

**PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ
ESCUELA DE POSGRADO**



**CARACTERIZACIÓN ÓPTICA Y ELECTROQUÍMICA DE
PELÍCULAS DELGADAS DE CARBURO DE SILICIO AMORFO Y
CARBURO DE SILICIO AMORFO HIDROGENADO**

**TESIS PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE
MAGÍSTER EN INGENIERÍA Y CIENCIA DE MATERIALES**

AUTOR

AISSA OLENKA MUÑOZ ZUÑIGA

ASESOR

DR. JORGE ANDRÉS GUERRA TORRES

LIMA, PERÚ

DICIEMBRE 2021



© 2021, Aissa Olenka Muñoz Zuñiga
Se autoriza la reproducción total o parcial,
con fines académicos a través de cualquier
medio o procedimiento, incluyendo la cita
bibliográfica del documento.

RESUMEN

En el presente trabajo de tesis se presenta el estudio de las propiedades ópticas y electroquímicas de las películas delgadas de carburo de silicio amorfo y carburo de silicio amorfo hidrogenado. Las películas fueron fabricadas mediante la técnica de pulverización catódica de radiofrecuencia en una atmósfera de argón e hidrógeno sobre sustratos de silicio y de sílice fundida. Se evaluó el impacto de hidrógeno al introducir un flujo de 3 sccm durante el proceso de deposición de las películas de a-SiC y el impacto de un tratamiento químico, antes y después de la inmersión de las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H en una solución de ácido sulfúrico 1M durante 96 horas. Se utilizaron métodos y modelos apropiados para recuperar el índice de refracción, el coeficiente de absorción, el espesor, la energía de Urbach y el ancho de banda de las películas delgadas, a partir de mediciones de transmitancia óptica por espectroscopia UV-VIS. El efecto de la superposición de las colas de Urbach en la región de absorción fundamental solo es tomado en consideración por el modelo de fluctuaciones de banda, por lo cual se considera que los valores del ancho de banda determinados por este modelo son más precisos. Las propiedades vibratorias de los diferentes enlaces que forman las estructuras de a-SiC y a-SiC:H se obtuvieron a partir de mediciones de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier. Con el ingreso de hidrógeno, se revela la aparición de los picos de Si-CH, Si-H y C-H, adicionales a los picos de Si-O y Si-C característicos de a-SiC. Luego del tratamiento químico, se reporta el inicio de un proceso de oxidación en ambas estructuras, siendo verificado a partir de la densidad de enlaces y de la aparición de 4 picos en la región de $790\text{ cm}^{-1} - 1200\text{ cm}^{-1}$ para el a-SiC. La interfaz semiconductor – electrolito se caracterizó a partir de mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica. Los diagramas de Nyquist revelan la contribución de la región de espacio de carga del SiC y de la capa de óxido nativo que se forma sobre el SiC. Las contribuciones capacitivas y resistivas de las muestras se evaluaron a partir de la obtención de un circuito equivalente que representa los sistemas estudiados.

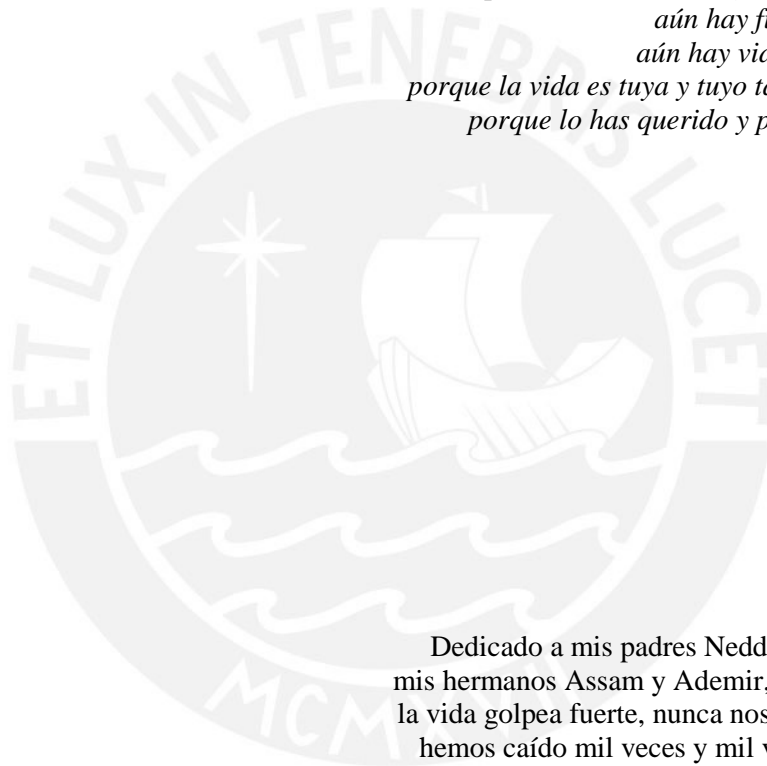
ABSTRACT

In this present thesis work, study of optical and electrochemical properties of amorphous silicon carbide and hydrogenated amorphous silicon carbide thin films is presented. The samples were grown by radio frequency magnetron sputtering in a argon and hydrogen atmosphere on silicon and fused silica substrates. Hydrogen impact by introducing a flow of 3 sccm during the deposition process of the a-SiC films and the chemical treatment impact, before and after the immersion of the thin films of a-SiC and a-SiC:H in 1M sulfuric acid solution for 96 hours was evaluated. Appropriate methods and models were used to recover the refractive index, absorption coefficient, thickness, Urbach energy and bandgap of the thin films from optical transmittance measurements by UV-VIS spectroscopy. The effect of the superposition of the Urbach's tails in the fundamental absorption region is only taken into consideration by the band fluctuation model. For this reason, the bandgap values determined by this model are considered to be more accurate. The vibratory properties of the different bonds that form the structures of a-SiC and a-SiC:H were obtained from Fourier transform infrared spectroscopy measurements. With the hydrogen, the appearance of the Si-CH, Si-H and C-H peaks is revealed, in addition to the Si-O and Si-C peaks characteristic of a-SiC. After the chemical treatment, the beginning of an oxidation process in both structures is reported, being verified from the density of bonds and the appearance of four peaks in the region of 790 cm^{-1} - 1200 cm^{-1} for the a-SiC. The semiconductor-electrolyte interface was characterized from electrochemical impedance spectroscopy measurements. Nyquist diagrams reveal the contribution of the SiC charge space region and the native oxide layer that forms on SiC. The capacitive and resistive contributions of the samples were evaluated by obtaining an equivalent circuit that represents the systems studied.

*No te rindas, aún estas a tiempo
de alcanzar y comenzar de nuevo,
aceptar tus sombras, enterrar tus miedos,
liberar el lastre, retomar el vuelo.*

*No te rindas que la vida es eso,
continuar el viaje,
perseguir tus sueños,
destrabar el tiempo,
correr los escombros y destapar el cielo.*

*No te rindas, por favor no cedas,
aunque el frío queme,
aunque el miedo muerda,
aunque el sol se esconda y se calle el viento,
aún hay fuego en tu alma,
aún hay vida en tus sueños,
porque la vida es tuya y tuyo también el deseo,
porque lo has querido y porque te quiero.*
Anónimo



Dedicado a mis padres Nedda y Edgardo, y a mis hermanos Assam y Ademir, porque, aunque la vida golpea fuerte, nunca nos hemos rendido, hemos caído mil veces y mil veces nos hemos levantado. «*Del sufrimiento han surgido las almas más fuertes; los personajes más grandes están marcados con cicatrices*». Kahlil Gibran.

Dedicado a Carlos, el amor de mi vida, mi sueño hecho realidad, por ser mi soporte, mi guía, mi fuerza y mi coraje, porque nunca dejaste que me rindiera y siempre me impulsaste a seguir hacia adelante. Que la vida nos permita continuar en este viaje juntos y alcanzar todos nuestros sueños. «*Tu alma en mi alma brillará por siempre, iluminando así el tiempo de mi existir*». Abel Pintos.

AGRADECIMIENTOS

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a mi asesor, Prof. Dr. Jorge Andrés Guerra, por siempre brindarme la oportunidad de seguir adelante con mi trabajo de tesis. Por el apoyo y comprensión brindados a lo largo de todo este tiempo. Por su amistad, y, por contagiarme de esa pasión por el trabajo de vida, que deberíamos sentir en nuestra profesión escogida.

Este trabajo no hubiera sido posible sin el apoyo del laboratorio de Materiales de la sección Física, ubicado en la Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP), donde se fabricaron y estudiaron las muestras evaluadas. Agradezco el apoyo brindado por el Centro de Caracterización de Materiales (CAM) y el Centro de Innovación productiva y transferencia de tecnología (CITE), ubicado en la PUCP, donde se realizaron las mediciones por espectroscopia UV VIS y espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier. Asimismo, agradezco al Instituto de Corrosión y Protección (ICP-PUCP), donde se realizaron los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica.

Esta investigación fue financiada por el Círculo de Investigación e Innovación de materiales avanzados para la industria y biomedicina con convenio de financiamiento N°011-2014-FONDECYT. Además, la investigación realizada en el marco de este trabajo de tesis ha sido apoyada a través del proyecto de investigación básica y aplicada con contrato 147-2017-FONDECYT de ProCiencia y por el Vicerrectorado de Investigación de la PUCP a través del proyecto grupal CAP-2019-3-0041/702. De igual forma, deseo agradecer a la PUCP por la subvención recibida a través del Fondo Galileo, que brinda una ayuda económica para la culminación del trabajo de tesis de alumnos de maestría.

Deseo agradecer de igual manera, al Prof. Dr. Grieseler y a la Prof. M. Camargo, quienes me brindaron su respaldo en el desarrollo del presente trabajo de tesis. Y deseo expresar un agradecimiento muy especial al Mg. L. Sánchez, a la Lic. C. Morales, al Mg. J. Angulo, a la Mg. M. Mejía, y a D. Poma, por todos los conocimientos académicos entregados, pero sobretodo, por su amistad y apoyo incondicional, por siempre estar dispuestos a escucharme y ofrecerme sus mejores consejos. Gracias al Grupo MatER y a mis compañeros de Maestría, dejaron una huella imborrable en mi corazón.

Mi gratitud infinita con C. Macedo, mi compañero de vida, me enseñaste que es posible lograr lo imposible, sin ti, esto no sería posible. Gracias Mamá Nedda y gracias, hermano Ademir, solo nosotros sabemos todas las vicisitudes recorridas para lograr este objetivo.

Gracias también a todas aquellas personas que de alguna manera contribuyeron con la realización y finalización de este trabajo de tesis.

«Nada es más honorable que un corazón agradecido».

– Séneca –

ÍNDICE DE CONTENIDO

RESUMEN	I
ABSTRACT	II
AGRADECIMIENTOS	IV
ÍNDICE DE CONTENIDO	V
LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABLAS	XII
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO	4
1.1. SEMICONDUCTORES AMORFOS	4
1.1.1. Bandas de Energía Electrónicas	5
1.1.2. Densidad de Estados Electrónica (DOS)	7
1.1.3. Niveles de energía en semiconductores	8
1.2. PROPIEDADES ÓPTICAS	10
1.2.1. Absorción fundamental de semiconductores amorfos	10
1.2.2. Modelos para el cálculo de absorción fundamental de semiconductores amorfos	12
1.2.2.1. Absorción de Tauc	12
1.2.2.2. Energía de Isoabsorción E_{04}	13
1.2.2.3. Energía de Urbach	13
1.2.2.4. Modelo de Fluctuaciones de Banda	14
1.3. INTERFASE SEMICONDUCTOR/ELECTROLITO	15
1.3.1. Modelo de la doble capa eléctrica	15
CAPÍTULO 2: CARBURO DE SILICIO (SiC)	18
2.1. ESTRUCTURA DEL SiC	18
2.2. PROPIEDADES DEL SiC	20
2.3. APLICACIONES DEL SiC	21
CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	27
3.1. TÉCNICA DE PULVERIZACIÓN CATÓDICA DE RADIOFRECUENCIA	27

3.1.1.	Producción de películas delgadas amorfas de a-SiC y a-SiC:H _____	29
3.2.	TRATAMIENTO QUÍMICO _____	31
3.3.	ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE E INFRARROJO CERCANO (UV/VIS/NIR) _____	32
3.3.1.	Medidas Espectroscópicas UV/VIS/NIR y determinación de parámetros ópticos. _____	33
3.4.	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) _____	35
3.4.1.	Medidas Espectroscópicas en el IR y determinación de los modos vibracionales. _____	38
3.5.	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA _____	39
3.5.1.	Setup de la Celda Electroquímica utilizada y condiciones del ensayo de EIE. _____	42
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN _____		44
4.1.	IMPACTO DEL HIDRÓGENO EN LAS PROPIEDADES DEL a-SiC _____	44
4.1.1.	Determinación del espesor y constantes ópticas: _____	44
4.1.2.	Ancho de Banda y Energía de Urbach _____	47
4.1.3.	Densidad de Enlaces _____	51
4.1.4.	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica _____	57
4.2.	IMPACTO DEL TRATAMIENTO QUÍMICO EN LAS PROPIEDADES DE a-SiC Y a-SiC:H _____	62
4.2.1.	Propiedades ópticas: _____	62
4.2.2.	ANCHO DE BANDA Y ENERGÍA DE URBACH _____	65
4.2.3.	Densidad de Enlaces _____	69
4.2.4.	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica _____	75
CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES _____		80
5.1.	IMPACTO DE HIDRÓGENO _____	80
5.2.	IMPACTO DEL TRATAMIENTO QUÍMICO _____	81
BIBLIOGRAFÍA _____		85

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Representación bidimensional de a) una estructura cristalina de SiO_2 (cuarzo) y b) una estructura amorfa de SiO_2 (vidrio). El círculo rojo y el círculo verde representan al O y al Si, respectivamente. Figura extraída de Navarro A. (2013). La geometría encarnada en la naturaleza como cristales: el qué, el cómo y el porqué de su ser. UP. México [10]. 4
- Figura 2:** Esquema de la formación de bandas versus la separación atómica para sólidos hibridizados. La banda $ns + np$ combinada se divide en dos bandas debido a la hibridación sp^3 (unión tetraédrica). Figura extraída de Singh J. y Shimakawa K. (2003). Advances in Amorphous Semiconductors. USA and Canada: Taylor & Francis [9]. 5
- Figura 3:** Diagrama de Energía – Momento para a) ancho de banda directo. Transición electrónica en la que un fotón excita un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción y b) ancho de banda indirecto. Transición electrónica en la que la absorción del fotón es asistida por un fonón para alcanzar la excitación [13]. 6
- Figura 4:** Esquema de la DOS de semiconductores cristalinos (a) y amorfos (b). La DOS permite distinguir tres regiones: (1) la región de los estados extendidos de conducción y valencia limitados por los bordes de banda, (2) la región de los estados de cola de banda o colas de Urbach y (3) la región de los estados de defecto que se ubican dentro del ancho de banda prohibida [14]. 8
- Figura 5:** Diagrama de niveles de energía en a) metales. En torno al nivel de Fermi (E_F), la función de distribución de Fermi Dirac puede tomar valores entre cero y uno de probabilidad. b) semiconductores. El nivel de Fermi (E_F), cae aproximadamente en el medio de la banda prohibida de energía, donde ningún electrón puede ocupar este nivel [16]. 9
- Figura 6:** Distribución de Boltzmann. Describe que la probabilidad de ocupación del electrón en la banda de valencia es muy alta y muy baja en la banda de conducción.... 10
- Figura 7:** Esquema representativo de las tres principales regiones del coeficiente de absorción en semiconductores amorfos. La región de fuerte absorción o región de Tauc, la región de baja absorción o región de cola de Urbach y la región de estados profundos [9]. 11
- Figura 8:** Esquema representativo del modelo de Tauc. Se presenta el valor del ancho de banda de Tauc E_{Tauc} al realizar un ajuste lineal en la región de alta energía [9]. 13
- Figura 9:** Esquema representativo del modelo de energía de Isoabsorción E_{04} , calculado cuando el coeficiente de absorción presenta un valor de 10^4 cm^{-1} [28]. 13
- Figura 10:** Modelo de la doble capa eléctrica. Se distingue la capa o región de carga espacial en el lado del semiconductor. En el lado del electrolito, se identifica la capa de Helmholtz conformado por IHP y OHP. Y la capa de Gouy Chapman, que se extiende desde OHP hasta el bulk del electrolito. Figura extraída de M. Jankulovska (2015), “Study

of the electrochemical properties of nanostructured TiO ₂ electrodes,” 2015. España [31].	16
Figura 11: Esquema representativo en 3 dimensiones de los politipos de SiC. Se observa 2H-SiC, 4H-SiC, 6H-SiC y 3C-SiC. Las letras A, B y C, representan las secuencias de apilamiento de las capas dobles de Si y C. Figura extraída de Mukherjee M. (2011). Silicon Carbide – Materials, processing and applications in electronic devices. Croatia: InTech [37].	19
Figura 12: Representación del proceso de deposición de películas delgadas a partir de la técnica de pulverización catódica de radiofrecuencia con magnetrón.	28
Figura 13: Representación esquemática del equipo de pulverización catódica de radiofrecuencia con magnetrón utilizado para la deposición de películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H.	29
Figura 14: Representación esquemática del tratamiento químico al que fueron sometidas las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H. Las películas se sumergieron en una solución de ácido sulfúrico 1 M por 96 horas.	32
Figura 15: Esquema representativo del espectrofotómetro de UV/VIS/NIR utilizado para la evaluación de las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H.....	33
Figura 16: Espectro de transmitancia de la película delgada de a-SiC:H obtenida a partir de las mediciones realizadas con el espectrofotómetro de UV/VIS/NIR en un rango espectral comprendido desde 190 a 1100 nm.	34
Figura 17: Esquema representativo del espectrofotómetro FTIR utilizado para la evaluación de las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H.	36
Figura 18: Dibujo esquemático de los distintos tipos de vibraciones que pueden presentar las moléculas. Vibraciones de estiramiento (stretching), que pueden ser simétricas o asimétricas; y vibraciones de flexión (bending), que se dividen en: vibraciones de tijereteo (scissoring), balanceo (rocking), aleteo (wagging) y torsión (twisting). Notar que el signo + se refiere a un movimiento desde el plano de la página hacia el lector y un signo – se refiere a un movimiento desde el plano de la página alejándose del lector.....	37
Figura 19: Espectros de transmitancia de la película delgada de a-SiC:H obtenidas a partir de las mediciones realizadas con el espectrofotómetro FTIR en un rango espectral comprendido desde 400 A 4000 cm ⁻¹	38
Figura 20: Configuración experimental de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica utilizada para la evaluación de las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H.	40
Figura 21: Gráfico de Nyquist y gráfico de Bode de la película delgada de a-SiC:H obtenidos a partir de las mediciones realizadas con la técnica de EIE en una solución electrolítica de 1M de H ₂ SO ₄	41
Figura 22: Setup de la celda electroquímica utilizada durante los ensayos de EIE. Se observa una celda convencional de tres electrodos. Las muestras de a-SiC y a-SiC:H	

actuaron como el electrodo de trabajo (WE), el electrodo de Ag/AgCl 3M KCL; 0.207 V vs NHE como electrodo de referencia y un electrodo de platino como electrodo auxiliar (AE). 42

Figura 23: a) Espectro de Transmitancia óptica UV VIS de las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H, b) Índice de refracción obtenido a partir del espectro de transmisión de a-SiC y a-SiC:H aplicando el método de la envolvente modificado y c) Coeficiente de absorción calculado para a-SiC y a-SiC:H, aplicando el método de la envolvente modificado. 45

Figura 24: a) Índice de refracción en función de la longitud de onda para las estructuras de SiC-like, Si-C-O y SiO₂-like a diferentes temperaturas de annealing. b) Coeficiente de absorción en función de la longitud de onda para las estructuras de SiC-like, Si-C-O y SiO₂-like a diferentes temperaturas de annealing. Figura extraída de Gallis et al. “Comparative study of the effects of thermal treatment on the optical properties of hydrogenated amorphous silicon-oxycarbide”. Journal of applied physics 102, 024302 (2007) [80]. 46

Figura 25: a) Fit del ancho de banda óptico recuperado a partir del modelo de Tauc, realizando un ajuste lineal en la región de absorción fundamental, para a-SiC y a-SiC:H, b) Fit usando la ecuación dilogarítmico que permite realizar un ajuste que combina la región de cola de Urbach y la región del borde de absorción cerca del borde de movilidad para a-SiC y a-SiC:H. c) Fit del valor de la energía de isoabsorción E₀₄ obtenido cuando el coeficiente de absorción alcanza un valor de 10⁴ cm⁻¹, para a-SiC y a-SiC:H. 48

Figura 26: a) Ancho de banda calculado a partir del modelo de Tauc y de Isoabsorción E₀₄ para a-SiC y a-SiC:H. b) Ancho de banda y energía de Urbach calculado a partir del modelo de Fluctuaciones de banda para a-SiC y a-SiC:H. 49

Figura 27: Espectros de transmisión IR en el rango espectral de 400 a 4000 cm⁻¹ para películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H. Se señalan los principales picos encontrados en cada muestra. 52

Figura 28: Deconvolución de los picos de absorción identificados para las muestras de a-SiC y a-SiC:H. 55

Figura 29: Densidad de enlaces correspondientes a Si-C y Si-O para las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H. 56

Figura 30: Diagrama de Nyquist para las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H. El eje horizontal representa la impedancia real Z' y el eje vertical representa la impedancia imaginaria -Z''. Los puntos representan los datos reales obtenidos desde las mediciones de EIE. Las líneas continuas representan los fits que surgen aplicando el circuito equivalente seleccionado. a) Capturas completas con la presencia de dos semicírculos, b) Magnificación sobre el primer semicírculo a altas frecuencias. 58

Figura 31: a) Diagrama de Bode (Magnitud) para las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H. El eje horizontal representa el rango de frecuencias en que se realizó la medición, mientras el eje vertical representa la impedancia total del sistema. b) Diagrama de Bode

(Fase) para las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H. El eje horizontal representa el rango de frecuencias en que se realizó la medición, mientras el eje vertical representa el ángulo de fase del semiconductor evaluado.	59
Figura 32: a) Circuito equivalente empleado cuando se observan dos semicírculos en el diagrama de Nyquist para las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H.	60
Figura 33: a) Espectro de Transmitancia de a-SiC obtenido antes (0 Horas) y después del tratamiento químico (96 Horas), b) Índice de refracción calculado a partir del espectro de transmisión de a-SiC antes (0 Horas) y después del tratamiento químico (96 Horas) y c) Coeficiente de absorción calculado para a-SiC antes (0 Horas) y después del tratamiento químico (96 Horas).	63
Figura 34: a) Espectro de Transmitancia de a-SiC:H obtenido antes (0 Horas) y después del tratamiento químico (96 Horas), b) Índice de refracción calculado a partir del espectro de transmisión de a-SiC:H antes (0 Horas) y después del tratamiento químico (96 Horas) y c) Coeficiente de absorción calculado para a-SiC:H antes (0 Horas) y después del tratamiento químico (96 Horas).	63
Figura 35: a) Ancho de banda calculado a partir del modelo de Tauc para a-SiC. b) Ancho de banda calculado a partir del modelo de Fluctuaciones de Banda para a-SiC. c) Ancho de banda calculado a partir del modelo de Isoabsorción E_{04} para a-SiC. Todos los modelos presentan el comportamiento de a-SiC, antes y después del tratamiento químico.	65
Figura 36: a) Ancho de banda calculado a partir del modelo de Tauc para a-SiC:H. b) Ancho de banda calculado a partir del modelo de Fluctuaciones de Banda para a-SiC:H. c) Ancho de banda calculado a partir del modelo de Isoabsorción E_{04} para a-SiC:H. Todos los modelos presentan el comportamiento de a-SiC:H, antes y después del tratamiento químico.	66
Figura 37: a) Ancho de banda calculado a partir del modelo de Tauc y de Isoabsorción E_{04} para a-SiC, antes y después del tratamiento químico. b) Ancho de banda y Energía de Urbach calculado a partir del modelo de Fluctuaciones de banda para a-SiC, antes y después del tratamiento químico.	67
Figura 38: a) Ancho de banda calculado a partir del modelo de Tauc y de Isoabsorción E_{04} para a-SiC:H, antes y después del tratamiento químico. b) Ancho de banda y Energía de Urbach calculado a partir del modelo de Fluctuaciones de banda para a-SiC:H, antes y después del tratamiento químico.	67
Figura 39: Espectro de transmisión IR para película delgada de a-SiC, antes y después del tratamiento químico. Se señalan los principales picos encontrado.	69
Figura 40: Espectro de transmisión IR para película delgada de a-SiC:H, antes y después del tratamiento químico. Se señalan los principales picos encontrado.	70
Figura 41: Deconvolución de los picos de absorción identificados para las muestras de a-SiC, antes y después del tratamiento químico.	72

Figura 42: Deconvolución de los picos de absorción identificados para las muestras de a-SiC:H, antes y después del tratamiento químico.	72
Figura 43: Densidad de enlaces correspondientes a Si-C y Si-O para las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H. b) Densidad de enlaces correspondientes a Si-C, Si-O, Si-Hn y C-H para las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H.	74
Figura 44: Diagramas de Nyquist para las películas delgadas de a-SiC antes y después de ser sometidas al tratamiento químico de 1M H ₂ SO ₄ . El eje horizontal representa la impedancia real Z' y el eje vertical representa la impedancia imaginaria -Z''. Los puntos representan los datos reales obtenidos desde las mediciones de EIE. Las líneas continuas representan los fits que surgen aplicando el circuito equivalente seleccionado. a) Capturas completas con la presencia de dos semicírculos. b) Magnificación sobre el primer semicírculo a altas frecuencias.	75
Figura 45: Diagramas de Nyquist para las películas delgadas de a-SiC:H antes y después de ser sometidas al tratamiento químico de 1M H ₂ SO ₄ . El eje horizontal representa la impedancia real Z' y el eje vertical representa la impedancia imaginaria -Z''. Los puntos representan los datos reales obtenidos desde las mediciones de EIE. Las líneas continuas representan los fits que surgen aplicando el circuito equivalente seleccionado. a) Capturas completas con la presencia de dos semicírculos. b) Magnificación sobre el primer semicírculo a altas frecuencias.	76
Figura 46: a) Diagrama de Bode (Magnitud) para las películas delgadas de a-SiC, antes y después de ser sometidas al tratamiento químico en 1M H ₂ SO ₄ . El eje horizontal representa el rango de frecuencias en que se realizó la medición, mientras el eje vertical representa la impedancia total del sistema. b) Diagrama de Bode (Fase) para las películas delgadas de a-SiC, antes y después de ser sometidas al tratamiento químico en 1M H ₂ SO ₄ . El eje horizontal representa el rango de frecuencias en que se realizó la medición, mientras el eje vertical representa el ángulo de fase del semiconductor evaluado.	76
Figura 47: a) Diagrama de Bode (Magnitud) para las películas delgadas de a-SiC:H, antes y después de ser sometidas al tratamiento químico en 1M H ₂ SO ₄ . El eje horizontal representa el rango de frecuencias en que se realizó la medición, mientras el eje vertical representa la impedancia total del sistema. b) Diagrama de Bode (Fase) para las películas delgadas de a-SiC:H, antes y después de ser sometidas al tratamiento químico en 1M H ₂ SO ₄ . El eje horizontal representa el rango de frecuencias en que se realizó la medición, mientras el eje vertical representa el ángulo de fase del semiconductor evaluado.	77
Figura 48: a) Circuito equivalente empleado cuando se observan dos semicírculos en el diagrama de Nyquist para las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H.	78

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Valor de ancho de banda para los principales politipos de SiC	20
Tabla 2: Principales trabajos de investigación de SiC realizados en las últimas décadas.	26
Tabla 3: Parámetros utilizados durante el proceso de deposición de las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H	31
Tabla 4: Componentes de un circuito eléctrico	41
Tabla 5: Condiciones de medición utilizadas durante los ensayos de EIE.....	43
Tabla 6: Valores de ancho de banda y energía de Urbach calculados a partir del modelo de Tauc, Isoabsorción E_{04} y modelo de Fluctuaciones de banda para las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H.	49
Tabla 7: Modos de vibración de las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H y su correspondiente frecuencia (cm^{-1})	54
Tabla 8: Valores de las secciones transversales de absorción inversa utilizados.....	55
Tabla 9: Densidad de enlaces para a-SiC y a-SiC:H	56
Tabla 10: Valores de los elementos del circuito equivalente obtenidos a partir del espectro de impedancia, para a-SiC y a-SiC:H.	61
Tabla 11: Espesor de las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H, antes y después del tratamiento químico.....	64
Tabla 12: Valores de ancho de banda y energía de Urbach calculados a partir del modelo de Tauc, Isoabsorción E_{04} y modelo de Fluctuaciones de banda para las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H, antes y después del tratamiento químico.	66
Tabla 13: Modos de vibración de las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H y su correspondiente frecuencia (cm^{-1}), antes y después del tratamiento químico.	71
Tabla 14: Densidad de enlaces para las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H, antes y después del tratamiento químico.	73
Tabla 15: Valores de los elementos del circuito equivalente obtenidos a partir del espectro de impedancia, para la película delgada de a-SiC, antes y después de ser sometida al tratamiento químico en 1M H_2SO_4	78
Tabla 16: Valores de los elementos del circuito equivalente obtenidos a partir del espectro de impedancia, para la película delgada de a-SiC:H, antes y después de ser sometida al tratamiento químico en 1M H_2SO_4	78

INTRODUCCIÓN

Los problemas significativos más citados del siglo XXI se centran en dos puntos principales: una mayor producción de energía, considerando que la proyección de energía global será el doble o el triple de la demanda actual para el 2050 y, las preocupaciones medioambientales, donde las reservas limitadas de combustibles fósiles, la emisión de los gases de efecto invernadero, el calentamiento global, la contaminación ambiental, el cambio climático y el deterioro de la salud en general, han generado un estado de alerta y desasosiego en el mundo actual[1]. Todo esto ha conllevado a la búsqueda de fuentes de energía alternativa, donde las energías renovables se convierten en protagonistas de la sostenibilidad energética. Según los datos publicados por la Agencia Internacional de Energías Renovables (IRENA) hasta finales del 2018 un tercio de la capacidad energética mundial de electricidad instalada se basó en energías renovables. De las cuales, la energía solar representó 480 GW de capacidad instalada de un total de 2351 GW [2].

La energía solar es una fuente inagotable de energía renovable. Y, considerando que la radiación electromagnética que llega a la superficie de la tierra en cualquier instante es equivalente al suministro de energía que proveen 130 millones de plantas de energía de 500 MW cada una [3]. Resulta lógico pensar que es a través de la recolección de energía obtenida directamente de la luz solar que se podría lograr obtener energía no contaminante. Donde, uno de los caminos más atrayentes en este proceso, es convertir esta energía en combustibles químicos que puedan almacenarse, transportarse y utilizarse según se requiera.

Frente a este contexto, el hidrógeno se ha identificado como un combustible químico limpio, seguro, eficiente, no tóxico (producto de oxidación es agua), económico, y que presenta un alto rendimiento energético. Además, su conversión a electricidad u otras formas de combustible con eficiencias relativamente altas es una ventaja que se debe resaltar [4][5]. Fujishima y Honda en 1972, lograron la obtención de hidrógeno a través de la división del agua, a partir de una celda conformada por un semiconductor (dióxido de titanio) y un electrodo metálico que se sumergieron en un electrolito acuoso bajo la iluminación de luz ultravioleta (UV) [6]. Este hallazgo, condujo a la investigación y avances en la división del agua solar basada en semiconductores, con el interés de

producir hidrógeno y presentar una alternativa real que permita solucionar los problemas medioambientales actuales. La eficiencia de conversión solar a hidrógeno (STH) de sistemas de fotocatalisis de partículas (PC) se ha reportado mayor a 1% usando: $\text{SrTiO}_3:\text{La,Rh}/\text{Au}/\text{BiVO}_4:\text{Mo}$ como fotocatalizador. 2.5% de STH se ha logrado para sistemas fotoelectroquímicos (PEC) con un fotoánodo de nitruro de tantalio. Y un 22.4% de STH se ha alcanzado para sistemas híbridos fotovoltaico-fotoelectroquímico (PV-PEC) usando una unión múltiple de una celda solar $\text{GaInP}/\text{GaAs}/\text{Ge}$ y un electrodo de Ni [7].

Uno de los principales desafíos de la era moderna, es mejorar los sistemas de producción de hidrógeno solar a través del incremento de la eficiencia de los dispositivos. Aprovechar una mayor parte del espectro solar permitiría un avance en este sentido. Bajo estas circunstancias, el carburo de silicio amorfo (a-SiC) emerge como un candidato atractivo que puede ser utilizado como fotoelectrodo en dispositivos fotoelectroquímicos que permiten la división del agua utilizando luz solar. El a-SiC presenta un adecuado ancho de banda, estabilidad en ambientes severos y alta conductividad térmica. Además, es posible manipular su ancho de banda a través de su estequiometría y/o la dilución de hidrógeno en la matriz sin perder su capacidad de ser dopado tipo p o n. Asimismo, es un semiconductor que presenta bajos costos de producción considerándose que la obtención de películas amorfas a partir de distintas técnicas de deposición son tecnologías ya conocidas e integradas a la industria actual.

El objetivo principal del presente trabajo de tesis es estudiar el impacto del hidrógeno y de un tratamiento químico en ácido sulfúrico 1M durante 96 horas en las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H, a través de una caracterización óptica y electroquímica, para poder evaluar su resistencia a un medio corrosivo y su posible utilización como fotoelectrodo en celdas electroquímicas. Este estudio está dividido en 5 capítulos:

- Capítulo 1: Marco Teórico, se presentan los fundamentos que rigen el estudio de materiales semiconductores amorfos y sus propiedades ópticas. Su estructura, densidad de estados electrónicos, ancho de banda, niveles de energía, coeficiente de absorción y otros parámetros que caracterizan a estos materiales son revisados.

Además, se realiza una descripción de la interfase semiconductor-electrolito, cuestión de interés, para el presente trabajo de tesis.

- Capítulo 2: Carburo de Silicio, se presenta un breve resumen del SiC. Estructura, propiedades, aplicaciones y avances de los últimos años.
- Capítulo 3: Metodología Experimental, se detalla el procedimiento experimental aplicado, así como las principales características de cada una de las técnicas utilizadas en el presente trabajo de tesis. Se inicia con la obtención de películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H por medio de la técnica de pulverización catódica de radiofrecuencia, así como una descripción del tratamiento químico al que fueron sometidas. Se continúa con la obtención de los espectros de transmisión a partir de medidas de transmisión óptica en la región UV-VIS y de los espectros de absorción infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Además, se especifica el setup de la celda electroquímica utilizada y de las medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) realizadas. Asimismo, a partir de EIE se determina el circuito equivalente que permite entender el comportamiento de la interfaz semiconductor – electrolito.
- Capítulo 4: Resultados y Discusión, se presenta el impacto del hidrógeno y del tratamiento químico realizado a las películas de a-SiC y a-SiC:H a través de la caracterización óptica y electroquímica. Se describe como a partir de mediciones de transmitancia por espectroscopia UV-VIS y utilizando métodos y modelos apropiados se obtuvo el coeficiente de absorción, el espesor y el ancho de banda de las muestras evaluadas. Además, la identificación y formación de los distintos enlaces Si-C, Si-H y Si-CH, se llevó a cabo a partir de la medición de espectros de absorción infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), antes y después de ser expuestas a medios electrolíticos. Finalmente, la caracterización de la interfase semiconductor-electrolito se realizó a partir de mediciones de EIE obteniendo un adecuado modelo de circuito equivalente que permita explicar el comportamiento presentado por esta interfase.
- Capítulo 5: Conclusiones, se presentan los principales argumentos finales obtenidos del presente trabajo de tesis. Se hace énfasis en los resultados y logros más destacados y relevantes conseguidos, luego de evaluar el impacto del hidrógeno y del tratamiento químico en las estructuras de a-SiC y a-SiC:H.

CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO

La importancia de la aplicación de semiconductores en diversos campos de la vida actual, se debe principalmente a sus propiedades ópticas, que se pueden entender a partir de su estructura, que incluye la densidad de estados electrónicos, el ancho de banda, niveles de energía, su coeficiente de absorción, entre otros parámetros que caracterizan a estos materiales. A continuación, se presenta un resumen teórico que permita una mejor comprensión de estos temas. Se incluye, además, una descripción de la interfase semiconductor-electrolito, cuestión de interés, para el presente trabajo de tesis.

1.1. SEMICONDUCTORES AMORFOS

Los sólidos amorfos se caracterizan por presentar un desorden topológico; es decir, la estructura de un sólido amorfo carece de simetría traslacional de largo alcance. Sin embargo, los semiconductores amorfos covalentes exhiben un orden de corto alcance, que se genera a partir del enlazamiento químico de sus átomos constituyentes. Por otro lado, el arreglo atómico de los sólidos cristalinos presenta una simetría traslacional en tres dimensiones de forma periódica. Esta red se estudia a partir de la celda unitaria, la cual conserva las características generales de toda la red [8][9]. La figura 1a) es una representación bidimensional de un sólido cristalino de SiO_2 (cuarzo), mientras la figura 1b) representa el mismo compuesto, pero con estructura amorfa (vidrio).

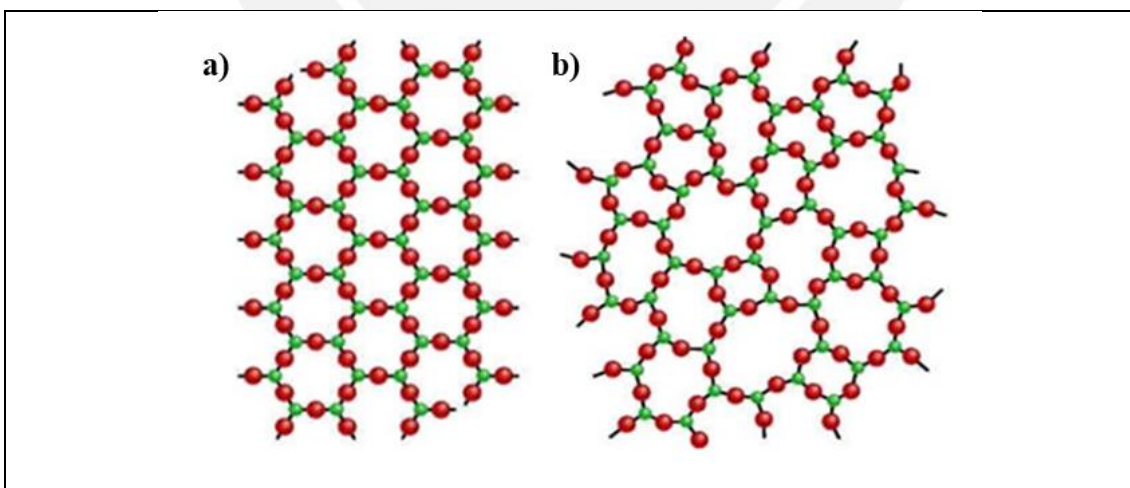


Figura 1: Representación bidimensional de a) una estructura cristalina de SiO_2 (cuarzo) y b) una estructura amorfa de SiO_2 (vidrio). El círculo rojo y el círculo verde representan al O y al Si, respectivamente. Figura extraída de Navarro A. (2013). *La geometría encarnada en la naturaleza como cristales: el qué, el cómo y el porqué de su ser*. UP. México [10].

El desorden en la estructura atómica permite distinguir a los sólidos cristalinos de los sólidos amorfos. Estas diferencias en la estructura tienen un impacto importante sobre las propiedades optoelectrónicas del material. Si bien, la falta de simetría traslacional no permite desarrollar una teoría de bandas electrónicas en el caso de sólidos amorfos, el concepto de densidad de estados electrónicos (DOS) es válido y es el punto de partida para estudiar las propiedades optoelectrónicas de estos materiales.

1.1.1. Bandas de Energía Electrónicas

Las bandas de energía electrónica son el resultado de la superposición de estados discretos de enlazamiento y antienlazamiento. Estos estados se forman debido al enlace químico y típicamente definen el llamado ancho de banda o banda prohibida del material. Por ejemplo, en el caso del Carbono (C) con $2s^2 2p^2$, Silicio (Si) con $3s^2 3p^2$ o Germanio (Ge) con $4s^2 4p^2$, estos elementos están formados por átomos que presentan hibridación sp^3 con sistemas de enlazamiento covalente tetraédricos. Por lo que, al unirse varios átomos de C, Si o Ge, sus orbitales se hibridizan y forman un sólido, donde la energía de la banda solapada se divide en dos bandas separadas por un ancho de energía que depende de las distancias interatómicas (ver figura 2) [9].

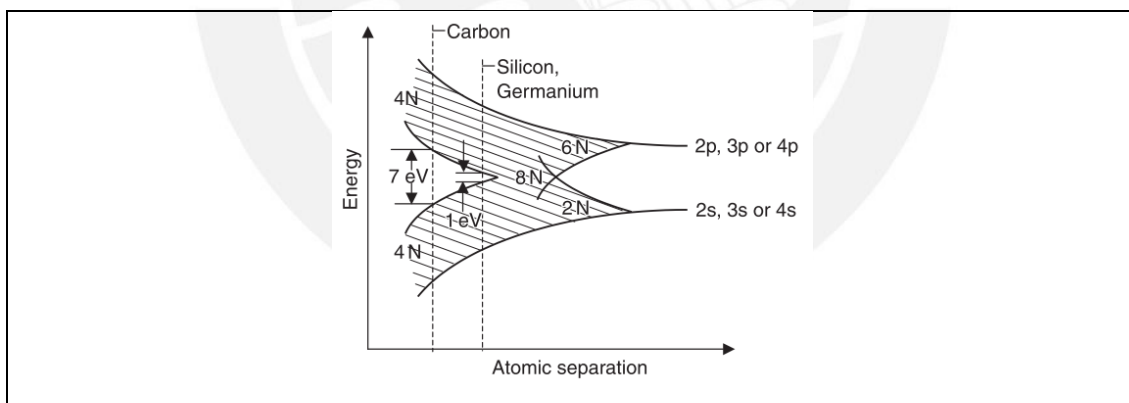


Figura 2: Esquema de la formación de bandas versus la separación atómica para sólidos híbridos. La banda $ns + np$ combinada se divide en dos bandas debido a la hibridación sp^3 (unión tetraédrica). Figura extraída de Singh J. y Shimakawa K. (2003). *Advances in Amorphous Semiconductors*. USA and Canada: Taylor & Francis [9].

El ancho de banda, es la separación entre las bandas de valencia y conducción. Es la energía mínima necesaria para producir una transición electrónica entre las bandas. El ancho de banda define todas las propiedades ópticas del material y es un parámetro fundamental en la definición de la aplicación de semiconductores en diversos dispositivos

[11]. Además, un sólido puede comportarse como un aislante (por ej. Al_2O_3) o como un semiconductor (por ej. Si, Ge, etc.), en función del tamaño del ancho de banda y del grado de ocupación de bandas (o nivel de Fermi) [12]. Asimismo, la descripción de la formación de las bandas de energía no es resultado de la simetría traslacional. Por lo tanto, esta descripción, es la misma para sólidos cristalinos y amorfos [9].

Los sólidos cristalinos permiten el estudio teórico de las bandas electrónicas. Para esto existen dos tipos, de acuerdo con el alineamiento de las bandas. Uno en el que la absorción directa de un fotón genera una transición electrónica vertical desde el máximo de la banda de valencia al mínimo de la banda de conducción. Esta transición se encuentra en el mismo vector de onda k . Estos sólidos se les conoce como directos. En el otro tipo de sólidos, la absorción de un fotón con suficiente energía solo puede ocurrir asistida por un fonón. Esto es debido a que los extremos de las bandas no están alineados y un electrón debe sufrir un cambio en momento (o k) para que la transición electrónica ocurra [8][9]. Toda transición electrónica entre bandas obedece la conservación de energía y momento, ver figura 3 y ecuación 1:

$E_c - E_v = \hbar\omega$ $k_c - k_v = q$	<i>Ec. 1</i>
---	--------------

Donde E_c es la energía final en la banda de conducción, E_v la energía inicial en la banda de valencia, $\hbar\omega$ es la energía del fotón y q el momento de los fonones.

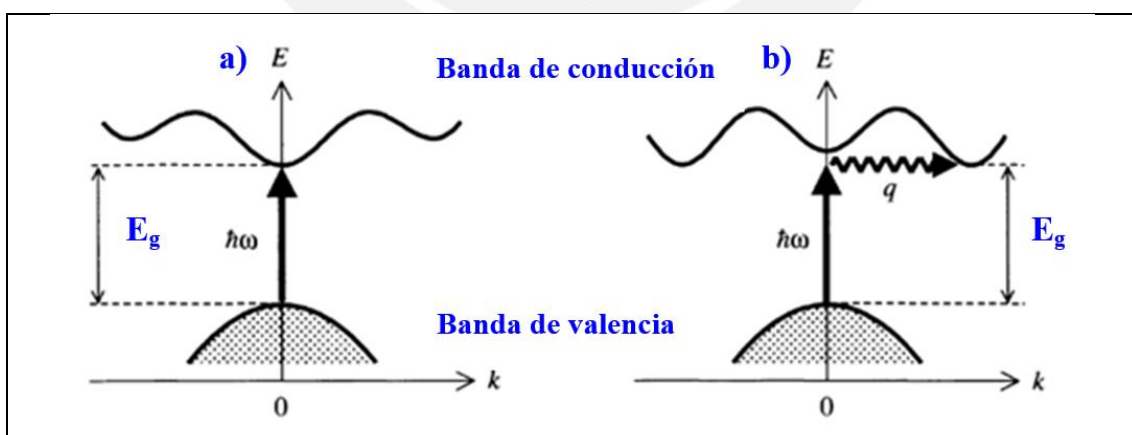


Figura 3: Diagrama de Energía – Momento para a) ancho de banda directo. Transición electrónica en la que un fotón excita un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción y b) ancho de banda indirecto. Transición electrónica en la que la absorción del fotón es asistida por un fonón para alcanzar la excitación [13].

En el caso de los sólidos amorfos, la ausencia de una simetría traslacional de largo alcance, no permite una descripción de las bandas electrónicas en función del vector de onda k . No obstante, es posible estudiar las propiedades optoelectrónicas de los semiconductores amorfos a través de la DOS. La DOS es válida tanto para sólidos cristalinos como para sólidos amorfos. Además, la descripción de la DOS para sólidos amorfos es apropiada porque permite diferenciar los estados localizados y deslocalizados presentes en su estructura. Características particulares observadas en las propiedades de estos sólidos pueden ser entendidas a través de la DOS.

1.1.2. Densidad de Estados Electrónica (DOS)

La densidad de estados electrónica describe la cantidad de estados electrónicos disponibles por unidad de energía [8]. Se representa como una función de distribución que determina la probabilidad de ocupación de los estados electrónicos dependientes de la energía en un sólido. La DOS permite distinguir tres regiones de energía (ver figura 4). La región 1, exhibe los estados extendidos de conducción y valencia limitados por los bordes de banda (o bordes de movilidad) denotados por E_c y E_v . Estos bordes son los límites entre los estados localizados y deslocalizados. Los estados extendidos de valencia y conducción se consideran como estados deslocalizados que surgen debido al orden de corto alcance. La región 2, es la región de las colas de banda o colas de Urbach que surgen debido al desorden topológico y vibraciones térmicas, superponen los bordes de los estados extendidos de valencia y conducción y se extienden hacia la región del ancho de banda prohibida. Son estados localizados. Por último, la región 3, muestra los estados de defectos que se ubican dentro del ancho de banda prohibida, en el medio de los estados de energía de enlazamiento y antienlazamiento. Son conocidos como dangling bond states o estados de enlaces no coordinados (insaturados), considerados también como estados de energía localizados. Los estados de colas de banda y los dangling bonds states pueden afectar las propiedades ópticas y electrónicas de los semiconductores amorfos [8][9][14][15].

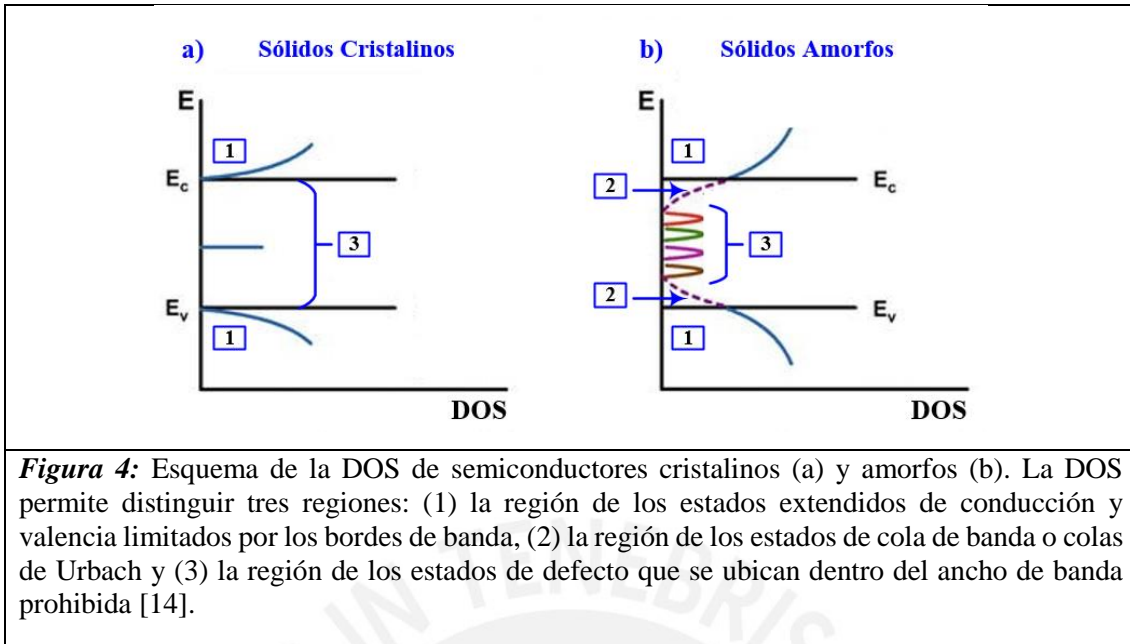


Figura 4: Esquema de la DOS de semiconductores cristalinos (a) y amorfos (b). La DOS permite distinguir tres regiones: (1) la región de los estados extendidos de conducción y valencia limitados por los bordes de banda, (2) la región de los estados de cola de banda o colas de Urbach y (3) la región de los estados de defecto que se ubican dentro del ancho de banda prohibida [14].

1.1.3. Niveles de energía en semiconductores

Las diferencias existentes entre metales y semiconductores desde el punto de vista energético (de bandas), permiten una mejor comprensión de los niveles de energía en semiconductores. En el caso de los metales, los electrones llenan parcialmente la banda electrónica (banda representada por la superposición de las bandas de valencia y conducción). Sin embargo, la probabilidad de encontrar un electrón no es la misma en todos los niveles (ver figura 5). A niveles de energía menores, la probabilidad es de 100%, mientras que, a niveles de energía superiores, esta probabilidad se acerca a cero. Por lo tanto, la probabilidad de que un electrón pueda ocupar un estado de energía E está dada por la función de distribución o estadística de Fermi Dirac, donde la energía de Fermi E_F , es definida como el potencial químico o la energía a la cual la probabilidad de encontrar un electrón es de $\frac{1}{2}$ a 0 K [8].

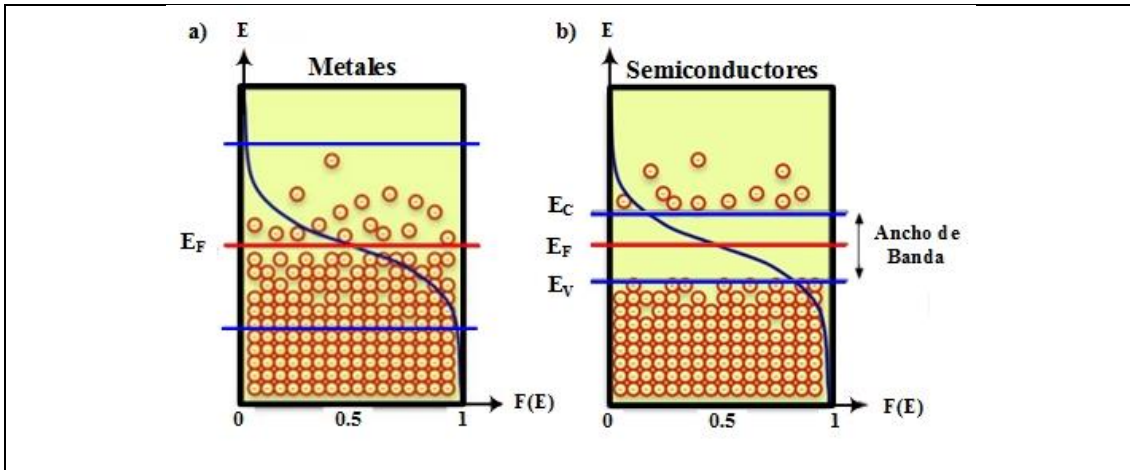


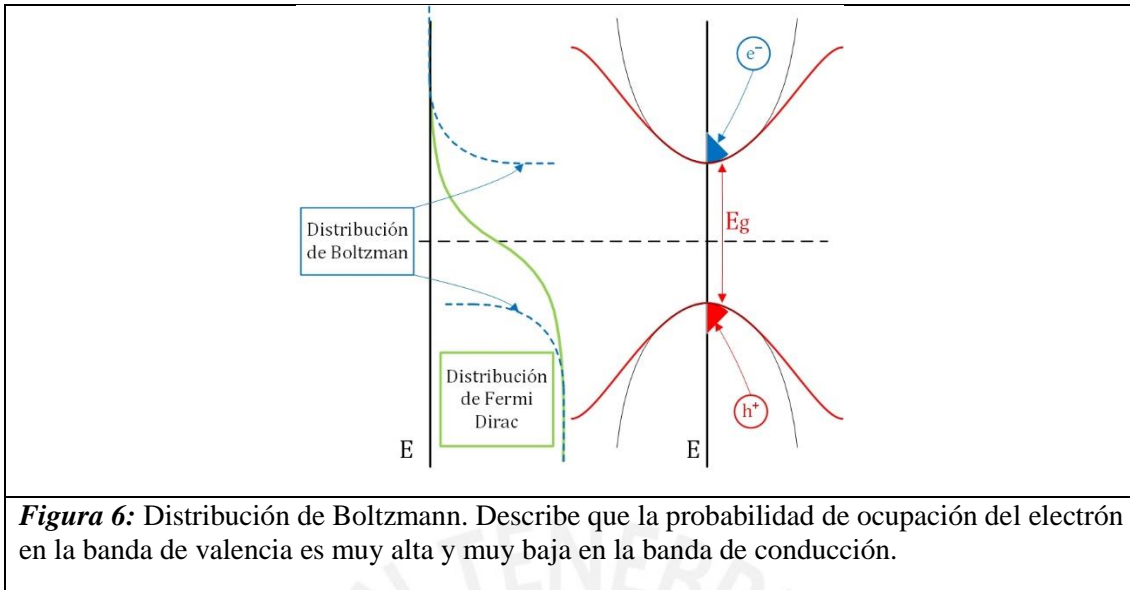
Figura 5: Diagrama de niveles de energía en a) metales. En torno al nivel de Fermi (E_F), la función de distribución de Fermi Dirac puede tomar valores entre cero y uno de probabilidad. b) semiconductores. El nivel de Fermi (E_F), cae aproximadamente en el medio de la banda prohibida de energía, donde ningún electrón puede ocupar este nivel [16].

En el caso de los semiconductores, el nivel de Fermi, se ubica al medio del ancho de banda prohibida, por lo que, de acuerdo con la distribución de Fermi Dirac, los electrones tendrían un 50% de probabilidad de ocupar estados electrónicos en este nivel. Sin embargo, ningún electrón puede ocupar este nivel, dado que no existen niveles de energía disponibles en esta región (ver figura 5). Por lo que, teniendo en cuenta que los portadores de carga en los semiconductores son dos (huecos y electrones) y son considerados como conjuntos de partículas de baja densidad, el grado de ocupación en las bandas de valencia y conducción, respectivamente, puede aproximarse a la función de distribución de Boltzman [17][18].

La distribución de Boltzmann permite explicar la concentración de electrones y huecos y establecer la diferencia de energía entre los bordes de banda y el nivel de Fermi (ver ecuaciones 2 y 3). Asimismo, describe que la probabilidad de ocupación del electrón en la banda de valencia es muy alta y en la banda de conducción es muy baja (ver figura 6) [17][18].

$E_C - E_F = kT \ln \frac{N_C}{n_i}$	<i>Ec. 2</i>
--------------------------------------	--------------

$E_F - E_V = kT \ln \frac{N_V}{p_i}$	<i>Ec. 3</i>
--------------------------------------	--------------



1.2. PROPIEDADES ÓPTICAS

Las propiedades ópticas en los semiconductores amorfos son de gran interés, debido a que están íntimamente conectadas con sus propiedades estructurales y electrónicas. A partir de mediciones de absorción de luz y de modelos que describen la absorción fundamental en semiconductores amorfos, es posible estimar el ancho de banda óptico, las colas de Urbach y la forma de la densidad de estados electrónicos, entre otros parámetros ópticos, que influyen en el diseño y fabricación de materiales y dispositivos optoelectrónicos, fotoelectroquímicos, etc [9][11][15][19][20][21][22].

1.2.1. Absorción fundamental de semiconductores amorfos

El coeficiente de absorción brinda información sobre la capacidad que presenta un material para absorber la luz. En el caso de los semiconductores amorfos, el coeficiente de absorción, permite distinguir tres regiones cerca al borde de movilidad de los electrones (ver figura 7) [9].

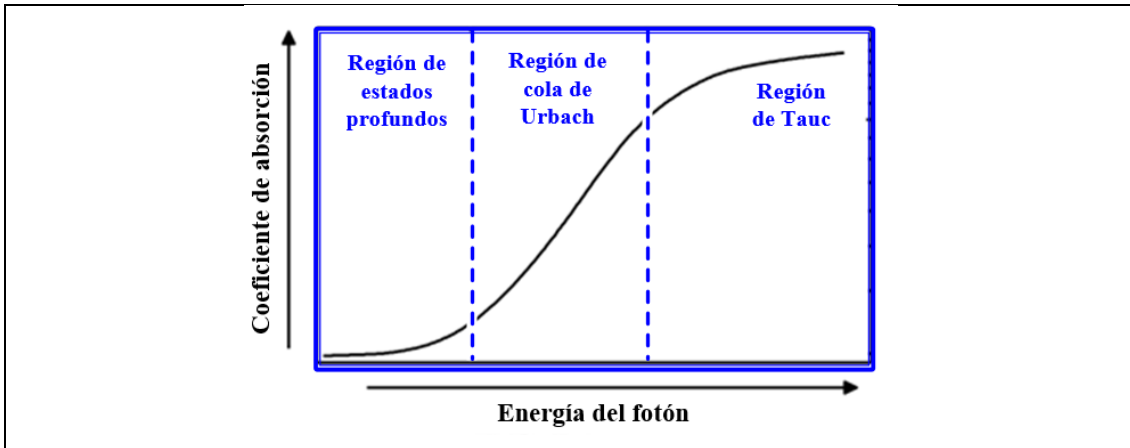


Figura 7: Esquema representativo de las tres principales regiones del coeficiente de absorción en semiconductores amorfos. La región de fuerte absorción o región de Tauc, la región de baja absorción o región de cola de Urbach y la región de estados profundos [9].

La primera región identificada es la región de fuerte absorción o región de Tauc (ver figura 7), presenta transiciones electrónicas de banda a banda. Es decir, los electrones son excitados de los estados extendidos de valencia a los estados extendidos de conducción [9][23] En este caso, la relación entre el coeficiente de absorción y la energía del fotón se describe de la siguiente manera (ver ecuación 4):

$\alpha \hbar \omega \propto (\hbar \omega - E_0)^2$	<i>Ec. 4</i>
--	--------------

Donde α es el coeficiente de absorción, $\hbar \omega$ corresponde a la energía de los fotones absorbidos y E_0 es el ancho de banda óptico. A partir de la ecuación 4, y considerando a C independiente de la energía del fotón, se define la ecuación 5 de la siguiente forma:

$(\alpha \hbar \omega)^{1/2} = C(\hbar \omega - E_0)$	<i>Ec. 5</i>
---	--------------

El ploteo de $(\alpha \hbar \omega)^{1/2}$ en función de la energía del fotón es conocido como diagrama de Tauc [19]. La segunda región es la región de baja absorción o región de cola de Urbach (ver figura 7), presenta transiciones de estados de cola a banda. Es decir, son transiciones de los estados de cola que se localizan por encima del borde de la banda de valencia a estados extendidos en la banda de conducción, y/o estados extendidos en la banda de valencia a estados de cola que se localizan por debajo de la banda de conducción [9][23]. En esta situación, se observa un incremento exponencial del coeficiente de absorción en función de la energía (ver ecuación 6).

$\alpha \propto \exp(\hbar\omega/E_U)$	<i>Ec. 6</i>
--	--------------

Donde E_U corresponde al ancho de los estados de cola localizados. Por otra parte, la última región identificada es la región de estados profundos (ver figura 7). Esta región presenta transiciones que involucran estados de defectos profundos dentro del ancho de banda prohibido y se ve influenciada por las propiedades estructurales del material [9]. Para este caso, el coeficiente de absorción exhibe un comportamiento exponencial de la frecuencia de los fotones (ver ecuación 7).

$\alpha \propto \exp(\hbar\omega/E_d)$	<i>Ec. 7</i>
--	--------------

Donde, E_d es el ancho de los estados de defectos. Generalmente el valor de E_U es menor que E_d [9].

1.2.2. Modelos para el cálculo de absorción fundamental de semiconductores amorfos

1.2.2.1. Absorción de Tauc

El modelo propuesto por Tauc permite extraer el valor del ancho de banda, a partir del gráfico $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ vs $\hbar\omega$ (ver ecuación 8), realizando un ajuste lineal en la región de absorción fundamental. El intercepto del ajuste lineal con el eje de la energía es el valor de la energía del ancho de banda de Tauc E_{Tauc} (ver figura 8) [19][24][25][26].

$\alpha_{Tauc} = M_{Tauc}^2 \frac{(\hbar\omega - E_{Tauc})^2}{\hbar\omega}$	<i>Ec. 8</i>
---	--------------

Donde, α_{Tauc} es el coeficiente de absorción, $\hbar\omega$ es la energía de los fotones absorbidos, E_{Tauc} es el ancho de banda óptico y M_{Tauc}^2 es una constante que depende de la probabilidad de transición electrónica.

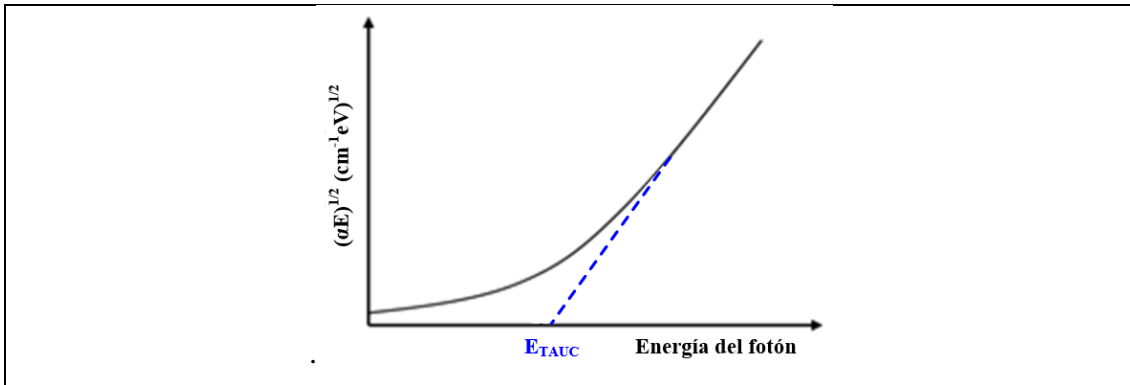


Figura 8: Esquema representativo del modelo de Tauc. Se presenta el valor del ancho de banda de Tauc E_{Tauc} al realizar un ajuste lineal en la región de alta energía [9].

1.2.2.2. Energía de Isoabsorción E_{04}

El valor del ancho de banda se puede calcular a partir de la obtención de la energía de Isoabsorción E_{04} . El valor de E_{04} se obtiene cuando el coeficiente de absorción tiene un valor de 10^4 cm^{-1} (ver figura 9), luego de graficar el coeficiente de absorción en escala logarítmica vs la energía del fotón [24][25][26][27].

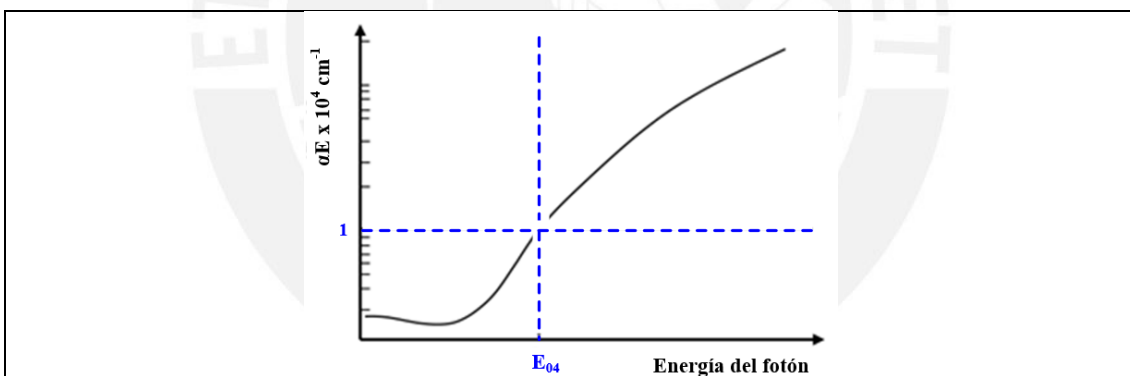


Figura 9: Esquema representativo del modelo de energía de Isoabsorción E_{04} , calculado cuando el coeficiente de absorción presenta un valor de 10^4 cm^{-1} [28].

1.2.2.3. Energía de Urbach

La región de cola de Urbach se ubica bajo la región de fuerte absorción y exhibe un comportamiento exponencial (ver figura 7). En esta región se presentan transiciones que involucran estados de cola a banda [9][23].

$\alpha(E) = \alpha_F \exp\left(\frac{E - E_F}{E_U}\right)$	<i>Ec. 9</i>
---	--------------

La ecuación 9 se puede reescribir en escala logarítmica de la siguiente manera:

$\log(\alpha(E)) = \log(\alpha_F) + \left(\frac{E - E_F}{E_U}\right)$	<i>Ec. 10</i>
---	---------------

Donde, α_F y E_F son constantes y E_U es la energía de Urbach. La E_U se extrae a partir de la inversa de la pendiente cuando se realiza un ajuste lineal en la región de Urbach [22] [24]. Se considera que las colas de Urbach se generan a partir del desorden topológico o debido a vibraciones térmicas en el material [23]. Valores representativos de E_U se estima que se encuentran entre 10 meV a 200meV [28]. Por otro lado, es posible calcular el grado de desorden a partir de la mitad del ancho máximo de vibración espectral, definiendo la distancia del enlace promedio y la variación del ángulo. Para ello, se hace uso de un espectro de absorción infrarroja o espectro Raman [28].

1.2.2.4. Modelo de Fluctuaciones de Banda

El coeficiente de absorción en la región de absorción fundamental para transiciones electrónicas directas e indirectas, se puede calcular a partir del modelo de fluctuaciones de banda [20]. Donde, se puede modelar la región de la cola de Urbach y la región del borde de absorción cerca del borde de movilidad. Además, teniendo en cuenta que el desorden topológico y las vibraciones térmicas en los materiales amorfos presentan un comportamiento muy similar, se modelan ambos efectos como fluctuaciones de banda. La razón, el material amorfo se estima ordenado a altas temperaturas (definición del modelo de fonones congelados) [20]. La ecuación que describe este modelo es la siguiente:

$\alpha(\hbar\omega) = -\frac{\pi}{4} \frac{\alpha_0}{\beta^2 \hbar\omega} Li_2(-e^{\beta(\hbar\omega - E_0)})$	<i>Ec. 11</i>
---	---------------

Donde la pendiente de Urbach es $\beta = 1/(k_B T)$ y E_0 es la diferencia de energía entre los bordes de movilidad. Luego, si se realiza un análisis asintótico a la ecuación 11, se obtienen dos ecuaciones que permiten recuperar la forma de la raíz cuadrada (parabólica)

del borde de absorción, así como la forma exponencial de la cola de Urbach (ver ecuación 12) [20][28][29][25][30].

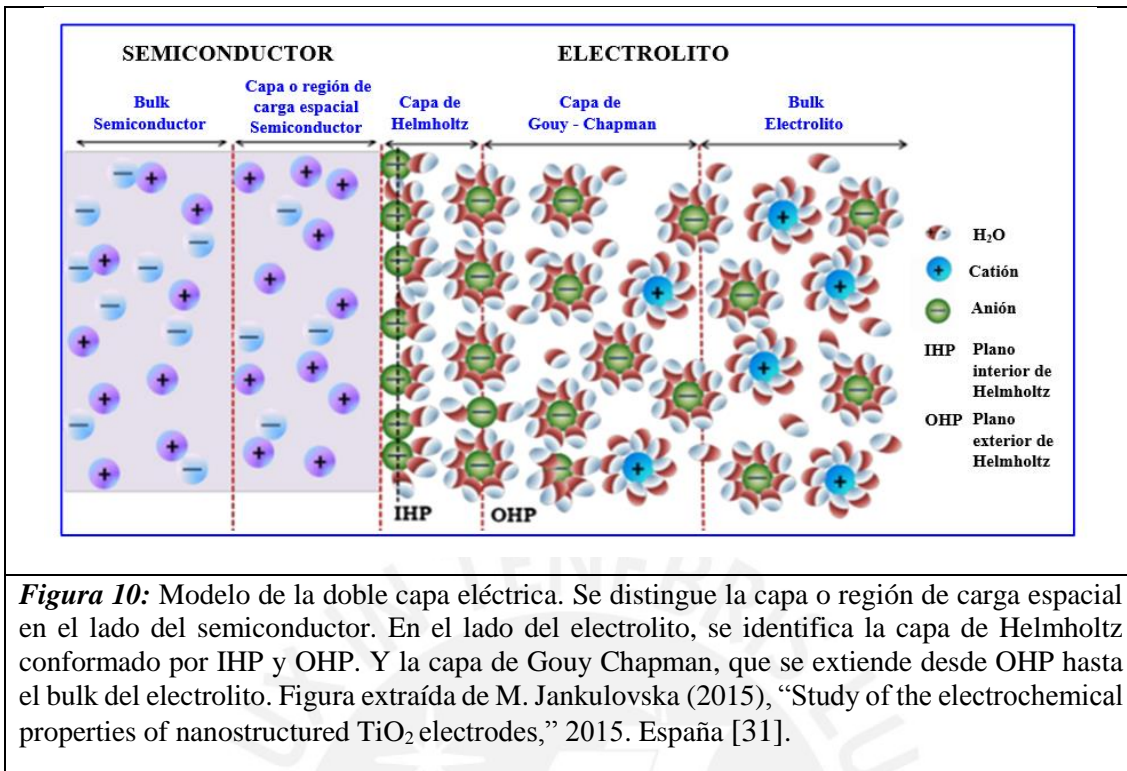
$\alpha(\hbar\omega) = \frac{\pi \alpha_0}{8 \hbar\omega} \begin{cases} \frac{2}{\beta^2} e^{\beta(\hbar\omega - E_0)} & , \quad \hbar\omega \ll E_0 \\ (\hbar\omega - E_0)^2 + \frac{\pi}{\beta^2} & , \quad \hbar\omega \gg E_0 \end{cases}$	<i>Ec. 12</i>
--	---------------

1.3. INTERFASE SEMICONDUCTOR/ELECTROLITO

Avances en celdas solares, celdas fotoelectroquímicas (PEC), microelectrónica, almacenamiento de energía y remediación ambiental, entre otros, se han ido acrecentando en los últimos años. En este contexto, la comprensión de la interfase semiconductor – electrolito, es uno de los saberes de mayor importancia en el desarrollo de la tecnología actual. Cuyo entendimiento depende tanto de la física del estado sólido como de la electroquímica [18].

1.3.1. Modelo de la doble capa eléctrica

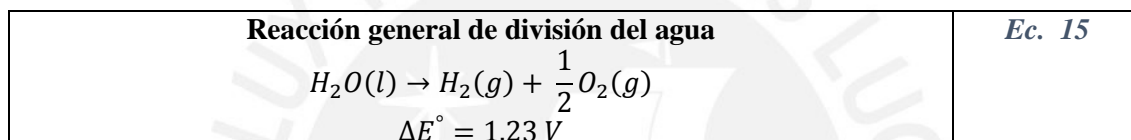
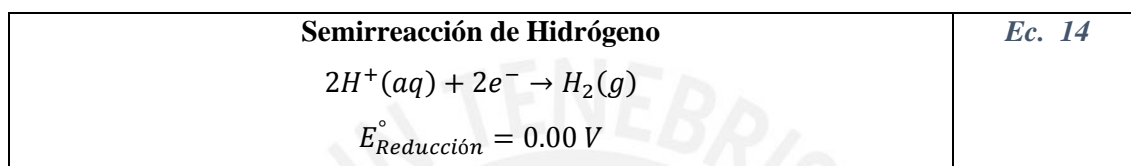
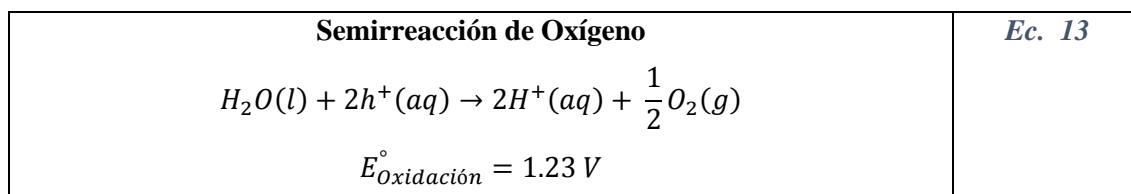
En la actualidad, la interfase semiconductor-electrolito es estudiada a partir del modelo de la doble capa eléctrica. Este modelo nos permite distinguir 3 capas diferentes (ver figura 10). En el lado del semiconductor, se puede identificar la formación de la región o capa de carga espacial, que se extiende desde la interfase hacia el interior del semiconductor. Esta región, genera una contracarga que neutraliza la carga en el lado del electrolito [18][31].



En el lado del electrolito, la capa más cercana a la superficie del semiconductor es la capa de Helmholtz, conocida también como capa de Stern o capa compacta. En esta capa podemos identificar dos planos. El plano interior de Helmholtz (IHP), o lugar geométrico de los centros eléctricos de iones específicamente adsorbidos a una distancia determinada desde la superficie del semiconductor. Y el plano exterior de Helmholtz (OHP), o lugar geométrico de los centros de los iones solvatados que se aproximan a la superficie del semiconductor a una distancia definida. Por otro lado, la capa de Gouy – Chapman o capa difusa, es aquella que se distingue desde el plano exterior de Helmholtz hasta el bulk de la solución electrolítica. Se caracteriza por presentar una densidad de carga neta (ver figura 10)[18][31].

Además, el equilibrio de esta interfase semiconductor/electrolito, se generará a partir del potencial electroquímico o nivel de Fermi del semiconductor y el potencial de oxido/reducción en el electrolito [32]. Para el caso de la división del agua, la banda prohibida del semiconductor debe exceder 1.23 eV y sus bordes de banda deben abarcar los potenciales redox del agua. Donde, el potencial de la reacción o evolución de hidrógeno (HER) debe ser más negativo que el potencial redox H⁺/H₂ de 0 V vs NHE (electrodo normal de hidrógeno a pH=0) para realizar la reducción del agua y el potencial

de reacción o evolución de oxígeno (OER) debe ser más positivo que el potencial redox O_2/H_2O de 1.23 V vs NHE (pH=0) para permitir la oxidación del agua [33]. Estas semirreacciones se presentan en las ecuaciones 13 y 14. Y la reacción general de división del agua se presenta en la ecuación 15.



Asimismo, la región de carga espacial se puede generar de acuerdo al tipo de semiconductor (tipo p o tipo n) [34], a partir de la polarización aplicada, por contacto metal/semiconductor, estados superficiales o absorción de moléculas, lo que produce un fenómeno de flexión de banda en los semiconductores [32]. La región de carga espacial y la flexión de la banda posterior favorecen la transferencia y separación de electrones y huecos en esta interfase [32].

La interfase semiconductor-electrolito se puede modelar como un conjunto de capacitores en serie. Donde, la capacitancia total se obtiene a partir de la combinación lineal de las capacitancias recíprocas de cada una de las capas que caracterizan la interfase (ver ecuación 16).

$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}}$	<i>Ec. 16</i>
---	---------------

Aquí, C_{SC} es la capacitancia de la región de carga espacial, C_H es la capacitancia de la capa de Helmholtz y C_{GC} es la capacitancia de la capa difusa o de Guoy-Chapman [18][31].

CAPÍTULO 2: CARBURO DE SILICIO (SiC)

El SiC es uno de los materiales semiconductores más destacados de este siglo. Sus sobresalientes propiedades incluyen; un amplio ancho de banda (1.8 – 3.0 eV para a-SiC:H, a comparación de celdas de Silicio microcristalino que presentan un ancho de banda relativamente bajo comprendido entre 1.3-1.6 eV [35]), alta velocidad de saturación ($2 \times 10^7 \text{ cm s}^{-1}$ para 6H-SiC, a comparación de $1 \times 10^7 \text{ cm s}^{-1}$ del Silicio [36]), alta tensión de ruptura (2.5 MV cm^{-1} para 6H-SiC, a comparación de 0.25 MV cm^{-1} del Silicio [37]), alta dureza (9.4 en la escala de Mohs [38]), alta conductividad térmica ($3 - 4 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para 3C-SiC, a diferencia del GaAs que presenta $0.5 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [37]), buena resistencia al choque térmico, resistencia a la radiación, biocompatible, estable frente a diversas temperaturas y alta estabilidad química en ambientes hostiles. El progreso obtenido en el desarrollo de componentes electrónicos, sensores, diodos emisores de luz azul y materiales de estructura robusta, es solo una muestra de los alcances de este material. En la actualidad, se distingue su empleo en dispositivos que trabajan a alta temperatura y alto voltaje, en dispositivos fotoelectroquímicos que permiten la división del agua, en la prevención de la contaminación biológica a partir de sistemas de biosensores y sistemas biomédicos, en la industria del transporte y conversión de energía solar, así como, en la tecnología de exploración espacial [38][39][40][41]. Por lo que, seguidamente, se describe la estructura del SiC, sus propiedades, aplicaciones y principales avances en los últimos años, destacándose su utilización en la fotoelectroquímica de semiconductores.

2.1. ESTRUCTURA DEL SiC

El SiC es un material semiconductor que presenta una estructura con un sistema de enlazamiento tetraédrico (un átomo de silicio se une a cuatro átomos de C o un átomo de C se une a cuatro átomos de Si) e hibridación sp^3 . Donde, el enlace de Si-C es esencialmente covalente (88% covalente y 12% iónico) y tiene una longitud de enlace de 1.89 Angstrom. Además, el SiC presenta más de 250 politipos (estructuras cristalográficas), generadas a partir de las diferentes secuencias de apilamiento de láminas dobles de átomos de Si y C. En la figura 11, se puede observar los principales politipos

estudiados, entre los que se encuentran, SiC hexagonal (2H-SiC, 4H-SiC y 6H-SiC) y SiC cúbico (3C-SiC) [39][40][42].

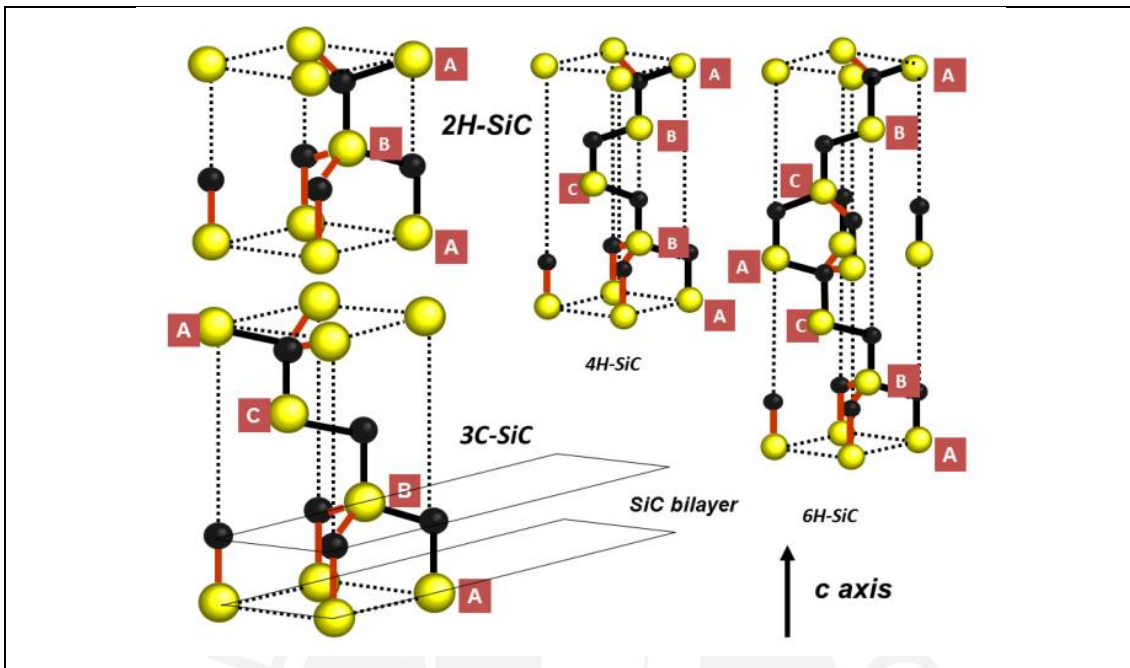


Figura 11: Esquema representativo en 3 dimensiones de los politipos de SiC. Se observa 2H-SiC, 4H-SiC, 6H-SiC y 3C-SiC. Las letras A, B y C, representan las secuencias de apilamiento de las capas dobles de Si y C. Figura extraída de Mukherjee M. (2011). *Silicon Carbide – Materials, processing and applications in electronic devices*. Croatia: InTech [37].

Por otro lado, la estructura microscópica del SiC puede generar un impacto en las propiedades del mismo. Por ejemplo, las propiedades eléctricas se ven directamente afectadas por el orden de apilamiento. Así, en el intervalo de banda inferior del politipo 3C, una sola falla de apilamiento, que es similar a la introducción de dos capas, en el intervalo de la banda superior del politipo 2H, introduce en el semiconductor, trampas electrónicas profundas [38]. La presencia de estos defectos puede producir una mayor corriente de fuga y una menor tensión de ruptura, afectando el rendimiento eléctrico de los dispositivos [43]. Este es el motivo por el cual, independientemente que el politipo SiC cúbico presenta mejores propiedades electrónicas, la mayor producción de dispositivos electrónicos de SiC se da con los politipos hexagonales [38]. La tabla 1 presenta el valor de ancho de banda para los principales politipos de SiC.

Tabla 1: Valor de ancho de banda para los principales politipos de SiC

Politipo de SiC	Energía del ancho de banda (eV)
6H-SiC	3.03
4H-SiC	3.26
3C-SiC	2.39
2H-SiC	3.33
a-SiC	1.8 a 3.0

Asimismo, el carburo de silicio amorfo (a-SiC) es un candidato ideal que puede utilizarse como fotoelectrodo en dispositivos PEC para la separación del agua a través de la energía solar. El estudio e investigación de la ingeniería de dopaje y del ancho de banda de este material han permitido obtener un ancho de banda prohibida que se encuentra en el rango entre 1.8 y 3.0 eV [25]. Además, la incorporación de carbono en películas de a-Si:H para obtener estructuras con el sistema a-Si_{1-x}C_x:H modifica el ancho de banda, haciéndolo adecuado para diversas aplicaciones. Por otro lado, la densidad de estados electrónicos de este material disminuye con la incorporación de hidrógeno en su matriz [25][44].

2.2. PROPIEDADES DEL SiC

El SiC es un material semiconductor de producción industrial, cuyas destacables propiedades, lo han convertido en una opción de preferencia, en la fabricación de dispositivos que deben trabajar a alta temperatura, frecuencia, voltaje y potencia. Las propiedades más resaltantes de este material son: su amplio ancho de banda (ver tabla 1), elevada velocidad de saturación ($2 \times 10^7 \text{ cm s}^{-1}$), gran dureza, alta tensión de ruptura ($>1 \text{ MV cm}^{-1}$), elevada estabilidad química en una diversidad de ambientes severos, entre otras propiedades [25][38][39][40][41].

Posee una dureza de 9.4 en la escala de Mohs. Su densidad es de 3.21 g/cm^3 y su módulo de Young se encuentra en el rango de 400-500 GPa. Además, presenta velocidades de onda acústicas elevadas y un valor de conductividad térmica próximo a $5 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para cristales sin dopar de alta calidad [38].

El SiC es un material biocompatible y de elevada resistencia a la corrosión. Estas características están relacionadas directamente con su estabilidad química. De manera que, la superficie del SiC resiste el ataque químico de otros elementos. Además, sumado a su dureza, presenta sobresalientes características tribológicas [38][39][40].

2.3. APLICACIONES DEL SiC

El SiC es un material con múltiples aplicaciones, entre ellas destacan su utilización en la industria metalúrgica para la desoxidación y recarburación de fundiciones de hierro y acero. Su uso como material refractario en revestimientos de hornos, calderas e intercambiadores de calor. Su empleo como material abrasivo para desbastar y pulir y en diversas herramientas de corte debido a su dureza cercana a la del diamante. Por otro lado, debido a su elevada resistencia al desgaste y resistencia a altas temperaturas, es el material más usado como cerámica estructural. Se utiliza en inyectores de chorro de arena, alabes de turbinas, componentes de motores de combustión e industria aeronáutica. Además, destaca como material compuesto (con metales, resinas o polímeros) en la fabricación de vehículos espaciales, satélites, automóviles y trenes de alta velocidad [45]. Adicionalmente, también es empleado en el diseño de diodos de emisión de luz, así como dispositivos semiconductores, cuya utilización implica casi todas las áreas de nuestro diario vivir [38][39][40][42].

El SiC es un material de fabricación industrial, cuyos últimos avances implican su uso en sensores MEMS que acoplados a circuitos inalámbricos de temperatura elevada posibilitan su uso en ambientes subterráneos (geotérmicos), para la recolección de datos. Además, de su uso en aplicaciones de filtrado de radiofrecuencia y osciladores de referencia, como resonadores MEMS. Por otro lado, el SiC es utilizado en dispositivos usados para el control de la combustión en aplicaciones de turbinas de gas, así como el monitoreo ambiental, comprobando la emisión de gases de escape nocivos, generados por la manufactura en general. Los nanowires de SiC destacan por su uso en sistemas nanoelectromecánicos (NEMS) en entornos hostiles, así como catalizadores en la producción de hidrógeno y como material de refuerzo en dispositivos que trabajen a altas temperaturas y que necesiten una mayor resistencia [38][39][40][42].

El empleo del SiC en biosensores y dispositivos biomédicos se ha acrecentado en los últimos años. Debido principalmente, a su biocompatibilidad, así como estabilidad química y no toxicidad. Por ejemplo, su uso en recubrimientos ortopédicos, en stents que permiten mejorar la hemocompatibilidad, para la detección de ADN y en sensores de impedancia de microagujas que permiten una inspección no destructiva de órganos y

tejidos vivos. La utilización del SiC en dispositivos de conversión de energía fotovoltaica y termoiónica se debe a la estabilidad de su estructura, que permite su uso en ambientes de alta radiación y de temperaturas elevadas para su aplicación en la industria espacial, por ejemplo [38][39][40][42]. Por otro lado, se destaca también el uso de partículas de SiC como refuerzo en materiales compuestos de matriz de titanio (TMC), material empleado como recubrimiento en implantes total de cadera [46][47], dado que permite mejorar las propiedades mecánicas, tribológicas y electroquímicas de estos recubrimientos.

El uso del SiC como fotoelectrodo para la división del agua a partir de la energía solar es uno de los avances más resaltantes de los últimos años, que permite la obtención de hidrógeno como un combustible limpio y renovable. El empleo de películas delgadas de SiC en celdas PEC y dispositivos tándem PV/PEC, así como otras reacciones catalíticas, se debe a sus excepcionales propiedades. Un ancho de banda idóneo, posiciones adecuadas de sus bandas de energía, ya que se extienden a ambos lados de los potenciales redox del agua (potencial de reducción de H^+/H_2 de 0 V vs NHE a pH=0 y potencial de oxidación de O_2/H_2O de 1.23 V vs NHE a pH=0 [33]) y estabilidad química, presentando una adecuada durabilidad en ambientes severos. Por lo que, a continuación, se presenta los principales trabajos de investigación realizados en este campo, a la fecha. Tanto para SiC cristalino como para a-SiC amorfo (ver tabla 2).

En 1997, Lauermann et al. investigaron las propiedades electroquímicas de electrodos monocristalinos de tipo n y p de SiC a través de medidas Mott-Shottky, medidas de corriente-potencial, entre otras, en diversas soluciones. Donde no se encontró fotoelectrólisis del agua, sino más bien, la formación de CO_2 , CO y óxidos de silicio, debido a la oxidación anódica del SiC. Sin embargo, estos análisis iniciales, son parte de diversos estudios que se han realizado con miras a comprender los procesos que se originan entre el semiconductor y el electrolito [48].

Schnabel et al. estudiaron electrodos monocristalinos de p-SiC de 4H y 6H y n-SiC de 6H. Donde a partir de mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica y voltametría cíclica se determinó que los potenciales de banda plana presentan una dependencia del pH. Asimismo, evidenciaron el posible uso del p-SiC como fotocátodo

para la deshalogenación reductora de ácidos acéticos halogenados, que es un proceso químico que permite remover halógenos de contaminantes tóxicos, reduciendo sus efectos nocivos [49].

Sebastian et al. en el 2001, investigaron películas delgadas de p-SiC y n-SiC en KOH y Na₂SO₃, respectivamente. Donde a partir, de mediciones de corriente-voltaje (I-V) y Mott-Shottky, se observó la generación de una fotocorriente para ambas películas, así como la determinación de los potenciales de banda plana en cada caso. Con lo cual, se respalda la viabilidad de usar el SiC en la división de agua fotoelectroquímica [50].

En el 2002, Akikusa et al. estudiaron el empleo de celdas p-SiC/Pt y p-SiC/n-TiO₂ en la fotoelectrólisis del agua. Se obtuvo una eficiencia muy baja de 0.06% para la celda de p-SiC/n-TiO₂. Sin embargo, evidenciaron que este sistema permite la división del agua sin la necesidad de aplicar un potencial de polarización externo [51].

Yasuda et al. investigaron las propiedades fotoelectroquímicas de 4H- y 6H-SiC tipo p y 3C-SiC tipo n. A partir, de mediciones de Capacitancia-Voltaje (C-V) determinaron los potenciales de bordes de banda de cada una de las muestras, en diversos electrolitos. Demostrando que es posible su uso como fotoelectrodos para la división de agua en dispositivos autónomos. La eficiencia de conversión STH (solar-to-hydrogen) de 4H-SiC tipo p obtenida fue de 0.10% [52].

En el 2014, Kato et al. evaluaron los fotocátodos de 4H-, 6H- y 3C-SiC tipo p para su uso en dispositivos de división de agua. A partir, de mediciones de fotocorriente, se determinó que 3C-SiC presenta una eficiencia de conversión de 0.38%, sin necesidad de aplicar un potencial de polarización externo. Por lo que, se considera que 3C-SiC tipo p, es un fotoelectrodo adecuado para su empleo en la fotoelectroquímica división del agua [53].

Ma et al. estudiaron películas monocristalinas de 3C-SiC de tipo p sobre sustratos de Si de tipo p y sustratos de Si tipo n, a partir de mediciones de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) y de mediciones de corriente-voltaje (C-V). Los resultados arrojaron, que es posible utilizar p-SiC en sustratos de Si tipo p, como fotocátodo, así como fotoánodo, dado que en ambas situaciones se produce una fotocorriente catódica, o fotocorriente anódica, respectivamente. Además, se observó la formación de óxidos de silicio, CO, CO₂ y carbonatos a partir de las mediciones de XPS,

luego de finalizados los ensayos electroquímicos. Por otro lado, en el caso de 3C-SiC de tipo p sobre sustratos de Si de tipo n, se origina una fotocorriente anódica al ser usado como fotoánodo donde se da la reacción de evolución de oxígeno [54][55][56].

En el 2008, Hu et al. estudiaron el uso del a-SiC:H como fotoelectrodo para la división del agua solar en una estructura híbrida PV/PEC, alcanzando una eficiencia de STH mayor al 5%. Mostrando que la película nativa de SiO_x que se forma sobre la superficie de a-SiC:H influye en la generación de la fotocorriente del fotoelectrodo [57].

Matulionis et al. investigaron películas de a-SiC:H producidas a través de RF-PECVD que combinadas con a-Si:H en un dispositivo tándem, deberían poder utilizarse para la producción de hidrógeno desde la división del agua fotoelectroquímica. En esta investigación, se presentan como los distintos tipos de sustratos utilizados (vidrio Corning-1737 Alkali-free, vidrio recubierto SnO₂:F tipo U texturizado Asahi y acero inoxidable pulido PM-12), el recubrimiento de nanopartículas de platino y el pH del electrolito influyen en la durabilidad de los fotoelectrodos de a-SiC:H [58].

En el 2009, Simonds et al. estudiaron películas ricas en Si con 6, 9 y 11% de C, como películas absorbedoras en dispositivos de celdas solares de unión p-i-n, donde con el incremento de la concentración de C, se incrementa también la densidad de defectos en las películas [59].

Zhu et al. en el 2010, investigaron el uso de a-SiC:H como fotoelectrodo para la división del agua solar. Las películas de a-SiC:H se obtuvieron a partir de RF-PECVD, demostrando que la incorporación de C, mejora el ancho de banda del material; mientras que, la incorporación de hidrógeno, genera una disminución de defectos en la película. La estructura a-SiC:H(p)/a-SiC:H(i) presentó una extraordinaria durabilidad de hasta 100 horas cuando las películas son sumergidas en un electrolito de pH2. Por otro lado, se obtuvo una eficiencia de conversión STH mayor al 10% con una simulación, donde el a-SiC:H es utilizado como fotoelectrodo en un dispositivo tándem PV/a-SiC:H [44].

En el 2016, Huran et al. estudiaron el uso de películas de a-SiC en sustratos de Si, para su aplicación en dispositivos de división del agua fotoelectroquímica. A partir, de mediciones RBS, ERD, FTIR, Raman y corriente-voltaje (I-V) se caracterizó la influencia

del electrolito, antes y después de haber sumergido las muestras a pH1 y pH2 de ácido sulfúrico (electrolito utilizado)[60].

Digdaya et al. evidenciaron que una película delgada de Níquel (Ni) acoplada a un catalizador de níquel molibdeno mejora la actividad de fotocátodos de a-SiC recubiertos de TiO₂ lográndose una densidad de fotocorriente de 14 mA cm⁻² a 0 V vs RHE [61].

En el 2018, Perez-Rodriguez et al. mejoraron el rendimiento de un fotocátodo de a-SiC:H con la incorporación de una capa de óxido de silicio nanocristalino tipo n, obteniéndose una densidad de corriente de 10 mA cm⁻² a 0 V vs RHE en un electrolito de pH4. Por otro lado, junto a una capa de SiO₂, se presenta un mejor alineamiento de la banda con el electrolito [62].

Kaci et al, en el 2020, estudiaron la actividad catalítica de películas delgadas de a-SiC y de Cu-SiC para su empleo como catalizador en la reducción fotoelectroquímica de CO₂. Donde a partir de mediciones SEM, corriente-voltaje (C-V) y voltamperometría de barrido lineal, se observó que la adición de Cu al SiC genera una mejor velocidad de reacción a comparación de a-SiC [63].

Mejía et al. investigaron la ingeniería de banda prohibida de películas delgadas de a-SiC, para su empleo en la fotoelectroquímica división del agua. Las películas de a-SiC fueron sometidas a tratamientos de recocido post-deposición de 100 a 700 °C, con diferentes concentraciones de hidrógeno (0,3,5 y 15 sccm) y luego caracterizadas a partir de mediciones UV-VIS, FTIR, FESEM y corriente-voltaje (C-V). Se obtuvo el valor del ancho de banda prohibida a partir de 3 modelos (Tauc, E₀₄ y fluctuaciones de banda), donde los distintos valores extraídos de ancho de banda evidencian que las características estructurales de a-SiC:H juegan un rol preponderante en el aumento del valor de ancho de banda obtenido luego del recocido, en vez de la concentración de hidrógeno [25].

En el 2021, Mejía et al. estudiaron el comportamiento electroquímico de películas delgadas de a-SiC:H tipo p, así como sus propiedades ópticas y estructurales. A partir de mediciones FESEM, AFM, UV-VIS, FTIR, corriente-voltaje (C-V), EIE y Mott-Shottky, se determinó que las propiedades optoelectrónicas presentan un mejor comportamiento luego de los tratamientos térmicos. Asimismo, la fotocorriente alcanzada es de 17 mA cm⁻² a -1.75V vs Ag/AgCl (KCl 3.5M). Donde, el incremento obtenido en la fotocorriente

inducida por el recocido, se estima está relacionado al efecto de pasivación debido a la capa de óxido nativo, así como a los contactos óhmicos presentes en la estructura del fotocátodo [30].

Tabla 2: Principales trabajos de investigación de SiC realizados en las últimas décadas.

Material	Potencial de banda plana	Ancho de banda	Electrolito	Densidad de fotocorriente	Eficiencia de conversión solar a hidrógeno	Año de publicación
4H-SiC tipo p 6H-SiC tipo p 6H-SiC tipo n	1.8 a 2.5 eV para p-SiC -1.3 V vs NHE	~ - 3.1 eV	0.5 M K ₂ SO ₄	-	-	2001 [49].
n-SiC p-SiC	~1.5 eV 1.6 eV	-	0.1 M Na ₂ SO ₃ 1 M KOH	-	-	2001 [50].
p-SiC/Pt p-SiC/n-TiO ₂	1.42 V vs SCE	2.92 eV	0.5M H ₂ SO ₄	0.135mA cm ⁻² a 0 vs SCE 0.05 mA cm ⁻²	0.17% 0.06 %	2002 [51].
4H-SiC tipo n y p 6H-SiC 3C-SiC tipo n	-	-	HCl (pH=1.5) Na ₂ SO ₄ (pH=7) NH ₄ OH (pH=12.2) 1M H ₂ SO ₄	830 uA cm ⁻² para 4H-SiC tipo p	0.10% para 4H-SiC tipo p	2012 [52].
4H-SiC tipo p 6H-SiC tipo p 3C-SiC tipo p	-	-	1 M H ₂ SO ₄	-	0.10% 0.26% 0.38%	2014 [53].
3C-SiC	-	2.3 eV	0.1M H ₂ SO ₄	-	80% IPCE SiC tipo p en Si tipo p	2012 [54]. 2014 [55][56].
a-SiC:H	-	1.98 a 2.2 eV	solución de ácido sulfámico / biftalato de potasio y surfactante triton X-100 (pH=2) H ₂ SO ₄ (pH 0.0-0.5)	4-5 mA cm ⁻²	5%	2008 [57][58].
PV/a-SiC:H	-	2.0 eV para a-SiC:H	-	1.3 mA cm ⁻²	1.6% 10% por simulación	2010 [44].
Al/SiC/Si/Al	-	-	H ₂ SO ₄ pH=2 H ₂ SO ₄ pH=1	-	-	2016 [60].
a-SiC/TiO ₂ /Ni/Ni-Mo	-	-	KOH pH=14	~14 mA cm ⁻²	-	2016 [61]
nc-SiO _x :H/a-SiC:H	-	-	Ftalato de hidrógeno de potasio (pH=4)	10 mA cm ⁻²	-	2018 [62].
a-SiC Cu-a-SiC	-	-	0.1 M Na ₂ CO ₃ (pH=11)	-	-	2020 [63].
a-SiC:H	-	2.59 a 2.76 eV	1M H ₂ SO ₄	17 mA cm ⁻² a -1.75V vs Ag/AgCl (KCl 3.5M)	-	2021 [25][30].

CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La producción de películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H se realizó a partir de la técnica de pulverización catódica de radiofrecuencia con magnetrón. Además, la determinación de los principales parámetros ópticos como el coeficiente de absorción, el índice de refracción y el espesor de las muestras se determinó a partir de los espectros de transmitancia obtenidas por medio del empleo de la técnica de espectroscopia UV/VIS/NIR. Asimismo, los modos de vibración, la concentración de hidrógeno y la densidad de los enlaces moleculares se calcularon a partir de los picos de absorción de IR. Por otro lado, el comportamiento y modelado de la interfaz semiconductor-electrolito se obtuvo a partir de mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE). A continuación, se presenta un breve resumen de las técnicas empleadas para el análisis del presente trabajo de tesis, así como los equipos, parámetros y condiciones de evaluación de las muestras, teniendo en cuenta, que las mismas fueron sometidas a un tratamiento químico en una solución 1M de H₂SO₄, que permite evaluar su resistencia a un medio corrosivo y su posible utilización como fotoelectrodo en celdas electroquímicas.

3.1. TÉCNICA DE PULVERIZACIÓN CATÓDICA DE RADIOFRECUENCIA

La obtención de dispositivos basados en SiC, se da gracias a las distintas técnicas de fabricación de películas delgadas que existen en la actualidad, donde la técnica de pulverización catódica de radiofrecuencia con magnetrón es un proceso ventajoso, que permite la producción de películas delgadas a un relativo bajo costo y con aplicación a distintos materiales con variedad de composición [64].

La pulverización catódica o sputtering es un proceso de deposición física, generado mediante plasma luminiscente, que se realiza a baja presión (10^{-3} a 10^{-1} mbar). Consiste en la extracción de átomos y moléculas de la superficie de un material llamado blanco, target u objetivo a través del bombardeo con iones acelerados. Luego, los átomos y moléculas, que adquieren la suficiente energía para abandonar la superficie del target, se depositan en un sustrato, donde se forma la película delgada originada a partir de este

material (ver figura 12). La transferencia de momento de los iones acelerados a los átomos de la superficie del target constituye la base fundamental de esta técnica [65][14].

Todo el proceso de deposición se realiza en una cámara con un flujo continuo de un gas inerte (puede ser Argón, Nitrógeno, entre otros), que es ionizado a partir de la aplicación de un alto voltaje. Los iones impactan en el target, donde se desprende el material que se depositará en el sustrato. Como efecto adicional, se da la liberación de electrones secundarios que colisionan con los átomos del gas neutro (Argón) que se encuentran entre el sustrato y el target, originándose la ionización de más átomos de argón, incrementándose así el flujo de iones al target [14][65][66].

La alta tensión aplicada entre el cátodo (target) y el ánodo (sustrato), enciende el plasma, el cual se densifica cerca del target, a partir del uso de un campo magnético (magnetron sputtering). La velocidad de deposición se incrementa gracias al uso de magnetrones, que permiten que el recorrido de los electrones se genere en trayectorias helicoidales alrededor de las líneas de campo magnético, aumentando la probabilidad de ionización. Por otro lado, para poder bombardear targets aislados es necesario utilizar una fuente de potencia de Radiofrecuencia (RF) en vez de una fuente de potencia directa (DC), dado que el uso del potencial alternativo evita la acumulación de carga positiva sobre el target, situación que se genera si en cambio se utiliza una fuente DC, que disminuye la tasa de deposición. Adicionalmente, es necesario el uso de un sistema de refrigeración que impida el sobrecalentamiento del cátodo, dado que más del 95% de la energía entregada por los iones incidentes se transforma en calor [14][65][66][67].

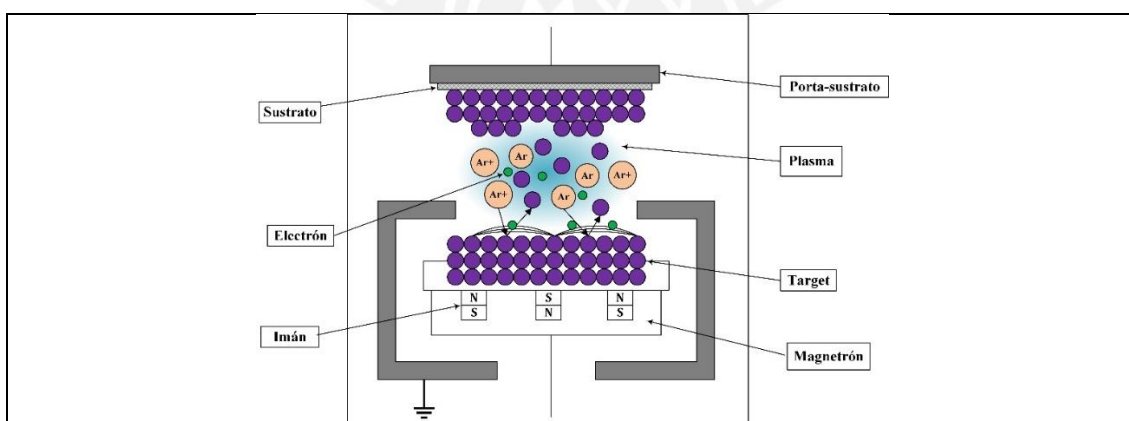
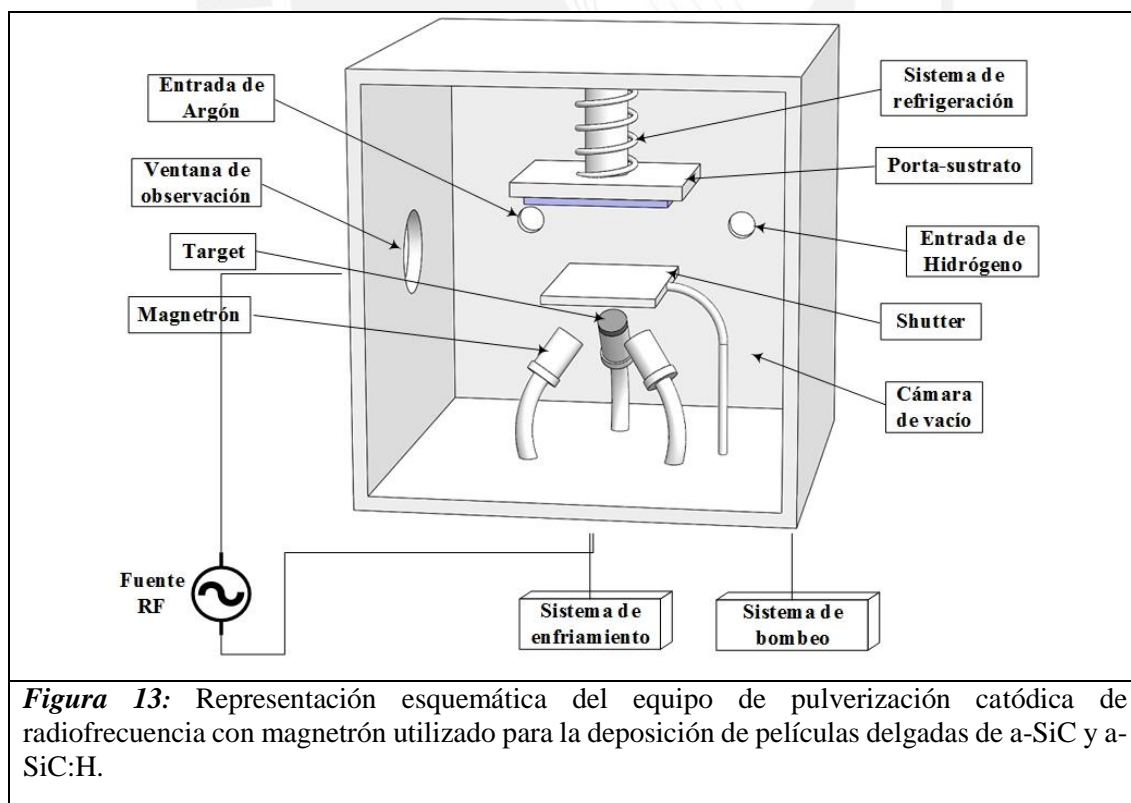


Figura 12: Representación del proceso de deposición de películas delgadas a partir de la técnica de pulverización catódica de radiofrecuencia con magnetron.

3.1.1. Producción de películas delgadas amorfas de a-SiC y a-SiC:H

Las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H se depositaron en el equipo de pulverización catódica de radiofrecuencia del Laboratorio de Ciencia de Materiales de la Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP). Este equipo está conformado por una cámara de vacío, un sistema de refrigeración con agua fría a 12 °C, un grupo de bombeo constituido por una bomba mecánica 100 LX4/F75-Uneleca, con la cual se puede lograr un pre-vacío de hasta 7×10^{-2} mbar, y una bomba turbo molecular Turbovac 450-Pfeiffer capaz de llegar a presiones del orden de 10^{-7} mbar. Las dimensiones de la cámara de vacío son 50×50×49 cm. En la base se encuentran ubicados tres magnetrones con objetivos circulares de 51 mm de diámetro (2 pulgadas). Además, presenta varios orificios que permiten la conexión al sistema de bombeo, ingreso de los gases y mangueras del sistema de enfriamiento. Asimismo, cuenta con una fuente de alimentación de radiofrecuencia Cesar 133-Dressler e instrumentos de medición como sensores de presión Pirani, que permiten medir presiones en el rango de 1.13×10^{-0} a 3×10^{-3} mbar y un sensor TP6 261-Pfeiffer que mide desde la presión atmosférica a 5×10^{-9} mbar. A continuación, se presenta un dibujo esquemático del equipo utilizado (ver figura 13).



Los sustratos utilizados para la deposición de las películas fueron sílice fundida (soda lime silica glass) de dimensiones 75x25x1 mm de la empresa B&C Germany y Silicio cristalino. Además, estos fueron limpiados con alcohol con un sistema de ultrasonido durante un minuto. El proceso se repitió varias veces, teniendo en cuenta que una adecuada limpieza garantiza una buena adherencia de la película.

La obtención de las películas delgadas inició al colocar los sustratos en el portasustrato e introducirlos al interior de la cámara a una altura de 50 mm por encima de los magnetrones. A continuación, el vacío se realizó en dos etapas; primero se consiguió un pre-vacío con la bomba mecánica hasta alcanzar una presión del orden de 10^{-2} mbar. Y luego, se produjo un alto-vacío con la bomba turbo molecular hasta alcanzar la presión de 4.7×10^{-6} mbar, lo cual evita la presencia de impurezas que puedan ser parte de las películas depositadas. Una vez que se obtuvo el vacío adecuado, se introdujo Argón (pureza 5N) para alcanzar la presión de trabajo y formar el plasma (ionización de los átomos de argón) e Hidrógeno (pureza 5N) como dopante de la película delgada. El flujo de los gases se midió en centímetros cúbicos estándares por minuto (sccm) con un controlador Micromix 4000. La presión de trabajo utilizada para la ionización de los gases fue de 5×10^{-2} mbar. Una vez se encendió el plasma, primero se efectuó un pre-sputtering durante 15 minutos para limpiar el objetivo. Además, el acoplador de impedancia del equipo aseguró que toda la potencia fuera entregada (el reflejo fue menor a 0.1W).

El target u objetivo usado fue un disco de carburo de silicio cristalino c-SiC de alta pureza (51 mm de diámetro). La impureza dominante del target era nitrógeno con una concentración menor a 10 ppm. Finalmente se hizo la deposición con una potencia de 120 W y una presión de trabajo de 1.5×10^{-2} mbar. El tiempo de deposición fue de 450 minutos.

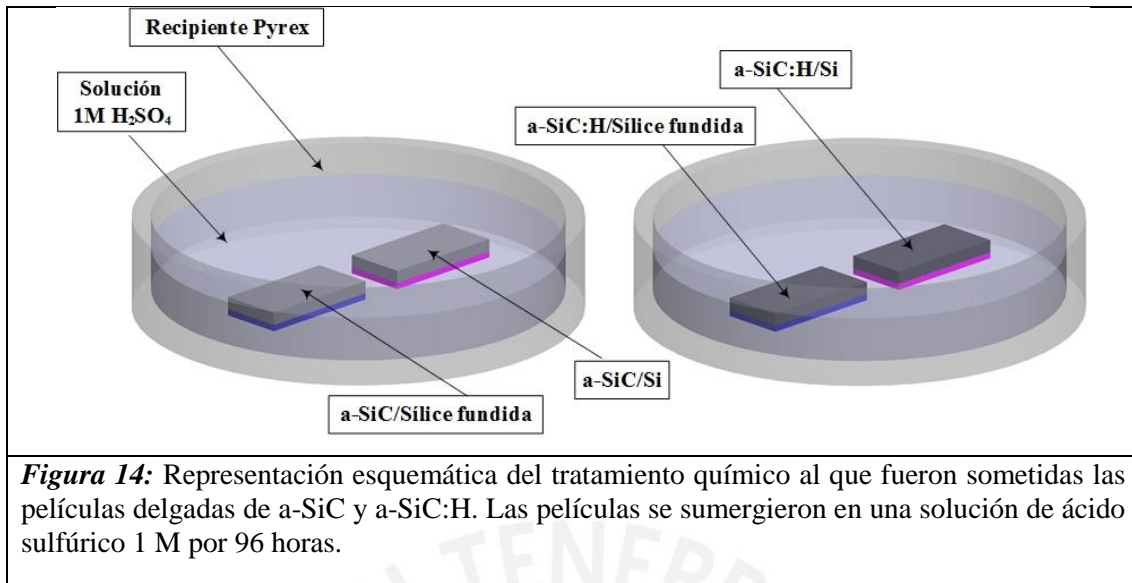
Se realizaron dos procesos de deposición en los que se obtuvieron muestras con y sin hidrógeno, tanto sobre sustratos de sílice fundida como de Si cristalino. Las películas de a-SiC fueron preparadas en una atmósfera solo de argón y las películas de a-SiC:H fueron preparadas con 3 sccm de hidrógeno, el cual se añadió durante el proceso deposición. Se utilizó un flujo de 3 sccm, tomando como referencia otras investigaciones realizadas con a-SiC en que se trabajó con este flujo [25][68]. Las condiciones de deposición se resumen en tabla 3.

Tabla 3: Parámetros utilizados durante el proceso de deposición de las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H

Código de la muestra	Tiempo de deposición (Min)	Flujo de hidrógeno (sccm)	Flujo de argón (sccm)	Potencia (SiC)	Presión de trabajo (mbar)	Espesor aproximado (nm)
Muestras 1: a-SiC	450	0	30	120	1.5×10^{-2}	855.65 ± 0.92
Muestras 2: a-SiC:H	450	3	27	120	1.5×10^{-2}	855.12 ± 0.37

3.2. TRATAMIENTO QUÍMICO

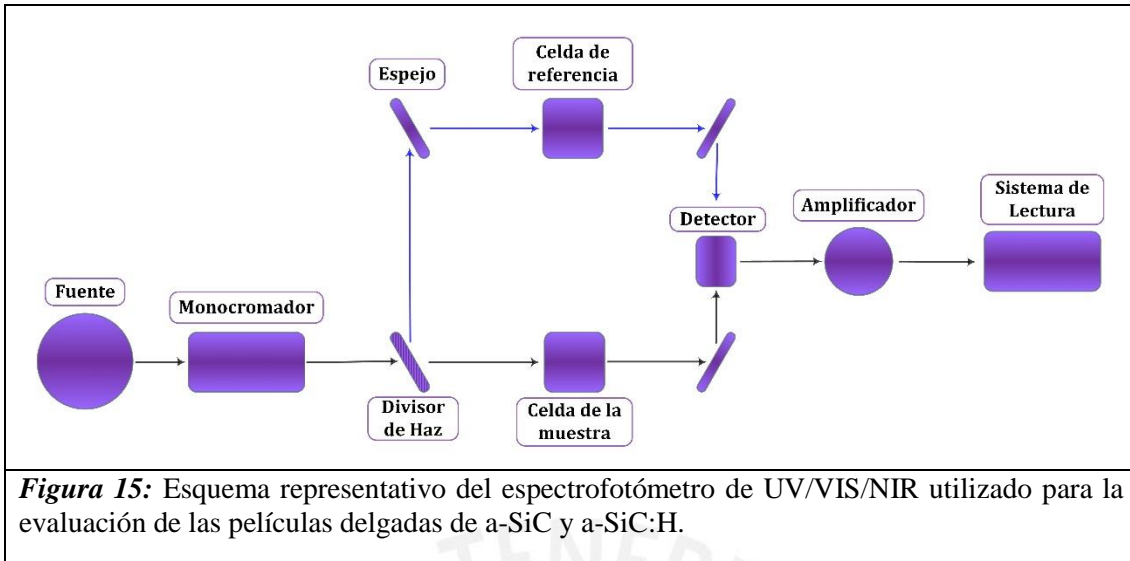
El objetivo principal del presente trabajo de tesis es estudiar y caracterizar óptica y electroquímicamente las películas delgadas obtenidas de a-SiC y a-SiC:H luego de haber sido sumergidas en una solución electrolítica. Para lo cual, las películas fueron sumergidas durante 96 horas en un recipiente que contenía una solución de ácido sulfúrico 1M H₂SO₄. La elección de la solución y concentración se hizo de acuerdo con la revisión bibliográfica revisada sobre SiC y su utilización en celdas PEC que permiten la división del agua. Dentro de las soluciones más utilizadas se encuentran 0.1M Na₂SO₄ [48], 1M KOH y 0.1M Na₂SO₃[50], 0.5M H₂SO₄ [51][69], 0.3M KOH[70], 1M H₂SO₄ [44] [52][53], 0.1M H₂SO₄ [54][55], donde el ácido sulfúrico destaca en su uso a distintas concentraciones. Por otro lado, es importante resaltar que las mediciones espectroscópicas de UV VIS, FTIR y EIE se hicieron antes y después de haber colocado las películas de a-SiC y a-SiC:H al tratamiento de inmersión en ácido sulfúrico. A continuación, se presenta un esquema con las características principales (ver figura 14).



3.3. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE E INFRARROJO CERCANO (UV/VIS/NIR)

La Espectroscopia de transmisión en el rango ultravioleta visible e infrarrojo cercano (UV/VIS/NIR) es una de las técnicas analíticas más populares utilizadas hoy en día para la identificación de los grupos funcionales presentes en una molécula [71], así como, para la determinación de parámetros ópticos de diversos materiales (por ejemplo, en películas delgadas de distintos semiconductores) [14][25][28][67]. Además, permite calcular la eficiencia de absorción de luz de un fotoelectrodo [72]. El estudio de la cantidad de radiación electromagnética que absorbe o transmite una película en función de la longitud de onda es la base fundamental de esta técnica. Teniendo en cuenta que, la radiación absorbida por los electrones de valencia en esta región del espectro genera transiciones entre los estados electrónicos del material evaluado [71][73].

Los espectros de transmisión se obtienen a partir de un espectrofotómetro (ver figura 15), cuyos componentes básicos son: una fuente de radiación, un monocromador, un divisor de haz, compartimientos para la muestra y la referencia, un detector de radiación y un dispositivo de procesamiento y lectura para la señal detectada [71][73].



El espectrofotómetro utilizado es un dispositivo de doble haz. La radiación para el equipo utilizado proviene de dos fuentes de luz, una lámpara de tungsteno o wolframio que emite entre 330 y 2500 nm (región que comprenden el visible y el IR cercano) y una lámpara de Deuterio que emite por debajo de los 330 nm aprox. en la región ultravioleta. La evaluación inicia cuando la radiación, proveniente de la fuente de luz, pasa por el monocromador, el cual selecciona la longitud de onda deseada. Es decir, descompone la radiación policromática en sus componentes, dando como resultado un haz monocromado, cuya longitud de onda pertenece a la región en estudio. Luego, tras salir la radiación por la rendija de salida, esta incide en un divisor que divide la radiación en un haz dirigido hacia el compartimiento de referencia y otro hacia el compartimiento de la muestra. A continuación, el detector convierte la energía radiante recibida en una señal eléctrica que pueda ser procesada. Finalmente, la señal transmitida por el detector es amplificada y obtenida a través de un dispositivo de procesamiento y lectura para la señal detectada. La transmitancia $T(\lambda)$ obtenida es entonces el resultado entre el cociente entre la radiación transmitida a través de la muestra y la radiación incidente o de referencia para la longitud de onda evaluada [71][72][73].

3.3.1. Medidas Espectroscópicas UV/VIS/NIR y determinación de parámetros ópticos.

Los espectros de transmisión de las películas delgadas depositadas sobre sustratos de sílice fundida fueron obtenidos con el espectrofotómetro de doble haz, modelo Lambda

2-950 UV/VIS/NIR de la compañía Perkin Elmer, perteneciente al Centro de Caracterización de Materiales (CAM) de la PUCP. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente en un rango espectral comprendido desde 190 a 1100 nm y con una resolución espectral de 1 nm entre cada medida. La transmitancia óptica se midió en incidencia normal.

A partir de las mediciones de transmitancia realizadas (ver figura 16) y aplicando un método de envolvente modificado, apropiado para la determinación de la absorción fundamental de películas dieléctricas, se estimaron los principales parámetros ópticos como son: el índice de refracción, el coeficiente de absorción y el espesor de las películas evaluadas [21].

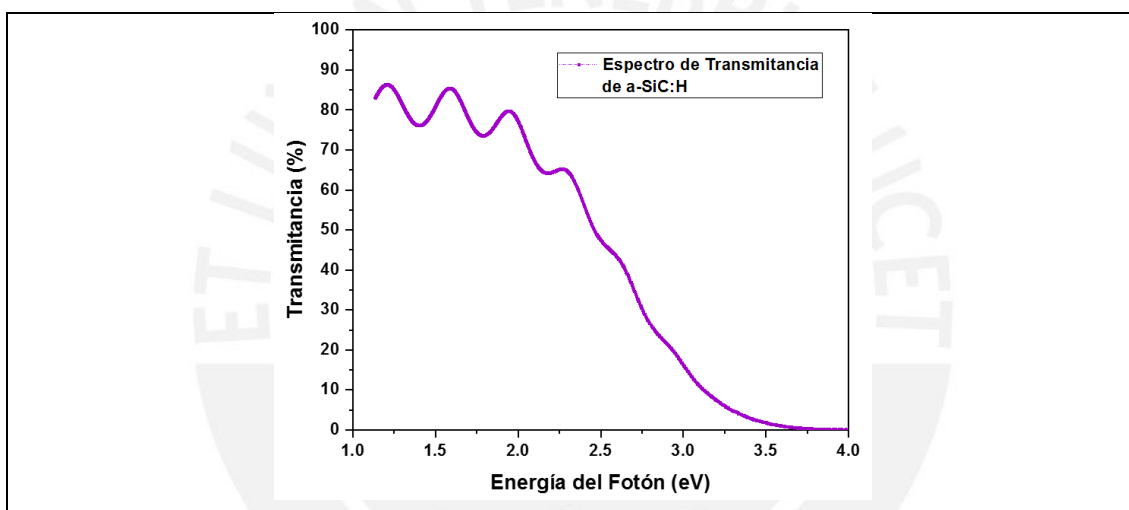


Figura 16: Espectro de transmitancia de la película delgada de a-SiC:H obtenida a partir de las mediciones realizadas con el espectrofotómetro de UV/VIS/NIR en un rango espectral comprendido desde 190 a 1100 nm.

El método de la envolvente modificado inicia con la determinación del índice de refracción del sustrato, el cual se puede hallar a partir de la medición de su transmitancia T_s sin la película delgada. La expresión utilizada es la siguiente:

$s = s(\lambda) = \frac{1}{T_s} + \sqrt{\frac{1}{T_s^2} - 1}$	Ec. 17
---	--------

Luego, se procede a determinar la transmitancia de todo el ensamble (película y sustrato) y se continúa con la determinación de las envolventes y de la transmitancia libre de

interferencia. Es a partir de este punto, que se genera la modificación del método de la envolvente. Por lo que, las envolventes son utilizadas como un paso preliminar que permite obtener una función de prueba para poder realizar el procedimiento de ajuste.

A continuación, se escoge el modelo conveniente para el cálculo del índice de refracción y, para poder hallar el coeficiente de absorción. Seguidamente, se obtiene una función de ajuste para la transmitancia que depende de la longitud de onda y de solo 4 parámetros, donde d es el espesor (ver ecuación 18).

$T_{\text{fit}} = T_{\text{fit}}(\lambda, A_0, A_2, A_4, d)$	Ec. 18
--	--------

Finalmente, realizando un procedimiento de ajuste estándar (Levenberg-Marquardt) con respecto a los parámetros y el espesor indicados en la ecuación 18. Se procede a obtener el índice de refracción y el coeficiente de absorción a partir de las ecuaciones 19 y 20. La descripción del método de la envolvente modificado se puede revisar en Tejada et al. [21].

$\alpha = -\frac{1}{a} \ln(x)$	Ec. 19
--------------------------------	--------

$n = A_0 + \frac{A_2}{\lambda^2} + \frac{A_4}{\lambda^4} + \dots$	Ec. 20
---	--------

3.4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

El estudio de la interacción entre la materia y la radiación infrarroja, entre las longitudes de onda comprendidas entre 14300 cm^{-1} y 10 cm^{-1} , es realizado a partir de la espectroscopia infrarroja (IR). Esta región se subdivide en IR cercano ($14300 - 4000 \text{ cm}^{-1}$), IR medio (4000 a 400 cm^{-1}) e IR lejano (400 a 10 cm^{-1}) [71][73]. Esta técnica de caracterización permite el estudio de las propiedades vibratorias de los diferentes enlaces que forman una estructura determinada. De esta manera, posibilita también la identificación de especies químicas, así como la concentración de estas en una muestra, considerando la intensidad de sus bandas de absorción en el IR [73]. Por otro lado, el mecanismo de reacción de las reacciones catalíticas es determinado a partir de espectroscopia IR in situ. Además, en condiciones de funcionamiento PEC, se ha logrado

reconocer especies intermedias de oxidación de agua en un fotoánodo de hematita, a partir de espectroscopia IR de reflexión total atenuada in situ (ATR-IR). Se proyecta un gran avance futuro en las condiciones de mediciones de PEC combinando la técnica de reflexión total atenuada in situ con la microscopia IR [74].

Los instrumentos utilizados para medir la absorción de luz en el IR se pueden clasificar en tres tipos: Espectrofotómetros dispersivos, espectrómetros de transformada de Fourier (FTIR - Fourier Transform Infrared) y fotómetros no dispersivos. Los equipos FTIR son actualmente los más empleados es espectroscopia IR [73]. Un espectrofotómetro FTIR (ver figura 17) está conformado por una fuente, desde la cual se emite la radiación. Las fuentes de radiación más comunes son las lámparas halógenas de cuarzo para el IR cercano (NIR), para el IR medio (MIR) se utilizan el emisor de Nernst, Globar o filamento incandescente y la lampara de mercurio para el IR lejano (FIR). Luego, la radiación es dividida en dos haces a partir del interferómetro de Michelson, donde una parte de la radiación se refleja hacia un espejo fijo y la otra parte, se transmite al espejo móvil. A continuación, los haces reflejados, se superponen y nuevamente, una parte se transmite y la otra parte se refleja, generándose una interferencia entre ambos haces. Finalmente, el haz que sale del interferómetro atraviesa la muestra y mediante un detector, se obtiene un interferograma o patrón de interferencia, que es una señal producida que mide las variaciones de la intensidad de la luz que surgen debido a la diferencia en el camino óptico recorrido por los haces separados [71][73].

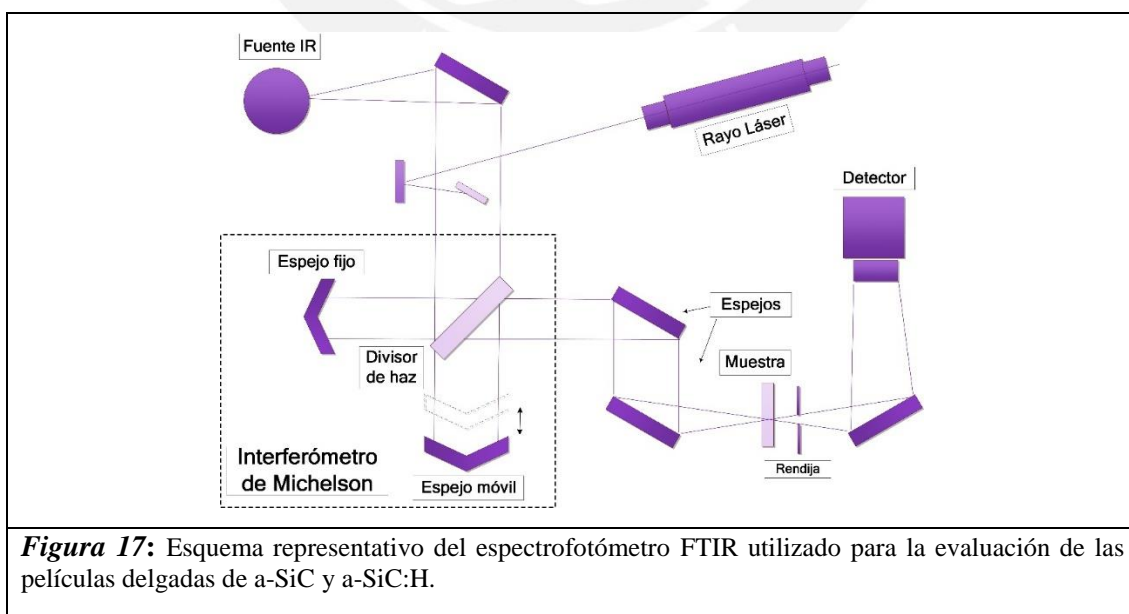


Figura 17: Esquema representativo del espectrofotómetro FTIR utilizado para la evaluación de las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H.

En una molécula, para poder absorber la radiación IR, la molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar cuando vibra o gira. De esta manera, las posiciones relativas de los átomos fluctúan de manera ininterrumpida como resultado de un sinnúmero de tipos de vibraciones y rotaciones diferentes presentes en torno a los enlaces de la molécula. Se reconocen dos tipos básicos de vibraciones: de estiramiento (stretching), que pueden ser simétricas o asimétricas; y de flexión (bending), de naturaleza asimétrica. La característica principal de una vibración de estiramiento es que exhibe un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Mientras, en el caso de las vibraciones de flexión, estas se caracterizan por presentar un cambio en el ángulo entre dos enlaces y pueden ser de cuatro tipos: de tijereteo (scissoring), balanceo (rocking), aleteo (wagging) y torsión (twisting). En la figura 18 se muestra un dibujo esquemático con los distintos tipos de vibraciones señaladas. Por otro lado, las vibraciones simétricas no se logran detectar mediante espectroscopia IR, sino que se observan a través de la espectroscopia Raman, ya que no exhiben un cambio de red en su momento dipolar [71][73].

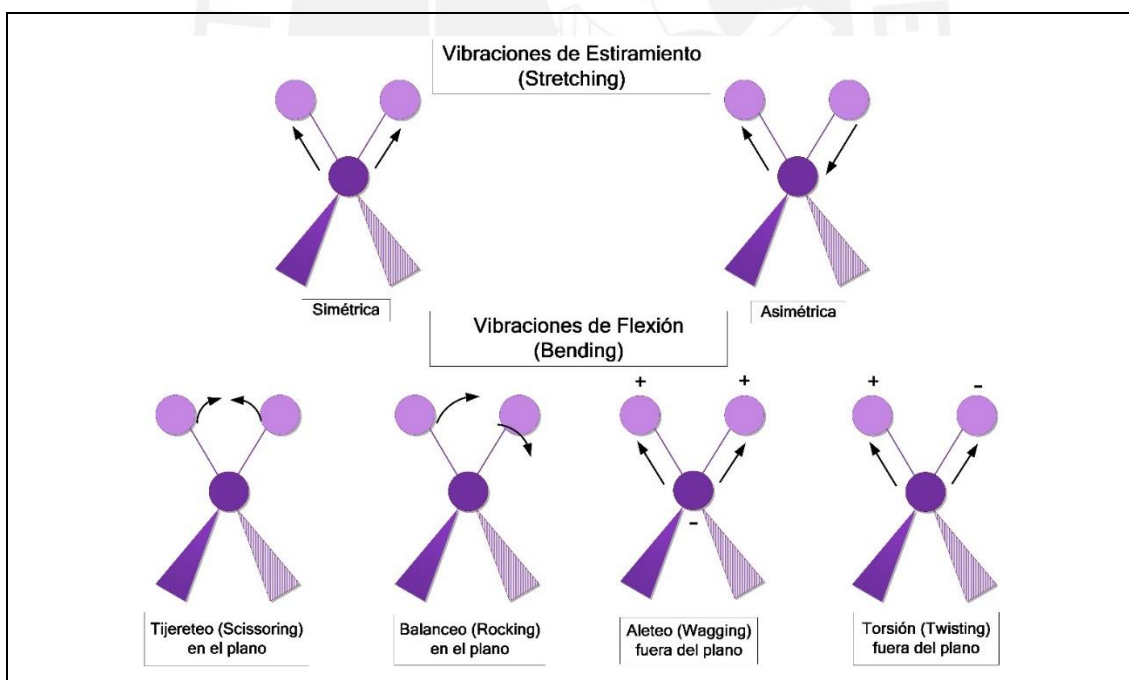
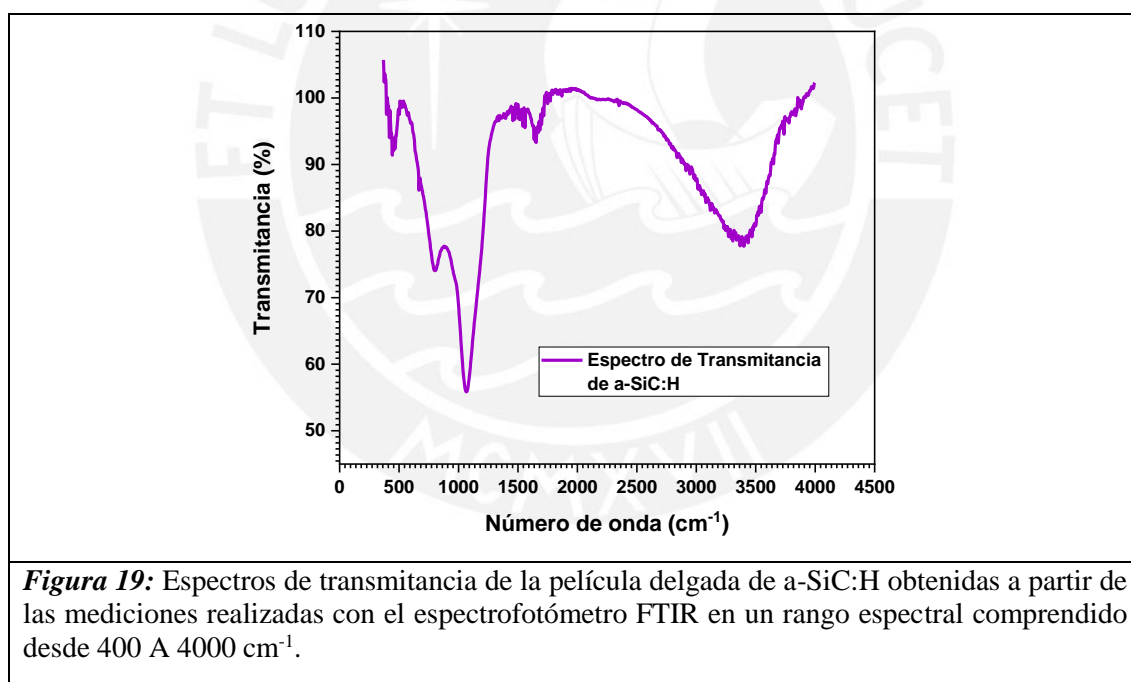


Figura 18: Dibujo esquemático de los distintos tipos de vibraciones que pueden presentar las moléculas. Vibraciones de estiramiento (stretching), que pueden ser simétricas o asimétricas; y vibraciones de flexión (bending), que se dividen en: vibraciones de tijereteo (scissoring), balanceo (rocking), aleteo (wagging) y torsión (twisting). Notar que el signo + se refiere a un movimiento desde el plano de la página hacia el lector y un signo - se refiere a un movimiento desde el plano de la página alejándose del lector.

3.4.1. Medidas Espectroscópicas en el IR y determinación de los modos vibracionales.

Las mediciones de transmitancia en el IR de las películas de a-SiC y a-SiC:H fueron efectuadas usando un espectrofotómetro FTIR modelo Tensor 27 de la marca Perkin Elmer con una resolución de 8 cm^{-1} (ver figura 19). El equipo pertenece al Laboratorio de Materiales del área de Mecánica de la PUCP. La región espectral registrada estuvo comprendida desde 400 a 4000 cm^{-1} . La transmitancia se midió en incidencia normal a temperatura ambiente. Además, se realizó una calibración de la línea de base con el sustrato de Si (se midió la transmitancia del sustrato (Si) sin película) y dado que el índice de refracción del Si es mayor que el del SiC, se efectuó una corrección de línea base adicional [21]. Por otro lado, para lograr una mayor reproducibilidad de las mediciones y evitar efectos generados debidos a la disparidad de las películas, se utilizó un portamuestras de aluminio que permite un punto de luz de tan solo 2 mm de diámetro.



Luego, los modos de vibración, la concentración de hidrógeno y la densidad de los enlaces moleculares se calcularon a partir de los picos de absorción de IR obtenidos. El cálculo de la densidad de enlaces se obtuvo a partir de la siguiente relación:

$$N = k \int \frac{\alpha(\nu)}{\nu} d\nu$$

Ec. 21

Donde N representa la densidad de enlaces, k es el valor de la sección transversal de absorción inversa para cada modo vibracional de acuerdo con el tipo de enlace, α es el coeficiente de absorción y ν es el número de onda [25].

3.5. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es una de las técnicas más empleadas en estudios de corrosión [75][76]. Asimismo, gracias a la aplicación de esta técnica en sistemas electroquímicos y dispositivos de estado sólido, se han logrado nuevos avances y conocimientos sobre el comportamiento de la interfaz semiconductor-electrolito [77], sobre el efecto generado por los portadores de carga en los fotoelectrodos, y sobre el modelado de circuitos equivalentes que representan los componentes de ISE [74]. Además, la espectroscopia de impedancia fotoelectroquímica permite la obtención de imágenes in situ para microscopia electroquímica, pudiéndose evaluar mejor la superficie de electrodos PEC [74].

La EIE se basa en la aplicación de una pequeña señal de voltaje alterno (V_{ac}) a la muestra a evaluar y la determinación de la respuesta de la corriente alterna (I_{ac}) a diferentes frecuencias. La impedancia es una expresión que explica la resistencia eléctrica generada a partir de los elementos del circuito que impiden el paso de la corriente. Por lo que, la impedancia se puede definir como un número complejo con componentes reales e imaginarios, que dependen de la frecuencia (ver ecuación 22). Entonces, el espectro de impedancia queda definido a partir de la relación existente entre los valores obtenidos de impedancia y frecuencia [75][76][77].

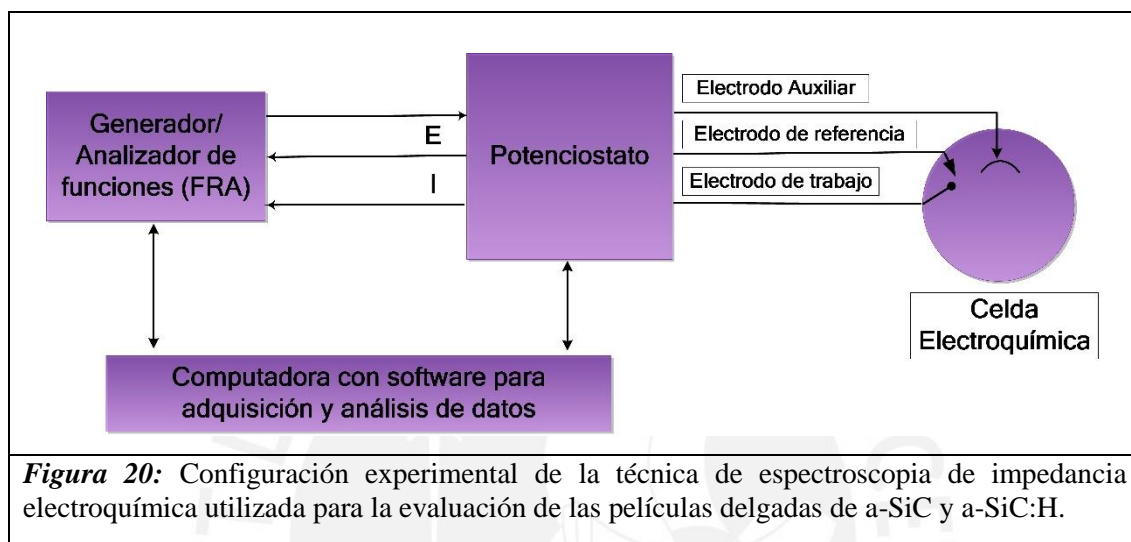
$$Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$$

Ec. 22

Donde, $Z'(\omega)$ es el componente real de la impedancia, $Z''(\omega)$ es el componente imaginario de la impedancia, $j = \sqrt{-1}$ y ω es la frecuencia.

La configuración experimental utilizada en la aplicación de la EIE (ver figura 20) está conformada por un generador/analizador de funciones conocido como Frequency

Response Analyser (FRA), que permite aplicar la señal sinusoidal a un potenciostato. Luego, este potenciostato se encarga de aplicar la señal sinusoidal al electrodo de trabajo en la celda electroquímica. Finalmente, la respuesta del electrodo es medida por el potenciostato y alimentada al analizador de funciones digital (FRA). Este analizador, se encarga de determinar la respuesta de impedancia y el ángulo de fase correspondientes a cada frecuencia estudiada [75][76].



Luego de realizado el ensayo, los datos obtenidos se reportan a partir de dos diagramas típicos (ver figura 21). El Diagrama de Nyquist o diagrama de impedancia en plano complejo, que es una representación gráfica del componente imaginario (Z'') contra el componente real (Z') de la impedancia para cada frecuencia a la que se aplicó la señal sinusoidal de voltaje, y se presenta en forma de semicircunferencias o funciones de varios círculos sobre el eje de la resistencia. Y el Diagrama de Bode, que es una representación de la variación del módulo de la impedancia $|Z|$ contra la frecuencia graficada en coordenadas logarítmicas. Además, también puede representar la variación del ángulo de fase (generado entre las ondas sinusoidales de corriente y voltaje) contra la frecuencia [75][76][77].

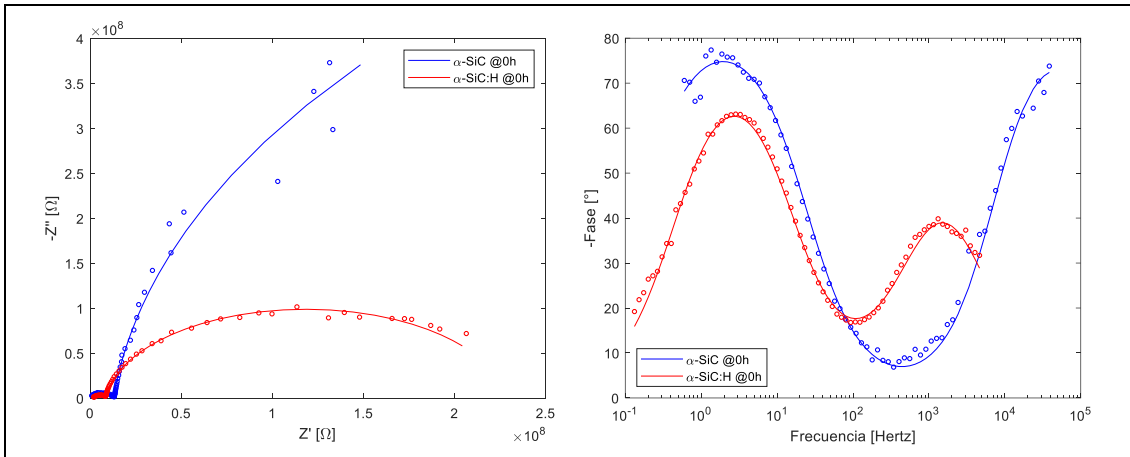


Figura 21: Gráfico de Nyquist y gráfico de Bode de la película delgada de a-SiC:H obtenidos a partir de las mediciones realizadas con la técnica de EIE en una solución electrolítica de 1M de H₂SO₄.

La obtención del circuito equivalente a partir del análisis de los datos obtenidos mediante EIE es la parte más significativa de este ensayo. Este circuito permite el modelamiento e interpretación de los mecanismos que se presentan dentro de la celda electroquímica. Entonces, un circuito equivalente queda definido como un conjunto de elementos pasivos (resistencias, capacitadores, inductores) que se combinan y brindan la misma respuesta en el rango de frecuencias evaluado. La representación de los principales elementos que se pueden encontrar en un circuito equivalente se describe en la tabla 4.

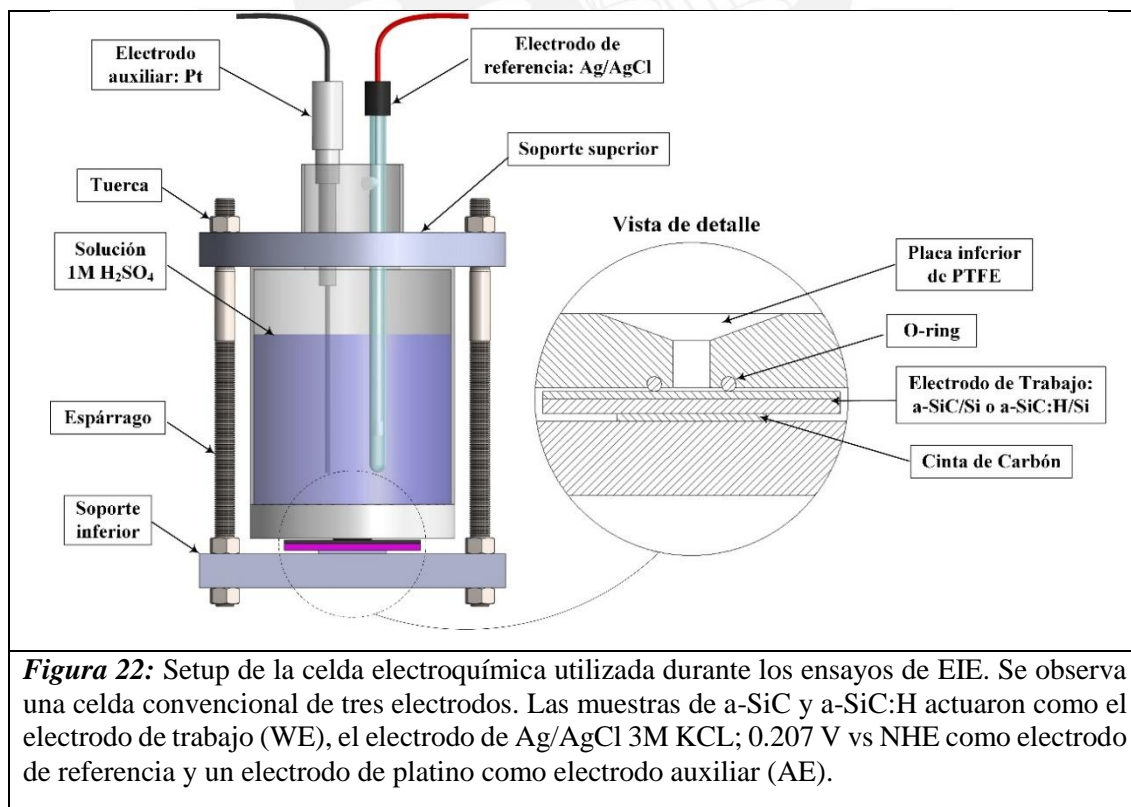
Tabla 4: Componentes de un circuito eléctrico

Componente	Símbolo	Representación	Impedancia
Resistor	R		$Z = R$
Capacitor	C		$Z = 1/j\omega C$
Inductor	L		$Z = j\omega L$
Elemento de fase constante (CPE)	Q		$Z = 1/(j\omega C)^2$
Impedancia de Warburg	W		$Z = R/(j\omega)^{1/2}$

Se debe resaltar que existe un número incontable de circuitos equivalentes que pueden representar el comportamiento de una celda electroquímica. Por ello, la importancia de una adecuada selección de un circuito equivalente y de la interpretación de cada uno de los componentes del circuito que están relacionados directamente con los fenómenos que ocurren en la interfaz semiconductor – electrolito y el setup general de la celda electroquímica [75][76][77].

3.5.1. Setup de la Celda Electroquímica utilizada y condiciones del ensayo de EIE.

Los ensayos se realizaron usando una celda electroquímica setup convencional de tres electrodos (ver figura 22). Las muestras de a-SiC y a-SiC:H actuaron como el electrodo de trabajo (WE), el electrodo de Ag/AgCl 3M KCL; 0.207 V vs NHE como electrodo de referencia y un electrodo de platino como electrodo auxiliar (AE). La celda electroquímica consistía de un cilindro de vidrio con una placa inferior de PTFE que contenía un orificio en posición central. Además, se colocó un sello (o-ring) de goma (diámetro 0.5 cm) alrededor del orificio. La configuración de la celda se presenta a continuación.



Los ensayos electroquímicos se realizaron usando un Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB Modelo PGSTAT 302N equipado con un FRA2 módulo de impedancia. Este equipo fue controlado por software NOVA, versión 2.1.5. La solución electrolítica usada en este trabajo de tesis fue ácido sulfúrico a una concentración de 1M H₂SO₄. Cada muestra fue colocada en la zona inferior de la celda. Luego, la celda electroquímica junto a la película en evaluación fue sujeta y fijada cuidadosamente a través de dos tornillos, de acuerdo al esquema mostrado en el apartado anterior. El área expuesta de la película fue de 0,2 cm². A continuación, se vertió la solución electrolítica (1M H₂SO₄) en la celda electroquímica, asegurándose que no hubiera formación de burbujas de aire en la superficie de la muestra. Se procedió a sumergir los electrodos de referencia (RE) y auxiliar (AE) en la celda, teniendo en cuenta que debían quedar colocados muy cerca de la superficie de la muestra (aprox. 0,25 cm). Finalmente, se colocó la celda electroquímica dentro de una caja Faraday, para así evitar la mayor cantidad de ruido y perturbaciones que se puedan generar durante el ensayo. Los tres electrodos (RE, AE y WE) se conectaron al potenciostato/galvanostato a través de cables y cocodrilo clips. En el caso del electrodo de trabajo, este se colocó en contacto con cinta de carbón conductora doble cara, la cual se unió a través del cocodrilo clip al potenciostato. Todas las pruebas se realizaron a temperatura ambiente (aprox. 25 °C). En la tabla 5, se exponen las condiciones de medición utilizadas durante los ensayos de EIE.

Tabla 5: Condiciones de medición utilizadas durante los ensayos de EIE

Parámetros	Valor
Amplitud AC aplicada (V):	0.02
Primera Frecuencia aplicada (Hz):	100000
Ultima Frecuencia aplicada (Hz):	0.1
Número de frecuencias:	100
Tipo de onda:	Seno

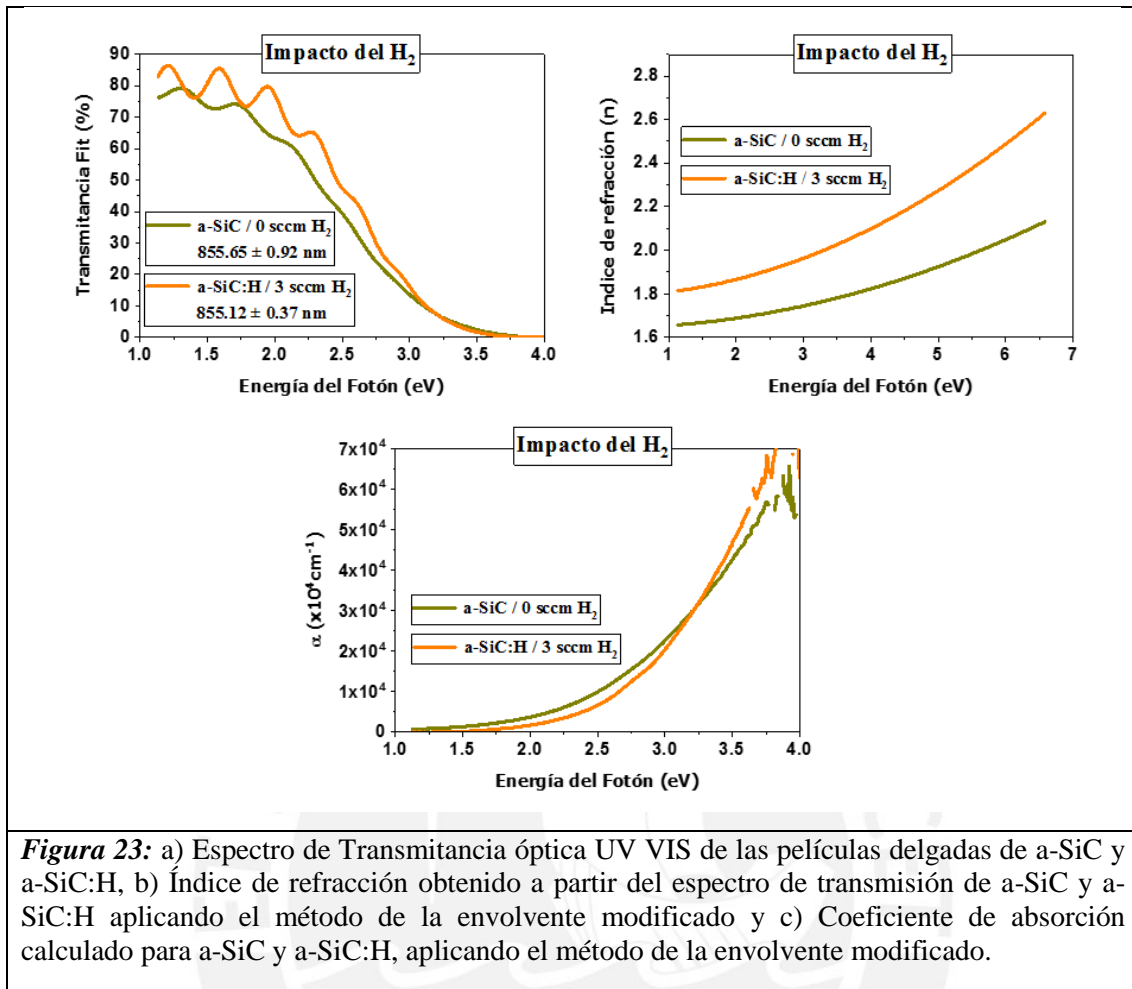
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización óptica y electroquímica de las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H obtenidas a partir de la técnica de pulverización catódica de radiofrecuencia se realizó para evaluar el impacto del hidrógeno y de un tratamiento químico en una solución de 1M de ácido sulfúrico durante 96 horas. Se utilizaron métodos y modelos apropiados para recuperar el coeficiente de absorción, el espesor, así como el ancho de banda de las muestras a partir de mediciones de transmitancia por espectroscopia UV-VIS. Asimismo, las propiedades vibratorias de los diferentes enlaces que forman las estructuras de a-SiC y a-SiC:H se obtuvieron a partir de mediciones FTIR. Por otro lado, la caracterización de la interfase semiconductor-electrolito se realizó a partir de mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica obteniendo un adecuado modelo de circuito equivalente que permita explicar el comportamiento presentado por esta interfase.

4.1. IMPACTO DEL HIDRÓGENO EN LAS PROPIEDADES DEL a-SiC

4.1.1. Determinación del espesor y constantes ópticas:

El impacto del hidrógeno en las propiedades del a-SiC se realizó a partir de la determinación del espesor, el índice de refracción y el coeficiente de absorción de las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H, aplicando un método de la envolvente modificado [21]. Las mediciones de transmitancia óptica se realizaron utilizando un espectrofotómetro de doble haz, modelo Lambda 2-950 UV/VIS/NIR de la compañía Perkin Elmer, en el rango de 190 nm a 1100 nm. En la figura 23, se puede apreciar los espectros de transmisión, índices de refracción y coeficientes de absorción de las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H. Los espesores calculados para las películas de a-SiC y a-SiC:H, preparadas con 0 sccm y 3 sccm, fueron de 855.65 ± 0.92 nm y 855.12 ± 0.37 nm respectivamente.



A partir de esta imagen, se observa un incremento del índice de refracción al introducir hidrógeno en las películas delgadas de a-SiC. Desalvo et al. reportó este mismo comportamiento [27]. Por otro lado, según Bullot et al. se ha observado una disminución en el $n(\lambda)$ con una disminución del E_g para a-Si:H. Este efecto se produce debido al encogimiento del enlace Si-C bajo el volumen liberado, que se genera debido a la pasivación de los dangling bonds con el hidrógeno [78]. Para este caso, el índice de refracción aumenta con el ancho de banda. El incremento del ancho de banda se debe a la presencia del hidrógeno. El hidrógeno forma enlaces que disminuyen el volumen ocupado previamente por los dangling bonds; es decir, la película se densifica. Como resultado, este último incrementa al introducir hidrógeno en el material durante el proceso de deposición.

Para el caso del coeficiente de absorción, el incremento del flujo de hidrógeno durante el proceso de deposición (a-SiC:H) genera una disminución en la región de absorción de

Urbach, al compararse con las películas de a-SiC. Esta disminución se atribuye a una disminución de estados localizados dentro de la banda [30][44][79]. Cherkashinin et al. presenta este mismo comportamiento para otro sistema de trastorno estructural como a-C:H. En este sistema, se considera que la disminución en la absorción se puede atribuir a la compensación de defectos por Hidrógeno en a-C:H. Para este caso, se promueve la formación de carbonos coordinados tetraédricamente, dado que el hidrógeno satura los enlaces sp^3 libres, disminuyendo la densidad de estados localizados [26].

Por otro lado, Gallis et al. reportó una variación del índice de refracción, donde este disminuye con el incremento de oxígeno, realizando una comparación con las estructuras de SiC-like, Si-C-O y SiO₂-like (ver figura 24). Los valores obtenidos en el presente trabajo de tesis se encuentran dentro de los rangos propuestos por Gallis et al. Situación similar se observa para con los valores del coeficiente de absorción presentados.

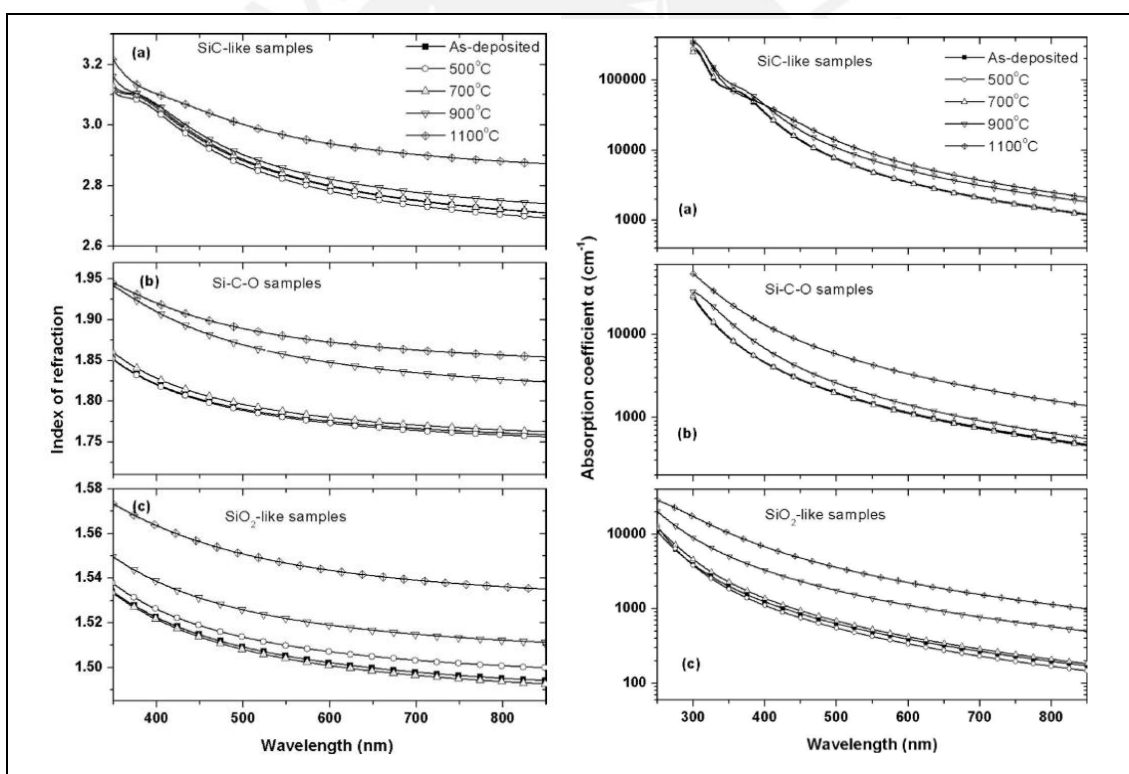


Figura 24: a) Índice de refracción en función de la longitud de onda para las estructuras de SiC-like, Si-C-O y SiO₂-like a diferentes temperaturas de annealing. b) Coeficiente de absorción en función de la longitud de onda para las estructuras de SiC-like, Si-C-O y SiO₂-like a diferentes temperaturas de annealing. Figura extraída de Gallis et al. “Comparative study of the effects of thermal treatment on the optical properties of hydrogenated amorphous silicon-oxy-carbide”. Journal of applied physics 102, 024302 (2007) [80].

4.1.2. Ancho de Banda y Energía de Urbach

En la actualidad, no existe conformidad en la determinación del ancho de banda prohibida óptica de los materiales amorfos a partir de mediciones de absorción de luz. Sin embargo, cada uno de estos modelos, permiten obtener información sobre el comportamiento relativo del ancho de banda. Sus valores son referenciales [24][25].

El cálculo del ancho de banda prohibida, se obtuvo a partir de las curvas del coeficiente de absorción obtenido mediante el método de la envolvente modificado [21]. Los modelos utilizados son el modelo de Tauc [19], el modelo de Isoabsorción E_{04} [11][26][27] y el modelo de fluctuaciones de banda [20], a partir del cual también se calculó la energía de Urbach.

El cálculo del ancho de banda prohibida de Tauc se obtuvo realizando un ajuste lineal en la región de absorción fundamental, luego de graficar $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ vs $(\hbar\omega)$. El intercepto del ajuste lineal con el eje de la energía es el valor de la energía del ancho de banda de Tauc [19]. Los ploteos de Tauc revelan una adecuada región lineal desde la cual es posible recuperar el ancho de banda de Tauc (ver figura 25 – ítem a). Para el caso del modelo de fluctuaciones de banda, el ancho de banda prohibida óptico se determinó a partir del gráfico $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ vs $(\hbar\omega)$ donde se realizó un ajuste que combina la región de la cola de Urbach y la región del borde de absorción cerca del borde de movilidad, en una sola ecuación (ver figura 25 – ítem b)[20]. Por otro lado, el valor de E_{04} se determinó a partir del gráfico del coeficiente de absorción en escala logarítmica vs la energía de los fotones (ver figura 25 – ítem c) [11][27]. El valor de la energía de Isoabsorción E_{04} se determina cuando el coeficiente de absorción alcanza un valor de 10^4 cm^{-1} . Los fits de los modelos utilizados para el cálculo del ancho de banda para ambas películas de a-SiC y a-SiC:H se presentan en la figura 25.

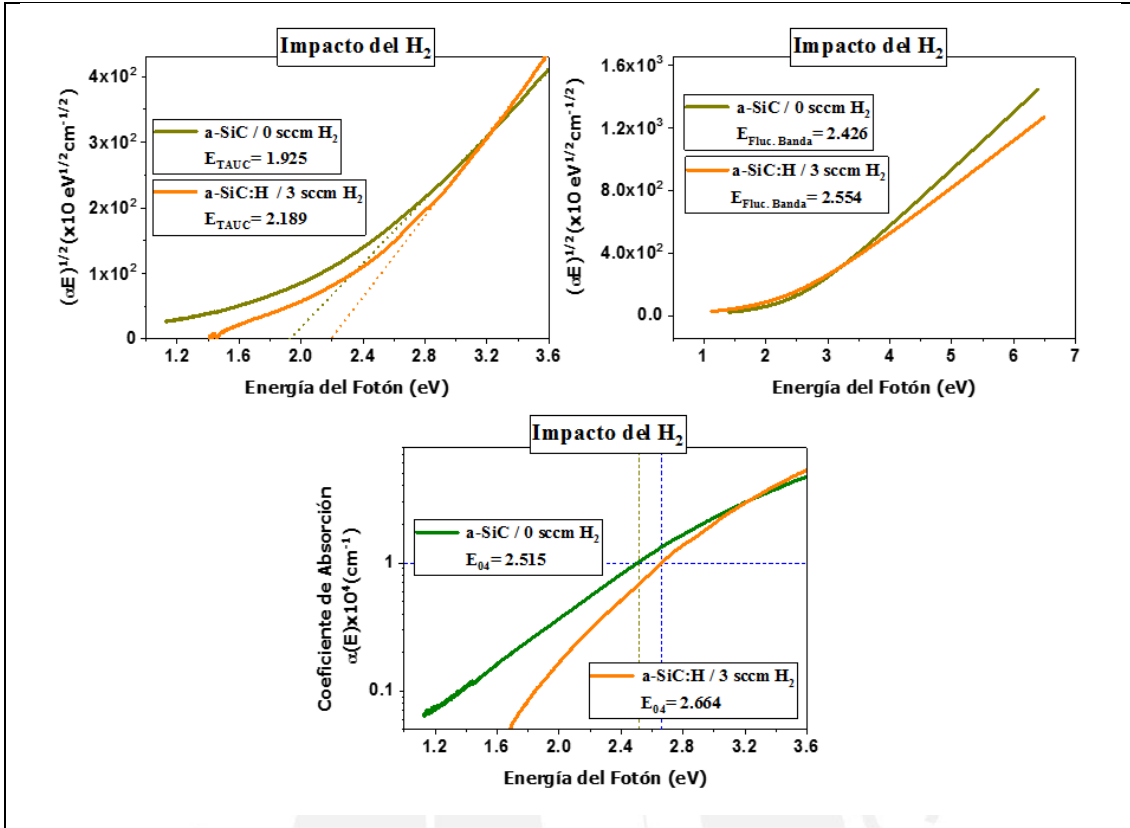


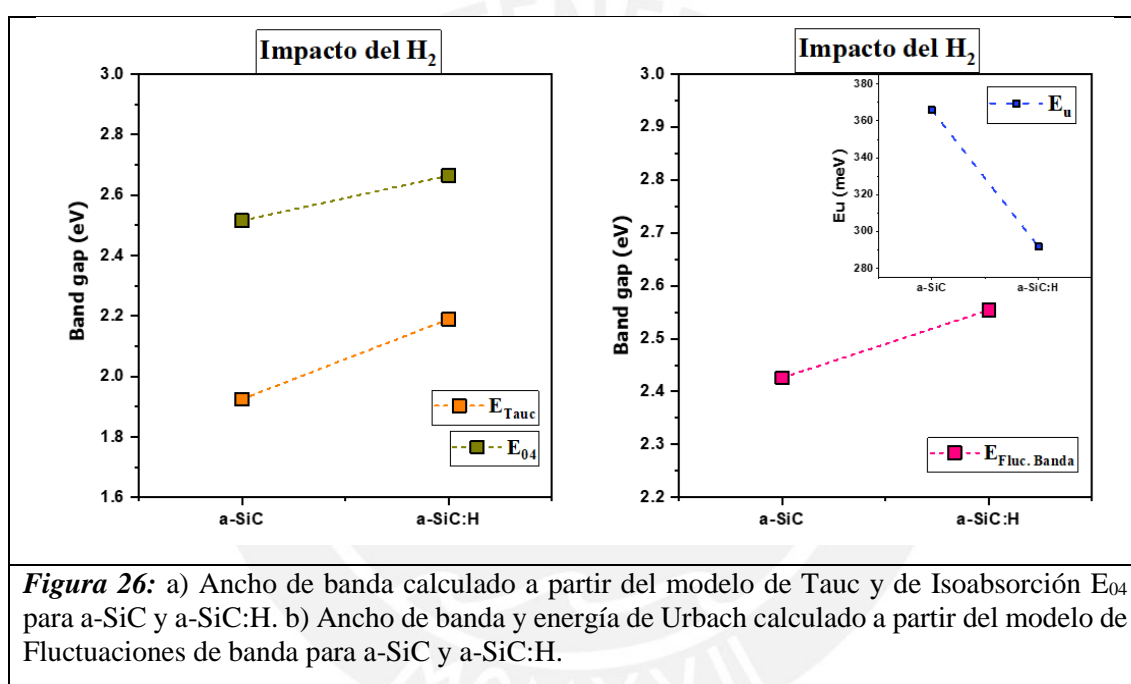
Figura 25: a) Fit del ancho de banda óptico recuperado a partir del modelo de Tauc, realizando un ajuste lineal en la región de absorción fundamental, para a-SiC y a-SiC:H, b) Fit usando la ecuación dilogarítmica que permite realizar un ajuste que combina la región de cola de Urbach y la región del borde de absorción cerca del borde de movilidad para a-SiC y a-SiC:H. c) Fit del valor de la energía de isoabsorción E_{04} obtenido cuando el coeficiente de absorción alcanza un valor de 10^4 cm^{-1} , para a-SiC y a-SiC:H.

Los valores obtenidos para el ancho de banda óptica a partir del modelo de Tauc, de Isoabsorción E_{04} y del modelo de Fluctuaciones de banda son presentados en la tabla 6. Estos valores coinciden con los reportados por Mejía et al. [25] y por Kabir et al. [35]. Además, se encuentran dentro del rango informado para a-SiC, donde el ancho de banda se halla entre 1.8 a 3.0 eV [25]. También se muestra el valor de la energía de Urbach calculado a partir del modelo de fluctuaciones de banda para a-SiC y a-SiC:H.

Tabla 6: Valores de ancho de banda y energía de Urbach calculados a partir del modelo de Tauc, Isoabsorción E_{04} y modelo de Fluctuaciones de banda para las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H.

Código de la Muestra	Ancho de Banda			E_u (meV)
	E_{Tauc} (eV)	E_{04} (eV)	$E_{Fluc. Banda}$ (eV)	
Muestra 1: a-SiC	1.925	2.515	2.426 ± 0.003	365.864
Muestra 2: a-SiC:H	2.189	2.664	2.554 ± 0.004	291.757

Las tendencias de los parámetros resumidos en la tabla anterior, se pueden observar gráficamente en la figura 26.



Los valores del ancho de banda prohibida obtenidos a partir del modelo de Tauc, Isoabsorción E_{04} y del modelo de fluctuaciones de banda, presentan una misma tendencia (ver figura 26), donde el ancho de banda se incrementa al introducir hidrógeno en el a-SiC durante el proceso de deposición. Este comportamiento es atribuido a la saturación de enlaces libres en la muestra [78][81]. Allí, la incorporación de hidrógeno en la matriz de a-SiC induce el incremento del ancho de banda. Además, pasiva los estados localizados [24][44].

Por otro lado, el valor de la energía de Urbach disminuye cuando se incrementa el flujo de hidrógeno en el a-SiC durante el proceso de deposición. Y, teniendo en cuenta, que la

energía de Urbach brinda información sobre la profundidad de los estados de cola inducidos por el desorden [25]. Se puede inferir que el a-SiC:H presenta un menor desorden en el material. Además, a mayor valor del ancho de banda, menor valor de energía de Urbach. Este comportamiento también ha sido reportado para a-Si:H, donde un aumento de la energía de Urbach reduce el ancho de banda prohibida [78].

Es importante resaltar también que los valores obtenidos para el ancho de banda E_{04} son mayores a comparación de los valores obtenidos a partir del modelo de Tauc. G. Cherkashinin et al. reportó este mismo comportamiento para el sistema de trastorno estructural de a-C:H [26]. Asimismo, Gallis et al. reportó este mismo hallazgo para distintos materiales con estructuras SiC_xO_y [82]. Este comportamiento tiene relación con el hecho que el ancho de banda E_{04} este asociado con transiciones de estados extendidos que ocurren más allá del borde de banda. A comparación del ancho de banda de Tauc, que se encuentra asociado con transiciones ópticas entre estados extendidos cercanas al borde de la banda [26][82]. Asimismo, teniendo en cuenta que el efecto de la superposición de las colas de Urbach en la región de absorción fundamental para el cálculo del ancho de banda solo es tomado en consideración por el modelo de fluctuaciones de banda, entonces se plantea que los valores del ancho de banda determinados por el modelo de fluctuaciones de banda son más precisos en comparación con los obtenidos por los modelos de Tauc y de Isoabsorción E_{04} [25].

Adicionalmente, los valores obtenidos del ancho de banda prohibida de 2.43 eV para a-SiC y 2.55 eV para a-SiC:H, según el modelo de fluctuaciones de banda, son óptimos para lograr la división del agua PEC. Teniendo en cuenta que, se necesita de un mínimo de 2.2 eV de energía prohibida para conseguir dividir el agua sin ninguna ayuda adicional con solo una unión semiconductor [25][83]. Esta sola unión semiconductor tiene en cuenta los sobrepotenciales necesarios para impulsar la reacción de separación del agua, así como la pérdida de energía entrópica necesaria para poder extraer los portadores de carga fotogenerados [25]. Finalmente, considerando que los estados localizados en la mayor parte del semiconductor se presentan como centros de recombinación de portadores de carga fotogenerados, y esto reduce la eficiencia del semiconductor para llevar a cabo la reacción de división del agua, se considera que las películas delgadas de

a-SiC:H podrían presentar un comportamiento más adecuado frente a ambientes extremos como fotoelectrodos, a comparación de las películas delgadas de a-SiC [25][84].

4.1.3. Densidad de Enlaces

La identificación de los diferentes tipos de enlaces presentes en las muestras de a-SiC y a-SiC:H se consiguió analizando los espectros de transmitancia en el IR. Las mediciones de transmitancia se efectuaron con un espectrofotómetro FTIR modelo Tensor 27 de la marca Perkin Elmer, desde 400 a 4000 cm^{-1} . El área de los picos de absorción IR está directamente relacionada con la densidad de enlaces correspondientes en la muestra [30]. A continuación, se presentan los espectros de transmitancia obtenidos para las películas de a-SiC y a-SiC:H (ver figura 27). Los espectros exhiben bandas de absorción en dos regiones. Una primera región considerada entre 400 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} , y una segunda región considerada entre 1600 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} .

Es importante resaltar que en los espectros obtenidos de las muestras de a-SiC y a-SiC:H se pueden reconocer tres bandas que realmente no pertenecen a la muestra. Estas bandas pertenecen a modos vibratorios de enlaces de C-O (2350 cm^{-1}) y a enlaces O-H (3300 cm^{-1} – 3450 cm^{-1} y 1650 cm^{-1}). Las bandas que se observan entre 3300 cm^{-1} – 3450 cm^{-1} están relacionadas con la presencia de agua en muestras sólidas y algunas veces se puede observar una banda adicional a 1650 cm^{-1} . Por otro lado, a 2350 cm^{-1} se puede observar una banda debida al dióxido de carbono atmosférico en el instrumento utilizado para la medición, teniendo en cuenta que estos equipos son muy sensibles al ambiente [85].

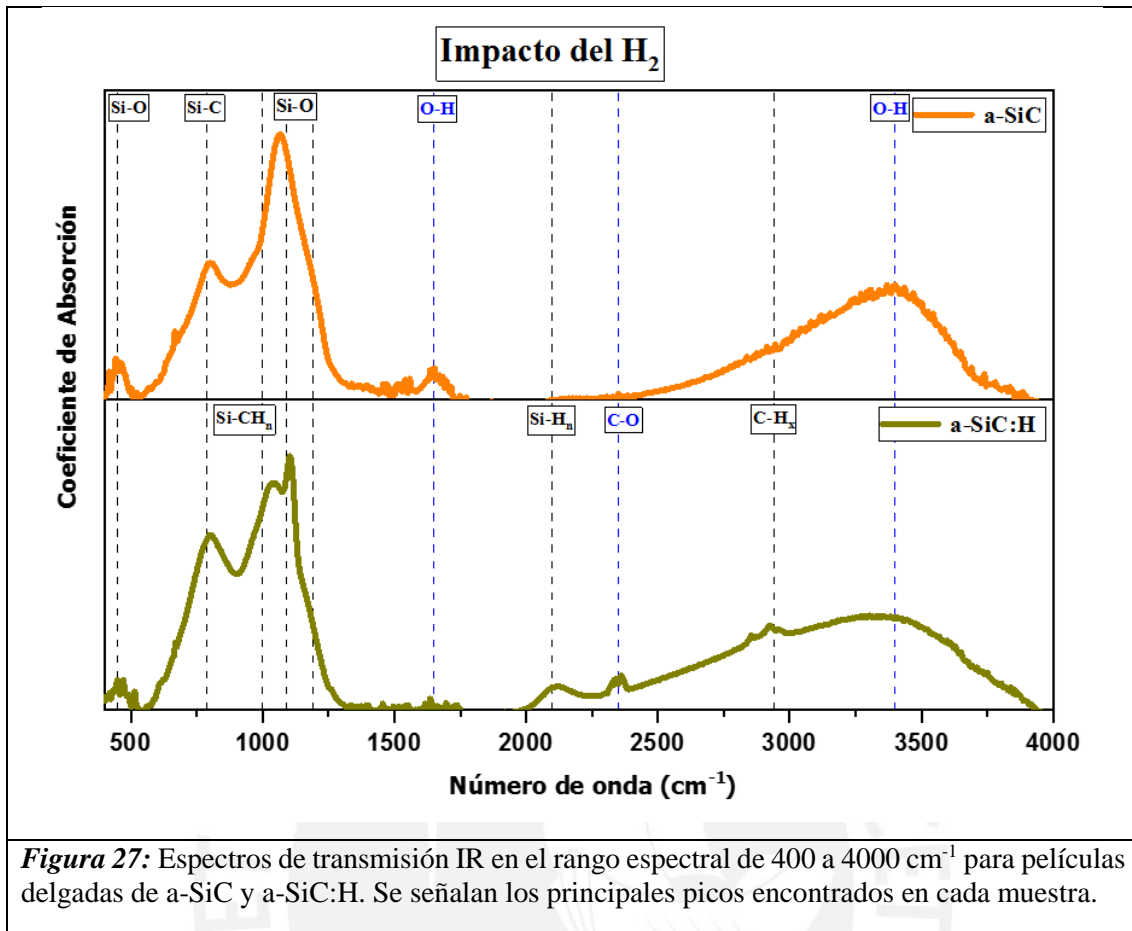


Figura 27: Espectros de transmisión IR en el rango espectral de 400 a 4000 cm^{-1} para películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H. Se señalan los principales picos encontrados en cada muestra.

Para el caso de la película delgada de a-SiC. En la primera región, se observa los siguientes modos vibratorios: Si-O ($\sim 440 \text{ cm}^{-1}$), Si-C ($\sim 780 \text{ cm}^{-1}$) y Si-O ($\sim 1040 \text{ cm}^{-1}$ - $\sim 1190 \text{ cm}^{-1}$). Por otro lado, para el caso de la muestra de a-SiC:H, además de los picos mencionados para el a-SiC que también se encuentran presentes en esta muestra, se observan 3 picos adicionales. En la primera región constituida entre 400 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} , se observa el pico de Si-CH_n ($\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$) y en la segunda región entre 1600 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} , se puede identificar un pico de Si-H_n ($\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ - $\sim 2300 \text{ cm}^{-1}$) y un pico de C-H_n ($\sim 2850 \text{ cm}^{-1}$ - $\sim 3100 \text{ cm}^{-1}$). Los modos de vibración atribuidos a cada pico encontrado fueron los siguientes:

- El modo de vibración Si-O-C *rocking* a $\sim 440 \text{ cm}^{-1}$ según Gallis et al., se genera por el modo de *rocking* $\equiv \text{Si-O-Si} \equiv$ debido al movimiento fuera del plano de O en $\text{O}_{(3-x)}\text{C}_x \equiv \text{Si-O-Si} \equiv \text{C}_y \text{O}_{(3-y)}$. Además, no se ve influenciado por la variación del ángulo de enlace del puente Si-O-Si [82].

- El modo Si-C asimétrico *stretching* a $\sim 780 \text{ cm}^{-1}$. Según Lin et al., en este modo, debido a la distorsión angular de los enlaces de Si-C en la estructura amorfa de la película delgada, se amplía el ancho de la banda [86].
- El modo Si-O *stretching* a $\sim 1040 \text{ cm}^{-1}$ - $\sim 1190 \text{ cm}^{-1}$. Según Guerra et al., en este caso, se presenta una banda compuesta de la superposición de cuatro bandas asociadas al SiO_2 , de las cuales es posible distinguir un pico principal cercano a $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$ y un hombro cercano a $\sim 1190 \text{ cm}^{-1}$ [29]. Según Hartel et al., indica que: a $\sim 1060 \text{ cm}^{-1}$ el modo relacionado es Si-O-Si *stretching* (óptica transversal); a $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$ pertenece a SiO_x ; a $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a SiO_2 ; a $\sim 1105 \text{ cm}^{-1}$ se le asigna a Si-O-Si asimétrico *stretching*; y a $\sim 1170 \text{ cm}^{-1}$ está relacionado con Si-O-Si *stretching* (óptica longitudinal) [87]. Según Gallis et al., a $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ se presenta el modo asimétrico transversal *stretching*; y, a $\sim 1150 \text{ cm}^{-1}$ se presenta el modo longitudinal *stretching* pertenecientes a Si-O [82]. Según Vasin et al., cerca a $\sim 1040 \text{ cm}^{-1}$ - $\sim 1060 \text{ cm}^{-1}$ se observan los modos *stretching* de Si-O [88]. Por otro lado, según Vasin et al., se sabe que los fragmentos estructurales subestequiométricos SiO_x ($x < 2$) pueden presentar una absorción cercana a $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ que cambia a $\sim 1060 \text{ cm}^{-1}$, cuando x se incrementa. Además, cuando existe una contaminación con oxígeno residual importante, los modos *stretching* de Si-O probablemente contribuyen a la absorción alrededor de $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ [88][89]. Por otro lado, para estructuras similares al SiC (SiC-like) según Gallis et al., se presenta a 754 cm^{-1} el modo *stretching* perteneciente al Si-C y un hombro asignado a 960 cm^{-1} perteneciente al modo *stretching* del Si-O [82].
- El modo Si- CH_n *rocking/wagging* $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$. Según Lin et al., el hombro cerca a $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ se atribuye a la vibración *wagging* de los grupos CH_2 o CH_3 unidos a los átomos de silicio. Estos enlaces se pueden presentar debido a la preferencia superior del enlace de carbono por hidrógeno. En este punto, los átomos de hidrógeno al interactuar con los *dangling bonds* de C y/o enlaces insaturados de C=C, mejoran la naturaleza del enlace sp^3 del átomo de C. Entonces, el átomo de C puede unirse al átomo de Si para formar Si-C u otro átomo de C, pudiendo formar un enlace de diamante sp^3 C-C mejorado [86]. Según Kaneko et al., el pico cerca a $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ representa el enlace C- H_2 del modo *wagging* dentro de SiCH_2 [90].

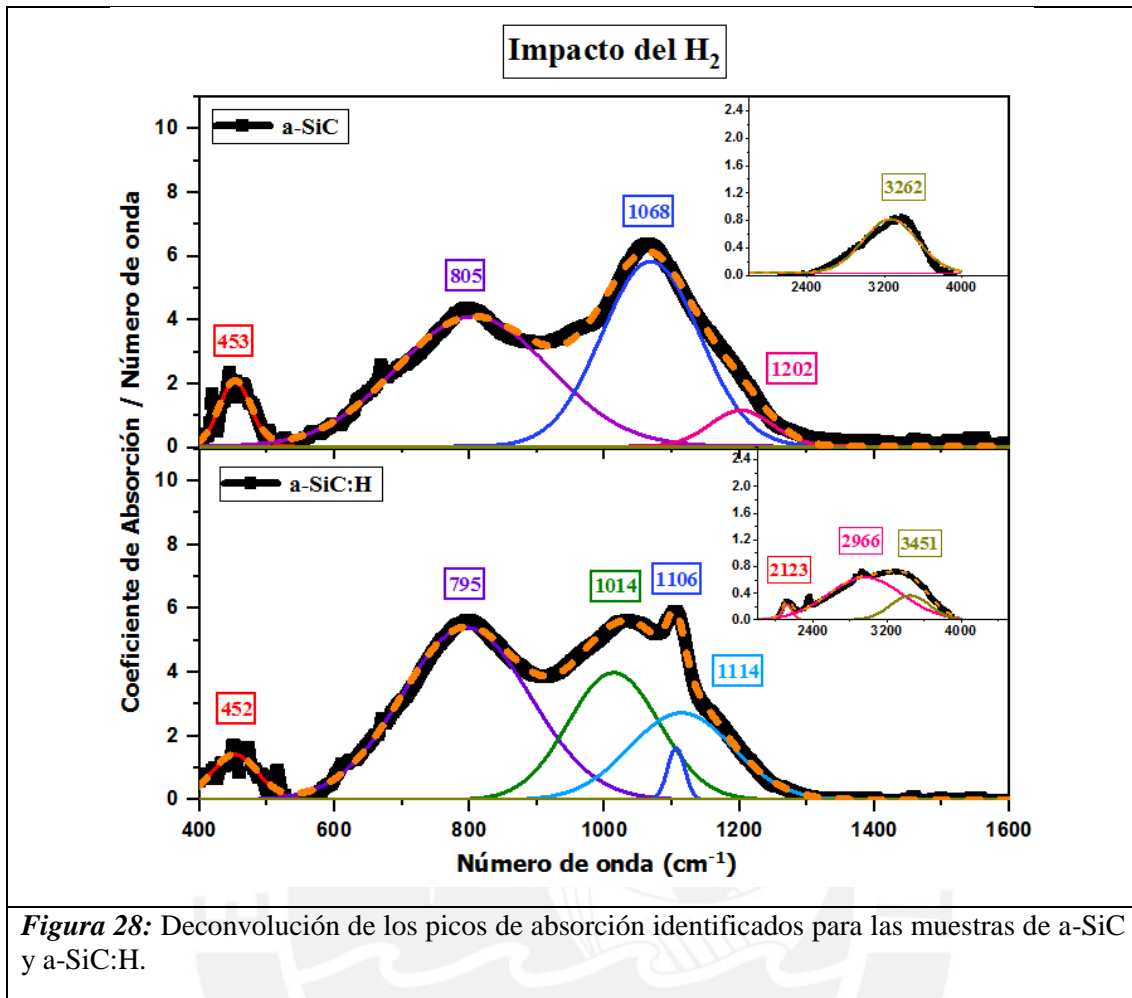
- El modo Si-H_n *stretching* a ~2000 cm⁻¹ – ~2300cm⁻¹. Según Lin et al., el modo de vibración comprendido entre ~2000 cm⁻¹ - ~ 2100 cm⁻¹ corresponde a la vibración *stretching* de los enlaces Si-H_n. Además, para el caso del a-Si:H, el modo de vibración se presenta a ~2000 cm⁻¹. Este modo puede cambiar a un número de onda más alto ~2280 cm⁻¹ debido a un cambio químico. Teniendo en cuenta que este cambio químico se presenta debido a la unión de los átomos de carbono con los átomos de silicio, que también están unidos al átomo de hidrógeno [86].
- El modo C-H_n *stretching* a ~2850 cm⁻¹ – ~3100 cm⁻¹. Según Kaneko et al., a ~ 2890 cm⁻¹ le corresponde el modo de *stretching* C-H₂ y a ~ 2960 cm⁻¹ le corresponde el modo de *stretching* perteneciente a C-H₃ [90]. Según Vasin et al., el modo de *stretching* a ~2900 pertenece a la configuración sp³ (C(sp³)-H_n) y el modo *stretching* que se ubica entre ~3000 cm⁻¹ – ~ 3100 cm⁻¹ corresponde a la configuración sp² (C(sp²)-H_n) [88].

La tabla 7 brinda un resumen de los modos de vibración identificados para a-SiC y a-SiC:H.

Tabla 7: Modos de vibración de las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H y su correspondiente frecuencia (cm⁻¹)

Modo de Vibración	a-SiC (cm ⁻¹)	a-SiC:H (cm ⁻¹)
Si-O-Si rocking	453	452
Si-C <i>stretching</i>	805	795
Si-CH _n wagging/rocking	-	1014
Si-O <i>stretching</i> asimétrico transversal	1068	1106
Si-O <i>stretching</i> asimétrico longitudinal	1202	1114
Si-H _n <i>stretching</i>	-	2123
C-H _n <i>stretching</i>	-	2966

Al comparar ambos espectros de las películas de a-SiC y a-SiC:H, se puede observar que con la adición de un flujo de hidrógeno de 3 sccm durante el proceso de deposición de a-SiC:H, aparecen los modos de vibración de Si-CH_n, Si-H_n y C-H_n, no observados en a-SiC. La densidad de enlaces se calculó a partir de la deconvolución de las bandas de 400 cm⁻¹ a 4500 cm⁻¹ con curvas gaussianas para ambas películas de a-SiC y de a-SiC:H (ver figura 28).



Para poder realizar una mejor evaluación de las variaciones encontradas en los modos de vibración y de la composición química de las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H, se ha calculado la densidad de enlaces de cada muestra, donde la densidad de enlaces es directamente proporcional al área de la banda de absorción IR. Para lo cual, se hace uso de los valores de las secciones transversales de absorción inversa detalladas en la tabla 8.

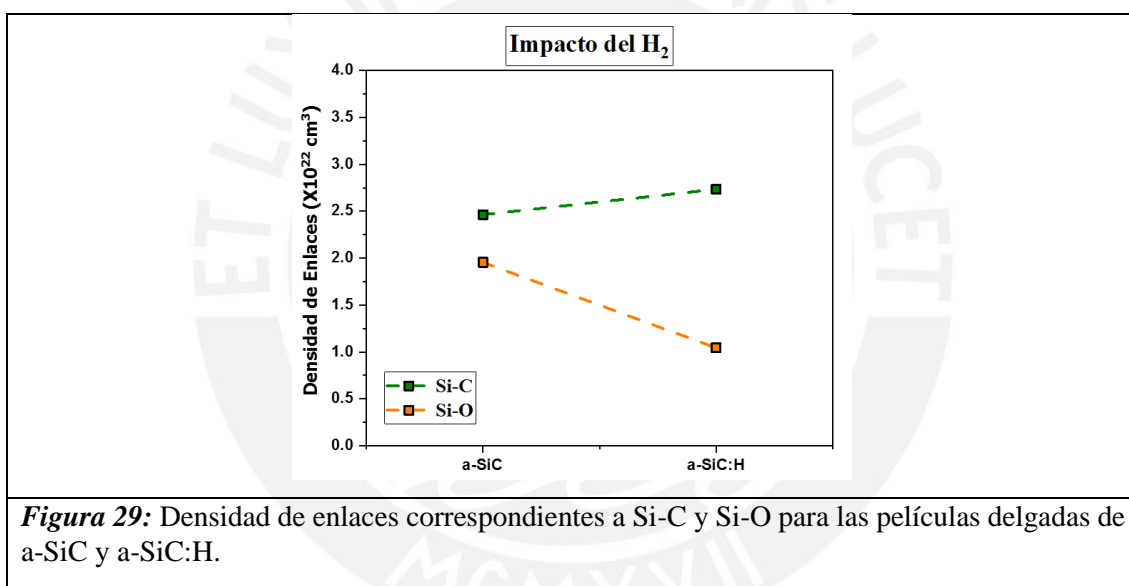
Tabla 8: Valores de las secciones trasversales de absorción inversa utilizados.

Enlace	Valor de sección transversal de absorción inversa	Referencia
Si-C (cm ⁻²)	2.13×10^{19}	[87][86][90]
Si-O (cm ⁻²)	1.5×10^{19}	[87]
Si-CH _n (cm ⁻²)	2.13×10^{19}	[25]
Si-H _n (cm ⁻²)	1.4×10^{20}	[82][86] [87][90]
C-H _n (cm ⁻²)	1.35×10^{21}	[82][86] [87][90]

Los valores obtenidos en el cálculo de la densidad de enlaces se detallan en la tabla 9 y en la figura 29.

Tabla 9: Densidad de enlaces para a-SiC y a-SiC:H

Enlace	Impacto del Hidrógeno	
	Densidad de enlaces para a-SiC	Densidad de enlaces para a-SiC:H
Si-C	2.46×10^{22}	2.73×10^{22}
Si-O	1.96×10^{22}	1.04×10^{22}
Si-CH _n	-	1.44×10^{22}
Si-H _n	-	4.25×10^{21}
C-H _n	-	8.59×10^{23}



La introducción de hidrógeno en a-SiC, durante el proceso de deposición, genera dos efectos principales: la reducción de las colas de Urbach, así como el incremento del ancho de banda óptica. Este comportamiento se presenta debido a la saturación de los dangling bonds libres presentes en la muestra por parte del hidrógeno, lo que genera una reducción de la tensión interna y de la densidad de estados en la banda prohibida [25][52][90]. Esto se puede observar al comparar la densidad de enlaces de Si-O y de Si-C para ambas muestras de a-SiC y a-SiC:H. Las películas de a-SiC preparadas con un flujo de 3 sccm de hidrógeno presentan una menor densidad del enlace de Si-O. En este caso, existe una mayor preferencia del Si y del C de enlazarse con el hidrógeno, lo cual da lugar a que

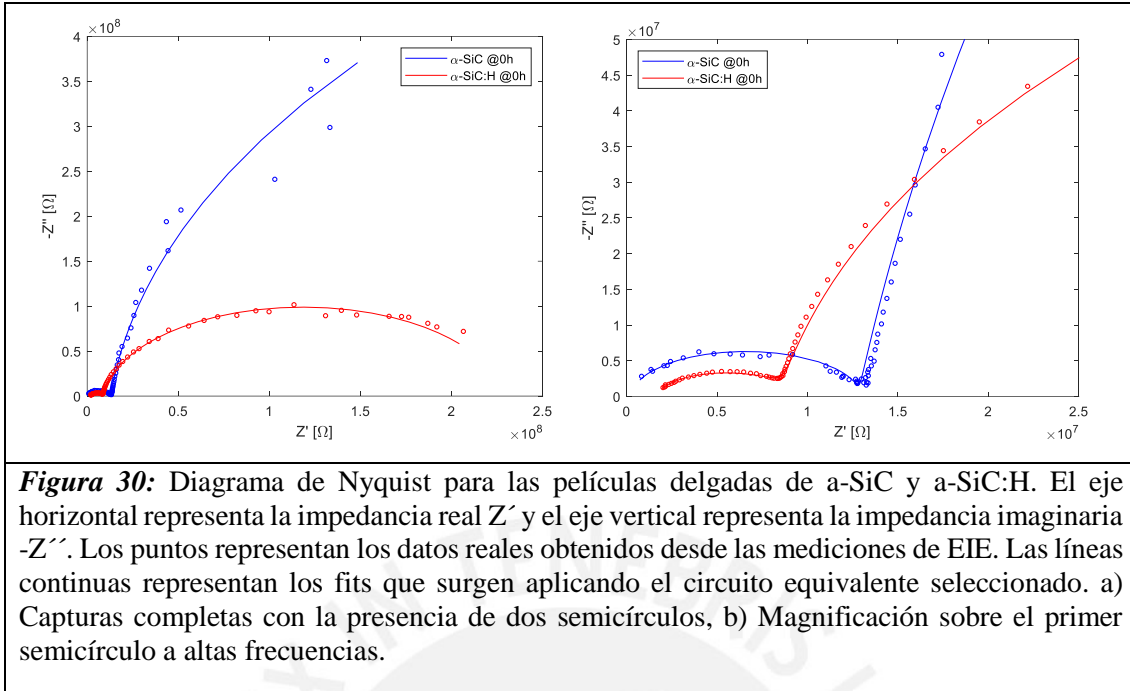
surjan 3 nuevos picos identificados en la muestra de a-SiC:H (los modos de vibración correspondientes a Si-CH_n, Si-H_n y C-H_n).

En el caso de la densidad de enlaces de Si-C, se observa un incremento cercano al 10% al comparar ambas muestras de a-SiC y a-SiC:H. Es importante tener en cuenta que los parámetros de preparación para ambas películas fueron los mismos, salvo el flujo de 3 sccm de hidrógeno para a-SiC:H. Por lo que, este incremento puede ser explicado a partir de la interacción de los átomos de hidrógeno con los dangling bonds de C y/o enlaces insaturados de C=C, lo cual mejora la naturaleza del enlace sp³ del átomo de C que puede terminar uniéndose al átomo de Si para formar Si-C.

4.1.4. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La caracterización electroquímica de las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H se llevó a cabo mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica. Los ensayos se realizaron en una celda electroquímica setup de tres electrodos. Las muestras de a-SiC y a-SiC:H actuaron como el electrodo de trabajo (WE), el electrodo de Ag/AgCl (3M KCL; 0.207 V vs NHE) como electrodo de referencia y un electrodo de platino como electrodo auxiliar (AE) o contraelectrodo. El área expuesta de la película fue de 0,2 cm². Los ensayos electroquímicos se llevaron a cabo usando un Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB Modelo PGSTAT 302N equipado con un FRA2 módulo de impedancia. Este equipo fue controlado por software NOVA, versión 2.1.5. Además, la solución electrolítica usada fue ácido sulfúrico 1M H₂SO₄. El rango de medición de la frecuencia fue de 100 kHz a 0.1 Hz, con una amplitud de potencial sinusoidal de 0.02 V.

El gráfico de Nyquist es una de las representaciones más frecuentes utilizadas cuando se desea analizar los datos experimentales obtenidos a partir del modelado de un circuito equivalente (ver figura 30). Por otro lado, el gráfico de Bode, permite representar la dependencia de los parámetros dieléctricos de la frecuencia (ver figura 30)[77]. A continuación, se presentan ambos gráficos obtenidos para las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H. Cada punto de los espectros mostrados representa los datos obtenidos experimentalmente, mientras que las líneas representan los ajustes a partir de éstos para poder realizar la evaluación respectiva. Cada punto en estos diagramas es una representación del valor de la impedancia a una frecuencia dada.



La forma de un semicírculo en el diagrama de Nyquist nos brinda información sobre el número de procesos que se presentan en el espectro de impedancia. Además, un semicírculo puede ser representado por un circuito RC [77]. En el caso del presente trabajo de tesis, se pueden observar dos semicírculos para la película delgada de a-SiC:H, mientras que para la película delgadas de a-SiC se observa un semicírculo bien formado en la región de altas frecuencias y un semicírculo incompleto en la región de bajas frecuencias. El primer semicírculo está relacionado con la contribución de la región de espacio de carga del SiC y el segundo semicírculo representa la contribución asociada con la capa de óxido nativo que se forma sobre el SiC al estar en contacto con el aire y con el ácido sulfúrico [54][91].

Por otro lado, los procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito que surgen de la capa de Helmholtz son observables en la región de baja frecuencia [61]. Además, considerando que la capacitancia de la capa de Helmholtz es mucho más pequeña que la capacitancia de bulk (CPE_1) o de la región de espacio de carga, es que la contribución de esta capacitancia se desprecia [92].

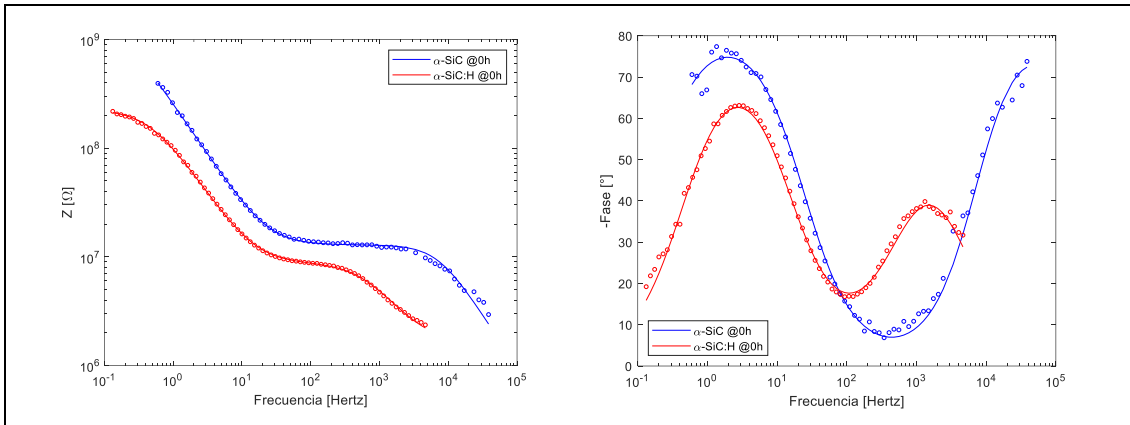
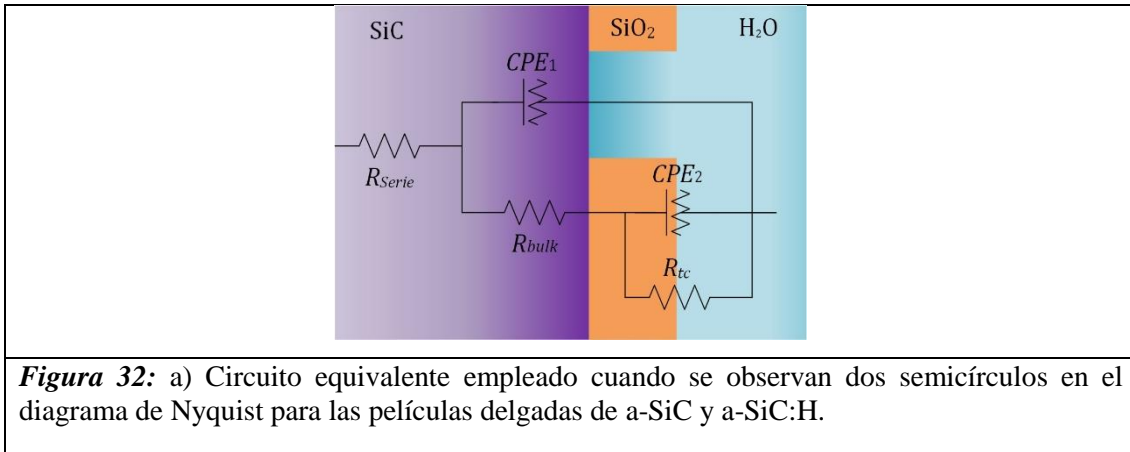


Figura 31: a) Diagrama de Bode (Magnitud) para las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H. El eje horizontal representa el rango de frecuencias en que se realizó la medición, mientras el eje vertical representa la impedancia total del sistema. b) Diagrama de Bode (Fase) para las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H. El eje horizontal representa el rango de frecuencias en que se realizó la medición, mientras el eje vertical representa el ángulo de fase del semiconductor evaluado.

En el caso del diagrama de Bode (ver figura 31), para ambas películas evaluadas (a-SiC y a-SiC:H), se observa un ángulo de fase menor a 90° , por lo que el comportamiento capacitivo se considera no ideal, esta es la razón por la cual se utiliza un elemento de fase constante en lugar de un perfecto capacitor en el circuito equivalente [61]. Por otro lado, la presencia de picos observables en la región de alta frecuencia representa la existencia de la capacitancia de la región de espacio de carga del SiC (CPE_1) y los segundos picos representan la capacitancia de la interfaz semiconductor-electrolito (CPE_2) entre el óxido de silicio y el ácido sulfúrico. La forma de estos picos es mejor representada para las películas delgadas de a-SiC:H, a comparación de a-SiC.

El modelado del circuito equivalente permite cuantificar las contribuciones capacitivas y resistivas de la muestra, a partir del espectro de impedancia obtenido en todo el rango de frecuencia de medición evaluado. Sin embargo, el circuito modelado debe responder a los parámetros físicos subyacentes del dispositivo empleado [77]. Por lo tanto, a partir del espectro de impedancia, se modeló un circuito equivalente que simula el comportamiento de la interfaz semiconductor-electrolito y permite definir y obtener los parámetros electroquímicos que interactúan en las muestras de a-SiC y a-SiC:H (ver figura 32).



Cada elemento del circuito equivalente presenta características específicas. Los resistores o resistencias, son aquellos elementos disipativos que resisten el flujo de la corriente. Su impedancia es real ($\phi = 0$) y son independientes de la frecuencia. Un capacitor ideal es aquel que almacena energía eléctrica. Su impedancia es imaginaria ($\phi = 90^\circ$) y varía inversamente con la frecuencia. Mientras un inductor ideal, almacena energía en un campo magnético ($\phi \neq 90^\circ$) debido a que se opone a cambios en el flujo de corriente a través de una fuerza electromagnética. Su impedancia varía proporcionalmente con la frecuencia. Además, el elemento de constante de fase CPE representa un comportamiento que puede surgir debido a la presencia de múltiples estados superficiales o estados de impurezas profundas con niveles de energía distribuidos dentro del ancho de banda. CPE también permite describir el proceso de transporte de carga en semiconductores amorfos o la superficie no homogénea de un electrodo. Donde, dependiendo del valor del parámetro n (constante empírica que describe el comportamiento eléctrico de CPE), se le atribuye un comportamiento capacitivo, resistivo o de impedancia de Warbug, sea n igual a 1, 0 u 0.5, respectivamente [61][77].

Para el caso de las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H, ambas muestras son representadas por el mismo circuito, dado que su comportamiento es similar. La explicación para cada elemento del circuito se presenta a continuación.

- R_{Serie} representa la suma de la resistencia del electrolito junto con la resistencia generada por el contacto eléctrico posterior de la muestra.

- R_{Bulk} representa la resistencia del a-SiC o a-SiC:H dependiendo de la muestra evaluada y describe la capacidad del semiconductor de extraer electrones que se genera entre la banda de conducción y los estados electrónicos de su superficie.
- CPE_1 representa la capacitancia no ideal de la región de espacio de carga del SiC que se encuentra en paralelo con la R_{Bulk} .
- CPE_2 representa la capacitancia generada por la capa de SiO_2 presente sobre el SiC. Esta capacitancia podría atribuirse a los estados superficiales que se generan sobre el SiC. El SiO_2 surge de manera espontánea sobre la superficie limpia del SiC, cuando esta se ha expuesto al aire o a diversas soluciones. Esta es la razón por la que es importante tener en cuenta su contribución en el comportamiento presentado a través del análisis de EIE. Además, generalmente exhibe un espesor de 2 a 5 nm, según ha sido reportado [54][91].
- R_{tc} representa la resistencia de transferencia de carga que se genera a partir de los estados superficiales presentes en la interfase SiC/ SiO_2 . Además, CPE_2 y R_{tc} se encuentran en paralelo con la R_{Bulk} .

Los valores obtenidos para cada elemento del circuito equivalente, tanto para a-SiC como para a-SiC:H, se presentan en la tabla 10.

Tabla 10: Valores de los elementos del circuito equivalente obtenidos a partir del espectro de impedancia, para a-SiC y a-SiC:H.

Elemento	Parámetro	a-SiC	a-SiC:H
		Valor	Valor
R_{Serie}	R	0.29535 M Ω	1.6172 M Ω
CPE_1	Y0	1.7396 pMho*s^N	76.353 pMho*s^N
	n	1	0.90842
R_{bulk}	R	12.586 M Ω	7.5296 M Ω
CPE_2	Y0	0.67815 nMho*s^N	1.5963 nMho*s^N
	n	0.94691	0.93359
R_{tc}	R	1.4892 G Ω	0.21936 G Ω
Convergencia	χ^2	0.36577	0.080031

El circuito equivalente propuesto coincide con el presentado por Digdaya et al. para el sistema $TiO_2/Ni-Mo$ /electrolito, donde se observa dos semicírculos en el diagrama de

Nyquist y su circuito equivalente está conformado por 5 elementos [61]. Asimismo, Lim et al. reporta un comportamiento similar para el sistema catalizador/SiO_x/a-Si donde este mismo circuito explica la representación de dos semicírculos observados en el diagrama de Nyquist [92].

Por lo que, de acuerdo a los resultados obtenidos para cada elemento del circuito equivalente y según los gráficos de Nyquist, las películas delgadas de a-SiC:H presentan un comportamiento capacitivo superior, a comparación de las películas delgadas de a-SiC. Donde la resistencia de transferencia de carga para las películas de a-SiC es mayor que la de las películas de SiC hidrogenadas, lo que estaría en relación directa con la presencia del hidrógeno. considerando que son las películas de a-SiC, las que presentan mayor densidad de estados localizados y estos disminuyen con la adición de hidrógeno durante el proceso de deposición.

A bajas frecuencias, las mediciones son susceptibles al ruido; y, a altas frecuencias, efectos inductivos desde el setup (usualmente cables) pueden llevar a interpretaciones erróneas en el espectro que no están relacionadas con la muestra en si misma [77].

4.2. IMPACTO DEL TRATAMIENTO QUÍMICO EN LAS PROPIEDADES DE a-SiC Y a-SiC:H

4.2.1. Propiedades ópticas:

El carburo de silicio, es un semiconductor que presenta una alta estabilidad química en una variedad de ambientes severos. Siguiendo esta asunción, las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H analizadas en el punto anterior se sometieron a un tratamiento químico, sumergiéndose en una solución de ácido sulfúrico 1M H₂SO₄ durante 96 horas. Las figuras 33 y 34 presentan los espectros de transmisión, índice de refracción y coeficiente de absorción de las películas delgada de a-SiC y a-SiC:H respectivamente, antes y después del tratamiento químico.

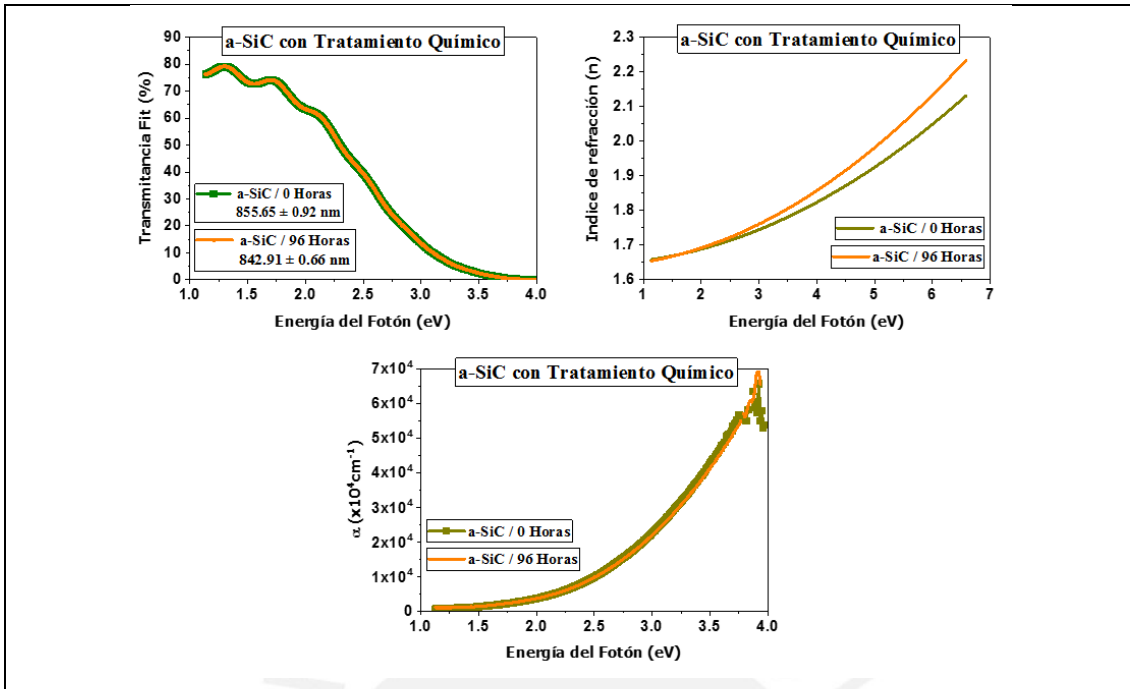


Figura 33: a) Espectro de Transmitancia de a-SiC obtenido antes (0 Horas) y después del tratamiento químico (96 Horas), b) Índice de refracción calculado a partir del espectro de transmisión de a-SiC antes (0 Horas) y después del tratamiento químico (96 Horas) y c) Coeficiente de absorción calculado para a-SiC antes (0 Horas) y después del tratamiento químico (96 Horas).

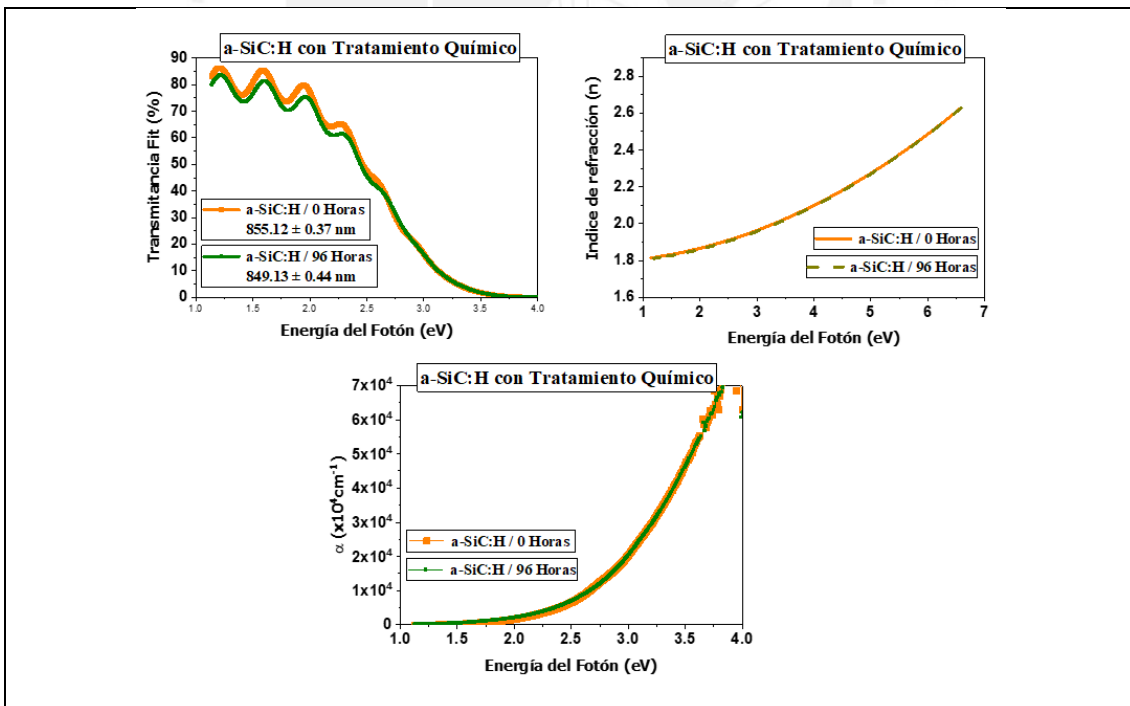


Figura 34: a) Espectro de Transmitancia de a-SiC:H obtenido antes (0 Horas) y después del tratamiento químico (96 Horas), b) Índice de refracción calculado a partir del espectro de transmisión de a-SiC:H antes (0 Horas) y después del tratamiento químico (96 Horas) y c) Coeficiente de absorción calculado para a-SiC:H antes (0 Horas) y después del tratamiento químico (96 Horas).

Las franjas de interferencia de las películas delgadas de a-SiC no presentan ningún cambio perceptible luego del tratamiento químico, a comparación de sus franjas iniciales. Por otro lado, en el caso de las franjas de interferencia de a-SiC:H se observa un ligero desplazamiento de las mismas luego del tratamiento químico, a comparación de su medición inicial. Los espesores calculados para las películas de a-SiC y a-SiC:H, preparadas con 0 y 3 sccm y luego de haber sido sometidas al tratamiento químico, fueron de 842.91 ± 0.66 nm y 849.13 ± 0.44 nm respectivamente. La tabla 11 presentan los espesores obtenidos antes y después del tratamiento de inmersión de las películas a-SiC y a-SiC:H.

Tabla 11: Espesor de las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H, antes y después del tratamiento químico.

Código de la Muestra	Espesor de la película (nm)	
	Antes de Inmersión en 1M H ₂ SO ₄	Después de Inmersión en 1M H ₂ SO ₄
Muestra 1: a-SiC	855.65 ± 0.92	842.91 ± 0.66
Muestra 2: a-SiC:H	855.12 ± 0.37	849.13 ± 0.44

Se observa que las películas de a-SiC sufren una mayor disminución de su espesor luego del tratamiento químico en un 1.49%, a comparación de las películas de a-SiC:H, cuya disminución fue de 0.7%, lo cual podría deberse a la mayor estabilidad de la red de a-SiC:H frente al ácido sulfúrico. Esta estabilidad podría estar relacionada a la presencia del hidrógeno en las películas delgadas de a-SiC:H, donde este satura los enlaces libres presentes en la película y disminuye la densidad de estados dentro del ancho de banda. Además, de una dependencia con la presencia de la capa de óxido nativo que se forma sobre el SiC, donde la presencia de este óxido generaría una reducción en el espesor. Sin embargo, es necesario realizar mayores estudios para poder evaluar cómo afecta el proceso de oxidación la superficie del semiconductor.

Se observa un incremento del índice de refracción en la película de a-SiC luego del tratamiento químico y podría estar relacionado con el incremento del ancho de banda, después de su inmersión en ácido sulfúrico. En el caso de la película que contiene hidrógeno (a-SiC:H), no se percibe ninguna variación del índice de refracción después del tratamiento químico a comparación de su medición inicial.

En el caso del coeficiente de absorción, ambas películas de a-SiC y a-SiC:H presentan un comportamiento similar, donde apreciando las gráficas, no se observa un cambio perceptible del coeficiente de absorción luego del tratamiento químico.

4.2.2. Ancho de Banda y Energía de Urbach

Los fits de los modelos utilizados para el cálculo del ancho de banda, para ambas películas de a-SiC y a-SiC:H se presentan en las figuras 35 y 36, y muestran el comportamiento presentado antes y después de haber sido sumergidas en una solución de ácido sulfúrico 1M H₂SO₄ durante 96 horas.

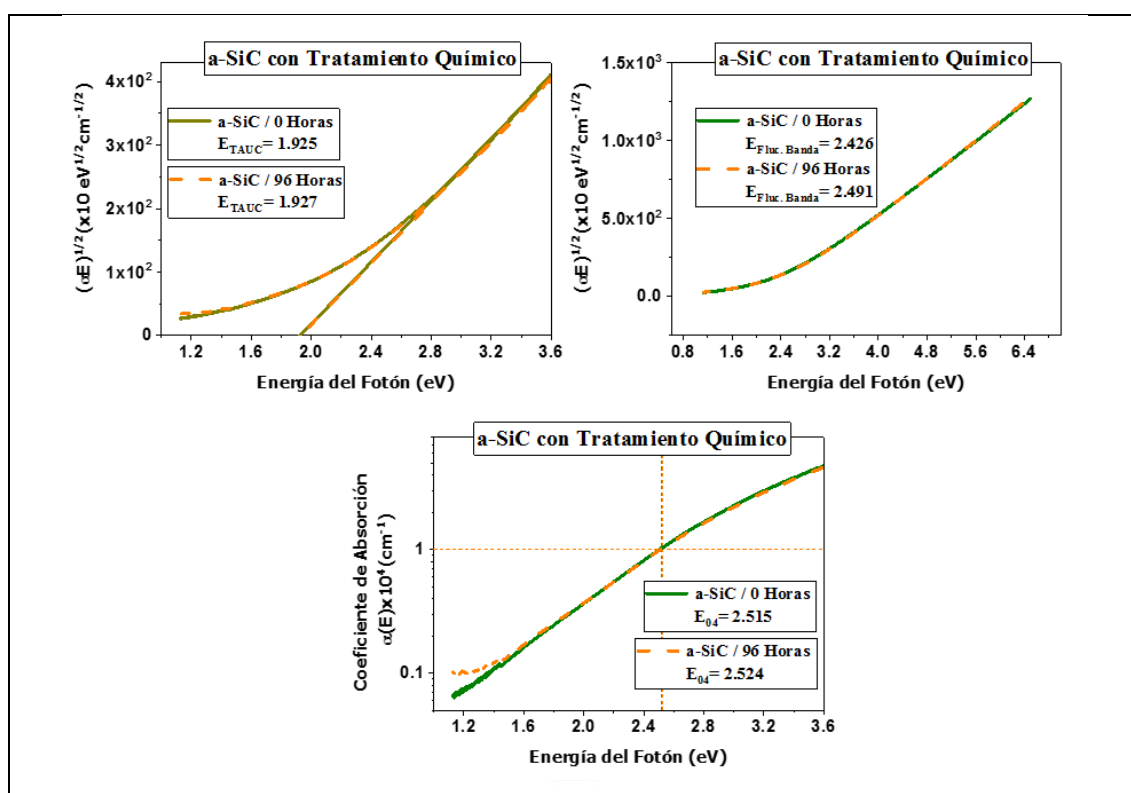


Figura 35: a) Ancho de banda calculado a partir del modelo de Tauc para a-SiC. b) Ancho de banda calculado a partir del modelo de Fluctuaciones de Banda para a-SiC. c) Ancho de banda calculado a partir del modelo de Isoabsorción E_{04} para a-SiC. Todos los modelos presentan el comportamiento de a-SiC, antes y después del tratamiento químico.

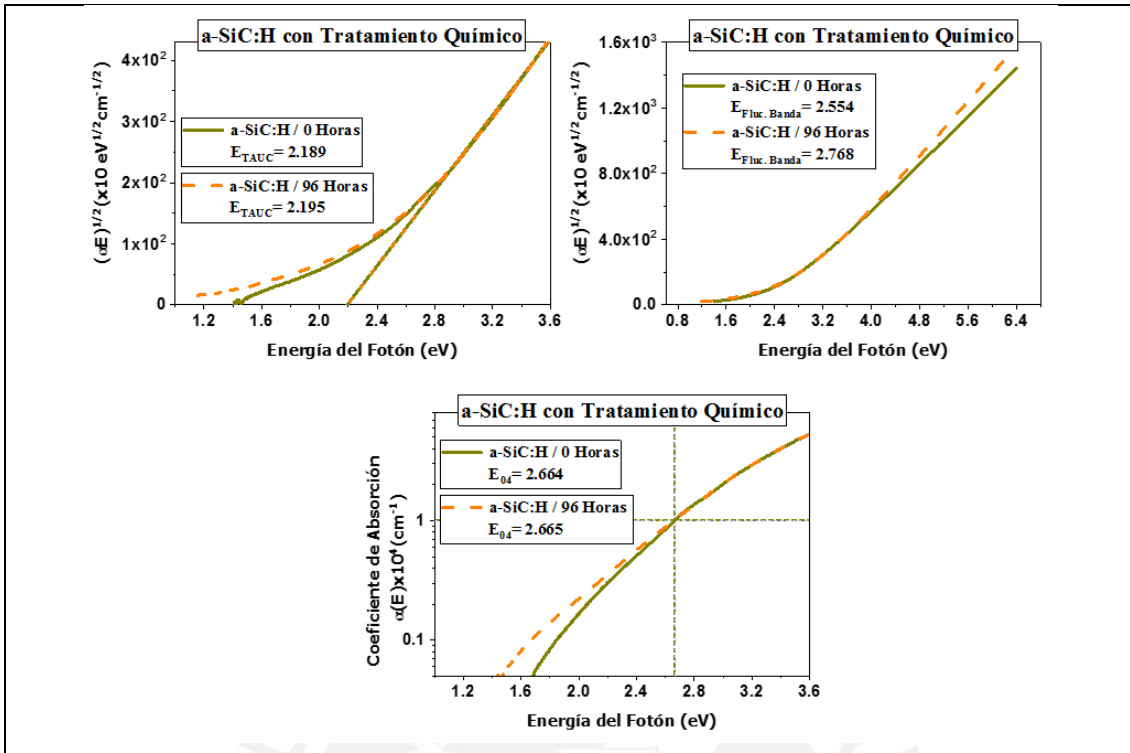


Figura 36: a) Ancho de banda calculado a partir del modelo de Tauc para a-SiC:H. b) Ancho de banda calculado a partir del modelo de Fluctuaciones de Banda para a-SiC:H. c) Ancho de banda calculado a partir del modelo de Isoabsorción E_{04} para a-SiC:H. Todos los modelos presentan el comportamiento de a-SiC:H, antes y después del tratamiento químico.

Los valores obtenidos para el ancho de banda óptica a partir del modelo de Tauc, de Isoabsorción E_{04} y del modelo de Fluctuaciones de banda son presentados en la siguiente tabla resumen (ver tabla 12). También se muestra el valor de la energía de Urbach calculado a partir del modelo de fluctuaciones de banda para las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H, antes y después de haber sido sumergidas en ácido sulfúrico 1M H_2SO_4 .

Tabla 12: Valores de ancho de banda y energía de Urbach calculados a partir del modelo de Tauc, Isoabsorción E_{04} y modelo de Fluctuaciones de banda para las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H, antes y después del tratamiento químico.

Código de la Muestra	Condición	Modelo de Ancho de Banda			E_u (meV)
		E_{Tauc}	E_{04}	$E_{Fluc. Banda}$	
Muestra 1: a-SiC	Antes de Inmersión en	1.925	2.515	2.426 ± 0.003	365.864
	Despues de Inmersión en	1.927	2.524	2.491 ± 0.004	381.008
Muestra 2: a-SiC:H	Antes de Inmersión en	2.189	2.664	2.554 ± 0.004	291.757
	Despues de Inmersión en	2.195	2.665	2.768 ± 0.003	341.829

Las tendencias de los parámetros resumidos en la tabla anterior, se pueden observar gráficamente en la figura 37 para a-SiC y en la figura 38 para a-SiC:H, antes y después del tratamiento químico.

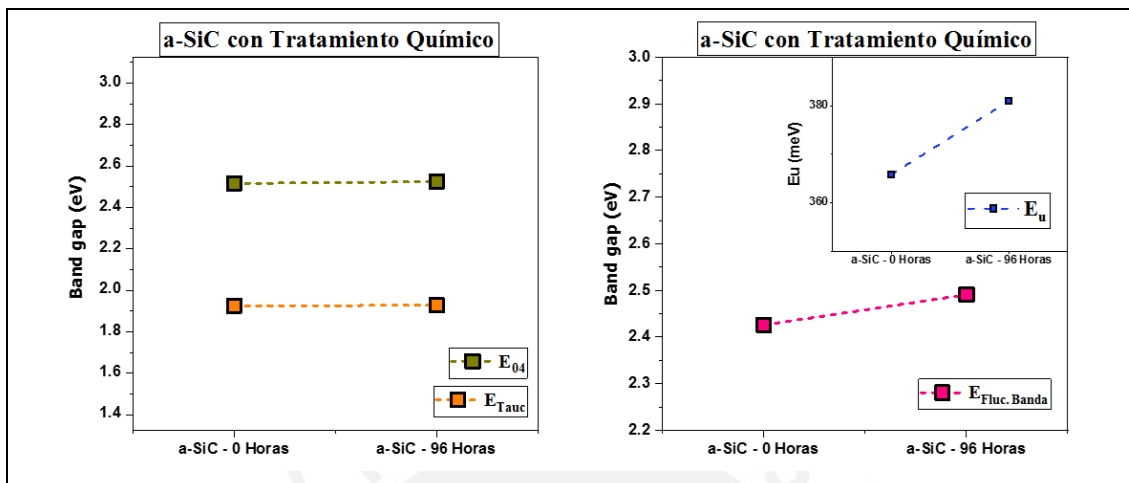


Figura 37: a) Ancho de banda calculado a partir del modelo de Tauc y de Isoabsorción E_{04} para a-SiC, antes y después del tratamiento químico. b) Ancho de banda y Energía de Urbach calculado a partir del modelo de Fluctuaciones de banda para a-SiC, antes y después del tratamiento químico.

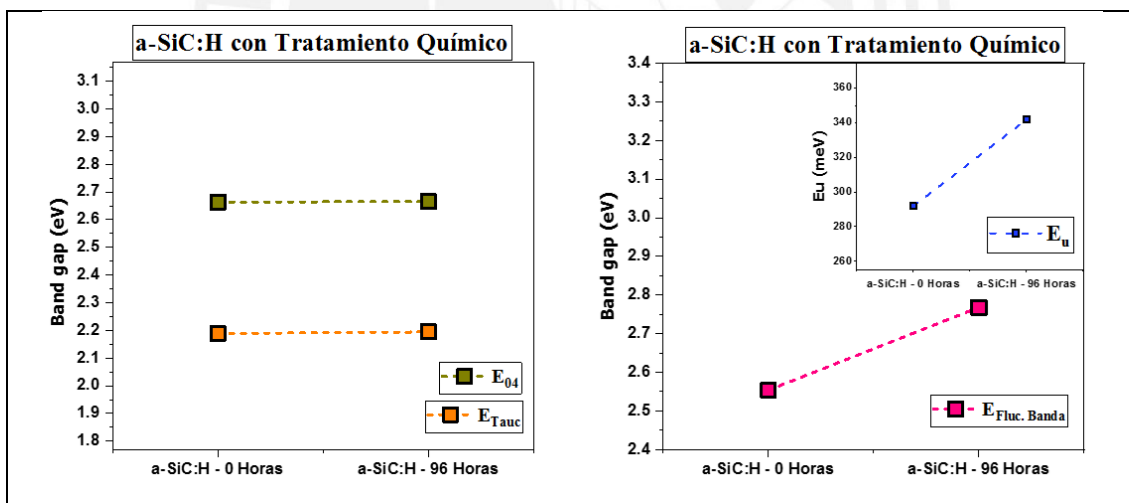


Figura 38: a) Ancho de banda calculado a partir del modelo de Tauc y de Isoabsorción E_{04} para a-SiC:H, antes y después del tratamiento químico. b) Ancho de banda y Energía de Urbach calculado a partir del modelo de Fluctuaciones de banda para a-SiC:H, antes y después del tratamiento químico.

Los valores del ancho de banda prohibida obtenidos a partir del modelo de Tauc, Isoabsorción E_{04} y del modelo de fluctuaciones de banda, presentan una tendencia similar (ver figuras 37 y 38), donde la variación del ancho de banda luego del tratamiento químico

es mínima, tanto para la película a-SiC como para a-SiC:H. El valor del ancho de banda, luego del tratamiento químico se incrementa en 0.1 para E_{Tauc} , 0.36% E_{04} y 2.68% E_{Fluc} . Banda para a-SiC; y, en 0.27% E_{Tauc} , 0.04% E_{04} y 8.38% E_{Fluc} . Banda para a-SiC:H. Los cambios observados son mínimos, aunque presentes y podrían estar relacionados con los cambios de espesor también obtenidos luego del tratamiento químico para ambas películas estudiadas. Por otro lado, para el caso de la energía de Urbach, un incremento de 4.14% es obtenido para la película de a-SiC, a comparación de un 17.16% obtenido para la película de a-SiC:H luego del tratamiento químico. Asimismo, dado que el efecto de la superposición de las colas de Urbach en la región de absorción fundamental para el cálculo del ancho de banda solo es tomado en consideración por el modelo de fluctuaciones de banda, se plantea que los valores del ancho de banda determinados por el modelo de fluctuaciones de banda son más precisos en comparación con los obtenidos por los modelos de Tauc y de Isoabsorción E_{04} [25]. Esta es la razón principal por la cual el cambio en los valores de ancho de banda después del tratamiento químico es más perceptible a través de este modelo. Por otro lado, el incremento del ancho de banda podría estar relacionado con el proceso de oxidación de las películas, considerando que este proceso genera un mayor grado de desorden en la muestra. Este comportamiento se debe a la introducción de oxígeno en las películas delgadas luego del tratamiento químico, debido a que el oxígeno mejora la fuerza del enlace Si-O e incrementa la división de sus estados de enlazamiento y antienlazamiento [80]. Y teniendo en cuenta que, la energía de Urbach brinda información sobre la profundidad de los estados de cola inducidos por el desorden [25]. Se observa que los valores de la energía de Urbach luego del tratamiento químico se incrementan.

Por otro lado, teniendo en cuenta que el cambio en los valores obtenidos del ancho de banda prohibida fue de 2.43 eV a 2.49 eV para a-SiC y 2.55 eV a 2.77 eV para a-SiC:H luego del tratamiento químico, estos valores siguen siendo óptimos para lograr la división del agua PEC considerando que se necesita de un mínimo de 2.2 eV de energía prohibida para conseguir dividir el agua sin ninguna ayuda adicional con solo una unión semiconductor [25][83].

4.2.3. Densidad de Enlaces

A continuación, se presentan los espectros obtenidos para las películas de a-SiC y a-SiC:H, antes y después de haber sido sumergidas a un tratamiento químico de 96 horas en ácido sulfúrico 1M (ver figuras 39 y 40). Los espectros exhiben dos regiones. Una primera región considerada entre 400 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} , y una segunda región considerada entre 1600 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} .

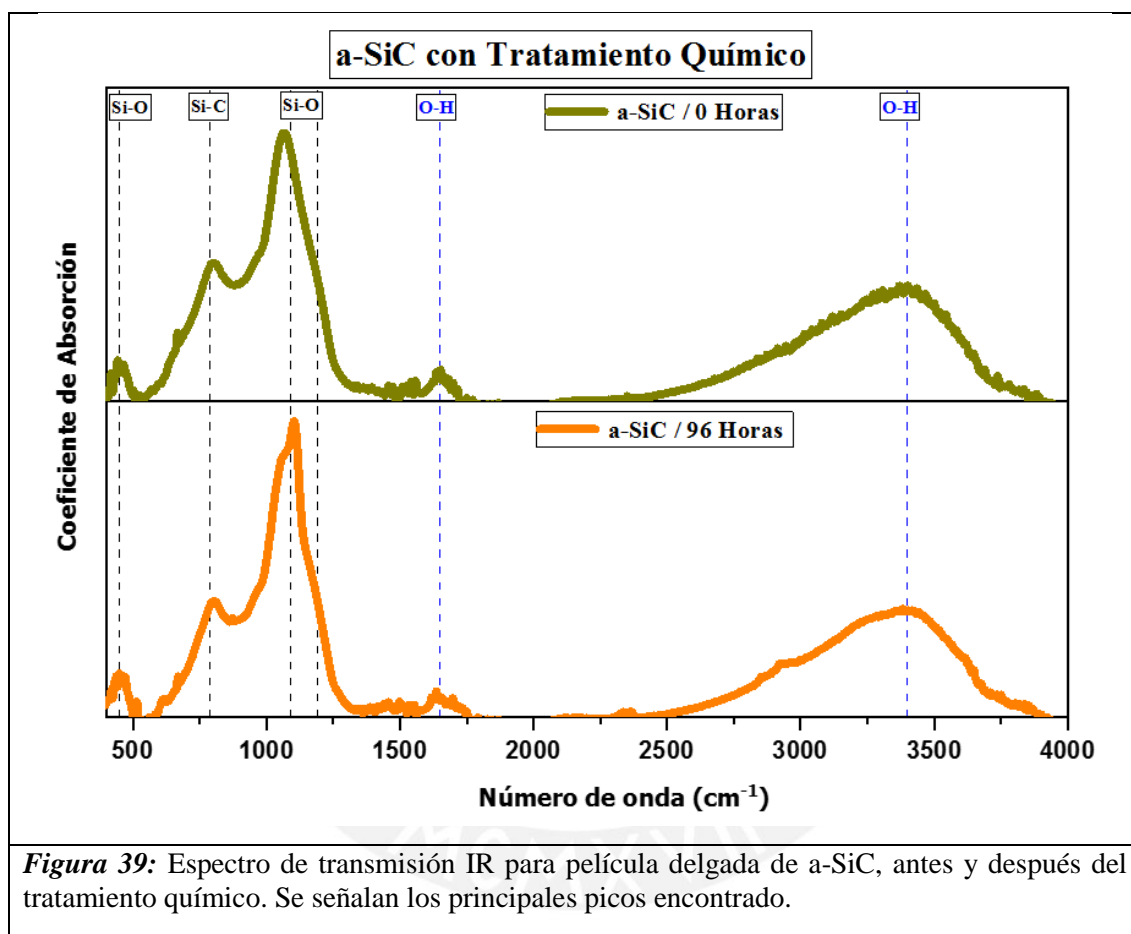
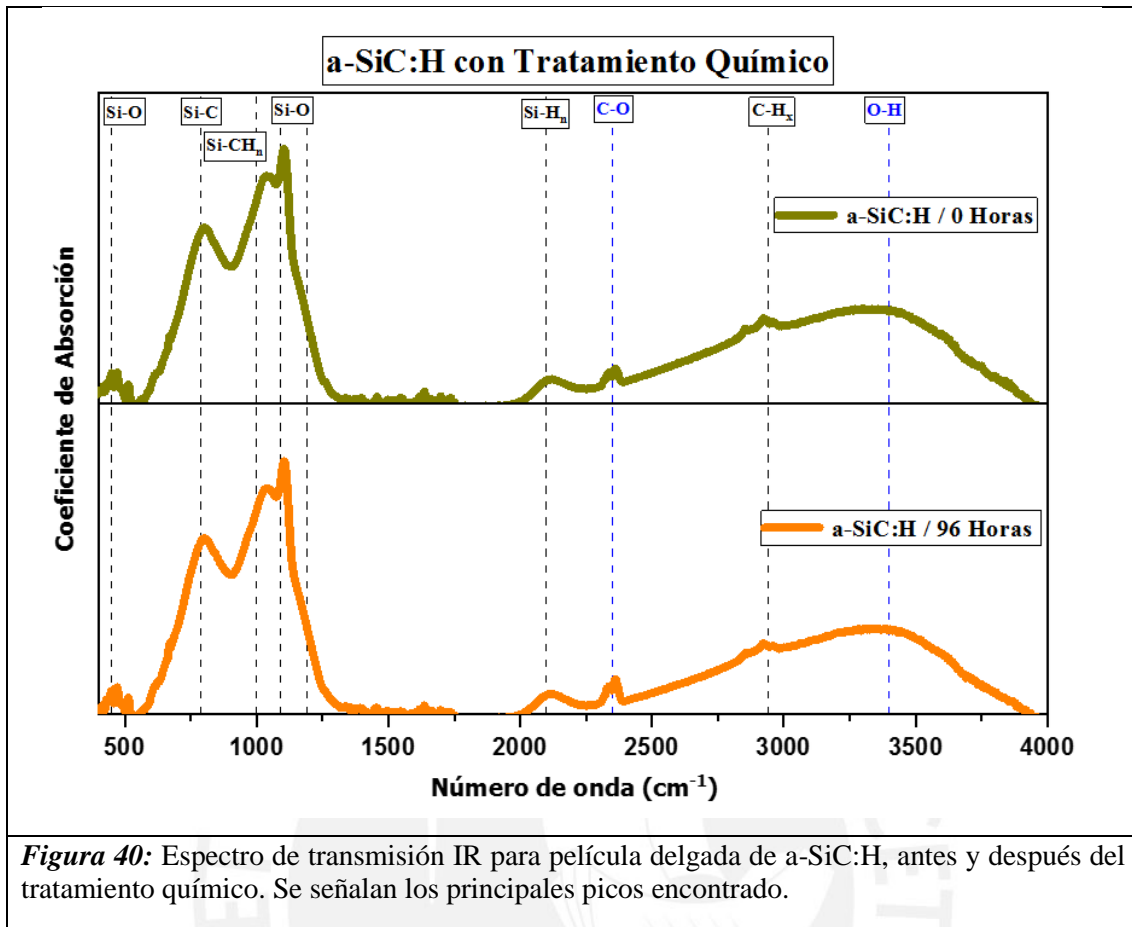


Figura 39: Espectro de transmisión IR para película delgada de a-SiC, antes y después del tratamiento químico. Se señalan los principales picos encontrado.



Para el caso de la película delgada de a-SiC después del tratamiento químico, se observa una variación en la intensidad y forma de los picos relacionados a los modos vibratorios de Si-O (1040 cm^{-1} - 1220 cm^{-1}). Donde, luego del tratamiento químico se observa la aparición de 2 picos más en esta región. Según Gallis et al., se presenta a 754 cm^{-1} el modo stretching perteneciente al Si-C, y un hombro asignado a 960 cm^{-1} perteneciente al modo stretching del Si-O [82]. Por lo que, el pico observado a 960 cm^{-1} luego del tratamiento químico, podría deberse al modo stretching del enlace de Si-O, considerándose que se produce una ligera oxidación de la película. Además, el pico presentado a 1107 cm^{-1} sugiere que este pertenece al modo Si-O-Si asimétrico stretching, generado también por la oxidación de la película [87]. Por lo que la estructura final de a-SiC luego del tratamiento químico tendría cierta similitud a un oxycarburo de silicio [82].

Por otro lado, en la muestra de a-SiC:H antes y después del tratamiento químico, y a partir de sus espectros de transmisión, no se percibe una mayor variación en ellos luego del tratamiento químico. Este comportamiento coincide con el reportado por Huran et al. para

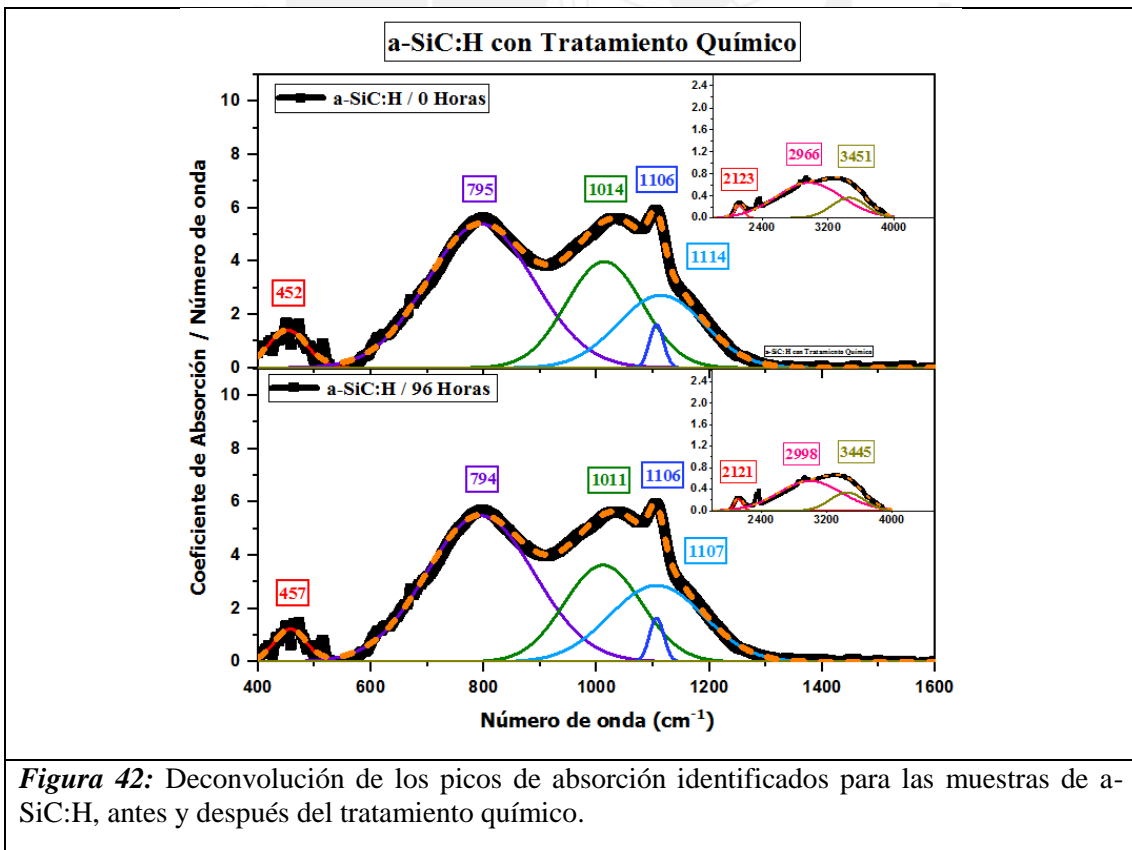
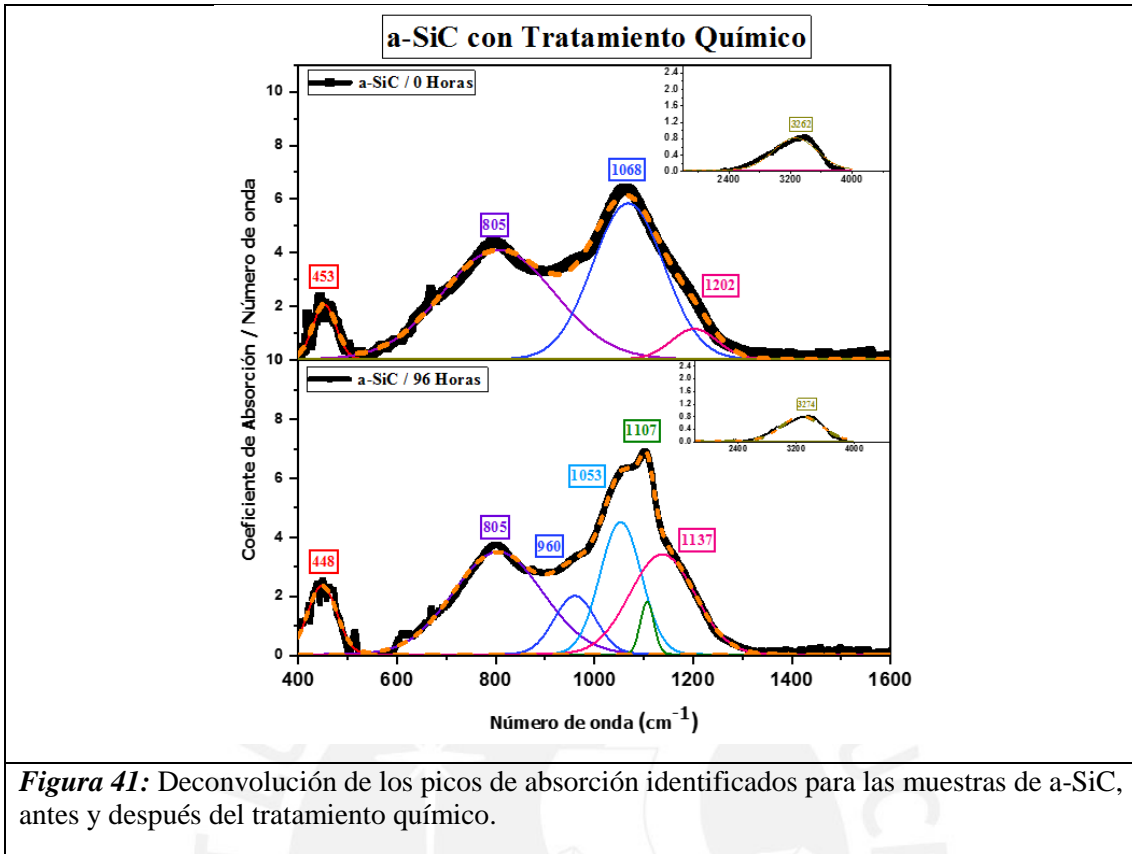
películas delgadas de carburo de silicio amorfo sometidas a un proceso de inmersión en un electrolito de ácido sulfúrico [60]. La deconvolución y densidad de enlaces permitirá realizar un mejor análisis.

La tabla 13 brinda un detalle resumido de los modos de vibración identificados para a-SiC y a-SiC:H, antes y después del tratamiento químico.

Tabla 13: Modos de vibración de las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H y su correspondiente frecuencia (cm^{-1}), antes y después del tratamiento químico.

Modo de Vibración	a-SiC		a-SiC:H	
	Antes de Inmersión en 1M H_2SO_4	Después de Inmersión en 1M H_2SO_4	Antes de Inmersión en 1M H_2SO_4	Después de Inmersión en 1M H_2SO_4
Si-O-Si rocking	453	448	452	457
Si-C stretching	805	805	795	794
Si-CH _n wagging/rocking	-	-	1014	1011
Si-O stretching	-	960	-	-
Si-O stretching asimétrico transversal	1068	1053	1106	1106
Si-O-Si asimétrico stretching	-	1107	-	-
Si-O stretching asimétrico longitudinal	1202	1137	1114	1107
Si-H _n stretching	-	-	2123	2121
C-H _n stretching	-	-	2966	2998

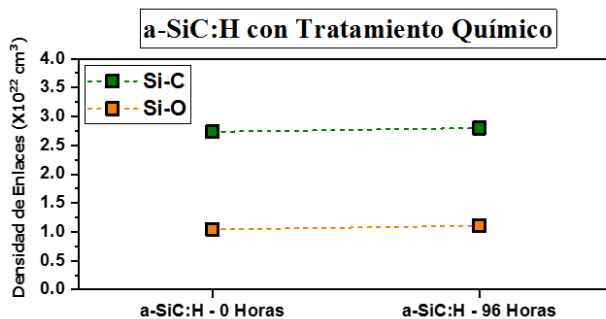
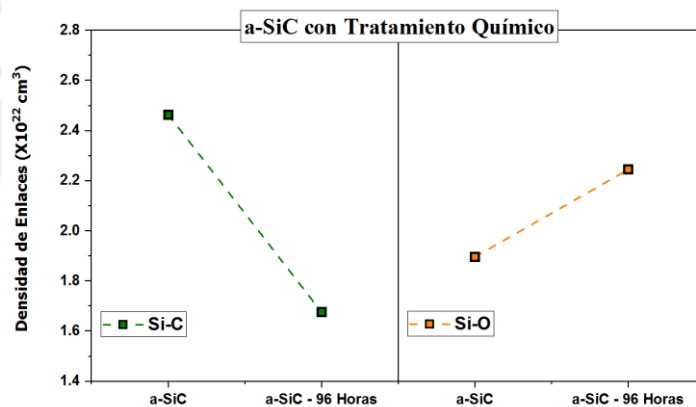
La densidad de enlaces se calculó a partir de la deconvolución de las bandas de 400 cm^{-1} a 4500 cm^{-1} con curvas gaussianas para ambas películas de a-SiC y de a-SiC:H (ver figuras 41 y 42 respectivamente), antes y después del tratamiento químico con una solución 1M de ácido sulfúrico.

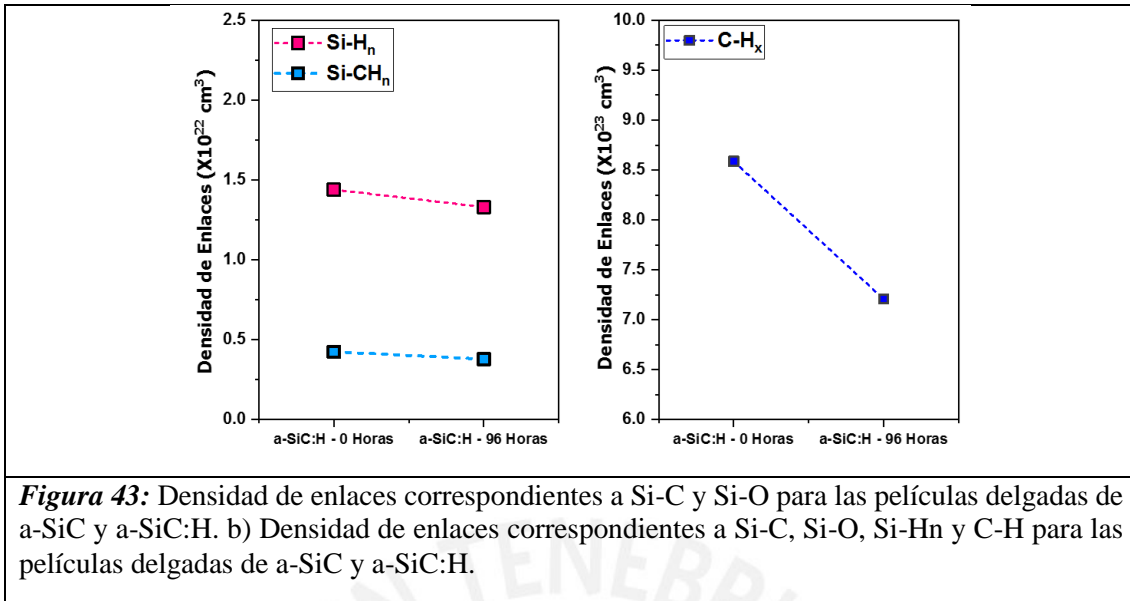


Para poder realizar una mejor evaluación de las variaciones encontradas en los modos de vibración y de la composición química de las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H antes y después del tratamiento químico, se ha calculado la densidad de enlaces de cada muestra, donde la densidad de enlaces es directamente proporcional al área de la banda de absorción IR. Para lo cual, se hizo empleo de la las secciones transversales de absorción inversa (detalladas en la tabla 8). Los valores obtenidos en el cálculo de la densidad de enlaces se detallan en la tabla 14 y en la figura 43.

Tabla 14: Densidad de enlaces para las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H, antes y después del tratamiento químico.

Enlace	Muestra 1: a-SiC		Muestra 2: a-SiC:H	
	Densidad de enlaces antes de inmersión en 1M H ₂ SO ₄ (cm ³)	Densidad de enlaces después de inmersión en 1M H ₂ SO ₄ (cm ³)	Densidad de enlaces antes de inmersión en 1M H ₂ SO ₄ (cm ³)	Densidad de enlaces después de inmersión en 1M H ₂ SO ₄ (cm ³)
Si-C	2.46×10^{22}	1.68×10^{22}	2.73×10^{22}	2.80×10^{22}
Si-O	1.96×10^{22}	2.20×10^{22}	1.04×10^{22}	1.11×10^{22}
Si-CH _n	-	-	1.44×10^{22}	1.33×10^{22}
Si-H _n	-	-	4.25×10^{21}	3.79×10^{21}
C-H _n	-	-	8.59×10^{23}	7.21×10^{23}





En el caso de la película de a-SiC, se observa que, después del tratamiento químico, hay una disminución de los enlaces de Si-C y un incremento de los enlaces de Si-O; lo cual puede estar relacionada al inicio del proceso de oxidación en la película luego de su interacción con la solución de ácido sulfúrico, y a la aparición de los picos en los espectros de FTIR en la región de 960 cm⁻¹ a 1200 cm⁻¹. Según Vasin et al., la naturaleza de las bandas de absorción centradas entre 790 cm⁻¹ y 1000 cm⁻¹ es complicada debido a que en esta región existen diferentes modos de vibración local que son activos en el IR [88]. Por otro lado, para el caso de la película de a-SiC:H, se observa una ligera disminución de los enlaces de Si-H y C-H, por lo que estos enlaces se disocian para formar nuevos enlaces de Si-O y de Si-C (Un incremento en la densidad de estos enlaces es observado). Al igual que para el caso de a-SiC, esto también puede estar relacionado con el inicio del proceso de oxidación en la película luego del tratamiento químico. La ligera oxidación, que se empieza a percibir en ambas películas de a-SiC y a-SiC:H, indica que las películas después de la inmersión se vuelven más amorfas [60].

Lo más importante a resaltar es que las películas de a-SiC:H presentan una mejor estabilidad frente a la solución de ácido sulfúrico 1M a comparación de a-SiC debido a que los cambios observados luego del tratamiento químico son mínimos, y probablemente a la presencia de hidrógeno que disminuye la densidad de estados localizados y mejora el rendimiento de la película [44]. Esta característica se debe también a las propiedades de superficie del carburo de silicio. El enlace del SiC es ambos, estable y corto (la longitud

del enlace es 0.189 nm o alrededor del 20% más corto que en el Si). Por otra parte, la longitud del enlace mayor persiste todo el camino hasta la capa superficial que está esencialmente no relajada. Esto significa que, a diferencia del Si, la superficie del SiC son impermeables a la difusión de átomos; y, por lo tanto, al ataque químico de los enlaces de los átomos de la superficie [27]. Este mismo comportamiento fue observado para a-SiC:H inmerso en ácido sulfúrico por 200 horas a pH 2.0 y pH 1.0, donde no se observan diferencias significativas entre los espectros de la muestra, antes y después del tratamiento químico [60]. Por otro lado, Zhu et al. [44] también confirmó la estabilidad del a-SiC después de estar inmerso por 100 horas en una solución de ácido sulfámico de pH2.

4.2.4. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

A continuación, se presentan los gráficos de Nyquist y de Bode obtenidos para las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H, antes y después de ser sometidas al tratamiento químico en ácido sulfúrico (ver figuras 44 y 45). Cada punto de los espectros mostrados representa los datos obtenidos experimentalmente, mientras que las líneas representan los ajustes realizados para poder realizar la evaluación respectiva.

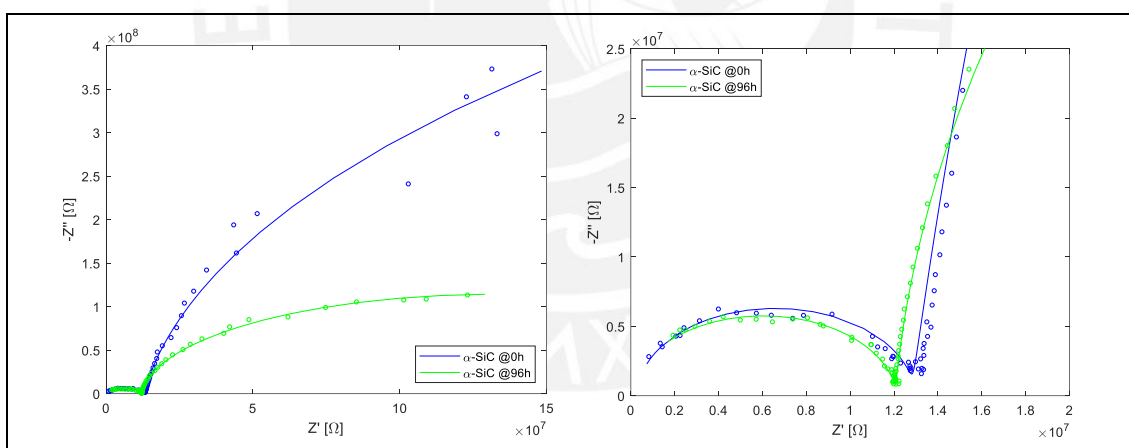


Figura 44: Diagramas de Nyquist para las películas delgadas de a-SiC antes y después de ser sometidas al tratamiento químico de 1M H₂SO₄. El eje horizontal representa la impedancia real Z' y el eje vertical representa la impedancia imaginaria $-Z''$. Los puntos representan los datos reales obtenidos desde las mediciones de EIE. Las líneas continuas representan los fits que surgen aplicando el circuito equivalente seleccionado. a) Capturas completas con la presencia de dos semicírculos. b) Magnificación sobre el primer semicírculo a altas frecuencias.

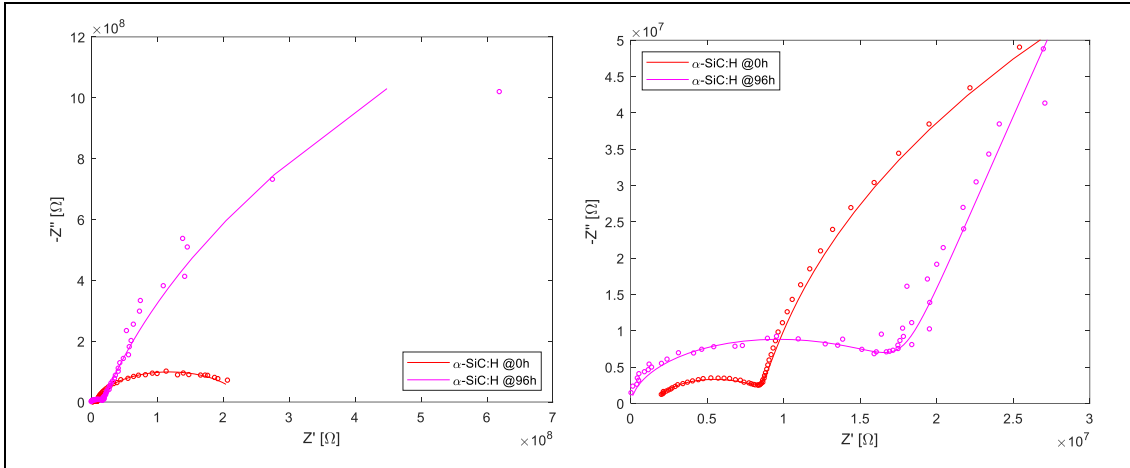


Figura 45: Diagramas de Nyquist para las películas delgadas de α -SiC:H antes y después de ser sometidas al tratamiento químico de 1M H_2SO_4 . El eje horizontal representa la impedancia real Z' y el eje vertical representa la impedancia imaginaria $-Z''$. Los puntos representan los datos reales obtenidos desde las mediciones de EIE. Las líneas continuas representan los fits que surgen aplicando el circuito equivalente seleccionado. a) Capturas completas con la presencia de dos semicírculos. b) Magnificación sobre el primer semicírculo a altas frecuencias.

Las películas delgadas de α -SiC, después de ser sometidas al tratamiento químico en 1M H_2SO_4 describen dos semicírculos. Este mismo comportamiento se presenta para la película delgada de α -SiC:H antes de ser sometida al tratamiento químico. Luego se su inmersión en ácido sulfúrico, el segundo semicírculo se observa incompleto. El primer semicírculo está relacionado con la contribución de la región de espacio de carga del SiC y el segundo semicírculo representa la contribución asociada con la capa de óxido nativo que se forma sobre el SiC al estar en contacto con el aire y con el ácido sulfúrico [54][91].

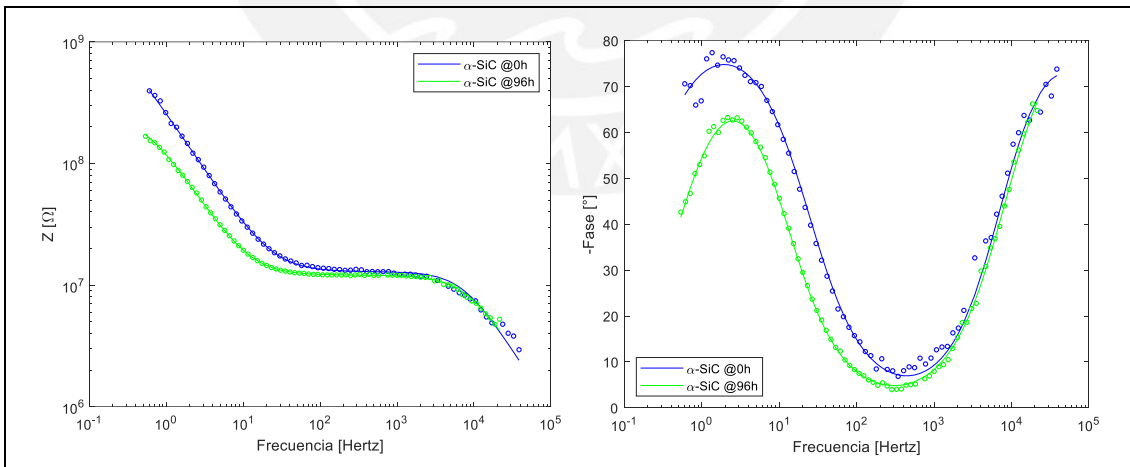
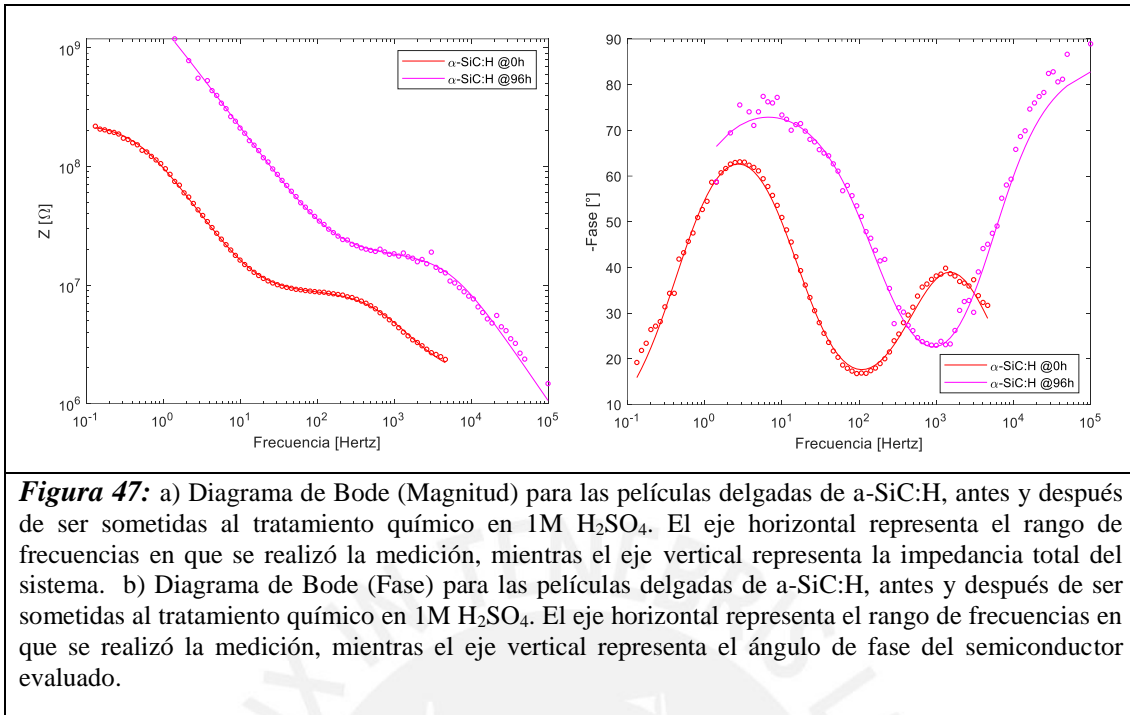
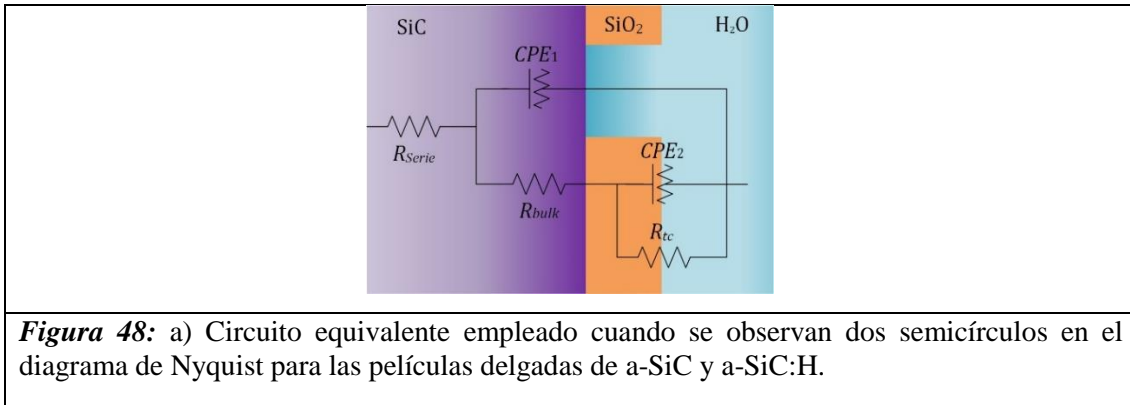


Figura 46: a) Diagrama de Bode (Magnitud) para las películas delgadas de α -SiC, antes y después de ser sometidas al tratamiento químico en 1M H_2SO_4 . El eje horizontal representa el rango de frecuencias en que se realizó la medición, mientras el eje vertical representa la impedancia total del sistema. b) Diagrama de Bode (Fase) para las películas delgadas de α -SiC, antes y después de ser sometidas al tratamiento químico en 1M H_2SO_4 . El eje horizontal representa el rango de frecuencias en que se realizó la medición, mientras el eje vertical representa el ángulo de fase del semiconductor evaluado.



En el caso del diagrama de Bode (ver figuras 46 y 47), para ambas películas evaluadas (a-SiC y a-SiC:H), se observa un ángulo de fase menor a 90°, por lo que el comportamiento capacitivo se considera no ideal, esta es la razón por la cual se utiliza un elemento de fase constante en lugar de un perfecto capacitor en el circuito equivalente [61]. Por otro lado, la presencia de picos observables en la región de alta frecuencia representa la existencia de la capacitancia de la región de espacio de carga del SiC (CPE₁) y los segundos picos representan la capacitancia de la interfaz semiconductor-electrolito (CPE₂) entre el óxido de silicio y el ácido sulfúrico. La forma de estos picos es mejor representada para las películas delgadas de a-SiC:H, a comparación de a-SiC.

El modelado del circuito equivalente permite cuantificar las contribuciones capacitivas y resistivas de la muestra, a partir del espectro de impedancia obtenido en todo el rango de frecuencia de medición evaluado. Sin embargo, el circuito modelado debe responder a los parámetros físicos subyacentes del dispositivo empleado[77]. Por lo tanto, a partir del espectro de impedancia, se modeló un circuito equivalente que simula el comportamiento de la interfaz semiconductor-electrolito y permite definir y obtener los parámetros electroquímicos que interactúan en las muestras de a-SiC y a-SiC:H (ver figura 48).



Los valores obtenidos para cada elemento del circuito equivalente, tanto para a-SiC como para a-SiC:H, se presentan en las tablas 15 y 16.

Tabla 15: Valores de los elementos del circuito equivalente obtenidos a partir del espectro de impedancia, para la película delgada de a-SiC, antes y después de ser sometida al tratamiento químico en 1M H₂SO₄.

Elemento	Parámetro	a-SiC - 0 Horas	a-SiC - 96 Horas
		Antes de Inmersión en 1M H ₂ SO ₄	Antes de Inmersión en 1M H ₂ SO ₄
R _{serie}	R	0.29535 MΩ	0 Ω
CPE ₁	Y0	1.7396 pMho*s ^N	2.3203 pMho*s ^N
	n	1	0.96881
R _{bulk}	R	12.586 MΩ	0.12086 MΩ
CPE ₂	Y0	0.67815 nMho*s ^N	1.3307 nMho*s ^N
	n	0.94691	0.96385
R _{tc}	R	1.4892 GΩ	0.24193 GΩ
Convergencia	χ ²	0.36577	0.071649

Tabla 16: Valores de los elementos del circuito equivalente obtenidos a partir del espectro de impedancia, para la película delgada de a-SiC:H, antes y después de ser sometida al tratamiento químico en 1M H₂SO₄.

Elemento	Parámetro	a-SiC:H - 0 Horas	a-SiC:H - 96 Horas
		Valor	Valor
R _{serie}	R	1.6172 MΩ	0 Ω
CPE ₁	Y0	76.353 pMho*s ^N	2.6702 pMho*s ^N
	n	0.90842	0.95631
R _{bulk}	R	7.5296 MΩ	18.584 MΩ
CPE ₂	Y0	1.5963 nMho*s ^N	0.12009 nMho*s ^N
	n	0.93359	0.87844
R _{tc}	R	0.21936 GΩ	5.3043 GΩ
Convergencia	χ ²	0.080031	0.59671

Tanto para las películas delgadas de a-SiC como a-SiC:H se observa que el valor de la R_{Serie} luego del tratamiento químico presenta un valor de cero. Esto podría deberse a la presencia de drifts durante las mediciones realizadas. Por otro lado, también se estima que este comportamiento puede deberse a la velocidad con que se produce el proceso de oxidación, que no logra visualizarse a las frecuencias de medición escogidas. Por lo que, se debe repetir estas mediciones a distintos valores de amplitud, modificando el rango de medición de las frecuencias. Además, es probable que el valor de la resistencia R_{Serie} se redujo a un valor cercano a cero, pero debido a la dispersión de puntos a alta frecuencia, este valor se vuelve difícil de definir. Este es un problema común que se presenta a altas frecuencias, generado a partir de la inductancia de los cables y de una posible disminución de la amplitud V_{ac} , presentándose distorsiones en la señal que surgen debido a limitaciones de la instrumentación [77]. Por las limitaciones presentadas y las razones expuestas, no fue posible realizar un mayor análisis de los valores obtenidos para cada elemento del circuito equivalente propuesto, luego del tratamiento químico.

El comportamiento de la región de espacio de carga luego del tratamiento químico a 96 horas para a-SiC es muy similar a su comportamiento antes de la inmersión. Sin embargo, se observa una mayor contribución asociada con la capa de óxido nativo que se forma sobre el SiC al estar en contacto con el aire y con el ácido sulfúrico, luego del tratamiento de inmersión durante 96 horas. Este hallazgo coincide con los valores superiores presentados para CPE_2 que representan la capacitancia generada por la capa de SiO_2 presente sobre el SiC luego del tratamiento químico.

Un comportamiento capacitivo superior de la región de espacio de carga se presenta para a-SiC:H antes de la inmersión en ácido sulfúrico. Este hallazgo, está relacionado con el incremento de la R_{Bulk} y la R_{IC} debido a la mayor densidad de estados superficiales que se producen en la interfase SiC/ SiO_2 y a la disminución de la capacidad del semiconductor de extraer electrones entre la banda de conducción y los estados electrónicos de su superficie, luego del procedimiento de inmersión en ácido sulfúrico.

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES

En el presente trabajo de tesis, se evaluó el estudio de las propiedades ópticas y electroquímicas de películas delgadas de carburo de silicio amorfo (a-SiC) y carburo de silicio amorfo hidrogenado (a-SiC:H). Las películas fueron fabricadas mediante la técnica de pulverización catódica de radiofrecuencia en una atmósfera de argón sobre sustratos de silicio y de sílice fundida. Se evaluó el impacto de hidrógeno al introducir un flujo de 3 sccm durante el proceso de deposición de las películas de a-SiC y el impacto de un tratamiento químico, antes y después de la inmersión de las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H en una solución de ácido sulfúrico 1M durante 96 horas,

5.1. IMPACTO DEL HIDRÓGENO

A partir de mediciones de transmitancia óptica por espectroscopia UV-VIS, y utilizando métodos y modelos apropiados, se recuperaron el espesor, el índice de refracción, el coeficiente de absorción, la energía de Urbach, y el ancho de banda de las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H. Se observó un incremento del índice de refracción al introducir hidrógeno en a-SiC durante el proceso de deposición. Este incremento está relacionado con el aumento del ancho de banda y con la densificación del material [25][29]. Este efecto se produce debido al encogimiento del enlace Si-C bajo el volumen liberado, que se genera debido a la pasivación de los dangling bonds con el hidrógeno [78].

Por otro lado, para el caso del coeficiente de absorción, el incremento del flujo de hidrógeno durante el proceso de deposición genera una disminución en la región de absorción de Urbach, la cual se atribuye a una disminución de estados localizados dentro de la banda prohibida donde el hidrógeno satura los enlaces libres presentes en la película de a-SiC:H. Se plantea que los valores del ancho de banda determinados por el modelo de fluctuaciones de banda son más cercanos al verdadero valor del ancho de banda óptico. Esto último es debido a que este modelo considera el efecto de la superposición de las colas de Urbach en la región de absorción fundamental. Se reporta un valor de 2.43 eV para a-SiC y 2.55 eV para a-SiC:H. Ambos valores obtenidos se consideran óptimos para lograr la división del agua (2.2 eV es la energía mínima requerido para este proceso).

Las propiedades vibratorias de los diferentes enlaces que forman las estructuras de a-SiC y a-SiC:H se obtuvieron a partir de mediciones FTIR. Las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H presentan los siguientes modos vibratorios: Si-O ($\sim 440 \text{ cm}^{-1}$), Si-C ($\sim 780 \text{ cm}^{-1}$) y Si-O ($\sim 1040 \text{ cm}^{-1}$ - $\sim 1190 \text{ cm}^{-1}$). La diferencia se encuentra en la aparición de 3 modos de vibración de Si-CH_n ($\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$), Si-H_n ($\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ - $\sim 2300 \text{ cm}^{-1}$), y C-H_n ($\sim 2850 \text{ cm}^{-1}$ - $\sim 3100 \text{ cm}^{-1}$) que surgen luego del incremento del flujo de hidrógeno de 3 sccm durante el proceso de deposición para el a-SiC. Este comportamiento se explica a través del cálculo de la densidad de enlaces de Si-O y de Si-C. El Si y el C presentan una mayor preferencia de enlazamiento con el hidrógeno que se ve reflejada en el incremento de la densidad del enlace de Si-C, y en la disminución de la densidad de enlaces de Si-O para la película de a-SiC:H.

La interfaz semiconductor electrolito se caracterizó a partir de mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica. Los gráficos de Nyquist revelan un primer semicírculo relacionado con la contribución de la región de espacio de carga del SiC y un segundo semicírculo relacionado con la contribución de la capa de óxido nativo que se forma sobre el SiC de manera espontánea al estar en contacto con el aire y con el ácido sulfúrico para a-SiC y a-SiC:H. El modelo de circuito equivalente escogido para ambas estructuras es el mismo. Se revela un comportamiento capacitivo superior presentado por parte de las películas delgadas de a-SiC:H, a comparación de las películas delgadas de a-SiC. Este hallazgo se podría explicar a través de la menor densidad de estados superficiales presentes en la interfase SiC/SiO₂ para a-SiC:H, considerando que la densidad de estados superficiales en esta muestra se ve disminuida por la adición de hidrógeno durante el proceso de deposición.

5.2. IMPACTO DEL TRATAMIENTO QUÍMICO

El impacto del tratamiento químico en las muestras revela una contracción del espesor luego del proceso de inmersión en ácido sulfúrico 1M, tanto para la película de a-SiC ($855.65 \pm 0.92 \text{ nm}$ a $842.91 \pm 0.66 \text{ nm}$) como para la película de a-SiC:H ($855.12 \pm 0.37 \text{ nm}$ a $849.13 \pm 0.44 \text{ nm}$). Esta menor disminución del espesor en a-SiC:H podría estar relacionada a la presencia del hidrógeno en estas muestras, donde el hidrógeno satura los enlaces libres y disminuye la densidad de estados dentro del ancho de banda, generando

una mayor estabilidad de la red de a-SiC:H frente al ácido sulfúrico. Además, podría existir una dependencia con la presencia de la capa de óxido nativo que se forma sobre el SiC. Sin embargo, es necesario realizar mayores estudios para poder evaluar cómo afecta el proceso de oxidación la superficie del semiconductor. Por otro lado, no se observa ningún cambio perceptible en el coeficiente de absorción luego del tratamiento químico para ambas estructuras: a-SiC y a-SiC:H.

Los valores del ancho de banda obtenidos a partir del modelo de Tauc, Isoabsorción E_{04} y del modelo de fluctuaciones de banda, presentan una tendencia similar, donde la variación del ancho de banda luego del tratamiento químico es mínima. El cambio en los valores del ancho de banda prohibida fue de 2.43 eV a 2.49 eV para a-SiC y 2.55 eV a 2.77 eV para a-SiC:H. Se sugiere que el incremento del ancho de banda podría estar relacionado con el proceso de oxidación de las películas, considerándose que este proceso genera un mayor grado de desorden en la muestra. Este hallazgo es consistente con el incremento de los valores de la energía de Urbach luego del tratamiento químico.

La película delgada de a-SiC luego del tratamiento químico presenta una variación en la intensidad y forma de los picos relacionados a los modos vibratorios de Si-O (1040 cm^{-1} -1220 cm^{-1}). Se observan 4 picos en esta región, Si-O stretching a 960 cm^{-1} , Si-O stretching asimétrico transversal a 1053 cm^{-1} , Si-O-Si asimétrico stretching a 1107 cm^{-1} y Si-O stretching asimétrico longitudinal a 1137 cm^{-1} . La aparición de los picos a 960 cm^{-1} y 1107 cm^{-1} , están relacionados directamente con el proceso de oxidación de la película. Por lo que, la estructura final de a-SiC luego del tratamiento químico tendría cierta similitud a un oxycarburo de silicio. Este comportamiento se puede explicar también al comparar la densidad de enlaces de Si-O y de Si-C. Donde, la densidad del enlace de Si-O sufre un incremento significativo luego del tratamiento químico, a comparación de la densidad de enlace del Si - C, que presenta una disminución luego de la inmersión en ácido sulfúrico 1M.

Por otro lado, en el caso de la película delgada de a-SiC:H, no se percibe una mayor variación de su espectro de transmisión IR luego del tratamiento químico. En el caso de su densidad de enlaces, se observa una ligera disminución de los enlaces de Si-H y C-H, por lo que estos enlaces se disocian para formar nuevos enlaces de Si-O y de Si-C (Un

incremento en la densidad de estos enlaces es observado). Al igual que para el caso de a-SiC, esto también puede estar relacionado con el inicio del proceso de oxidación en la película luego del tratamiento químico.

La mejor estabilidad de las películas de a-SiC:H frente a la solución de ácido sulfúrico 1M se sustenta con el hecho que los cambios observados luego del tratamiento químico son mínimos y este comportamiento estaría relacionado con la presencia de hidrógeno, que disminuye la densidad de estados localizados y mejora el rendimiento de la película.

La interfaz semiconductor–electrolito para las películas delgadas de a-SiC y a-SiC:H, antes y después del tratamiento químico, se caracterizó a partir de mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica. Luego de realizar el modelado del circuito equivalente, el valor de la R_{Serie} luego del tratamiento químico presenta un valor de cero para ambas estructuras. Es probable que el valor de la resistencia R_{Serie} se redujo a un valor cercano a cero, pero debido a la dispersión de puntos a alta frecuencia es difícil de determinar. Este problema se genera a partir de la inductancia de los cables, drifts durante las mediciones realizadas o de una posible disminución de la amplitud V_{ac} , que provoca distorsiones en la señal que surgen debido a limitaciones de la instrumentación. Por estas limitaciones presentadas y las razones expuestas, no fue posible realizar un mayor análisis de los valores obtenidos para cada elemento del circuito equivalente propuesto, luego del tratamiento químico. No obstante, se determinaron todos los valores antes de la inmersión y los de las capacitancias y resto de resistencias después de la inmersión por 96 horas.

El comportamiento de la región de espacio de carga luego del tratamiento químico a 96 horas para a-SiC es muy similar a su comportamiento antes de la inmersión. Sin embargo, se observa una mayor contribución asociada con la capa de óxido nativo que se forma sobre el SiC al estar en contacto con el aire y con el ácido sulfúrico, luego del tratamiento de inmersión durante 96 horas. Este hallazgo coincide con los valores superiores presentados para CPE_2 que representan la capacitancia generada por la capa de SiO_2 presente sobre el SiC luego del tratamiento químico.

Un comportamiento capacitivo superior de la región de espacio de carga se presenta para a-SiC:H antes de la inmersión en ácido sulfúrico. Este hallazgo, está relacionado con el incremento de la R_{Bulk} y la R_{tc} debido a la mayor densidad de estados superficiales que se

producen en la interfase SiC/SiO₂ y a la disminución de la capacidad del semiconductor de extraer electrones entre la banda de conducción y los estados electrónicos de su superficie, luego del procedimiento de inmersión en ácido sulfúrico.



BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Sharma and S. K. Ghoshal, “Hydrogen the future transportation fuel: From production to applications,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015.
- [2] IRENA, “Renewable Energy Capacity Highlights,” no. March, 2019.
- [3] J. Chen *et al.*, “Recent progress in enhancing solar-to-hydrogen efficiency,” *Journal of Power Sources*. 2015.
- [4] I. Dincer and C. Acar, “Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 34, pp. 11094–11111, 2015.
- [5] H. Américo and A. Visintin, “Hidrógeno, Combustible Del Futuro: ¿Por Qué, Cómo Y Dónde?,” *Inst. Investig. Fis. Teóricas y Apl.*, pp. 1–9, 2010.
- [6] T. Akira, Fujishima (Department of Applied Chemistry, Kanagawa University, Yokohama); Kenichi, Honda (Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Roppongi, “Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode,” *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 38–40, 1972.
- [7] R. Li, “Latest progress in hydrogen production from solar water splitting via photocatalysis, photoelectrochemical, and photovoltaic-photoelectrochemical solutions,” *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, 2017.
- [8] J. Morigaki, Kazuo (Emeritus, University of Tokyo, H. Kugler, Sándor (Department of Theoretical Physics, Budapest University of Technology and Economics, and J. Shimakawa, Koichi (Centre of Innovative Photovoltaic Systems, Gifu University, *Amorphous Semiconductors*. 2017.
- [9] J. Singh and K. Shimakawa, *Advances in Amorphous Semiconductors*. 2003.
- [10] A. Navarro Izquierdo, “La geometría encarnada en la naturaleza como cristales: el qué, el cómo y el por qué desu ser.”
- [11] A. R. Zanatta, “Revisiting the optical bandgap of semiconductors and the proposal of a unified methodology to its determination,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, p. 11225, 2019.
- [12] J. A. Guerra Torres, “Determination of the optical badgap of thin amorphous (SiC)_{1-x}(AlN)_x films produced by radio frequency dual magnetron sputtering,” 2010.

- [13] P. M. Trejo García, “Propiedades ópticas de tetraborato de litio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) impurificado con iones de manganeso (Mn^{2+}) y europio (Eu^{3+}),” 2016.
- [14] J. A. Guerra Torres, “Optical characterization and thermal activation of Tb doped amorphous SiC, AlN and SiN thin films,” 2017.
- [15] S. K. O’Leary, S. R. Johnson, and P. K. Lim, “The relationship between the distribution of electronic states and the optical absorption spectrum of an amorphous semiconductor : An empirical analysis The relationship between the distribution of electronic states and the optical absorption spectrum of,” vol. 3334, 1997.
- [16] M. Solano, Alejandro (Facultad de Estudios superiores, Cuautitlán, UNAM, “Propiedades eléctricas de sólidos,” no. 1615, 2020, pp. 1–39.
- [17] Krishnan Rajeshwar, “Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry,” in *Encyclopedia of Electrochemistry*, 2007.
- [18] F. Domene, R. Manuel, S. Tovar, L. Granados, and G. Antón, *Principios de Foelectroquímica*. 2018.
- [19] J. Tauc, “Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si,” vol. I, pp. 1–21, 1968.
- [20] J. A. Guerra, A. Tejada, J. A. T, and R. Grieseler, “Band-fluctuations model for the fundamental absorption of crystalline and amorphous semiconductors : a dimensionless joint density of states analysis,” 2019.
- [21] A. Tejada *et al.*, “Determination of the fundamental absorption and optical bandgap of dielectric thin films from single optical transmittance measurements,” *Appl. Opt.*, vol. 58, no. 35, p. 9585, 2019.
- [22] F. Urbach, “The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic Absorption of Solids [8],” *Phys. Rev.*, vol. 92, no. 5, p. 1324, 1953.
- [23] J. a. Guerra, L. Montañez, F. De Zela, a. Winnacker, and R. Weingärtner, “On the Origin of the Urbach Rule and the Urbach Focus,” *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1536, 2013, Pages 139-145 2013 MRS Spring Meet. San Fr. CA; United States; 1 April 2013 through 5 April 2013; Code 101181*, vol. 1536, no. November 2015, pp. 139–145, 2013.
- [24] L. M. Montañez, J. A. Guerra, K. Zegarra, and F. De Zela, “Optical bandgap enhancement of a-SiC through hydrogen incorporation and thermal annealing

- treatments,” 2013.
- [25] J. A. Mejia, María del Carmen; Sánchez, Luis Francisco; Rumiche, Francisco; Guerra, “Bandgap engineering of hydrogenated a-SiC:H thin films for photoelectrochemical water splitting applications,” 2021.
- [26] G. Cherkashinin, O. Ambacher, T. Schiffer, and G. Schmidt, “Mobility edge in hydrogenated amorphous carbon,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 17, pp. 2004–2007, 2006.
- [27] Desalvo *et al.*, “Optoelectronic properties, structure and composition of a-SiC:H films grown in undiluted and H₂ diluted silane-methane plasma,” *J. Appl. Phys.*, vol. 81, no. 12, p. 7973, 1997.
- [28] L. F. Sánchez Sovero, “Effect of thermal annealing treatments on the optical and electrical properties of aluminum-doped, amorphous, hydrogenated silicon carbide thin films,” 2019.
- [29] J. a Guerra, J. R. Angulo, S. Gomez, and J. Llamaza, “The Urbach focus and optical properties of amorphous hydrogenated SiC thin films,” no. May, pp. 1–10, 1801.
- [30] M. Del Carmen Mejia *et al.*, “Analysis of the physical and photoelectrochemical properties of c-Si(p)/a-SiC:H(p) photocathodes for solar water splitting,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 54, no. 19, 2021.
- [31] M. Jankulovska, “Study of the electrochemical properties of nanostructured TiO₂ electrodes,” 2015.
- [32] C. Jiang, S. J. A. Moniz, A. Wang, T. Zhang, and J. Tang, “Photoelectrochemical devices for solar water splitting-materials and challenges,” *Chem. Soc. Rev.*, 2017.
- [33] S. K. Saraswat, D. D. Rodene, and R. B. Gupta, “Recent advancements in semiconductor materials for photoelectrochemical water splitting for hydrogen production using visible light,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 89, no. March, pp. 228–248, 2018.
- [34] A. Thakur, D. Ghosh, P. Devi, K. H. Kim, and P. Kumar, “Current progress and challenges in photoelectrode materials for the production of hydrogen,” *Chem. Eng. J.*, vol. 397, no. April, p. 125415, 2020.
- [35] M. I. Kabir, N. Amin, A. Zaharim, and K. Sopian, “Effect of energy bandgap of the amorphous silicon carbide (a-SiC: H) layers on a-si multijunction solar cells from

- numerical analysis,” *Proc. 11th WSEAS Int. Conf. Math. Methods, Comput. Tech. Intell. Syst. MAMECTIS '09, Proc. 8th WSEAS NOLASC '09, Proc. 5th WSEAS Control '09*, pp. 334–337, 2009.
- [36] R. G. Wijesundara, Muthu B. J.; Azevedo, *Silicon Carbide Microsystems for harsh environments*. 2004.
- [37] M. Mukherjee, *Silicon Carbide - Materials , Processing and Applications in*. 2011.
- [38] R. Maboudian, C. Carraro, D. G. Senesky, and C. S. Roper, “Advances in silicon carbide science and technology at the micro- and nanoscales,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 31, no. 5, p. 050805, 2013.
- [39] R. Wu, K. Zhou, C. Y. Yue, J. Wei, and Y. Pan, “Recent progress in synthesis, properties and potential applications of SiC nanomaterials,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 72, pp. 1–60, 2015.
- [40] J. Prakash, R. Venugopalan, B. M. Tripathi, S. K. Ghosh, J. K. Chakravarty, and A. K. Tyagi, “Chemistry of one dimensional silicon carbide materials: Principle, production, application and future prospects,” *Prog. Solid State Chem.*, vol. 43, no. 3, pp. 98–122, 2015.
- [41] G. Foti, “Silicon carbide: From amorphous to crystalline material,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 184, pp. 20–26, 2001.
- [42] J. Jian and J. Sun, “A Review of Recent Progress on Silicon Carbide for Photoelectrochemical Water Splitting,” *Sol. RRL*, vol. 4, no. 7, 2020.
- [43] X. Song *et al.*, “Evidence of electrical activity of extended defects in 3C-SiC grown on Si,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 14, pp. 3–6, 2010.
- [44] F. Zhu *et al.*, “Amorphous Silicon Carbide Photoelectrode for Hydrogen Production from Water using Sunlight,” no. February, 2010.
- [45] E. H. Tello Suárez, “Deposición mediante pulverización catódica y caracterización de películas delgadas de carburo de silicio (SiC) sobre sustratos de acero,” 2019.
- [46] S. Santavirta, M. Takagi, L. Nordsletten, a. Anttila, R. Lappalainen, and Y. T. Kontinen, “Biocompatibility of silicon carbide in colony formation test in vitro. A promising new ceramic THR implant coating material,” *Arch. Orthop. Trauma Surg.*, vol. 118, no. 1–2, pp. 89–91, 1998.
- [47] M. Das, V. K. Balla, T. S. S. Kumar, A. Bandyopadhyay, and I. Manna, “Tribological, electrochemical and in vitro biocompatibility properties of SiC

- reinforced composite coatings,” *Mater. Des.*, vol. 95, pp. 510–517, 2016.
- [48] I. Lauermann, “Electrochemical Properties of Silicon Carbide,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 1, p. 73, 1997.
- [49] C. Schnabel, M. Wörner, B. González, I. Del Olmo, and A. M. Braun, “Photoelectrochemical characterization of p- and n-doped single crystalline silicon carbide and photoinduced reductive dehalogenation of organic pollutants at p-doped silicon carbide,” *Electrochim. Acta*, vol. 47, no. 5, pp. 719–727, 2001.
- [50] P. J. Sebastian, N. R. Mathews, X. Mathew, M. Pattabi, and J. Turner, “Photoelectrochemical characterization of SiC,” *Int. J. Hydrogen Energy*, 2001.
- [51] J. Akikusa and S. U. M. Khan, “Photoelectrolysis of water to hydrogen in p-SiC/Pt and p-SiC/n-TiO₂ cells,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 27, no. 9, pp. 863–870, 2002.
- [52] T. Yasuda, M. Kato, M. Ichimura, and T. Hatayama, “SiC photoelectrodes for a self-driven water-splitting cell,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 5, p. 053902, 2012.
- [53] M. Kato, T. Yasuda, K. Miyake, M. Ichimura, and T. Hatayama, “Epitaxial p-type SiC as a self-driven photocathode for water splitting,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 10, pp. 4845–4849, Mar. 2014.
- [54] Q. B. Ma, B. Kaiser, J. Ziegler, D. Fertig, and W. Jaegermann, “XPS characterization and photoelectrochemical behaviour of p-type 3C-SiC films on p-Si substrates for solar water splitting,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2012.
- [55] Q. B. Ma *et al.*, “Solar water splitting with p-SiC film on p-Si: Photoelectrochemical behavior and XPS characterization,” *Int. J. Hydrogen Energy*, 2014.
- [56] Q. B. Ma, B. Kaiser, and W. Jaegermann, “Novel photoelectrochemical behaviors of p-SiC films on Si for solar water splitting,” *J. Power Sources*, 2014.
- [57] J. Hu *et al.*, “Solar-to-hydrogen photovoltaic/photoelectrochemical devices using amorphous silicon carbide as the photoelectrode.”
- [58] A. Matulionisa, Ilvydas; Zhu, Feng; Hua, Jian; Deuschc, Todd; Kunratha, Augusto; Millerd, Eric; Marsend, Bjorn; Madana, “Development of a corrosion-resistant amorphous silicon carbide photoelectrode for solar-to-hydrogen photovoltaic/photoelectrochemical devices.” 2008.
- [59] B. J. Simonds, F. Zhu, J. Hu, A. Madan, and P. C. Taylor, “Defects in amorphous

- silicon carbide and their relation to solar cell device performance,” 2009.
- [60] A. Huran, J. ; Bohacek, P. ; Sasinkova, V. ; Kleinova, “Silicon carbide thin films deposited by PECVD technology for applications in photoelectrochemical water splitting devices,” vol. 3, pp. 7–10, 2016.
- [61] W. Digdaya, Ibadillah; Perez-Rodriguez, Paula; Ma, Ming; Adhyaksa, Gede; Garnett, Erik; Smets, Arno; Smith, “Engineering the kinetics and interfacial energetics of Ni/Ni–Mo catalyzed amorphous silicon carbide photocathodes in alkaline media,” 2016.
- [62] P. Perez-Rodriguez *et al.*, “Improving the Back Surface Field on an Amorphous Silicon Carbide Thin-Film Photocathode for Solar Water Splitting,” *ChemSusChem*, vol. 11, no. 11, pp. 1797–1804, 2018.
- [63] S. Kaci *et al.*, “Investigations of a-Si_{1-x}C_x Thin Films as a catalyst for CO₂ photoelectrochemical reduction,” *Acta Phys. Pol. A*, vol. 137, no. 4, pp. 523–526, 2020.
- [64] R. Tejada, A; Guerra, J. A. ; Weingartner, “Pulverización Catódica con magnetron RF: ventajas, desventajas y diseño,” 2015.
- [65] C. E. Prados, “Sistemas Magnéticos Artificiales obtenidos mediante Pulverización Catódica: películas Delgadas Amorfas de TbFe y Multicapas de Ni/Co,” 1995.
- [66] J. A. Gálvez del Viillar, “Diseño, fabricación e instalación de un equipo en alto vacío para preparar muestras de películas delgadas de semiconductores,” 2008.
- [67] L. flor Flores Escalante, “Producción de películas delgadas de hexaferrita de bario dopada con titanio BaFe_{12-x}Ti_xO₁₉ por pulverización catódica de radiofrecuencia y caracterización óptica,” 2016.
- [68] J. Mikolasek, Miroslav; Kemeny, Martin; Chymo, Filip; Ondrejka, Peter; Huran, “Amorphous silicon PEC-PV hybrid structure for photo-electrochemical water splitting,” vol. 70, no. 7, pp. 145–151, 2019.
- [69] I. Juarez-Ramirez, L. M. Torres-Martinez, C. Gomez-Solis, and J. C. Ballesteros, “Photoelectrochemical Hydrogen Production Using SiC-TiO₂-Sm₂O₃ as Electrode,” *J. Electrochem. Soc.*, 2015.
- [70] D. H. van Dorp and J. J. Kelly, “Photoelectrochemistry of 4H-SiC in KOH solutions,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 599, no. 2, pp. 260–266, 2007.
- [71] D. Skoog, F. Holler, and S. Crouch, *Principios de análisis instrumental*. 2008.

- [72] X. Shi, L. Cai, M. Ma, X. Zheng, and J. H. Park, "General Characterization Methods for Photoelectrochemical Cells for Solar Water Splitting," *ChemSusChem*, vol. 8, no. 19, pp. 3192–3203, 2015.
- [73] M. F. Consuelo Goberna, *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*. 2011.
- [74] J. Cen, Q. Wu, M. Liu, and A. Orlov, "Developing new understanding of photoelectrochemical water splitting via in-situ techniques: A review on recent progress," *Green Energy Environ.*, vol. 2, no. 2, pp. 100–111, 2017.
- [75] R. J. L. Ramírez and C. J. Uruchurtu, "Métodos Experimentales en la Ciencia de la Corrosión Impedancia Electroquímica," no. April, 2011.
- [76] N. Juan Mendoza Flores, R. Durán Romero, J. Genescá Llongueras, and I. Electroquímica JMF, *Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en corrosión*.
- [77] E. Von Hauff, "Impedance Spectroscopy for Emerging Photovoltaics," *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, no. 18, pp. 11329–11346, 2019.
- [78] J. Bullo, "Physics of Amorphous Silicon-Carbon Alloys," vol. 345, 1987.
- [79] J. A. Guerra *et al.*, "Bandgap Engineering of Amorphous Hydrogenated Silicon Carbide," *Amorph. Hydrog. Silicon Carbide. MRS Adv. Available CJO*, 2016.
- [80] S. Gallis, V. Nikas, M. Huang, E. Eisenbraun, and A. E. Kaloyeros, "Comparative study of the effects of thermal treatment on the optical properties of hydrogenated amorphous silicon-oxycarbide," *J. Appl. Phys.*, vol. 102, no. 2, 2007.
- [81] J. A. Guerra, J. R. Angulo, S. Gomez, and J. Llamaza, "The Urbach focus and optical properties of amorphous hydrogenated SiC thin films," pp. 1–10, 1801.
- [82] S. Gallis, V. Nikas, A. E. Kaloyeros, S. Gallis, and V. Nikas, "Silicon Oxycarbide Thin films and Nanostructures : Synthesis , Properties and Applications Silicon Oxycarbide Thin films and Nanostructures : Synthesis , Properties and Applications."
- [83] M. F. Weber and M. J. Dignam, "Efficiency of Splitting Water with Semiconducting Photoelectrodes," no. June, pp. 1258–1265, 1984.
- [84] I. Kinetics, F. Cn, and P. Salvador, "Mechanisms of Charge Transfer at the Semiconductor-Electrolyte Interface."
- [85] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. 2001.
- [86] H. Lin, Tzu-Yin; Duh, Jenq-Gong; Chung, Chen-Kuei; Niu, "Fabrication of Low-

- Stress Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition Silicon Carbide Films,” 2000.
- [87] A. M. Hartel, M. Künle, P. Löper, S. Janz, and A. W. Bett, “Amorphous SixC1-x:H single layers before and after thermal annealing: Correlating optical and structural properties,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 11, pp. 1942–1946, 2010.
- [88] A. V. Vasin *et al.*, “Comparative study of annealing and oxidation effects in a-SiC:H and a-SiC thin films deposited by radio-frequency magnetron sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 7, pp. 2218–2224, 2011.
- [89] J. A. Luna-López *et al.*, “FTIR, AFM and PL properties of thin SiO_x films deposited by HFCVD,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 174, no. 1–3, pp. 88–92, 2010.
- [90] T. Kaneko, D. Nemoto, A. Horiguchi, and N. Miyakawa, “FTIR analysis of a-SiC : H films grown by plasma enhanced CVD,” vol. 275, pp. 1097–1101, 2005.
- [91] T. L. Biggerstaff *et al.*, “Relationship between 4 H - Si C Si O 2 transition layer thickness and mobility Relationship between 4 H -SiC / SiO 2 transition layer thickness and mobility,” vol. 032108, pp. 23–26, 2009.
- [92] S. Y. Lim, D. Han, Y. R. Kim, and T. D. Chung, “Photoelectrochemical and Impedance Spectroscopic Analysis of Amorphous Si for Light-Guided Electrodeposition and Hydrogen Evolution Reaction,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 28, pp. 23698–23706, 2017.