E de la interfase a-SiC/electrolito bajo iluminación de diferentes intensidades mostraron un comportamiento Schottky de la interfase.

De los análisis C-V del a-SiC con superficie no modificada puede ser observado que el V_{FB} en luz se recorre a potenciales más negativos comparado con el V_{FB} en oscuridad. Esto es debido a la acumulación de los portadores fotogenerados. Se encontró que la fotoelectrodeposición superficial de islas de Pt mejora la transferencia de carga en la interfase. El análisis SEM mostró que las partículas de Pt se depositaron uniformemente en la superficie del semiconductor. La comparación de las características de J-E del a-SiC con superficie no modificada y modificada demostró que hay un aumento considerable en la corriente catódica para la muestra con superficie modificada comparada con el a-SiC sin modificar.

Las observaciones antedichas han sido confirmadas por los resultados C-V obtenidos bajo diversa intensidades de iluminación. El desplazamiento negativo en el V_{FB} con la intensidad de la iluminación para el a-SiC con superficie modificada con Pt es menor comparado con el a-SiC sin modificar. De esta manera en una superficie modificada la acumulación de los portadores de cargas fotogenerados es insignificante.

El volumen de hidrógeno obtenido del análisis cronoamperométrico muestra un cuadro cuantitativo para el hidrógeno producido. La cantidad de hidrógeno producido para el sistema con superficie modificada con Pt por la aplicación de un potencial de -500 mV y bajo iluminación es 40 veces superior que el volumen de hidrógeno obtenido del sistema con superficie no modificada bajo las mismas condiciones.

CONCLUSIONES

- 1) El a-SiC fue preparado utilizando la técnica de deposición por Vapor Químico Asistido por Plasma. La brecha de energía del a-SiC se mantuvo controlando la concentración de Silicio. Las muestras preparadas bajo una disolución máxima de hidrógeno mostraron la mejor fotorespuesta.
- 2) La brecha de energía del material arrojó un valor de 1.7 eV usando el método óptico.
- 3) El material fue impurificado tipo-p con Al
- 4) Las mediciones por difracción de rayos-X muestra que el material es amorfo.
- 5) La caracterización morfológica por SEM muestra que las películas están formadas por conglomerado de tamaño aproximado a 1 μm . La composición de las películas fue de un 70% Si y 30% C.
- 6) Un análisis comparativo del comportamiento del a-SiC en tres medios diferentes: ácido, alcalino y neutro utilizando la técnica de voltametría ciclica mostró que la evolución de hidrógeno puede ocurrir en H_2SO_4 aplicando un potencial inferior al aplicado en otros electrolitos.
- 7) El potencial de banda plana del sistema a-SiC/ H_2SO_4 determinado por el método de la capacitancia fue de -0.15V vs SCE y la concentración de portadores de carga calculada del a-SiC fue de $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. La pendiente del diagrama Mott-Schottky fue negativa mostrando una conductividad tipo p del material.
- 8) Las posiciones del borde de la banda muestra que para el sistema a-SiC/ H_2SO_4 el $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2)$ está debajo de la banda de conducción pero no está sobre el potencial de banda plana. La reducción de hidrógeno en el cátodo es posible termodinámicamente aplicando una polarización catódica.
- 9) La energética de la banda del a-SiC en diversos electrolitos demostró que las posiciones del borde de la banda del a-SiC en H_2SO_4 son las más apropiadas para la reacción de evolución de hidrógeno comparada con los otros electrolitos.

- 10) La variación del potencial de banda plana con el pH de la solución fue estudiada, y se observó una dependencia lineal del V_{fb} con el pH de la solución y la pendiente del gráfico se estimó como 57mV/pH. Esto está en correspondencia con los valores reportados.
- 11) El desplazamiento del potencial inicial de evolución de hidrógeno del sistema a-SiC/electrolito hacia potenciales más negativos, cuando el pH de la solución aumenta. El potencial de inicio de evolución de hidrógeno varía lineal con el pH de la solución y la pendiente del gráfico es igual a -58mV/pH que está en correspondencia con el corrimiento del potencial de banda plana.
- 12) Los estudios de la estabilidad de una PEC basada en a-SiC/H₂SO₄ demostraron un desplazamiento en el V_{oc} hacia potenciales electropositivos, que representa cambios en la superficie cuando entra en contacto con el electrolito. El V_{oc} cambia significativamente con el tiempo en los días iniciales, pero después de algunos días el V_{oc} tiende a su estabilización.
- 13) La densidad de la fotocorriente observada a un potencial de -1V vs SCE, fue de 0.5mA/cm². Bajo iluminación, el potencial de inicio de la evolución de hidrógeno se desplazó a potenciales más positivos, mostrando que bajo iluminación se puede evolucionar hidrógeno con un potencial aplicado más bajo.
- 14) La investigación del potencial de inicio del hidrógeno bajo diversas intensidades de iluminación mostró que para intensidades de luz baja el desplazamiento del potencial de evolución de hidrógeno a valores más positivos es significativo y para intensidades de luz más altas presenta una tendencia a la saturación. Este comportamiento es típico de la unión Schottky.
- 15) El potencial de banda plana del a-SiC bajo iluminación determinado por el método capacitivo fue de -0.38 V vs SCE .
- 16) La superficie del a-SiC fue modificada con Pt. El Pt fue depositado por el método de la foto-electrodeposición a partir de una solución de K₂PtCl₆ en 0.1 M Na₂SO₄ aplicando un potencial de -700 mV vs SCE por 70s.
- 17) La imagen SEM del Pt depositado en la superficie muestra que el Pt fue depositado como partículas finas dispersas en forma de islas de platino.

- 18) El análisis de las curvas corriente-potenciales del Pt depositado en la superficie de la película en oscuridad demostraron que para las muestras con Pt depositado en su superficie existe un aumento significativo en la corriente catódica comparada a las muestra con superficie no modificada, lo cual es debido a la evolución de hidrógeno.
- 19) Las características J-E en oscuridad e iluminación de las muestras modificadas superficialmente con Pt muestran que el procedimiento de platinado mejora significativamente la eficiencia para la generación fotoelectroquímica de hidrógeno comparada con el a-SiC virgen. La modificación superficial causa el corrimiento del potencial de inicio de la evolución de hidrógeno a valores más positivos que indican una mejor catálisis en la superficie del semiconductor, de tal modo se reduce el potencial requerido para la evolución de hidrógeno.
- 20) La investigación de la variación del potencial de banda plana con diferentes intensidades de luz para una muestra con superficie sin modificar demostró que hay un desplazamiento negativo en el potencial de banda plana con la intensidad de la luz, lo cual puede ser debido a la acumulación de los portadores fotogenerados en la superficie. La transferencia de la carga en la interfaz puede ser lenta.
- 21) El potencial de banda plana de la muestra con superficie modificada con Pt también mostró un desplazamiento negativo con la intensidad de la luz, pero en el caso del a-SiC modificado superficialmente, el desplazamiento negativo es un indicador menor de una mejor transferencia de carga.
- 22) La cantidad de hidrógeno que se puede producir al aplicar un potencial al sistema a-SiC/H₂SO₄ se ha evaluado a partir de las curvas cronoamperométricas. El volumen de hidrógeno producido al aplicar un potencial de -700 mV vs SCE por un período de 5 minutos en la oscuridad y luz es 0.0076 y 0.1431 μ litros respectivamente.
- 23) La cantidad de hidrógeno producida por la muestra con superficie modificada con Pt en oscuridad es 0.06955 y en luz es 22.9 μ litros respectivamente.
-

TRABAJO A FUTURO

Los resultados de la caracterización electroquímica y fotoelectroquímica del a-SiC mostró que la modificación superficial con Pt mejora considerablemente la eficiencia de la producción de hidrógeno para el sistema a-SiC/H₂SO₄. Considerando estos factores es importante señalar que:

1 El trabajo futuro se enfocará a la mejora de la eficiencia de la celda fotoelectroquímica desarrollada con a-SiC. Se investigará la modificación de la superficie del a-SiC utilizando nanopartículas de platino y Rodio y su impacto en la reacción de evolución de hidrógeno. El hidrógeno producido será cuantificado con mayor precisión por técnica de cromatografía de gases.

2 El desarrollo de SiC poroso y la influencia de la porosidad en la evolución de hidrógeno será investigada. En este estudio se utilizará SiC cristalino de brecha de energía grande.

REFERENCIAS

INTRODUCCIÓN

- [1]. T.Bak J.Nowotny, M Rckas, C.C. Sorrell. *Int J Hydrogen Energy*: 27, 991-1022 2002.
- [2]. Fujishama A, Honda K .*Nature*: 238, 1972.
- [3]. Marcel G,J Jansen. *Bio Hydrogen*: 1123-1124, 2002.
- [4]. Danny Harvey LD. *Int J Hydrogen Energy*: 21, 583, 1996.
- [5]. Liu Y, Hagfeldt A, Xiao X R, Lindquist SE. *Solar Energy Mater Solar cells*: 55, 267, 1998.
- [6]. Pandey RN, Misra M, Srivastava ON, *Int Journal of hydrogen Energy*: 23, 861,1998.
- [7]. Kozuka H, Takahashi Y, ZhaoG, Yoko T. *Thin solid films*: 172, 358, 2000.
- [8]. Khalselev O, Turner JA. *Science*: 280, 425-427, 1998.
- [9]. Licht S, Wang B, Mukerji S, Soga T. *J Phys Chem B*: 1048, 920, 2000.
- [10]. Shyam S.Kocha, John A. Turner and A.J Nozik. *Journal of Electroanalytical chemistry*: 367, 27-30, 1994.
- [11]. Raymond N.Dominey, Nathen S. Lewis, James A Bruce, Dana C. Bookbinder, and Mark S. Wrighton. *J.Am.Chem.Soc*: 104, 467-482, 1982.
- [12]. Eric Miller, Richard Rocheleau. *Proceedings of the 1999 U.S. DOE hydrogen Program Review*.
- [13]. M:Gleria and R. Memming. *J. Electroanal Chem*: 65, 163-175, 1975.
- [14]. Tooru Inque, and Toshihiro Yamase. *Chemistry Letters*: 869-872, 1985
- [15]. H. Morisaki, H Onu, K.Yazawa. *J. Electrochem.Soc. Electrochemical Science and Technology*: Vol 131, 2081-2085, No.9.
- [16]. J.van de Lagemaat D. Vanmaekelbergh, and J.J. Kelly. *Journal of Applied Physics*: Vol 83, 11, 6089-6095, 1998.
- [17]. E.Aharon -Shalom, and A.Heller. *J. Electrochemical Soc*:129, 2865, 1982.

- [18]. H Gerisher. Topics in Applied Physics: Solar Energy conversion Ed (Springer-Verlag, Berlin, Vol 31, 115-172, 1979.
- [19]. Zhao G, Kozuka H, Lin H, Takahashi M. Thin solid Films: 340-125, 1999.
- [20]. Philips TE, Moorijani K, Murphy JC, Poehler TO. J Electrochem. Soc: 129, 1210, 1982.
- [21]. Morikasi H, Watanabe T, Iwase M, Yazawa K. Appl Phys lett: 29, 338, 1976.
- [22]. Khaselev Oscar, Turner John A. Science: Volume 280, 425-427, 17 April 1998.
- [23]. Zhao G, Kozuka H, Yoko T. Sol Energy Sol Cells: 46, 219, 1997.
- [24]. Jun Akikusa ,Shahed U.M.Khan. Inter.J of Hydrogen Energy. 27, 863-870, 2002.
- [25]. Giordano N, Antonucci V, Cavallaro S, Lembo R, Bart JCJ Int Journal of Hydrogen Energy: 7, 867, 1982.
- [26]. Reisfeld R, Eyal M, Brusilovsky D. Chem. Phys lett: 153, 210, 1988.
- [27]. R. Memming. Photochem. Photobiol: 16, 325, 1972.
- [28]. Y.V. Pleskov, Y.Y. Gurevich, in Modern aspects of Electrochemistry, B.E. Conway, R.E. White, J.O'M. Bockris, Editors, , Plenum press, New York Vol.16, 189, 1985.
- [29]. R.L. Cook, R.C. MacDuff, A.F. Sammells. J. Electroanal. Chem, 135, 3069, 1988.
- [30]. Iver Lauer mann, R. Memming, Dieter Meissner. J. Electrochem. Soc: 144, 73, 1997.
- [31]. Claudia Schnabel, Michael Worner, Beatriz Gonzalez, Ignacio del Olmo, Andre M.Braun. Electrochimica Acta: 47, 719, 2001.
- [32]. E. Gat, M.A. El Khakani, M. Chaker, A. Jean, S. Boily, H. Pepin, J.C. Kieffer, J. Durand, B. Cros, F. Rousseaux, S. Gujrathi, J. Mater. Res. 7, 2478, 1992.
- [33]. F. Demichelis, C.F. Pirri, E. Tresso, J. Appl. Phys. 72, 1327, 1992.
- [34]. L.H. Hihara, A. Iwane, S. Voss, R.E. Rocheleau, Z. Zhang. Corrosion Science: 41, 1403, 1999.

CAPITULO 1

- [1]. J.S Blakeemore , Solid State Physics second Edition, Cambridge University press, 1985.
- [2]. Grey P.Smestad. Introduction to Solar Cells: 5, Sec 1.3.
- [3]. Artur J Nozik, Rudiger Memming. J.Phys. Chem:100,13601-13078,1996.
- [4]. Yuri V. Pleskov. Solar Energy Conversion: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. pp 14, 1990.
- [5]. K.L Chopra, R.C Kainthla, D.K.Pandya and A.P Thakoor. Physics of Thin films, Academic Press, New York, 1982.
- [6]. Nasser Peyghambarian, Stephan W.Koch, Andre Mysyrowicz. Introduction to Semiconductor Optics.
- [7]. Amit Kumar,Wolf Christian A.Wilisch ,and Nathan S Lewis: Critical Reviews in Solid State and Material Sciences. 18(4) :327-353, 1993.
- [8]. Yuri V. Pleskov. Solar Energy Conversion: Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Sec.1.4, 1990.
- [9]. Nozik A.J,Cardon. F, Gomas W P, Dekeyser W. Photovoltaic and Photo electrochemical Solar Energy Conversion: Plenum Press, p.263, 1981.
- [10]. Fujishama A, Honda K .Nature 238, 1972.
- [11]. Ashish Bansal, O Khalselev, and J.A.Turner. Photoelectrochemical System Studies Proccedings of the 2000 DOE Hydrogen Program Review.
- [12]. Kozuka H, Takahashi Y, ZhaoG, Yoko T. Thin solid films:, 358, 172, 2000.
- [13]. T.Bak, J.Nowotny, Int J Hydrogen Energy. 27, 991-1022, 2002.
- [14]. YuriV.Pelskov.Solar Energy Conversion: Springer -Verlag Berlin Heidelberg New york .Sect 2.1, p.50, 1990.
- [15]. YuriV.Pelskov.Solar Energy Conversion: Springer -Verlag Berlin Heidelberg New york .Sect 2.1, p.22, 1990.
- [16]. Xavier Mathew, A.Bansal, J.A.Turner, Ramesh Dhere. Journal of Materials for Electrochemical Systems: 5, 149-154, 2002.

- [17]. John A. Turner. *Journal of Chemical Education*: 60, 327, April 1983.
- [18]. Amit Kumar, Wolf Christian, A.Wilisch and Nathan S. Lewis *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences* 18(4), 327-353, 1993.
- [19]. Gomez, W.P. *Progress in Surface Science* 155, 12, 1982.
- [20]. C O.Savadogo, *Conferencia de Electroquímica, Temixco, Mor. del 28-30 de Mayo, 2002.*
- [21]. M. Kumar, M.K. Sharan, M. Sharon. *Solar Energy Materials and Solar cells*.51, 35-45, 1998.
- [22]. S.Roy Morrison. *Electrochemistry at semiconductor and Oxidized Metal electrodes: Sec2.1.1*, p56.
- [23]. I.Uchida, H.Urushibata, S.Toshima. *J.Electroanal.chem*: 96, 45, 1979.
- [24]. S.Roy Morrison. *Electrochemistry at semiconductor and Oxidized Metal electrodes. Sec2.2.3.*
- [25]. M.Hofman Perez and H.Gerischer. *Elektrochem*:65, 771, 1961.
- [26]. S.R.Morrison. *Surface Phenomena Associated with the semiconductor/Electrolyte interface, Progr .Surf.Sci*: 1, 106, 1971.
- [27]. S.Roy Morrison. *Electrochemistry at Semiconductor and Oxide Metals electrodes. Sect .5.1* p.154.
- [28]. C.U.Maier, M.Specht and G.Bilger. *Int .Journal of Hydrogen Energy* Vol 21, No10, pp.859-864.
- [29]. Jun Akikusa, Shahed U.M Khan. *International Journal of Hydrogen Energy*: 27 863-870, 2002.
- [30]. K.C.Mandal, S Basu and D.N Bose. *Surface Science*: 188, 235-240, 1987.
- [31]. W.D Johnson, Jr. H.J.Leamy, B.A.Parkinson, A.Heller and B.Miller. *J.Electrochemical.Soc*.127, 90, 1980.
- [32]. Ki Hyum Yoon, Dong Kyun Seo,Yong Soo Cho and Dong Heon Kang. *J.Appl.Phys*: 84, 3954, 1998.
- [33]. O.N Srivastava, R:K Karan and M.Misra.*Int .J.Hydrogen Energy*:25, 495, 2000.
- [34]. D.N Bose, S.Basu and K.C Mandal. *Thin solid films*: 164, 13, 1988.
- [35]. M.A.Butler, M. Abramovich, F.Decker and J.F. Juliano. *J.Electrochemical Soc*: 128, 200, 1981.
- [36]. Shyam S Kocha and John Turner. *J. Electrochemical Soc*: Vol 142, No.8 1995.

CAPITULO 2

- [1]. G.L Harris (Ed) EMIS Data Review Series 13,INSPEC Publication, Properties of Silicon Carbide:1995.
- [2]. Jean Camassel, Sylvie Contreras, Jean Louis Robert. Solids Fluids: electronic and optical properties: Serie 1V, p.5-21, 2000.
- [3]. Kenneth Jarrendahl , Robert F. Davis. Semiconductors and Semimetals Metals Vol 52.
- [4]. Morkoc H, Strite S, Gao G.B, Lin M.E, Sverdlov B, Burns M, J Appl. Phy 76 (3) 1363, 1994.
- [5]. V.I.Levin, Y.M.Tairov, M.G.Travazhdyan, F.Tsvetkov, and M.A Chernov, Sov.Phys.Izv 14, 830, 1978.
- [6]. S.Nishino J.A.Powell and H.A Will. Appl,Phys.Lett: 42, 460, 1983.
- [7]. H S. Kong J.T. Glass, and R.F Davis. J. Mater. Res: 4, 204, 1989.
- [8]. J:A. Powell,L.G. Matus, and M.A. Kuczumarski, J. Electrochem .Soc. 134, 1558, 1997.
- [9]. C.H. Charter, L tang, and R.F. Davis, 4th National Review Meeting on the growth and Characterization of Silicon Carbide. Raleigh NC. 1987.
- [10]. M.Gleria and R. Memming, J. Electroanal. Chem: 65, 163, 1975.
- [11]. I.Lauermann, D Meissner R. Memming and B.Kastening Electrochem.Soc Ext .Abs: 90-2, 696, 1990.
- [12]. J.Van de Lagemaat D. Vanmaekelbergh and J.J Kelly. Journal of Applied Physics: Volume 83, Number 11, 6089, 1998.
- [13]. Jun Akikusa, Shahed U.M.Khan. International Journal of Hydrogen Energy: 27, 863-870. 2002.
- [14]. H.Morisaki, H Ono, H Dohkoshi, and K. Yazawa .Jpn. J. Appl .Phys .19 L148 1980.
- [15]. Chandra S. Photoelectrochemical Solar Cells . New York :Gordon and Breach,1985
- [16]. Morrison SR. Electrochemistry at semiconductor and oxidized Metal Electrodes. New york Plenum Press, pp1-40, 1980.

- [17]. E.Gat, M.A. El Khakani, M.Chaker, A. Jean. J. Mater. Res: Vol.7, No.9, Sept 1992.
- [18]. F.Demichelis, C.F. Pirri and Tresso. J. Appl. Phys: 72(4),15 august 1992.
- [19]. W.K.Choi S.Gangadharan Material science and Engineering: B75, 174-176, 2000.
- [20]. C.K. Jung ,D.C Lim, H.G.Jee, M.G.Park. Surface and coating Technology

CAPITULO 3

- [1]. E.Gat, M.A. El Khakani, J Durand, J. Mater.Res. 7, No.9, Sep 1992.
- [2]. Werner Luft .Y Simson, Marcel Dekker,Inc. New York .Basel.Hong-kong Hydrogenated amorphous Si alloy Deposition Processes.
- [3]. W.K Choi, S Gangadharan. Material Science and Engineering: B75, 174,176, 2000.
- [4]. Jun Akikusa, Shahed U.M Khan .International Journal of Hydrogen Energy: 27 863-870, 2002.
- [5]. Raymond N Dominey, Nathan S.Lewis, James A Bruce, Dana C Bookbinder and Mark S.Wrigton .J Am.Chem. Soc: 104, 467-482,1982.
- [6]. A.Heller E.Aharon –Shalom, W.A Bonner, and B .Miller .J Am.Chem. Soc,Vol: 104, No.25. 6942-6948, 1982.
- [7]. Shinji Yae ,Masaki Kitagaki, Taizou Hagihara Yuchi Miyoshi Hitoshi Matsuda Electrochimca Acta: 47, 345-352, 2001.
- [8]. Xavier Mathew A.Bansal, J.A. Turner, Ramesh Dhere. Journal of Materials for Electrochemical Systems: 5, 149-154, 2002.

CAPITULO 4

- [1]. El patrón estándar del JCPDS 291126.
- [2]. Fundamentals of Electrochemical Science. Keith B Oldham and Jan C.Myland Academic Press ,INC Sec 4:5 ,128
- [3]. M. Miranda -Hernandez, J.A.Ayala, Marina Rincon J Solid State Electrochem 7: 264-270, 2003.
- [4]. Carroll, John Edward London, E.Arnold. Physical Models for Semiconductor Devices: 1974.

- [5]. N.T.Son C. Hallin and E. Janzen Materials Science Forum Vols 389-393, pp.525-528, 2002.
- [6]. Gomez, W. P. Progress in Surface Science: 155, 12, 1982.
- [7]. S.Roy Morrison. Electrochemistry at semiconductor and Oxidized Metal Electrodes. Sec2.2.3.
- [8]. Claudia Schnabel, Michael Worner, Beatriz Gonzalez, Ignacio del Olmo, Andre M.Braun, Electrochimica Acta: 47, 719, (2001)
- [9]. Xavier Mathew, A. Bansal, J.A. Turner, Ramesh Dhere, N.R. Mathews P.J. Sebastian, J. New Mater. Electrochem. Sys. 5,149, 2002.
- [10]. Neelkanth G. Dhere John A Turner, Arturo M.Fernandez .Photoelectrochemical Charecterization of High-Ga content CIGS2 Thin films, 52nd Meeting Abstracts int Soc Electrochemistry , San Fransisco: CA, Sept 2-7, 1117, 2001.
- [11]. Shyam S. Kocha, John A. Turner, A.J. Nozik, J. Electroanal. Chem. 367, 27, 1994.

CAPITULO 5

- [1]. M.Kumar, M.K.Sharma, M Sharon. Solar Energy Materials and solar cells: 51, 1998, 35-45.
- [2]. Xavier Mathew. Semicond.Sci.Technol: 18 1-6, 2003.
- [3]. A.L Fahrenbruch ,R.H Bube “Fundamentals of solar cells” Acadamic Press ,N Y p.240, 1983.
- [4]. Xavier Mathew, A.Bansal, J.A.Turner, Ramesh Dhere. Journal of Materials for Electrochemical Systems: 5, 149-154, 2002.
- [5]. Raymond N Dominey , Nathan S.Lewis , James A Bruce , Dana C Bookbinder and Mark S.Wrigton .J Am.Chem. Soc ,104, 467-482,1982.
- [6]. A.Heller E.Aharon Shalom, W.A.Bonner, and B Millar. J.Am.Chem.Soc: 104, 6942-6948, 1982.
- [7]. A. Bansal,O Khaselev, John Turner. Photoelectrochemical System Studies: Proceedings of 2000 DOE hydrogen Program Review
- [8]. P.Allogue and S.Blonkowski. J. Electroanal.chem: 316, 57-77, 1991.
- [9]. A.Bansal, Todd Deutsch, Jennifer E Leisch, Scott Warren, J.A Turner A.M Fernandez. Photoelectrochemical System Studies: Proceedings of 2001 DOE hydrogen Program Review.