

**PONTIFICIA UNIVERSIDAD
CATÓLICA DEL PERÚ**

Escuela de Posgrado



Estudio del desempeño de semiconductores basados en silicio como fotocátodos para la obtención de hidrógeno en procesos de electrólisis fotoasistida

Tesis para obtener el grado académico de Magíster en Química que presenta:

Daniel Cristopher Obregón Valencia

Asesor:

Magali Karina Camargo Leon

Lima, 2022

Dedicatoria

Dedicado a mis padres, padrinos,
hermanos y sobrinos, Sofía y Joaquín.

Con especial afecto a mi mamá.



*Espero que llegue el tiempo, Sofía y Joaquín,
que lean el presente trabajo para comprender
un poco más la tecnología que utilizan en su vida diaria.
Su padrino,
2022*

ABSTRACT

Hydrogen can be obtained by electrolysis of water by applying external electric current, which implies relatively high-energy costs. Peru is located in one of the regions with the highest incidence of solar radiation in the world. This abundant and renewable energy can be used to assist the electrolysis process of water in the so-called photoelectrochemical cells (PEC). This requires the use of semiconductor materials as electrodes, which can produce photocurrent based on their optoelectronic properties and chemical stability. In this research, the performance of boron-doped (p-type) crystalline silicon with different electrical resistivities as photocathodes for hydrogen production in a PEC is studied. The focus of the study is to evaluate the influence of SiO₂ formation on hydrogen photocurrent production in acidic electrolytes. The p-Si samples were subjected to chemical treatment in HF 10% and then evaluated in PECs by open circuit potential monitoring technique, and under an intermittent standard AM1.5G lighting, produced by a solar simulator with a xenon lamp, by linear sweep voltammetry, and chronoamperometry techniques. Properties such as flat-band potential and doping concentration were also characterized by electrochemical impedance spectroscopy and Mott-Schottky analysis. Using linear sweep voltammetry tests on the p-Si (100) samples with resistivity of 0.001-0.005 Ω cm it was found an onset potential of -0.30 V vs. Ag/AgCl KCl 3M. In addition, a maximum photocurrent density of -16 mA cm⁻² was found with chemical treatment with HF solution at 10% in comparison to -0.5 mA cm⁻² in sample without chemical treatment. Likewise, chronoamperometry tests were carried out under intermittent light for 3 hours a day for 3 consecutive days. The characterization of these samples using scanning electron microscopy, energy disperse X-ray spectroscopy, and ellipsometry confirmed the formation of a thicker oxide layer (15 nm) in the samples that were immersed in a solution purged with air, i.e., electrolyte solutions with a higher presence of dissolved oxygen. An average reduction in photocurrent density from -15 mA cm⁻² to -3 mA cm⁻² was attributed to oxide formation on sample surface.

RESUMEN

El hidrógeno puede obtenerse mediante electrólisis del agua por imposición de corriente eléctrica, lo cual implica costos relativamente altos de energía. El Perú se encuentra en una de las regiones con mayor incidencia de radiación solar en el mundo. Esta energía abundante y renovable puede ser empleada para asistir el proceso de electrólisis de agua en las denominadas celdas fotoelectroquímicas (PEC). Para ello se requiere el empleo de materiales semiconductores como electrodos. Los semiconductores generan fotocorriente en función a sus propiedades optoelectrónicas y estabilidad química. En esta investigación se estudia el desempeño de silicio cristalino dopado con boro (tipo p) con distintas resistividades eléctricas como fotocátodos para la producción de hidrógeno en una PEC. El enfoque del estudio es evaluar la influencia de la formación de SiO_2 en la producción de fotocorriente de hidrógeno en electrolitos ácidos. Las muestras de p-Si fueron sometidos a tratamiento de ataque químico en HF 10% para luego ser estudiados en PECs por las técnicas de monitoreo del potencial de circuito abierto y bajo iluminación estándar AM1.5G intermitente, producida por un simulador solar con lámpara de xenón, por las técnicas de voltametría de barrido lineal y cronoamperometría. También se caracterizó las propiedades como el potencial de banda plana y el dopaje mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica potenciodinámica y el análisis de Mott-Schottky. Mediante los ensayos de voltametría de barrido lineal en las muestras p-Si (100) con resistividad de 0,001-0,005 Ω cm se encontró un potencial onset de -0,30 V vs. Ag/AgCl KCl 3M y una densidad de fotocorriente máxima de -16 mA cm^{-2} en la muestra con tratamiento químico con solución de HF al 10% en comparación con $-0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ en la muestra sin tratamiento químico. Asimismo, se realizó ensayos de cronoamperometría bajo luz intermitente por 3 horas diarias durante 3 días consecutivos. La caracterización superficial de dichas muestras por microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de energía dispersiva y elipsometría confirmaron la formación de una capa de óxido mayor de 15 nm de espesor en las muestras que estuvieron inmersas en una solución purgada con aire, es decir, soluciones electrolito con mayor presencia de oxígeno disuelto. Se observó una reducción promedio de densidad de fotocorriente de -15 mA cm^{-2} a -3 mA cm^{-2} al finalizar los ensayos de largo plazo lo cual se atribuye a la formación de óxidos en la superficie de la muestra.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. Andrés Guerra por haberme dado la oportunidad de participar como tesista en el proyecto interdisciplinario “Producción y caracterización electroquímica de foto-electrodos a base de carburo de silicio amorfo hidrogenado para la producción de hidrógeno usando luz solar” y a la Dir. Isabel Díaz del Instituto de Corrosión y Protección (ICP PUCP) donde se realizaron los ensayos electroquímicos. Asimismo, al Centro de Caracterización de Materiales (CAM PUCP) donde se realizaron los ensayos de microscopías electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de energía dispersiva (EDS) y elipsometría espectral.

Mi mayor agradecimiento a mi asesora de tesis, Mg. Magali Camargo, por su apoyo y asesoría continua a lo largo de este trabajo de investigación sin lo cual no hubiera sido posible completarlo. Asimismo, por brindarme su experiencia científica para la realización de los ensayos electroquímicos.

Agradezco al Dr. Mario Kurniawan del Grupo de Electroquímica y Electrodeposición de la Technische Universität Ilmenau, Alemania, por haber facilitado el diseño para la elaboración de la celda fotoelectroquímica empleada en este trabajo. Igualmente, a los integrantes del grupo de Ciencias de Materiales y Energías Renovables (Mater PUCP) Mg. María del Carmen Mejía y Mg. Roger Quispe por su apoyo que dieron desde la Technische Universität Ilmenau, Alemania, en la deposición de los contactos óhmicos en los semiconductores evaluados y al profesor Dr. Rolf Grieseler por su apoyo en la caracterización de los mismos mediante los ensayos SEM y EDS. Igualmente, al Mg. Jorge Trevejo, Mg. Miguel Piñeiro y Mg. Luis Sánchez por su apoyo en la realización de los ensayos de elipsometría.

Un agradecimiento especial a Antonella Hadzich por sus consejos y acompañarme en el instituto mientras realizaba los ensayos de laboratorio durante el tiempo de pandemia. Asimismo, a Olga Gutiérrez, William Suárez y Freddy Taipe por su apoyo.

Este trabajo fue financiado por el CONCYTEC-PROCIENCIA en el marco de la convocatoria Proyectos de Investigación Básica y Aplicada 2017-02 [Contrato N° 147 2017-FONDECYT].

CONTENIDO

ABSTRACT	III
RESUMEN	IV
AGRADECIMIENTOS	V
CONTENIDO	VI
ÍNDICE DE FIGURAS	IX
ÍNDICE DE TABLAS	XIV
GLOSARIO	XVI
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ESTADO DEL ARTE	5
3. OBJETIVOS	9
3.1. Objetivo General	9
3.2. Objetivos Específicos	9
4. MARCO TEÓRICO	10
4.1. Teoría de bandas y conductividad eléctrica en los materiales	10
4.2. Materiales semiconductores	14
4.2.1. Semiconductores intrínsecos	14
4.2.2. Semiconductores extrínsecos	16
4.3. Resistencia química de semiconductores a base de silicio	18
4.3.1. Películas de óxidos nativos formados en aire y solución	18
4.4. Electroquímica de semiconductores	19
Efecto del potencial aplicado en el electrodo semiconductor	25
Ecuación de Mott-Schottky	26
Procesamiento de datos	26
4.5. Proceso de fotoelectrólisis del agua.....	29
Absorción de luz	29
Separación y transporte de los pares electrón/hueco generados	30
Reacciones redox de la superficie	30
4.5.1. Aplicación de un potencial (bias).....	30
4.6. Celda fotoelectroquímica (PEC).....	31
Contactos óhmicos metal-semiconductor en una celda PEC	33
Simulador solar	34
Voltametría de barrido lineal con luz intermitente	36

Cronoamperometría	37
5. HIPÓTESIS	40
6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	41
6.1. Reactivos, materiales, celda fotoelectroquímica y equipos	41
6.1.1. Reactivos	41
6.1.2. Materiales	41
6.1.3. Celda fotoelectroquímica	42
6.1.4. Equipos	43
Potenciostato/Galvanostato	43
Simulador solar	44
6.2. Procedimiento experimental	46
6.2.1. Preparación de muestras de p-Si	46
6.2.2. Deposición de contactos óhmicos	46
6.2.3. Decapado de muestras	47
6.2.4. Ensayos electroquímicos	48
Esquema general de los ensayos electroquímicos	48
Medición de potencial de circuito abierto (OCP)	49
Ensayos de impedancia electroquímica potenciodinámica	50
Ensayos de voltametría de barrido lineal con luz intermitente	52
Ensayos de cronoamperometría con luz intermitente	54
6.2.5. Ensayos de caracterización	55
Microscopía electrónica de barrido y de espectroscopia de energía dispersiva	55
Ensayos de elipsometría	56
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	57
7.1. Deposición de contactos óhmicos	57
7.2. Caracterización morfológica y de la composición química de la superficie de electrodos de p-Si (100) antes y después del ataque químico en soluciones de HF 10 %	57
7.2.1. Morfología de superficie de electrodos de p-Si (100)	57
7.2.2. Composición química de la superficie de electrodos de p-Si (100)	58
7.3. Medición del potencial de circuito abierto (OCP) de muestras de p-Si (100) inmersos en soluciones ácidas de H ₂ SO ₄ 1 M en condiciones de oscuridad	59
7.3.1. Muestras de p-Si (100) con denominación de alta resistividad	60
7.3.2. Muestras de p-Si (100) con denominación de baja resistividad (LR-OCP)	61

Caracterización de las propiedades electroquímicas de las muestras de p-Si (100) en medio de H ₂ SO ₄ 1 M por espectroscopía de impedancia electroquímica potenciodinámica	63
7.3.3. Muestras de alta resistividad (HR-MS)	64
7.3.4. Muestras de baja resistividad (LR-MS).....	69
7.4. Ensayos de voltametría de barrido lineal (LSV).....	74
7.4.1. Muestras de alta resistividad (HR-LSV).....	74
7.4.2. Muestras de alta resistividad (HR-LSV) vs. baja resistividad (LR-LSV).....	76
7.5. Ensayos de cronoamperometría	77
7.5.1. Caracterización morfológica y de la composición química de la superficie de electrodos de p-Si (100) después del ensayo de cronoamperometría.....	86
Morfología de superficie de electrodos de p-Si (100) luego de ensayos de cronoamperometría.....	86
Morfología de superficie de electrodos de p-Si (100) de denominación de alta resistividad (HR-CA) inmersas en una solución electrolito purgada con aire	87
Composición química de la superficie de electrodos de p-Si (100) de denominación de alta resistividad (HR-CA) inmersas en una solución acuosa purgada con aire.....	88
7.5.2. Medición del espesor de SiO ₂ formado en la superficie del electrodo de p-Si (100) después del ensayo de cronoamperometría.....	89
8. CONCLUSIONES.....	91
9. RECOMENDACIONES.....	93
BIBLIOGRAFÍA	94
ANEXOS.....	101

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representación esquemática de una celda de electrólisis de agua con dos electrodos metálicos para la generación de hidrógeno y oxígeno mediante la aplicación de un voltaje externo.....	2
Figura 2. Representación de la celda de Honda & Fujishima para la fotoelectrólisis del agua con un fotoánodo de TiO ₂ , tomado de Kudo et al., 2008.	3
Figura 3. Posición de ancho de banda de distintos semiconductores respecto a los potenciales redox para la ruptura del agua a pH = 0. Tomado de Jiang et al., 2017.	4
Figura 4. Representación esquemática de las bandas de energía (E _g) en metales y semiconductores con separaciones interatómicas en equilibrio.....	10
Figura 5. (A) Representación del diagrama de bandas, (B) densidad de estados, $N(E)$, (C) distribución de Fermi-Dirac (aproximación de Boltzmann), $F(E)$, y (D) concentración de transportadores de carga para semiconductores tipo-n y tipo-p en el equilibrio. Adaptado de Sze and Kwok, 2007.	12
Figura 6. Modelo del electrón del orbital más externo de un átomo de silicio en una red cristalina sin efecto de un campo eléctrico (A), a temperatura ambiente (B) y bajo el efecto de un campo eléctrico (C). Basado del Callister, 2001.	14
Figura 7. Celdas unitarias de Si (100), Si (110) y Si (111) (parte superior) y vistas a lo largo de distintas direcciones de la red cubica de diamante (parte inferior). El átomo de silicio resaltado de negro pertenece a un plano partícula. Tomado de Vogl et al., 2015.	15
Figura 8. Desplazamiento del nivel de potencial de banda plana con la concentración de agente dopante. Adaptado de D. Neamen, 2003.	17
Figura 9. Curvatura de banda para un silicio tipo-p y tipo-n antes (A) y después (B) del contacto con la solución electrolito con un potencial electroquímico, E_{redox} , ubicado entre la banda prohibida.....	20
Figura 10. Interfase semiconductor-electrolito: Región de carga espacial, capa de Helmholtz y región de doble capa difusa. Circuito equivalente simplificado para la interfase en donde la doble capa difusa no es considerada. Adaptado de Ying Tang, 2016.	21
Figura 11. Representación de interfase mediante circuito equivalente de Randles.	22
Figura 12. Representación de interfase semiconductor/líquido bajo oscuridad.	23
Figura 13. Gráfica de Nyquist y sus componentes: la parte real, imaginaria de la impedancia y ángulo de fase.	24
Figura 14. Representación de la respuesta de la impedancia en función de una frecuencia y con/sin iluminación separados en gráficos de magnitud y fase ⁶⁴	24
Figura 15. Efecto al variar el potencial aplicado (E) en los bordes de banda en un semiconductor tipo-p: (A) banda plana, $E = E_{fb}$ (B) capa de acumulación $E > E_{fb}$ (C) región de agotamiento (y capa de inversión), $E < E_{fb}$. Adaptado de Bard y Faulkner, 2001.	25
Figura 16. Curvas de Mott-Schottky de potencial vs. NHE del semiconductor GaP tipo-p y tipo-n en H ₂ SO ₄ 0,1 M. Adaptado de R. Memming, 1969.	28
Figura 17. Representación esquemática de una celda PEC básica empleando como fotocátodo un semiconductor tipo-p conectado a un contra electrodo metálico bajo un potencial bias externo bajo condiciones ácidas. El proceso involucre tres etapas: (1) absorción de luz, (2) separación y transporte de los pares electrón/hueco generados y (3) reacciones redox de la superficie. Adaptado de Krol y Grätzel, 2012.....	29

Figura 18. Aplicación de voltaje bias (V_A) a un fotoelectrodo semiconductor tipo-n. V_H se produce una caída de potencial a través de la capa de Helmholtz. Φ_m que es función de trabajo del metal. Φ_{SC} es el potencial de caída en la región de carga espacial. El potencial aplicado cae en la región de carga espacial mientras el V_H permanece constante. En (A) se aplica un potencial positivo y en (B) se aplica un potencial negativo suficiente para reducir la curvatura de banda a cero. Adaptado de Krol y Grätzel, 2012.	31
Figura 19. Celda fotoelectroquímica convencional (A) con un solo compartimiento y (B) con dos compartimientos. Adaptado de Chen et al., 2010.	32
Figura 20. PEC diseño “Cappuccino” diseñado por el grupo LIP de la EPFL.	33
Figura 21. (A) Espectro solar de referencia de la norma ASTM G173-03 y (B) comparación entre radiación solar directa y difusa.....	34
Figura 22. Definición de varias condiciones de masa de aire (AM) global (G). La mayoría de las celdas solares de referencia se miden bajo la condición AM1.5. Adaptado de Y. Jeong, 2009.....	35
Figura 23. (A) Voltamograma para un fotoánodo de BiVO_4 en un vidrio recubierto de óxido de estaño con flúor (FTO) bajo una luz AM1.5 intermitente. (B) Curva corriente vs. tiempo para el BiVO_4 bajo una alta intensidad de iluminación con una luz de 364 nm a un potencial de 1,23 V_{SHE} . En ambos casos se empleó una solución acuosa de K_2SO_4 0,15 M. Adaptado de Krol y Grätzel, 2012.....	37
Figura 24. Representación de las etapas de un ensayos de cronoamperometría.	38
Figura 25. Gráfica de cronoamperometría (tiempo, s, vs. densidad de fotocorriente, mA/cm^2) de una muestra p-Si tomado de Höjer, 2017 y de TiO_2 sobre un sustrato de cuarzo recubierto con FTO tomado de Seiß et al., 2021.....	39
Figura 26. Vista de la celda de ensayos fotoelectroquímicos (PEC) de teflón: (A) parte frontal con pared transparente acrílica que permite el paso de la luz y (B) parte posterior con émbolo de cobre que mantiene fija la muestra y permite el contacto eléctrico con el semiconductor.....	42
Figura 27. Detalle del ensamblaje de la muestra en la celda fotoelectroquímica: (A) Émbolo de cobre retirado de la celda, (B) posicionamiento de la muestra sobre un O-ring, (C) Fijación de la muestra con un émbolo de cobre.....	43
Figura 28. Potenciostato marca AUTOLAB modelo 302N (Metrohm).....	43
Figura 29. Simulador solar LS308 LOT (Quantum Design GmbH) y sus partes: Lámpara de xenón ubicada dentro de una (A) carcasa de aluminio, (B) controlador del paso del haz de luz, (C) salida de luz, (D) controlador del obturador del haz de luz (“shutter”) y (E) fuente de poder para encendido de la lámpara.	44
Figura 30. Calibración del simulador solar con la celda PV de Si, se muestra las conexiones y la posición de (A) la celda de Si respecto a la fuente de iluminación y (B) el voltímetro.	46
Figura 31. Conexión entre (A) el obturador (“shutter”) del simulador solar y (B) el potenciostato mediante un cable conector BNC.	46
Figura 32. (A) Portamuestra de equipo sputtering y muestras cubiertas con máscaras listas para la deposición de los contactos óhmicos y (B) semiconductor con contactos óhmicos.....	47
Figura 33. Formación de contactos óhmicos de Al/Ti sobre los sustratos de p-Si (100) por evaporación por haz de electrones (A), seguido por un tratamiento térmico (B). ...	47
Figura 34. Representación esquemática del proceso de (A) decapado de los semiconductores y (B) fotografía del arreglo experimental ensayo.	48

Figura 35. Sistema empleado para la medición del OCP. Se puede observar los componentes del sistema: electrodo de trabajo y electrodo de referencia.....	49
Figura 36. Arreglo experimental para ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica potenciodinámica.	52
Figura 37. Arreglo experimental para la realización de los ensayos LSV y cronoamperometría. (A) Vista general del simulador solar compuesto de una lámpara, un filtro y la salida de luz y (B) la celda fotoelectroquímica de teflón con tres electrodos iluminada durante los ensayos.	54
Figura 38. Representación esquemática de contacto en la izquierda: (A) Evaporación (metal/semiconductor), (B) tratamiento térmico y (C) contacto con un dispositivo exterior y muestra real con bordes de plata a la derecha.	57
Figura 39. Micrografía de barrido electrónico a 200X aumentos de p-Si (100) con denominación de alta resistividad eléctrica (5-10 Ω cm): (A) sin decapar y (B) luego de ser decapada 30 minutos en solución de HF 10%.....	58
Figura 40. Micrografía de barrido electrónico a 200X aumentos de p-Si (100) con denominación de baja resistividad eléctrica (0,001-0,005 Ω cm): (A) sin decapar y (B) luego de ser decapada 30 minutos en solución de HF 10%.....	58
Figura 41. Curvas de OCP vs. tiempo (s) de ensayos por triplicado de la muestra p-Si (100) con denominación de alta resistividad sin decapado (HR-OCP-0) y luego de un decapado por 10 y 30 minutos (HR-OCP-10 y HR-OCP-30) inmersas en una solución acuosa de H ₂ SO ₄ 1 M purgada con nitrógeno por 20 minutos.	60
Figura 42. Curvas de OCP vs. tiempo (s) de ensayos por triplicado de la muestra p-Si (100) con denominación de baja resistividad (LR-OCP) sin decapado y luego de un decapado por 10 y 30 minutos inmersas en una solución acuosa de H ₂ SO ₄ 1 M purgada con nitrógeno por 20 minutos.	61
Figura 43. Caracterización electroquímica de p-Si de 4-7 Ω cm con un potencial entre -1,5 V a 1,5 V en un rango de frecuencias de 100 kHz a 50 mHz.....	65
Figura 44. Diagramas de Nyquist (-Z'' vs. -Z') obtenidos por la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica potenciodinámica de la muestra de p-Si (100) con denominación de alta resistividad sin decapado (HR-MS-0) y con decapado de 30 minutos en HF 10 % e inmersas en una solución acuosa de H ₂ SO ₄ 1 M purgada con nitrógeno por 20 minutos. (A) y (C) en un rango de Z' de 0 a 1800 k Ω , así como un acercamiento (B) y (D) en un rango de Z' de 0 a 0,5 k Ω	65
Figura 45. Diagramas de Bode (-Z'' vs. Frecuencia) obtenidos por la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica potenciodinámica de la muestra de p-Si (100) con denominación de alta resistividad sin decapado (HR-MS-0) y con decapado (HR-MS1-30) en una solución acuosa de H ₂ SO ₄ 1 M. (A) y (C) en un rango de 0 a 10 ⁵ Hz y (B) y (D) acercamiento en un rango de 10 ³ a 10 ⁵ Hz en el eje Y.....	66
Figura 46. Comparación de curvas de Mott-Schottky de una muestra (A) sin decapar de p-Si (100) con denominación de alta resistividad (HR-MS-0) y tres réplicas de muestras (B), (C) y (D) con decapado de 30 min con solución de 10 % de HF con denominación de alta resistividad (HR-MS-30) inmersas en una solución acuosa de H ₂ SO ₄ 1 M purgada con nitrógeno.	67
Figura 47. Valores experimentales del potencial de banda plana (E _{fb}) de las muestras p-Si (100) con denominación alta resistividad (HR) inmersas en un electrolito H ₂ SO ₄ 1M purgado con nitrógeno.	69
Figura 48. Diagramas de Nyquist (-Z'' vs. -Z') obtenidos por la técnica de impedancia electroquímica potenciodinámica de la muestra de p-Si (100) con denominación de baja sin decapado (LR-MS-0) y con decapado de 30 minutos en HF 10 % (LR-MS2-30)	

e inmersa en una solución acuosa de H ₂ SO ₄ 1 M purgada con nitrógeno. (A) y (C) de 0 a 100 kΩ y acercamiento (B) y (D) en un rango de 0 a 0.02 kΩ respectivamente en el eje Y.	70
Figura 49. Diagramas de Bode (-Z'' vs. Frecuencia) obtenidos por la técnica de impedancia electroquímica potenciodinámica de la muestra de p-Si (100) con denominación de baja resistividad decapado por 30 min con solución de HF 10 % (LR-MS1-30) e inmersa en una solución acuosa de H ₂ SO ₄ 1 M purgada con nitrógeno. (A) y (C) en un rango de 0 a 10 ⁵ Hz y (B) y (D) acercamiento en un rango de 10 ³ a 10 ⁵ Hz en el eje Y.	71
Figura 50. Comparación de curvas de Mott-Schottky de una muestra (A) sin decapar de p-Si (100) con denominación de baja resistividad (LR-MS-0) y (B), (C) y (D) decapado por 30 min con solución de HF 10 % con denominación de baja resistividad (LR-MS-30) e inmersas en una solución acuosa de H ₂ SO ₄ 1 M purgada con nitrógeno.	72
Figura 51. Valores experimentales del potencial de banda plana (E _{fb}) de las muestras p-Si (100) con denominación de baja (LR) inmersas en una solución acuosa de H ₂ SO ₄ 1M purgada con nitrógeno.	73
Figura 52. Comparación de curvas de Mott-Schottky de muestras de p-Si (100) con denominación de (A) alta resistividad (HR-MS1-30) y de (B) baja resistividad decapados por 30 min con solución de HF 10 % (LR-MS2-30) inmersa en una solución acuosa de H ₂ SO ₄ 1 M purgada con nitrógeno.	74
Figura 53. Comparación de curvas LSV de muestra de p-Si (100) con denominación de alta resistividad (A) sin decapado (HR-LSV-0) y (B) decapada por 30 min en una solución de HF 10 % (HR-LSV1-30) inmersas en una solución acuosa de H ₂ SO ₄ 1M purgada con nitrógeno.	75
Figura 54. Curvas de LSV de ensayos por triplicado de la muestra de p-Si (100) con denominación de alta resistividad decapada por 30 min en una solución de HF 10 % (HR-LSV-30) inmersas en una solución acuosa de H ₂ SO ₄ 1M purgada con nitrógeno.	75
Figura 55. Acercamiento de la muestra p-Si (100) con denominación de alta resistividad decapada por 30 min en una solución de HF 10 % (HR-LSV-30) en la zona de -0,4 a -0,1 mA cm ⁻² para determinación del potencial onset inmersas en una solución acuosa de H ₂ SO ₄ 1M purgada con nitrógeno.	76
Figura 56. Comparación de curvas LSV de muestra de p-Si (100) con denominación de baja resistividad decapada por 30 min en una solución de HF 10 % (LR-LSV-30) y con denominación de alta resistividad (HR-LSV1-30) inmersas en una solución acuosa de H ₂ SO ₄ 1M purgada con nitrógeno.	77
Figura 57. Ensayos realizados en una solución acuosa de H ₂ SO ₄ 1M purgada con nitrógeno de una muestra p-Si (100) con denominación de alta resistividad. (A) Acercamiento de la gráfica de LSV alrededor del voltaje -0.60V y (B) ensayo preliminar de cronoamperometría con un voltaje de -0,6 V vs. Ag/AgCl KCl 3M con un tiempo de iluminación on/off de 30s/30s.	77
Figura 58. Curvas de ensayos de cronoamperometría de una muestra p-Si (100) con denominación de alta resistividad en una solución acuosa de H ₂ SO ₄ 1 M purgada con nitrógeno al aplicar un potencial externo de -0,6 V vs. Ag/AgCl KCl 3M con una iluminación on/off de 5s/25s durante (A) los primeros 180 minutos de ensayo (3 horas) del primer día de ensayo y (B) acercamiento sin presencia de fotocorriente oscura. ...	78
Figura 59. Curvas de ensayos de cronoamperometría con una iluminación on/off de 5s/25s con una solución acuosa de H ₂ SO ₄ 1 M purgada con nitrógeno de una muestra	

p-Si (100) con denominación de alta resistividad con un potencial externo de -0,6 V durante (A) los primeros 180 minutos de ensayo (3 horas) del primer día de ensayo y (B) acercamiento con presencia de fotocorriente oscura.	78
Figura 60. Ensayos de cronoamperometría de larga duración (3 días) de la muestra de p-Si (100) con denominación de alta resistividad decapada por 30 min en una solución de HF 10 % (HR-CA1-30) e inmersa en solución acuosa de H ₂ SO ₄ 1 M burbujeada con nitrógeno.	79
Figura 61. Ensayos de cronoamperometría de larga duración (3 días) de la muestra de p-Si (100) con denominación de alta resistividad decapada por 30 min en una solución de HF 10 % (HR-CA2-30) e inmersa en solución acuosa de H ₂ SO ₄ 1 M burbujeada con nitrógeno.	80
Figura 62. Ensayos de cronoamperometría de larga duración (3 días) de la muestra de p-Si (100) con denominación de alta resistividad decapada por 30 min en una solución de HF 10 % (HR-CA1-30 [aire]) e inmersa en solución acuosa de H ₂ SO ₄ 1 M burbujeada con aire.	81
Figura 63. Ensayos de cronoamperometría de larga duración (3 días) de la muestra de p-Si (100) con denominación de alta resistividad decapada por 30 min en una solución de HF 10 % (HR-CA2-30 [aire]) e inmersa en solución acuosa de H ₂ SO ₄ 1 M burbujeada con aire.	82
Figura 64. Tomas fotográficas del electrodo de trabajo p-Si (100) durante la formación de burbujas de hidrógeno durante los ensayos de cronoamperometría en H ₂ SO ₄ 1M. 83	
Figura 65. Representación esquemática de la generación de burbujas en los ensayos de larga duración de cronoamperometría.	84
Figura 66. Representación esquemática de la generación de burbujas en los ensayos de larga duración de cronoamperometría.	84
Figura 67. Representación esquemática de humectabilidad de la superficie del electrodo de p-Si (100) con el paso del tiempo durante el ensayo de cronoamperometría.	85
Figura 68. Ángulos de contacto de una muestra de diamante dopada con boro (A) sin modificar y modificada con terminaciones de (B) hidrógeno y (C) oxígeno. Tomado de Vlčková, et al. (2015).	85
Figura 69. Micrografía de barrido electrónico de p-Si (100) con denominación de alta resistividad eléctrica e inmerso en una solución acuosa de H ₂ SO ₄ 1M purgada con nitrógeno y sometido a pruebas de larga duración con periodos de iluminación intermitente: HR-CA1-30 (día 3), con un voltaje de aceleración de 20 kV: (A) a 2000X aumentos y (B) 50X aumentos; HR-CA2-30 (día 3), con un voltaje de aceleración de 20 kV: (C) a 2000X aumentos y (D) 50X aumentos.	87
Figura 70. Micrografía de barrido electrónico de p-Si (100) con denominación de alta resistividad eléctrica e inmerso en una solución acuosa de H ₂ SO ₄ 1M purgada con aire y sometido a pruebas de larga duración con periodos de iluminación intermitente: HR-CA1-30 [aire] (día 3), con un voltaje de aceleración de 20 kV: (A) a 2000X aumentos y (B) 50X aumentos; HR-CA2-30 [aire] (día 3), con un voltaje de aceleración de 20 kV: (C) a 2000X aumentos y (D) 50X aumentos.	88

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Reacción de evolución de oxígeno e hidrógeno a distintos pH.....	2
Tabla 2. Conductividad eléctrica, σ , y concentración de portadores de carga para metales, semiconductores y aisladores. Tomado de Erderlein y Horing, 1997.....	13
Tabla 3. Intervalos prohibidos de energía, movilidades de electrones y huecos y conductividades a temperatura ambiente para semiconductores intrínsecos.....	15
Tabla 4. Resistividad (Ω cm) vs. concentración de dopante para el silicio a 23 °C. Tomado de Muller y Kamins, 1977.....	16
Tabla 5. Resistividad de silicio dopado y potencial de circuito abierto al estar en inmersión en una solución diluido de HF 5 % v/v oxigenada bajo oscuridad y luz. Tomado de Bertagna et al., 1996.....	17
Tabla 6. Formación de película de óxido nativo en silicio en aire y nitrógeno.....	18
Tabla 7. Terminación de la superficie del silicio tratado con diferentes soluciones de limpieza. Tomado de K. Bent, 1978.....	19
Tabla 8. Formación de película de óxido nativo en silicio en solución.....	19
Tabla 9. Descripción de los parámetros de la ecuación de Mott-Schottky.....	27
Tabla 10. Máxima corriente del fotón incidente para mediciones a dos potenciales bias a α -Fe ₂ O ₃ inmerso en NaOH 0,1 M bajo iluminado con una longitud de onda de 532 nm. Tomado de Krol y Grätzel, 2012.....	31
Tabla 11. Contactos metal/semiconductor formados con sustratos a base de silicio. ...	33
Tabla 12. Clasificación de equipo simulador solar según estándares internacionales.	35
Tabla 13. Propiedades de las muestras según información de los proveedores.....	41
Tabla 14. Especificaciones del potencióstato AUTOLAB 302 N (Metrohm).....	44
Tabla 15. Especificaciones y características principales del simulador solar LS308 LOT.....	45
Tabla 16. Panorama de ensayos electroquímicos realizados en H ₂ SO ₄ 1M.....	48
Tabla 17. Condiciones y parámetros experimentales empleados en la medición del OCP.....	50
Tabla 18. Condiciones de ensayo de OCP y codificación de muestras.....	50
Tabla 19. Parámetros para los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica potenciodinámica.....	51
Tabla 20. Condiciones de ensayo Mott-Schottky y codificación de muestras.....	51
Tabla 21. Parámetros para el ensayo de voltametría de barrido lineal (LSV) bajo luz intermitente para un ciclo de iluminación intermitente on/off de 5 segundos cada uno.	53
Tabla 22. Condiciones de ensayo de voltametría de barrido lineal (LSV) y codificación de muestras.....	53
Tabla 23. Parámetros para el ensayo de cronoamperometría bajo luz intermitente.....	54
Tabla 24. Condiciones de ensayo de cronoamperometría y codificación de muestras.....	55
Tabla 25. Muestras analizadas por SEM y EDS.....	56
Tabla 26. Muestras analizadas por la técnica de elipsometría.....	56
Tabla 27. Contenido de oxígeno y silicio en % en peso y % atómico por EDS en muestras de p-Si (100) de alta (HR, 5-10 Ω cm) y baja resistividad (LR, 0,001-0,005 Ω cm) con distintos tiempos de decapado (0, 10, 30 y 60 min) en solución de HF 10%. .	59

Tabla 28. Potencial de circuito abierto (OCP) de las muestras de p-Si (100) con denominación de alta resistividad luego de 0, 1800 segundos (30 minutos) y 7200 minutos (120 minutos) de inmersión en H ₂ SO ₄ 1 M.	61
Tabla 29. Potencial de circuito abierto (OCP) de las muestras de p-Si (100) con denominación de baja resistividad luego de 0, 1800 segundos (30 minutos) y 7200 minutos (120 minutos) de inmersión en H ₂ SO ₄ 1 M.	62
Tabla 30. Resultados de concentración de dopaje (n) y potencial de banda plana (E_{fb}) de las muestras denominadas de alta resistividad (HR) decapas 30 min con una solución de HF 10 % durante 30 minutos (HR-MS-30) y sin decapar (HR-MS-0) e inmersas en un electrolito de H ₂ SO ₄ 1M purgado con nitrógeno a tres frecuencias: 19952 Hz 25118 Hz y 31622 Hz.	68
Tabla 31. Potencial de banda plana, E_{fb} , para diferentes materiales de silicio determinados bajo oscuridad diferentes soluciones de HF. Tomado de Zhang, 2001..	69
Tabla 32. Resultados de concentración de dopaje (n) y potencial de banda plana (E_{fb}) de las muestras denominadas de baja resistividad (LR) decapas 30 min con una solución de HF 10 % durante 30 minutos (LR-MS-30) y sin decapar (LR-MS-0) e inmersas en una solución acuosa de H ₂ SO ₄ 1M purgado con nitrógeno a tres frecuencias: 19952 Hz 25118 Hz y 31622 Hz.	73
Tabla 33. Potencial de circuito abierto (OCP) de muestras p-Si (100) en electrolito de H ₂ SO ₄ 1M burbujeada con nitrógeno o aire antes del inicio de los ensayos de cronoamperometría y primera densidad de fotocorriente detectada de cada día al inicio de los ensayos.....	83
Tabla 34. Resultados de espectroscopias de energía dispersiva (EDS) de las muestras p-Si (100) de denominación de alta resistividad después de los ensayos de cronoamperometría de larga duración (3 días) realizado en soluciones de H ₂ SO ₄ 1 M burbujeadas con nitrógeno y aire.	89
Tabla 35. Resultados de espesor de película y rugosidad de las muestras p-Si (100) de denominación de alta resistividad después de los ensayos de cronoamperometría de larga duración (3 días) realizado en soluciones de H ₂ SO ₄ 1 M burbujeadas con nitrógeno y aire.....	90

GLOSARIO

σ	Conductividad eléctrica (Unidades: $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
ϵ_0	Permitividad eléctrica en el vacío $8,8541 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
ϵ	Permitividad eléctrica o constante dieléctrica, constante física que describe cómo un campo eléctrico afecta o es afectado por un medio (Unidades: F/m o $\text{C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$)
ϕ_m	Función de trabajo del metal, energía mínima que debe proporcionarse a un átomo para liberar un electrón de su superficie
ϕ_{sc}	Función de trabajo del semiconductor
a-SiC	Carburo de silicio amorfo
Å	Angstrom, unidad de longitud, equivale a 0,1 nm
AM	Coeficiente de masa de aire
AM 1.5G	Espectro solar luego de atravesar 1,5 veces la atmósfera de la tierra (unidades: $1 \text{ sol} = 100 \text{ mW cm}^{-2}$)
CE	Contraelectrodo o electrodo auxiliar, por sus siglas en inglés, " <i>CounterElectrode</i> "
FTO	Óxido de estaño dopado con flúor
$h\omega$	Energía del fotón (constante de Planck, h ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$); frecuencia, ω (Hz o s^{-1}))
I_λ	Flujo de fotón espectral incidente (Unidades: $\text{m}^{-2} \text{ nm}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
I	La intensidad de corriente eléctrica es la cantidad de electricidad o carga eléctrica (Q) que circula por un circuito en la unidad de tiempo (t)
j	Densidad de corriente
k	Constante de Boltzmann (Unidades: $\approx 1,38064852 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)
CPE	Elemento de fase constante, por sus siglas en inglés, " <i>Constant Phase Element</i> "
E_0	Nivel de vacío
E_λ	Irradiancia espectral (Unidades: $\text{W m}^{-2} \text{ nm}^{-1}$)
E_c	Banda de conducción
E_{fb}	Potencial de banda plana
E_g	Ancho de banda prohibido, por sus siglas en inglés, " <i>Energy gap</i> "

E_V	Banda de Valencia
EDS	Espectroscopia de energía dispersiva, por sus siglas en inglés, " <i>Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy</i> "
EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica, por sus siglas en inglés, " <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> "
eV	Electronvoltio, unidad de energía igual a la energía ganada por una partícula que tiene una carga electrónica cuando pasa en el vacío a través de una diferencia de potencial de 1 voltio (Unidades: $1,602177 \times 10^{-19}$ J)
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
HF	Ácido fluorhídrico
HER	Reacción de evolución de hidrógeno, por sus siglas en inglés, " <i>Hydrogen Evolution Reaction</i> ".
LSV	Voltimetría de barrido lineal, por sus siglas en inglés, " <i>Linear Sweep Voltammetry</i> "
n	Concentración de portadores de carga (Unidades: cm^{-3})
N_c	Densidad efectiva de los estados para la banda de conducción
N_v	Densidad efectiva de los estados para la banda de valencia
NHE	Electrodo normal de hidrógeno, potencial de electrodo de platino en una solución ácida de 1 M, por sus siglas en inglés, " <i>Normal Hydrogen Electrode</i> "
OER	Reacción de evolución de oxígeno, por sus siglas en inglés, " <i>Oxygen Evolution Reaction</i> ".
OCP	Potencial de circuito abierto, por sus sigla en inglés, " <i>Open Circuit Potential</i> ".
q	Carga del electrón (Unidades: $1,602 \times 10^{-19}$ C)
RE	Electrodo de referencia, por sus siglas en inglés, " <i>Reference Electrode</i> "
RHE	Electrodo de hidrógeno reversible, electrodo de hidrógeno cuyo potencial depende del pH de la solución, por sus siglas en inglés, " <i>Reversible Hydrogen Electrode</i> "
R_s	Resistencia en serie de un circuito
SCE	Electrodo de calomel saturado, por sus siglas en inglés, " <i>Saturated Calomel Electrode</i> "
SHE	Electrodo estándar de hidrógeno, potencial de electrodo de platino en una solución ideal, por sus siglas en inglés, " <i>Standard Hydrogen Electrode</i> "

SiC	Carburo de silicio
STH	Energía solar a hidrógeno por sus siglas en inglés, “ <i>Solar-to-Hydrogen</i> ”
SEM	Microscopia electrónica de barrido, por sus siglas en inglés, “ <i>Scanning Electron Microscope</i> ”
PEC	Celda fotoelectroquímica, por sus siglas en inglés, “ <i>Photoelectrochemical Cell</i> ”.
WE	Electrodo de trabajo, por sus siglas en inglés, “ <i>Working Electrode</i> ”
W	Watt o Vatio, unidad de medida de la potencia eléctrica (1 J s ⁻¹)
Wh	Watt-hora o Vatio-hora
W m ⁻²	Irradiancia, potencia incidente por unidad de superficie de todo tipo de radiación electromagnética



1. INTRODUCCIÓN

La búsqueda de energía accesible, no contaminante y renovable es uno de los objetivos de desarrollo sostenible de la Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (UNESCO, por sus siglas en inglés)⁽¹⁾ a fin de asegurar un futuro sostenible para todos considerando los requerimientos energéticos sin precedentes de la sociedad. Esto ha impulsado el uso de energías renovables y limpias. Un ejemplo es la conversión y almacenamiento de la energía solar en forma de combustible químico, como el hidrógeno, cuya combustión solo emite vapor de agua².

Se estima que el 0,01 % de agua de lluvia o $3,5 \times 10^{13}$ L de agua almacena en forma de hidrógeno la energía que el mundo usa en 1 año ($1,30 \times 10^{14}$ kWh)³. El hidrógeno almacena una alta densidad de energía (142 MJ kg^{-1}) siendo incluso superior que los hidrocarburos líquidos (47 MJ kg^{-1})⁴ y puede ser transportado como gas comprimido, en forma líquida o en compuestos sólidos hidrogenados, siendo uno de los retos actuales encontrar una forma de transporte que permita una rápida carga y descarga⁵. El hidrógeno puede obtenerse mediante la electrólisis del agua con electrodos metálicos en una celda electrolítica. Los electrodos a base de metales nobles (rutenio, platino e iridio) presentan un alto desempeño, sin embargo, debido a su alto costo y escasos no pueden ser empleados a gran escala. Del otro lado, los metales de transición pueden presentar un enlace de H_{ads} muy fuerte (cobalto, níquel, molibdeno y tungsteno) o presentar formación de óxidos en su superficie muy fácilmente (cobre y hierro)⁶. Por tanto, para la investigación de las reacciones HER, la tendencia es la búsqueda de catalizadores no-metálicos económicos, disponibles de manera abundante, que presenten un enlace de H_{ads} débil y sean estables químicamente (evitar la formación de óxidos) bajo las condiciones de operación.

La **Figura 1** representa esquemáticamente una celda electrolítica se componen de una fuente de poder externa, una solución electrolítica, un ánodo (donde ocurre la oxidación y se genera O_2) y un cátodo (donde ocurre la reducción y se genera H_2).

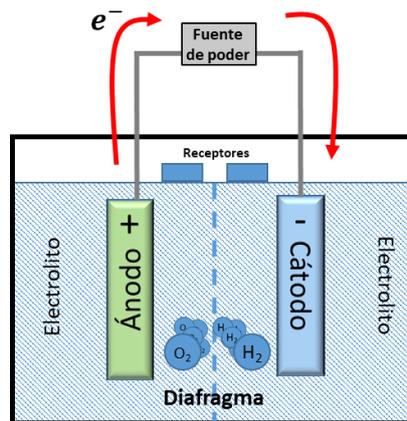
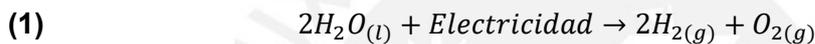


Figura 1. Representación esquemática de una celda de electrólisis de agua con dos electrodos metálicos para la generación de hidrógeno y oxígeno mediante la aplicación de un voltaje externo.

La reacción global de electrólisis o ruptura del agua que ocurre al aplicar una corriente eléctrica a electrodos metálicos se representa de la siguiente forma:



Cuando se emplea electrodos de platino, la etapa limitante la reacción de evolución de oxígeno (OER) debido al mayor sobrepotencial anódico que requiere por sus etapas intermediarias, en comparación con la reacción de evolución de hidrógeno (HER). Las reacciones de evolución de oxígeno e hidrógeno se presentan en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Reacción de evolución de oxígeno e hidrógeno a distintos pH.

Reacción de evolución de oxígeno (OER)	Reacción de evolución de hidrógeno (HER)
$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ $(E_a = 1,230 V, pH 0)$	$4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2 \uparrow$ $(E_c = 0,00 V, pH \text{ ácido})$
$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ $(E_a = 0,817 V, pH 7)$	$2H_2O + 4e^- \rightarrow 2H_2 \uparrow + 2OH^-$ $(E_c = -0,82 V, pH \text{ básico})$
$4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$ $(E_a = 0,404 V, pH 14)$	

E_a y E_c denotan el potencial del ánodo y cátodo en equilibrio a 25 °C y 1 atm respectivamente.

Teóricamente, el potencial termodinámico que se debe aplicar a una celda desde una fuente de alimentación externa es de 1,23 V, lo que equivale a un cambio en la energía libre de Gibbs de 237 kJ mol^{-1} ⁽⁷⁾. En la práctica, se deben considerar otros aspectos como el potencial de caída óhmica, así como los sobrepotenciales anódicos y catódicos, debido a fenómenos de polarización, para el cálculo del potencial a aplicar a la celda de electrólisis. Por lo tanto, el potencial mínimo que se requiere para producir la electrólisis es de alrededor de $1,85 \text{ V}^{71}$.

Como alternativa, el proceso de electrólisis puede ser asistida por la luz solar. El método denominado electrólisis fotoasistida o separación fotoelectroquímica del agua emplea semiconductores como electrodos. Los semiconductores son capaces de absorber luz y producir portadores de carga (pares de electrones/huecos) que contribuyen a llevar a cabo las reacciones de HER en el fotocátodo y OER en el fotoánodo dentro de una celda fotoelectroquímica (PEC). La **Figura 2** muestra un esquema de la primera celda alcalina PEC, reportada por Fujishima y Honda en 1972^{8,9}, con un fotoánodo de rutilo (TiO_2) y un cátodo de platino.

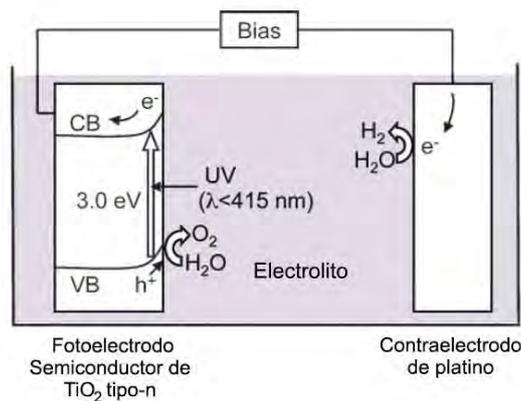


Figura 2. Representación de la celda de Honda & Fujishima⁹ para la fotoelectrólisis del agua con un fotoánodo de TiO_2 , tomado de Kudo et al., 2008⁽¹⁰⁾.

Para las reacciones de electrólisis fotoasistida se recomienda el uso de semiconductores con un ancho de banda en el rango de 1,9 a 3,2 eV, de preferencia 2 eV, para el óptimo aprovechamiento del espectro de la luz solar¹¹. El espectro de luz solar consiste de 5 % de radiación UV (300 a 400 nm), 43 % de radiación visible (400 a 700 nm) y 52 % de radiación infrarrojo (700 a 2500 nm). Por ejemplo, si se emplea un semiconductor con ancho de banda de 1,8 eV se puede aprovechar una longitud de onda de 700 nm, propio de la región visible del espectro solar. Las propiedades de los semiconductores como el valor del ancho de banda, así como la ubicación de éste último con respecto a los potenciales de oxidación y reducción del agua (0 y 1,23 V vs. NHE respectivamente) son importantes para determinar si un material semiconductor puede emplearse como fotoánodo o fotocátodo (**Figura 3**).

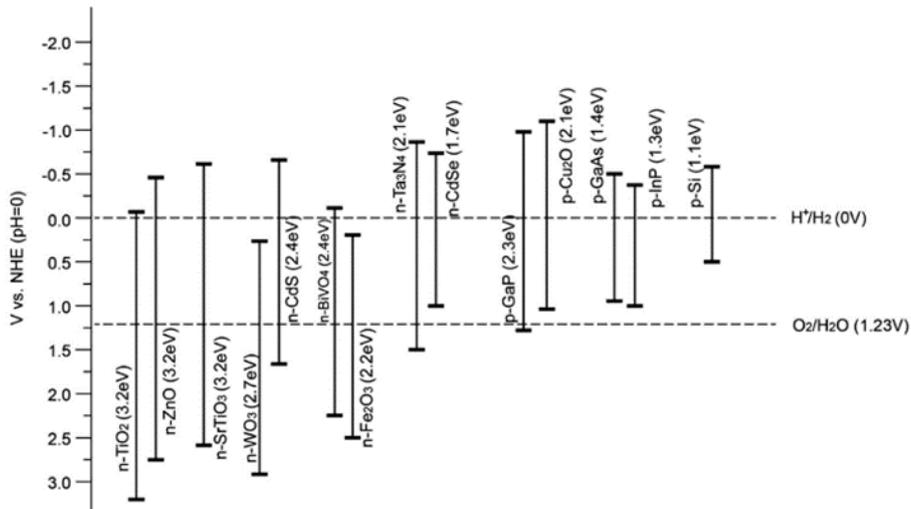


Figura 3. Posición de ancho de banda de distintos semiconductores respecto a los potenciales redox para la ruptura del agua a pH = 0. Tomado de Jiang et al., 2017⁽¹¹⁾.

La reacción global de la ruptura del agua empleando energía solar se puede apreciar de en la **Ecuación 2**. La luz solar, o fotones, al impactar en la superficie de un semiconductor tipo-p (fotocátodo) inmerso en un medio ácido genera un par electrón/hueco¹² como se describe en la **Ecuación 3**, lo cual promueve las reacciones de oxidación/reducción del agua.



Donde h es la constante de Plank, ν es la frecuencia de la luz incidente, e^- y h^+ representan el par electrón/hueco y su carga respectivamente, y $h\nu$ hace referencia a la energía de un fotón. Las reacciones presentadas ocurren cuando la energía de la luz incidente es mayor al ancho de banda prohibido del material semiconductor (E_g).

La sostenibilidad en la generación de fotocorriente a lo largo del tiempo dependerá de la estabilidad química de los materiales empleados como fotoelectrodos. Los semiconductores de silicio o basados en silicio puede oxidarse para generar una capa de óxido de silicio de naturaleza aislante, lo que produce un decaimiento de la fotocorriente debido a que no permite un fácil flujo de los portadores de carga fotogenerados en su superficie¹³.

Finalmente, en el Perú se estima entre 4-5 kWh m² día en la costa y 5-6 kWh m² día en la selva⁽¹⁴⁾ la radiación solar promedio anual, siendo mayor en comparación con países líderes en producción de energía solar, por ejemplo, Alemania presenta una radiación que varía en un rango de 2,6 a 3,7 kWh m⁻² ⁽¹⁵⁾. Por tal motivo, existe un gran potencial a nivel nacional para desarrollar una industria que aproveche la energía solar para la conversión y almacenamiento de energía ya que es renovable y amigable con el medio ambiente.

2. ESTADO DEL ARTE

Actualmente existe un creciente desarrollo de nuevos materiales para el aprovechamiento de la energía solar empleando celdas fotoelectroquímicas (PEC) para la generación de hidrógeno. Llegando a alcanzar récords de hasta 26,7 % de eficiencia¹⁶ en la producción de fotocorriente de manera eficiente a partir del uso de la energía solar empleando semiconductores, sin embargo, el escalamiento de dicha tecnología presenta como retos el costo, la simplicidad, sostenibilidad, seguridad y durabilidad⁶.

Los estudios actuales se enfocan en mejorar aspectos como la estabilidad química de los fotoelectrodos en diversos medios para maximizar la producción de fotocorriente a lo largo del tiempo. Asimismo, en encontrar materiales de electrodo de manera que la celda requiera la aplicación una baja diferencia de potencial (potencial "bias") para la generación de fotocorriente de manera eficiente. El potencial "bias" externo provee un voltaje extra a la celda para dar el inicio a la ruptura del agua¹¹. El potencial al cual empieza a observarse la formación de oxígeno e hidrógeno en los electrodos cuando son iluminados con una energía igual o mayor al ancho de banda prohibida del electrodo se conoce como el "potencial onset"¹⁷. El potencial onset se ha definido como el potencial mínimo necesario para alcanzar una densidad de fotocorriente de $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ ⁽¹⁸⁾.

El silicio posee un ancho de banda de 1,12 V. Para hacer posible el uso de fotoelectrodos basados en Si extrínseco en celdas PEC se han propuesto diversas estrategias para mejorar sus propiedades fotocatalíticas, así como su estabilidad química. Dominey et al.(1982)¹⁹ aplicaron capas delgadas de platino sobre silicio tipo-p (p-Si) dopado con boro (3-7 ohm cm). De esa manera se obtuvo un desplazamiento del potencial onset de -0,3 V a 0 V vs. SCE en medio ácido, así como una máxima densidad de fotocorriente de $-60 \mu\text{A cm}^{-2}$ a una irradiancia de $2,5 \text{ mW cm}^{-2}$ a 632,8 nm. Dicho potencial onset hallado en medio ácido es más positivo al ser comparado con otros valores reportados a pH 6,6 (-0,6 V vs. SCE). Lai et al (2015)²⁰ depositaron films activos de TiNi sobre p-Si (100) dopado con boro (1-10 ohm cm) para estabilizar la generación de fotocorriente (-4 mA cm^{-2}) hasta por 4 horas en medio acuoso a pH 9,2 bajo irradiación de luz solar AM1.5G. Maier et al. (1996)²¹ emplearon recubrimientos de platino sobre p-Si (111) para mejorar la actividad electrocatalítica y estabilidad química alcanzando la generación de una densidad de fotocorriente de -13 mA cm^{-2} en

NaOH 1 N (pH 14) bajo iluminación a 33 mW cm^{-2} . Además, reportaron un potencial onset ubicado entre los $-0,5$ a $-0,3 \text{ V vs. RHE}$. Asimismo, Seger et al.(2013)²² modificaron substratos de Si tipo-p con capas delgadas de TiO_2 , para propiciar la estabilidad de fotocorriente (-20 mA cm^{-2}) por 24 horas en HClO_4 1 M irradiado con luz de una longitud mayor a 635 nm (zona roja) del espectro solar de AM1.5G.

Entre otros materiales a base de silicio encontramos al carburo de silicio, SiC, que podría ser prometedor al emplearse como fotoelectrodo bajo radiación solar. El ancho de banda del SiC puede variar entre 2,3 eV a 3,2 eV aproximadamente²³, su valor puede ser modificado mediante el dopaje con elementos como el aluminio (tipo-p) o nitrógeno (tipo-n), al variar la relación Si:C^{24,25} o mediante la incorporación de hidrógeno²⁶. Ello permite que pueda ser empleado como fotocátodo o fotoánodo. En el caso del carburo de silicio amorfo hidrogenado, no son estables al ser expuesto a largos periodos de iluminación ²⁷. En muestras de carburo de silicio amorfo hidrogenado se ha reportado valores de potencial onset alrededor de $-0,25 \text{ V vs. Ag/AgCl KCl 3,5 M}$ y una producción de fotocorriente de hasta -18 mA cm^{-2} en medio ácido²⁸.

Los semiconductores basados en silicio tales como p-Si y el SiC hidrogenado en estado puro o dopado, son susceptibles a sufrir procesos de oxidación de su superficie en electrolitos acuosos. Por lo tanto, un mejor entendimiento del efecto de la presencia de SiO_2 y su influencia en la generación de fotocorriente es de mucha importancia para la aplicación de nuevos materiales basados en Si como fotocátodos. En diversas investigaciones se ha buscado establecer las condiciones más adecuadas de eliminación de la capa de óxido de silicio y, a partir de ahí, evaluar su estabilidad en distintas condiciones^{29,30,31,32}. Los tratamientos por ataque químicos permiten la eliminación SiO_2 superficies de p-Si. En ese sentido se ha estudiado la efectividad de tratamientos de ataque químico en diversas soluciones de HF. Por ejemplo, Inberg et al.(2001)²⁹ reportaron la disolución de la capa de óxido nativo de una superficie de p-Si (100) con soluciones de 48 % HF y 40 % NH_4F en una relación de 1:10 (v/v) por 2 minutos. Se observó un aumento del OCP en Si decapado y activado, Si decapado y Si puro de $-0,2 \text{ V}$ a $0,07 \text{ V vs. Ag/AgCl (KCl}_{\text{sat}})$. Bertagna et al. (1996)³⁰ realizó una limpieza con H_2SO_4 (60 %), H_2O_2 (12 %) y H_2O (28 %) a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 10 minutos para oxidar las impurezas de la superficie. Posteriormente, limpió con agua desionizada y enjuagó con la solución de HF 5 % para promover una superficie hidrofóbica de silicio libre de óxidos. El OCP del silicio obtenidos presentan un

potencial más negativo en los silicios dopados con fósforo (silicio tipo-n), además, en ambos casos el potencial se vuelve más negativo al disminuir la concentración del dopaje. Por otro lado, pocos estudios previos han realizado ensayos de cronoamperometría a largo plazo a fin de evaluar la estabilidad de la fotocorriente. Hu et al.(2014)³¹ evaluaron la estabilidad de fotoánodos de silicio recubiertos con 44 nm de TiO₂ e islas de Ni inmersas en 1 M KOH_(ac) durante 100 horas a 0,93 V vs. SCE bajo condiciones limitadas de iluminación (1,25 sol). Ellos observaron fluctuaciones de la fotocorriente por la formación de burbujas de O₂ en el electrodo, así como por la variación de la intensidad de iluminación de la lámpara. Se observó una disminución de 10 % en la producción de la fotocorriente en los materiales recubiertos. Estudios realizados por Vanka et al. (2019)³² en fotocátodos de p-Si recubiertos con nanoalambres de Pt/n⁺-GaN bajo AM1.5G de iluminación a 0 V vs. RHE en 0,5 M H₂SO₄ muestran una variación de 10 % dentro de las primeras 264 h y de 20-25% dentro de las 1539 horas. En este estudio de 3000 horas de duración los contactos fueron vueltos a rehacer después de 100-120 horas de ensayos debido a que empezaban a desprenderse.

Por lo tanto, un estudio sistemático para evaluar la influencia de SiO₂ en el desempeño de fotocátodos de p-Si para la producción de hidrógeno permitirá establecer una línea base para el mejor entendimiento de la estabilidad química de otros materiales semiconductores basados en Si como, por ejemplo, el caso del SiC amorfo hidrogenado. Las propiedades del sistema semiconductor/electrolito que permitirán evaluar el desempeño del p-Si como fotocátodo en ensayos de electrólisis fotoasistida en medios ácido se encuentran el potencial de circuito abierto (OCP), el potencial onset para producir fotocorriente de hidrógeno, de igual modo la fotocorriente máxima observada para la producción de hidrógeno. Otro aspecto importante es evaluar la estabilidad de la fotocorriente en el tiempo en una celda PEC que trabaja a un potencial bias definido en tiempos relativamente largos (días) luego de sumergir el fotocátodo en el electrolito y haber sido sometido a periodos de producción de hidrógeno.

Por lo descrito anteriormente, el presente proyecto de tesis plantea el estudio del desempeño de fotocátodos de p-Si (100) con diferentes valores de resistividad eléctrica en procesos de electrólisis fotoasistida inmersos en una solución acuosa de H₂SO₄ 1 M. Se llevarán a cabo estudios de caracterización de los semiconductores planteados mediante técnicas electroquímicas, así como técnicas de caracterización

de superficie. Por otra parte, se llevarán a cabo ensayos de tratamiento por ataque químico para estudiar la influencia de SiO₂ en los estudios planteados.



3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo General

Estudio del desempeño de semiconductores de silicio tipo p dopados con boro, p-Si (100), a distintas concentraciones de dopaje, empleados como fotocátodos para la obtención de hidrógeno en procesos de electrólisis fotoasistida en una solución acuosa de H₂SO₄ 1M.

3.2. Objetivos Específicos

- **OE1.** Preparación de muestras (electrodos de trabajo) de p-Si (100) de alta y baja concentración de boro mediante la incorporación de contactos óhmicos de aluminio y titanio, así como el posterior recubrimiento con una pasta de plata para conectarlo al equipo.
- **OE2.** Estudiar el efecto del pre-tratamiento de los fotoelectrodos con una solución de HF 10 % a distintos tiempos de decapado en la remoción del óxido de su superficie mediante mediciones de potencial de circuito abierto (OCP), análisis de microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS).
- **OE3.** Caracterización de las propiedades de muestras de silicio tipo-p dopadas con boro de alta y baja resistividad por la técnica de impedancia electroquímica potenciodinámica, así como el análisis de Mott-Schottky.
- **OE4.** Evaluar la generación de fotocorriente en una solución acuosa de H₂SO₄ 1M con la técnica de voltametría de barrido lineal bajo luz intermitente en muestras decapadas con HF 10% y sin decapado. Se empleará un simulador con lámpara de Xenón que simulará la irradiancia de la luz solar estándar AM1.5G.
- **OE5.** Estudiar la estabilidad de la fotocorriente, a determinado potencial *bias*, a lo largo del tiempo mediante ensayos de cronoamperometría bajo luz intermitente y caracterización de la superficie del electrodo luego de dichos ensayos mediante el análisis de microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de energía dispersiva (EDS) y elipsometría.

4. MARCO TEÓRICO

4.1. Teoría de bandas y conductividad eléctrica en los materiales

Los electrones de un átomo en un sólido cristalino se ven influidos por los electrones de los átomos adyacentes debido a la pequeña distancia que existe entre ellos. Debido a eso, sus niveles energéticos individuales se desdoblán en una serie de estados electrónicos distintos pero muy próximos que dan lugar a las bandas energéticas. Las bandas de energía formadas son: la banda de valencia donde se ubican los orbitales moleculares con presencia de electrones con mayor energía y la banda de conducción donde se encuentran los orbitales moleculares vacíos con menor energía (**Figura 4**). Entre las dos bandas existe una región prohibida de energía conocida como la zona prohibida o banda de energía prohibida³³ (E_g , “energy band” o “band gap”).

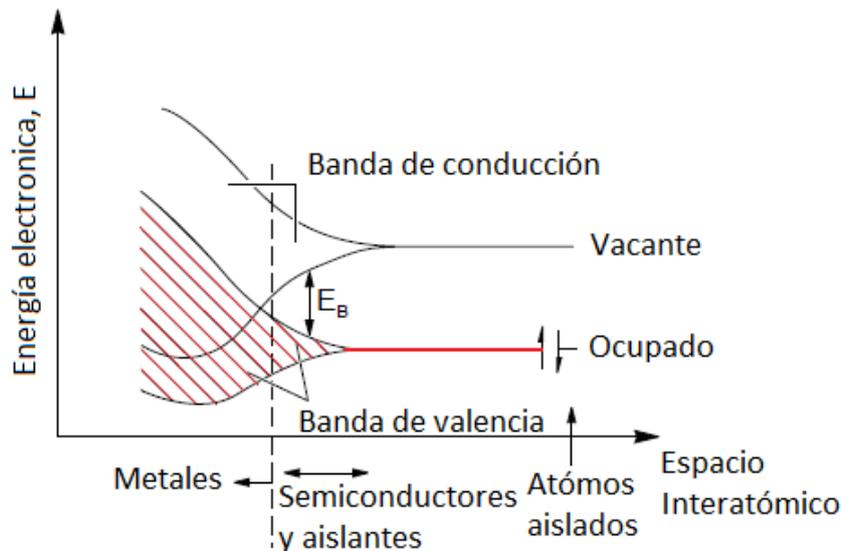


Figura 4. Representación esquemática de las bandas de energía (E_g) en metales y semiconductores con separaciones interatómicas en equilibrio.

La distribución de los niveles de energía (E) formados pueden ser descritos por el nivel o energía de Fermi, E_F . La probabilidad de ocupación de un nivel de energía por un electrón depende de la posición relativa de E con respecto a E_F (nivel energético más alto ocupado a una temperatura de 0 K) y se define por la función de Fermi-Dirac, $f(E)$:

$$(4) \quad f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1}$$

Al aumentar la temperatura, una mayor cantidad de electrones pueden saltar esta brecha entre banda de valencia a la de conducción. En los metales las bandas de conducción y de valencia se encuentran solapadas y el nivel de Fermi se encuentra

dentro de la banda de conducción, mientras que en los aislantes y semiconductores se encuentran en la brecha de energía prohibida (E_g)³⁴. En los semiconductores, a temperaturas muy bajas, un electrón requeriría un campo eléctrico muy alto para alcanzar una energía igual al ancho de la banda prohibida para saltar. Asimismo, la energía para que ocurra un salto de la banda de conducción a la banda de valencia en un aislante es mayor en comparación con un semiconductor debido a la diferencia en los anchos de banda. Por ejemplo, un semiconductor como el silicio presenta un ancho de banda del orden de 1,1 eV mientras que un material aislante como el diamante es igual a 6 eV. Al saltar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, dejará un espacio vacío o hueco. Los pares de electrón/hueco generados serán los nuevos portadores de carga en el caso de los materiales semiconductores. La concentración de portadores de carga depende de la brecha prohibida (E_g) existente.

Debido a que la energía de Fermi no se encuentra cerca a los bordes de la banda de valencia (E_v) ni conducción (E_c), se emplea la distribución de Boltzmann para aproximar la energía de los electrones ubicados en esas regiones a una temperatura moderada. La distribución de los electrones/huecos según su energía en la banda de conducción/valencia es dada por la densidad de los estados cuánticos permitidos multiplicado por la probabilidad de que un estado se encuentre ocupado/no ocupado por un electrón³⁵. A partir de ello, la concentración de los electrones en equilibrio térmico probable de la banda de conducción puede ser expresada como:

$$(5) \quad n = N_c \exp\left(\frac{E_F - E_c}{k_B T}\right)$$

Y la concentración de los huecos probable en la banda de valencia puede ser expresada por:

$$(6) \quad p = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_F}{k_B T}\right)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y N_c y N_v representan la densidad efectiva de estados para la banda de conducción y de valencia respectivamente³⁶.

En la **Figura 5 (A)** se representa el diagrama de bandas para un semiconductor intrínseco, un semiconductor tipo-n y un semiconductor tipo-p. Donde la densidad de estados, **Figura 5 (B)**, en la banda de conducción y de valencia se presenta por $g_c(E)$ y $g_v(E)$ respectivamente. Asimismo, el nivel de Fermi se representa por E_F y la probabilidad de ocupación de los niveles de energía, **Figura 5 (C)**, se representa por $f_F(E)$. Siendo el producto de las funciones previas la concentración de portadores de carga en el equilibrio presentado en las **Ecuaciones 5 y 6, Figura 5 (D)**. Asimismo, N_D y N_A representan la concentración de donadores y aceptores introducidos en el material (impurezas).

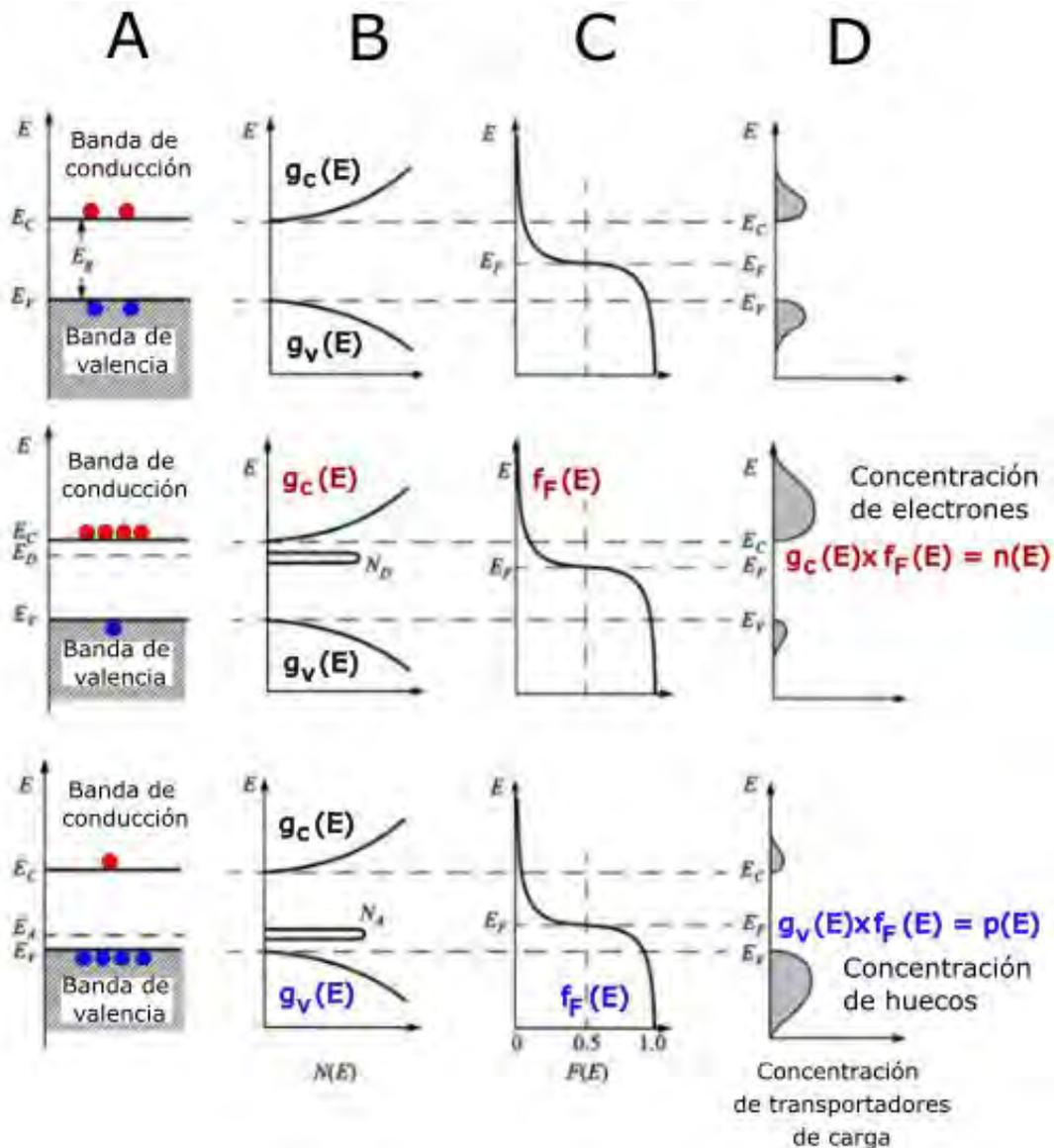


Figura 5. (A) Representación del diagrama de bandas, (B) densidad de estados, $N(E)$, (C) distribución de Fermi-Dirac (aproximación de Boltzmann), $F(E)$, y (D) concentración de transportadores de carga para semiconductores tipo-n y tipo-p en el equilibrio. Adaptado de Sze and Kwok, 2007⁽³⁷⁾.

El potencial o energía de los electrones en los niveles de energía ha sido representado por la física del estado sólido de los semiconductores tomando como referencia la energía del electrón en el vacío (unidades eV), mientras que en el campo de la electroquímica se emplea el potencial electroquímico (V) que se reporta en referencia a un electrodo de referencia como el electrodo estándar de hidrógeno (SHE)³⁸. El electrodo estándar de hidrógeno (SHE) se ubica a -4,5 eV respecto al nivel de vacío. De esta manera podemos relacionar el potencial redox, E_{redox} (definido en función del SHE) con el nivel de Fermi, $E_{F,redox}$ en condiciones de vacío³⁸. El electronvoltio (eV) es

una unidad de energía equivalente a la energía cinética que adquiere un electrón al ser acelerado por una diferencia de potencial de 1 voltio en condiciones de vacío.

La conductividad eléctrica (σ) de los metales, semimetales y aislantes depende principalmente de su concentración de portadores de carga. La conductividad se puede calcular según la ecuación:

$$(7) \quad \sigma = e\mu\eta$$

donde “e” es una constante igual a la carga del electrón ($-1,6 \times 10^{-19}$ C), “ η ” la concentración de portadores de carga y “ μ ” la movilidad de sus portadores de carga (que es muy similar entre ellos). Los materiales semiconductores presentan una conductividad eléctrica (σ) que varía entre los 10^{-9} a $10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y una concentración intrínseca de portadores de carga (η) que varía entre 10^{10} a 10^{21} cm^{-3} (39). Como ejemplos de semiconductores podemos mencionar al nitruro de galio (GaN), óxido férrico (Fe_2O_3), silicio (Si), germanio (Ge) y carbono (C), cuyos átomos se encuentran unidos típicamente por enlaces covalentes⁴⁰. Los valores de estas propiedades para metales y aislantes se presentan en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Conductividad eléctrica, σ , y concentración de portadores de carga para metales, semiconductores y aisladores. Tomado de Erderlein y Horing, 1997⁽³⁹⁾.

Tipo de material	Metal	Semiconductor	Aislante
$\sigma (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$	$> 10^4$	10^3 a 10^{-9}	$< 10^{-10}$
$N (\text{cm}^{-3})$	$> 10^{22}$	10^{21} a 10^{10}	$< 10^9$

Los movimientos de carga bajo un campo eléctrico de una red cristalina de átomos de Si se presentan en la **Figura 6**. A temperatura ambiente (300 K) algunos de los electrones de valencia del Si logran liberarse del enlace covalente y se convierten en un electrón libre **Figura 6 (A)**. Un campo eléctrico a estas condiciones propicia el desplazamiento de los electrones libres, generando una corriente por el cristal y formándose un hueco **Figura 6 (B)**. El electrón se desplaza en sentido contrario al campo aplicado hasta alcanzar un orbital vacante **Figura 6 (C)**. En los semiconductores, se considera que el desplazamiento de los huecos genera un movimiento de electrones en sentido contrario.

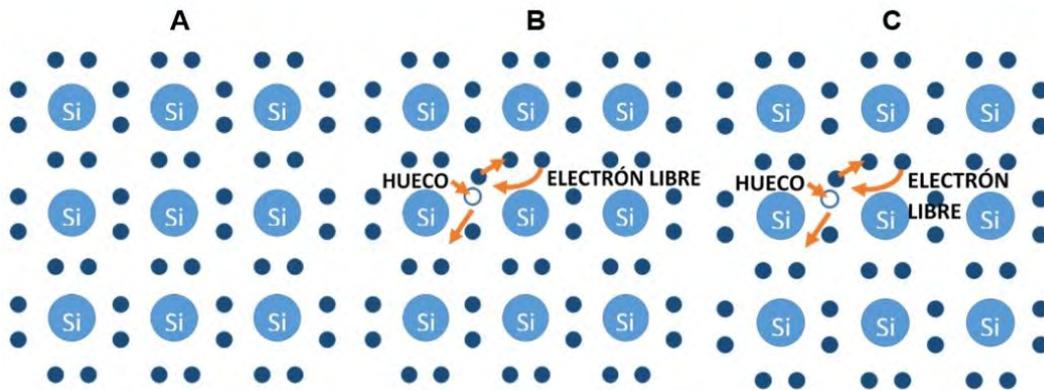


Figura 6. Modelo del electrón del orbital más externo de un átomo de silicio en una red cristalina sin efecto de un campo eléctrico (A), a temperatura ambiente (B) y bajo el efecto de un campo eléctrico (C). Basado del Callister, 2001⁽³³⁾.

La conducción en semiconductores se presenta de dos formas: por corriente de deriva y corriente de difusión. La corriente de deriva de un semiconductor es producto del campo eléctrico (E) y la movilidad (μ) de los portadores de carga. Los mecanismos de dispersión (defectos y vibraciones colectivas de las estructuras de los átomos por energía térmica) limitarán el incremento de la velocidad siendo necesario un aumento del campo eléctrico aplicado para alcanzar la velocidad de saturación del material. Por otra parte, la corriente de difusión es causada por una gradiente de concentración de portadores de carga, controlada por fuerzas de campo eléctrico ejercidas sobre los electrones y huecos⁴¹.

Por último, la relajación de los semiconductores hasta su estado basal se alcanza vía un proceso de recombinación. La recombinación es controlada en parte por la longitud de la difusión de los portadores. La cantidad de los portadores de carga mayoritarios no presenta un cambio significativo en los semiconductores dopados después de la inyección de electrones, pero hay un drástico cambio en los transportadores minoritarios, por ello la velocidad de recombinación es proporcional a la población y tiempo de vida de los portadores minoritarios⁴².

4.2. Materiales semiconductores

4.2.1. Semiconductores intrínsecos

Los semiconductores intrínsecos requieren excitación térmica para que los electrones móviles pasen de la banda de valencia a la banda de conducción, presentando la misma cantidad de electrones y huecos³⁹. Por ejemplo, el germanio y el silicio puro incrementan su conductividad eléctrica con el incremento de la temperatura. A continuación, se presenta el ancho de banda, movilidad de electrones y de huecos, así como la conductividad de algunos materiales intrínsecos (**Tabla 3**).

Tabla 3. Intervalos prohibidos de energía, movilidades de electrones y huecos y conductividades a temperatura ambiente para semiconductores intrínsecos³³.

Material	Ancho de banda (eV)	Movilidad electrónica ($\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)		Conductividad eléctrica intrínseca ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)
		Electrones	Huecos	
Si	1,11	0,145	0,050	4×10^{-4}
Ge	0,67	0,390	0,190	2,2
GaAs	1,42	0,800	0,040	10^{-6}
InSb	0,17	8,000	0,125	2×10^4

El silicio intrínseco puede ser del tipo cristalino (c-Si), amorfo (a-Si), microcristalino ($\mu\text{c-Si}$) y nanocristalino (nc-Si). Tanto el silicio amorfo, el microcristalino y el nanocristalino se pueden obtener por deposición química de vapor para producir películas delgadas de silicio⁴³.

El silicio cristalino posee una conductividad intrínseca de $4,3 \times 10^6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ y un ancho de banda de 1,12 eV a 26,85 °C (300 K). La estructura de c-Si (**Figura 7**) es muy ordenada en comparación con la estructura del a-Si, por ello, presenta mejores propiedades eléctricas. Además, debido a que el c-Si presenta un menor ancho de banda en comparación con a-Si (1,1 eV vs. 1,7 eV⁴⁴), absorbe en un rango de longitud de onda de luz mayor. Del otro lado, a partir del a-Si se pueden obtener capas mucho más delgadas que permite la reducción de los costos en producción. Así mismo, debido a que el a-Si presenta una estructura más desordenada, se genera variaciones de 5 % en el ángulo de enlace de los primeros vecinos del átomo de hidrógeno formándose enlaces colgantes⁴⁵.

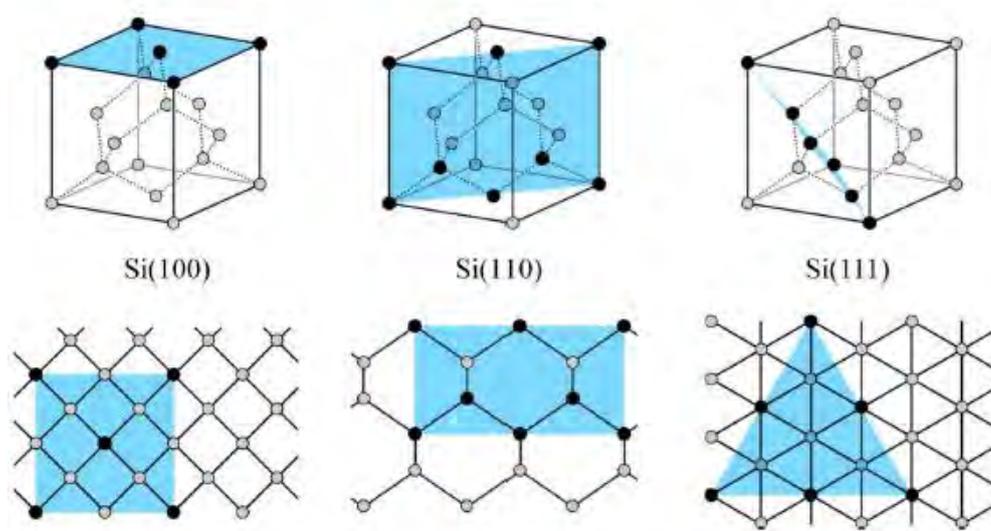


Figura 7. Celdas unitarias de Si (100), Si (110) y Si (111) (parte superior) y vistas a lo largo de distintas direcciones de la red cubica de diamante (parte inferior). El átomo de silicio resaltado de negro pertenece a un plano partícula. Tomado de Vogl et al., 2015⁽⁴⁶⁾.

4.2.2. Semiconductores extrínsecos

Los semiconductores extrínsecos se obtienen a partir de semiconductores intrínsecos de extrema pureza (impurezas del orden de 10^{-7} %) cuyas propiedades de conducción son mejoradas adicionando impurezas o dopando con elementos donadores o aceptores de electrones a concentraciones específicas⁴³. Los portadores de carga móviles (electrones o huecos) serán mayoritarios o minoritarios según la concentración en la que se encuentren presentes. El producto de la concentración de los portadores de carga mayoritarios y minoritarios de un semiconductor con impurezas es igual al cuadrado de la concentración del par electrón-hueco del mismo semiconductor puro⁴⁷.

El Si puede ser dopado con elementos donadores de electrones como fósforo (P), arsénico (As) y antimonio (Sb), o con aceptores como el boro (B), aluminio (Al) y galio (Ga). Los semiconductores con electrones como portadores de carga mayoritarios serán del tipo-n y cuando son huecos serán del tipo-p. Por ejemplo, cuando el cristal de Si es dopado con As ($T = 0$ K) los niveles de energía ubicados en la banda prohibida serán ocupados por el electrón extra donado por el As, los cuales al aumentar la temperatura serán excitados a la banda de conducción y permite que los electrones inicialmente enlazados que no transportaban carga se convierten en electrones con libertad de movilidad. A bajas concentraciones de átomos de As y temperatura ambiente la concentración de electrones libres es igual a la de átomos de As ($n = N_D$)³⁹. Al variar la concentración de dopaje de los materiales semiconductores se genera un cambio en su resistividad (recíprocos a los de conductividad) como se muestra en la **Tabla 4** para un silicio tipo-n y tipo-p con distinta concentración de dopaje.

Tabla 4. Resistividad (Ω cm) vs. concentración de dopante para el silicio a 23 °C. Tomado de Muller y Kamins, 1977⁽⁴⁸⁾.

Concentración de dopaje (cm^{-3})	Resistividad (Ω cm)	
	n-Si (dopado con fósforo)	p-Si (dopado con boro)
10^{12}	$3,8 \times 10^3$	$1,3 \times 10^4$
10^{13}	400	$1,3 \times 10^3$
10^{14}	43	130
10^{15}	4,5	14
10^{16}	0,520	1,5
10^{17}	0,085	0,2
10^{18}	0,023	0,045
10^{19}	$5,5 \times 10^{-3}$	$8,5 \times 10^{-3}$

10^{20}	$7,8 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-3}$
10^{21}	$1,2 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$

A cierto potencial, el nivel de Fermi presenta la misma energía que el potencial redox de la solución y no hay una transferencia de carga neta, este potencial se conoce como potencial de banda plana⁴⁹. La energía del potencial de banda plana, E_{fb} , también varía en función de la concentración de dopaje. Como se observa en la **Figura 8** a 300 K el E_{fb} se acerca más a la banda de conducción para un material tipo-n y a la banda de valencia para el material tipo-p con el incremento de la concentración de dopaje³⁵.

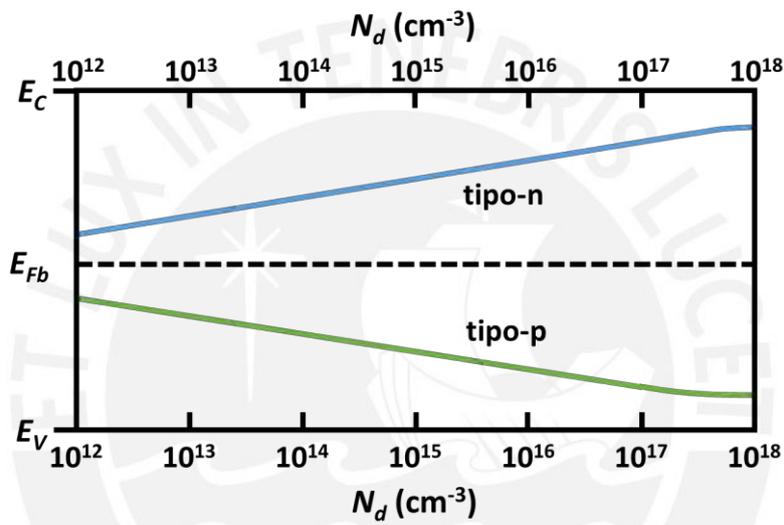


Figura 8. Desplazamiento del nivel de potencial de banda plana con la concentración de agente dopante. Adaptado de D. Neamen, 2003⁽³⁵⁾.

Asimismo, se puede observar una mayor resistividad en los semiconductores con menor concentración de dopaje (**Tabla 5**)³⁰.

Tabla 5. Resistividad de silicio dopado y potencial de circuito abierto al estar en inmersión en una solución diluido de HF 5 % v/v oxigenada bajo oscuridad y luz. Tomado de Bertagna et al., 1996⁽³⁰⁾.

Muestra	Concentración de Dopaje (átomos cm^{-3})	Resistividad (Ω)	OCP (V vs. ECS)		OCP (V vs. Ag/AgCl)
			Oscuridad	Luz	Oscuridad
p-Si	Boro 5×10^{16}	1,85 – 3,60	-0,445	-0,135	-0,49
p-Si	Boro 10×10^{15}	11 – 25	-0,515	-0,158	-0,56
n-Si	Fósforo 2×10^{16}	1,80 – 2,60	-0,557	-0,610	-0,602
n-Si	Fósforo 5×10^{14}	20 – 40	-0,568	-0,603	-0,613

4.3. Resistencia química de semiconductores a base de silicio

4.3.1. Películas de óxidos nativos formados en aire y solución

Al tratar las superficies de Si con soluciones de HF^{50,51,52} se disminuye los enlaces colgantes saturándolos con hidrógeno generando estados de superficie (niveles de energía capaces de transferir carga entre un sólido y una solución) de baja densidad.

La **Tabla 6** presenta el espesor del óxido nativo que se genera en Si al estar expuesto al aire o nitrógeno, el cual puede variar de 5 a 7 Å en superficies perfectamente limpias (decapadas con HF) después de ser expuestas al aire⁵³. Estas superficies presentan un lento crecimiento del óxido nativo atribuido a las terminaciones de hidrógeno que pasiva la superficie.

Tabla 6. Formación de película de óxido nativo en silicio en aire y nitrógeno⁵³.

Superficie	Ambiente	Espesor (nm)
Como se recibe (as received)	Aire	0,7
	Aire	~3
Decapado con HF	Aire, 5 semanas	1,8
Decapado con HF + lavado con agua 10 min	Aire, 42 % humedad relativa, 7 días	0,67
Decapado con HF + lavado con agua 10 min	N ₂ , 7 días	0,19
1 min HF + 2 min lavado con agua	Aire, 1 día	~0,1
1 min HF + 2 min lavado con agua	Aire, 20 días	~0,3

El carácter hidrófobo de las superficies de Si se origina por la presencia de terminaciones de hidrógeno que se forman durante la oxidación de grupos -OH. Del otro lado, una superficie con terminaciones -OH (óxidos e hidróxidos) será hidrófila presentando pérdidas de sus grupos hidroxilos durante su envejecimiento (**Tabla 7**)⁵⁴. La superficie de Si al sumergirla en una solución de HF se vuelve hidrofóbica indicando el punto final del decapado de una película de óxido (disolución de la capa de óxido), con algunas excepciones^{55,54}.

Tabla 7. Terminación de la superficie del silicio tratado con diferentes soluciones de limpieza. Tomado de K. Bent, 1978⁽⁵⁶⁾.

Mezcla	Enjuague con agua	Superficie oxidada	Terminación
Solo HF H ₂ SO ₄ (97%): H ₂ O ₂ (30%), 1:4, 2 min; o HNO ₃ (70%), 80°C, 5 min	No	No	H
+10-100 ppm de HF	No	Sí	F
	Sí	Sí	OH
+1000 ppm de HF	No	No	F y H
	Sí	No	OH y H

De acuerdo a Morita et al.⁵⁷ el oxígeno del aire rompe los enlaces Si-Si para producir enlaces Si-O, avanzando a las capas más profundas, resultando en un crecimiento de óxido de capa por capa. Los enlaces Si-H que permanecen en la superficie son responsables del comportamiento hidrofóbico. La **Tabla 8** presenta el espesor de óxido nativo formado en distintas soluciones⁵³.

Tabla 8. Formación de película de óxido nativo en silicio en solución⁵³.

Superficie	Ambiente	Espesor (0,1 nm)
Decapado HF + 10 min de enjuague con agua	Agua pura, 4 días	5,6
Escisión	DI H ₂ O, 5-10 min	3-4
	H ₂ SO ₄ (97 %): H ₂ O ₂ (30 %), 2 min	10
	H ₂ SO ₄ (97 %): H ₂ O ₂ (30 %), + 1000 ppm HF, 2 min	~0

En el caso de los semiconductores dopados, la velocidad de formación de óxidos nativos se mantiene constante en sustratos con un dopaje bajo o moderado, mientras que un alto contenido de agentes dopantes ($>10^{19} \text{ cm}^{-3}$) acelera su crecimiento⁵³. Asimismo, a una misma concentración de dopaje el crecimiento es mayor en n-Si en comparación con p-Si. Finalmente, el crecimiento de la capa es mayor en las superficies de silicio con una orientación (111) en comparación con las de orientación (100)⁽⁵⁸⁾.

4.4. Electroquímica de semiconductores

4.4.1. Interfase semiconductor - electrolito

Al colocar en inmersión un semiconductor en una solución electrolito en ausencia de luz, se generará un movimiento de cargas entre ellos, hasta que el nivel de Fermi del

semiconductor iguale el potencial redox de la solución, y se alcanza el potencial de banda plana, E_{fb} . El nivel de Fermi en la superficie del semiconductor (estados superficiales) difiere del interior, debido a ello, los electrones se transferirán desde los niveles de los estados superficiales hasta la banda de conducción o de valencia para alcanzar el equilibrio produciéndose la curvatura de las bandas. El nivel de Fermi en la superficie, E_F^S , depende de los estados superficiales y el nivel de Fermi del interior, E_F , depende de las impurezas y su concentración⁴⁷. El movimiento de cargas generará un exceso de carga en el semiconductor que se extenderá a su interior (no en la superficie como ocurre con los electrodos metálicos) a una distancia de entre 100 - 10000 Å. Esta región se conoce como región de carga espacial y tiene asociado un campo eléctrico⁵⁹.

La posición de las bandas antes y después del contacto del semiconductor con el electrolito se presenta en la **Figura 9** en un circuito abierto.

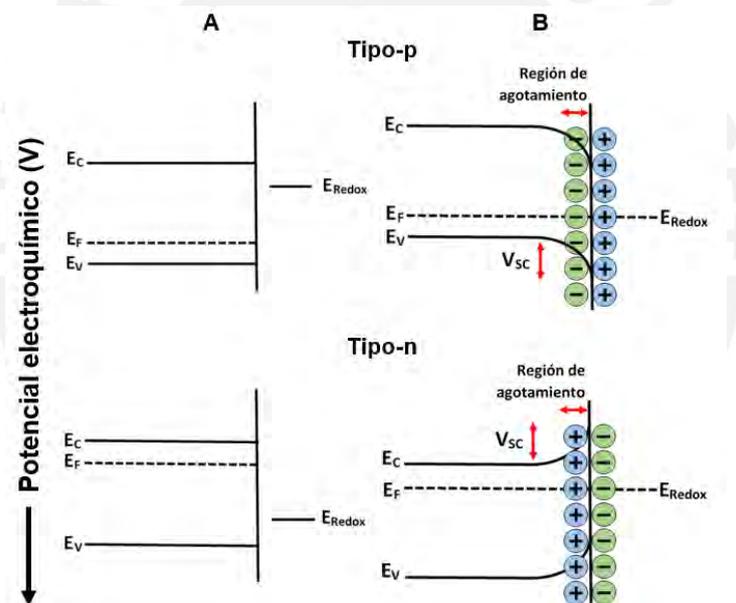


Figura 9. Curvatura de banda para un silicio tipo-p y tipo-n antes (A) y después (B) del contacto con la solución electrolítica con un potencial electroquímico, E_{redox} , ubicado entre la banda prohibida.

Para el n-Si, ocurre una acumulación de electrones que fluirán de la solución al semiconductor para alcanzar el equilibrio debido a que el semiconductor posee un nivel de Fermi más alto que el potencial redox de la solución. Como consecuencia la banda se curva hacia arriba en el diagrama de bandas y el nivel de Fermi se eleva. En los semiconductores tipo-p, se formará una capa de acumulación de huecos y los electrones fluirán del semiconductor a la solución debido a que su potencial es más positivo que el potencial redox, lo que fuerza a la banda a curvarse hacia abajo.

Además, la capa de agotamiento se incrementa y el nivel de Fermi del semiconductor se mueve hacia abajo hasta que iguale el potencial redox de la solución⁴⁹.

Comportamiento capacitivo de la interfase semiconductor/electrolito

La formación de una carga espacial difusa en el lado del semiconductor y de su carga contra-iónica en el lado del electrolito genera una diferencia de potencial (potencial de Galvani), V_t , en la interfase que se calcula a partir de la suma de las caídas de potencial.

$$(8) \quad V_t = V_{SC} + V_H + V_D$$

Aquí, V_{SC} , V_H y V_D son el potencial de caída a través de la región de carga espacial, la capa de Helmholtz y la capa de difusión (o Guoy-Chapman) respectivamente (**Figura 10**).

El potencial Galvani, V_t , en un semiconductor se relaciona con el potencial de un electrodo, U_t , medido entre el contacto óhmico en la parte posterior del silicio y el electrodo de referencia.

Experimentalmente se puede demostrar que la interfase entre un electrodo semiconductor y un electrolito se comporta de manera similar a un condensador. En un condensador, la capacitancia es igual a la carga almacenada entre la diferencia del potencial a través del condensador. La capacitancia de la doble capa de la interfase electrodo/electrolito dependerá del potencial a diferencia de los condensadores reales, que son independientes de la diferencia de potencial.

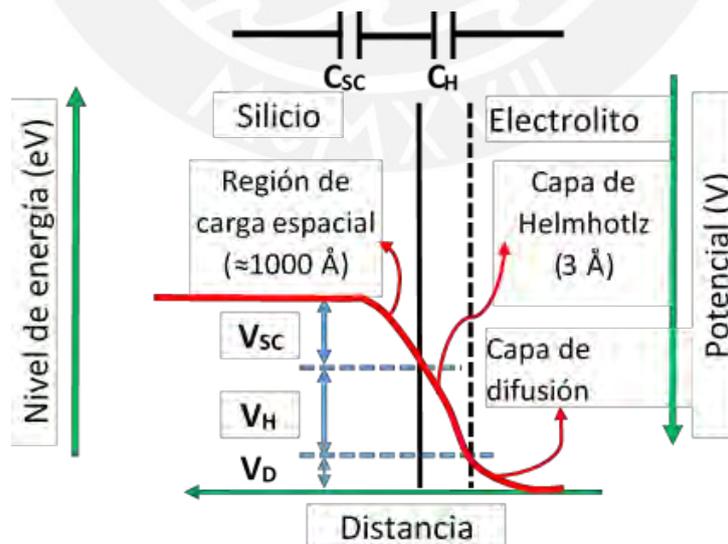


Figura 10. Interfase semiconductor-electrolito: Región de carga espacial, capa de Helmholtz y región de doble capa difusa. Circuito equivalente simplificado para la interfase en donde la doble capa difusa no es considerada. Adaptado de Ying Tang, 2016⁽⁶⁰⁾.

La suma lineal de las capacitancias de cada capa donde ocurre la caída de potencial es igual la capacitancia total de la interfase semiconductor/electrolito, C .

$$(9) \quad \frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_D}$$

En un semiconductor con un dopaje entre 10^{16} - 10^{17} cm^{-3} la carga necesaria para alcanzar el equilibrio entre el nivel de Fermi y el potencial redox del electrolito proviene del seno del semiconductor generando una región de carga espacial de espesor de 10 a 1000 nm. Debido al mayor espesor de la región de la carga espacial en comparación con la doble capa eléctrica (0,4-0,6 nm), la capacitancia de la doble capa eléctrica será mucho mayor que la región de carga espacial. Para efectos prácticos la capa difusa y su capacitancia se considera despreciable, a menos que se trabaje en soluciones muy diluidas (10^{-2} - 10^{-3} M). De esta manera, la caída de potencial y la capacitancia de la interfase depende de la capa de la región de carga espacial en los semiconductores cuya densidad de portadores de carga no es alta. Del otro lado, cuando se consideran semiconductores con alto dopaje, la capa de carga espacial se incrementa desplazándose una parte significativa a la capa de Helmholtz ubicado en la disolución para formar parte del cálculo de la capacitancia⁶¹:

$$(10) \quad \frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H}$$

Las propiedades eléctricas de diversos sistemas pueden ser representados por los circuitos equivalentes. El modelo de Randles es el circuito equivalente más sencillo para representar los procesos electroquímicos que ocurren en una interfase.

El modelo simplificado de Randles comprende de un capacitor de doble capa con una resistencia del sólido ("bulk") (corriente recolectada, solución, etc.) y una resistencia a la polarización. La resistencia a la polarización (R_1) se conecta en serie con la resistencia del sólido (R_2) y en paralelo con el capacitor (C_1) de doble capa ubicado en la superficie (capacitancia de Helmholtz). El modelo de Randles no considera los efectos de los estados superficiales, óxidos interfaciales y la capa de Helmholtz presente en los sistemas reales⁶². Cuando se genera un solo semicírculo en la gráfica de Nyquist se puede representar de la siguiente forma:

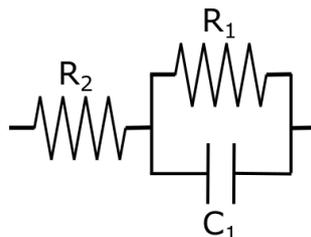


Figura 11. Representación de interfase mediante circuito equivalente de Randles.

El gráfico de Nyquist obtenido puede presentar dos semicírculos. En este caso se puede emplear el circuito equivalente de la **Figura 12**, donde se considera a C_1 como la capacitancia del semiconductor y C_2 la capacitancia de Helmholtz.

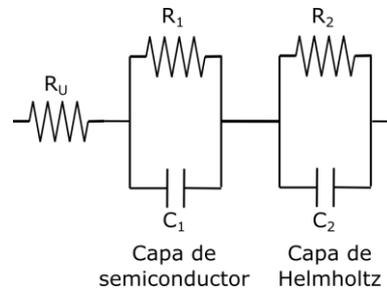


Figura 12. Representación de interfase semiconductor/líquido bajo oscuridad.

Determinación de propiedades de semiconductores mediante ensayos de espectroscopía de impedancia potenciodinámica

El E_{fb} puede correlacionarse a dos parámetros: el nivel de Fermi del “bulk” y el potencial de Helmholtz, V_H . El primer término depende de la concentración y tipo del agente dopante y el segundo está sujeto a la variación de las condiciones de la superficie y la naturaleza del electrolito⁵³. De esta manera, se puede obtener información sobre el tipo de dopaje del semiconductor y su concentración mediante ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica potenciodinámica en rangos que incluyan altas frecuencias.

Cuando se aplica una corriente alterna a un sistema de estudio, la corriente observada dependerá de la de la frecuencia aplicada. Esto permite el estudio de diferencias entre la respuesta capacitiva y resistividad de un sistema. Asimismo, la impedancia de un resistor no depende de la frecuencia del voltaje, sin embargo, la impedancia del capacitor es inversamente proporcional a su frecuencia⁶³. La impedancia es una resistencia compleja compuesta por un elemento resistivo y un componente reactivo (capacitor o de un inductor, o ambos) que se origina frente a un flujo de corriente alterna. La impedancia formada por una capacitancia, Z_C , se representa por:

$$(11) \quad Z_C = R_c - \frac{j}{\omega C}$$

Donde la resistencia, R_c , forma la parte real de la impedancia y $-\frac{j}{\omega C}$ la parte imaginaria. En las gráficas de Nyquist se pueden representar la impedancia como un vector, siendo el eje X la parte real y el eje Y la parte imaginaria (**Figura 13**).

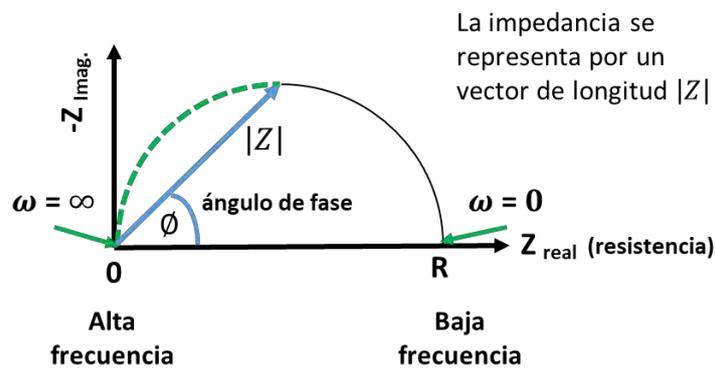


Figura 13. Gráfica de Nyquist y sus componentes: la parte real, imaginaria de la impedancia y ángulo de fase.

La impedancia de un sistema también puede ser representada en base a su frecuencia con un diagrama de Bode. El diagrama de Bode consiste en dos gráficas separadas, una que representa la variación de la magnitud de la impedancia vs. la frecuencia y otra correspondiente a la fase vs. la frecuencia (**Figura 14**).

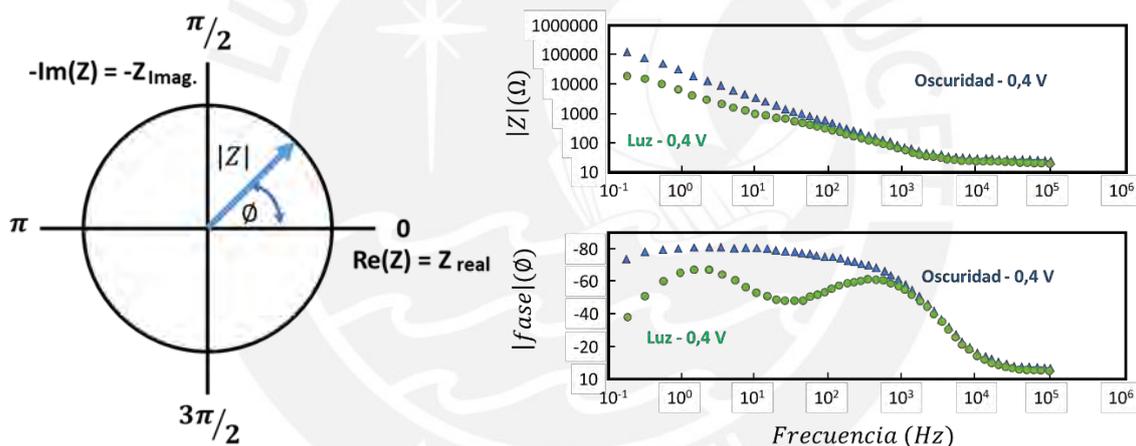


Figura 14. Representación de la respuesta de la impedancia en función de una frecuencia y con/sin iluminación separados en gráficos de magnitud y fase⁶⁴.

La capacitancia efectiva a la máxima frecuencia límite se puede emplear para determinar la capacitancia de la doble capa. A altas frecuencias toda la corriente atraviesa la doble capa debido a que las corrientes Farádicas son bloqueadas. En un sistema electroquímico la capacitancia efectiva se obtiene directamente de la parte imaginaria de la impedancia, $-Z''$:

$$(12) \quad Z'' = -\frac{1}{\omega C} \rightarrow C = -\frac{1}{\omega Z''}$$

Para un circuito en serie la capacitancia sería $C_{efectiva} = C$ y para un sistema reactivo (que cambia respecto a una frecuencia aplicada) $C_{efectiva} = C + \frac{1}{\omega^2 R^2 C}$. La frecuencia angular característica para los sistemas reactivos es $\omega_c = (R_e C)^{-1}$. Sin embargo, el error para hallar la capacitancia de la doble capa puede llegar a ser hasta de 100%. El

error disminuye a frecuencias mayores a la frecuencia característica de $f_{RC} = (2\pi RC)^{-1}$. A frecuencias un orden de magnitud mayor que el f_{RC} , el error en determinar la capacitancia de la doble capa es solo de 1 %³⁶. La medición a distintas frecuencias asegura que la capacitancia se obtiene a una frecuencia mucho mayor que la frecuencia de relajación del sistema. Por consiguiente, la capacitancia efectiva que puede ser obtenida a la máxima frecuencia límite se representa como:

$$(13) \quad C_{efectiva} = \lim_{\omega \rightarrow \infty} -\frac{1}{\omega Z_j} = C_{dl}$$

Efecto del potencial aplicado en el electrodo semiconductor

Los cambios del potencial aplicado en los semiconductores conducirán al desplazamiento de su nivel de Fermi. La **Figura 15** ilustra la diferencia entre posibles escenarios en la región de la interfase para un semiconductor tipo-p al aplicar un potencial. A cierto potencial, la transferencia neta de carga es igual a cero, es decir, el nivel de Fermi del semiconductor se iguala al potencial redox de la solución electrolito, este potencial se conoce como potencial de banda plana, E_{fb} (**Figura 15 (A)**). Cuando se aplica un potencial más negativo que su E_{fb} (inyección de electrones) la banda se curva hacia arriba (**Figura 15 (B)**) y la región de carga espacial se convierte en una capa de acumulación⁴⁹. Del otro lado, cuando el potencial aplicado es más positivo que E_{fb} , hay un flujo de carga neto de electrones del semiconductor al electrolito. Esto da origen a un agotamiento de electrones en la superficie del semiconductor y la banda se curva hacia abajo (**Figura 15 (C)**). Lo inverso aplicaría para un semiconductor tipo-n. El E_{fb} es identificado como el potencial donde ocurre la inversión entre la fotocorriente anódica y catódica⁶⁵.

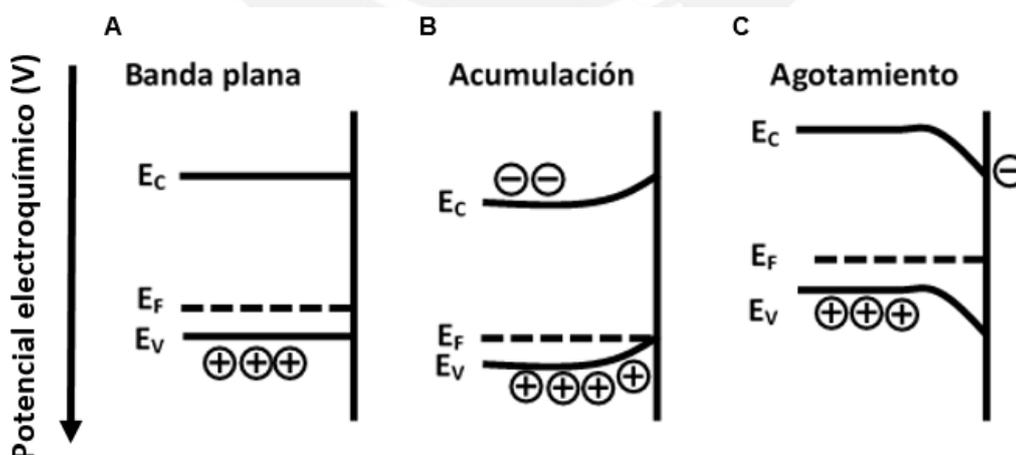


Figura 15. Efecto al variar el potencial aplicado (E) en los bordes de banda en un semiconductor tipo-p: (A) banda plana, $E = E_{fb}$ (B) capa de acumulación $E > E_{fb}$ (C) región de agotamiento (y capa de inversión), $E < E_{fb}$. Adaptado de Bard y Faulkner, 2001⁽⁶⁶⁾.

Ecuación de Mott-Schottky

La ecuación de Mott-Schottky permite relacionar la capacitancia de la región de carga espacial en función de un potencial aplicado mediante la ecuación de Poisson (generalización de ecuación de Laplace que relaciona el potencial eléctrico con la distribución espacial de cargas o masas). La primera integración de la ecuación de Poisson indica el gradiente de potencial en la superficie del semiconductor. Una segunda integración, proporciona la caída de potencial a través de la región de carga espacial y define el espesor de la región de carga en función de la caída de potencial y la densidad de dopaje⁶⁷. Para un rango ancho de potencial el valor de $\frac{1}{C_{SC}^2}$ es lineal, siendo representada para los semiconductores tipo-n por:

$$(14) \quad \frac{1}{C_{SC}^2} = -\frac{2(E - E_{fb} + \frac{RT}{F})}{\epsilon \epsilon_0 F (N_d - N_a)}$$

y para los semiconductores tipo-p:

$$(15) \quad \frac{1}{C_{SC}^2} = -\frac{2(E - E_{fb} - \frac{RT}{F})}{\epsilon \epsilon_0 F (N_d - N_a)}$$

Donde ϵ y ϵ_0 es la constante de permitividad eléctrica del material y en el vacío, F es la constante de Faraday, E es el potencial aplicado, E_{FB} el potencial de banda plana, $(N_d - N_a)$ es el nivel de dopaje.

Procesamiento de datos

La carga total almacenada en la capa de agotamiento es proporcional al espesor de la región de carga espacial, por tanto, se puede obtener la capacitancia por unidad de área⁶⁷. En los materiales semiconductores la capacitancia puede calcularse a partir del área en contacto con un medio electrolito (interfase) mediante la ecuación de Mott-Schottky⁶⁸:

Para semiconductores tipo-p:

$$(16) \quad \frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 A^2 e N_D} \left(-E + E_{fb} - \frac{k_B T}{e} \right)$$

Para semiconductores tipo-n:

$$(17) \quad \frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 A^2 e N_D} \left(+E - E_{fb} - \frac{k_B T}{e} \right)$$

En la **Tabla 9** se presentan los valores empleados para cada parámetro.

Tabla 9. Descripción de los parámetros de la ecuación de Mott-Schottky.

	Símbolo	Valor	Unidades	Descripción
1	C		$F = C/V$	Capacitancia del espacio de región de carga
2	ε	11,9	adimensional	Constante dieléctrica del semiconductor ⁶⁹
3	ε_0	$8,8541 \times 10^{-12}$	F/m	Permitividad eléctrica del vacío
4	A	0,1256	cm^2	Área de la interfase ⁷⁰
5	N_D		cm^{-3}	Densidad de donadores (concentración de electrones donadores de un semiconductor tipo-n o de huecos aceptores de un semiconductor tipo-p)
6	E	-0,5 a 0,5	V	Potencial aplicado
7	E_{fb}		V	Potencial de banda plana
8	k_B	$1,3806 \times 10^{-23}$	J/K	Constante de Boltzmann
9	T	298	K	Temperatura
10	e	$1,602 \times 10^{-19}$	C	Carga elemental/fundamental

i. Determinación de concentración de agente dopante

La determinación de la concentración del agente dopante, N_D , se realiza de la siguiente manera:

$$(18) \quad |Pendiente| = \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 A^2 e N_D}$$

$$(19) \quad |Pendiente| \left(\frac{1}{F^2/V} \right) = \frac{2}{\varepsilon \times 8,8541 \times 10^{-12} \frac{F}{m} \times (0,1256 \text{ cm}^2)^2 \times 1,602 \times 10^{-19} \text{ C} \times N_D}$$

$$(20) \quad N_D = \frac{2}{8,8541 \times 10^{-12} \times \frac{F}{100 \text{ cm}} \times \varepsilon \times (0,1256 \text{ cm}^2)^2 \times 1,602 \times 10^{-19} V F \times |Pendiente| \left(\frac{1}{F^2 V} \right)}$$

$$(21) \quad N_D = \frac{4,46 \times 10^{33}}{\varepsilon \times |pendiente| \text{ cm}^3} = \frac{8,938070635 \times 10^{33}}{\varepsilon \times |pendiente|} \text{ cm}^{-3}$$

ii. Determinación de potencial de banda plana

El potencial de banda plana, E_{fb} , para un semiconductor tipo p se determina empleando la siguiente ecuación, siendo $E(V)$ el intercepto y $1/C^2$ es igual cero:

$$(22) \quad \text{Intercepto} = E_{fb} - \frac{\kappa_B T}{e}$$

$$(23) \quad \text{Intercepto}(V) = E_{fb}(V) - \frac{\frac{1,3806 \times 10^{-23} \text{ J} \times 298 \text{ K}}{K}}{1,602 \times 10^{-19} \text{ C}}$$

$$(24) \quad \text{Intercepto}(V) = E_{fb}(V) - 2,57 \times 10^{-2} \frac{J}{C}$$

$$(25) \quad E_{fb}(V) = \text{Intercepto}(V) + 2,57 \times 10^{-2} \frac{J}{C}$$

$$(26) \quad E_{fb}(V) = \text{Intercepto}(V) + 25,7 \text{ mV}$$

El E_{fb} de los electrodos de Si depende de un amplio número de factores que incluye la concentración de dopado, el tipo de solvente, el tipo de electrolito, el pH, la iluminación, el par redox y las condiciones de la superficie.

Los gráficos de Mott-Schottky de los electrodos tipo-p y tipo-n del GaP se presentan en la **Figura 16**.

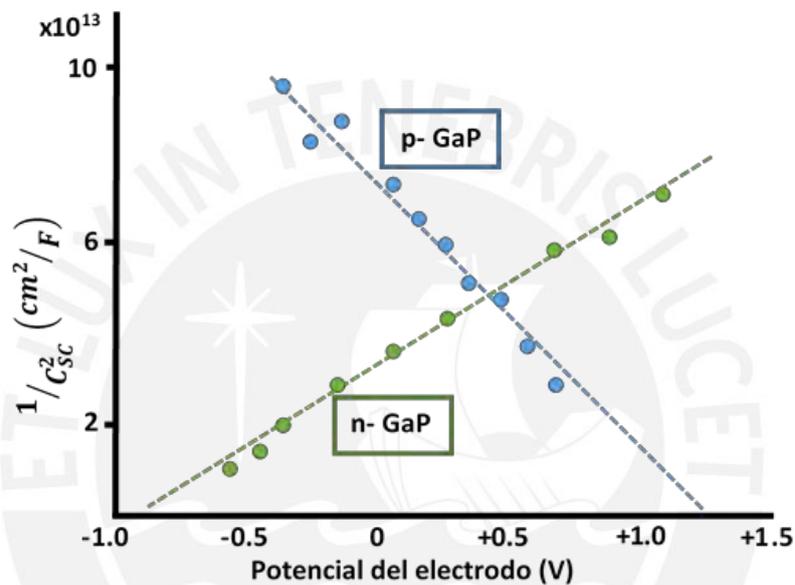


Figura 16. Curvas de Mott-Schottky de potencial vs. NHE del semiconductor GaP tipo-p y tipo-n en H_2SO_4 0,1 M. Adaptado de R. Memming, 1969⁽⁷¹⁾.

Restricciones de Mott-Schottky³⁶

- Cuando se trabaja con concentraciones bajas de dopaje el E_{fb} es desviado debido a la presencia de los portadores de carga, por tal motivo, la concentración de dopaje debe ser alta. Estas limitaciones son infringidas a pequeñas y grandes magnitudes de potencial (respecto al E_{fb}), respectivamente. Este rango de potencial se vuelve más restringido al reducir el nivel de agente dopante, y la técnica no es aplicable para materiales aislantes.
- El electrodo semiconductor debe estar polarizado idealmente sobre el potencial de rango de interés. Esto significa que no hay una fuga de corriente o reacciones Farádicas que permitan las transferencias de carga entre la interfase semiconductor-electrolito. Las restricciones no son tan importantes si las mediciones son tomadas a frecuencias altas que suprimen las reacciones farádicas, estas frecuencias son consideradas las frecuencias críticas.

- Los electrones y huecos seguirán la distribución de Boltzmann, es decir, el coeficiente de corrección puede ser despreciado.

4.5. Proceso de fotoelectrólisis del agua

El mecanismo de ruptura del agua consiste de tres etapas principales: absorción de luz, separación y transporte de los pares electrón/hueco generados y reacciones redox de la superficie (**Figura 17**):

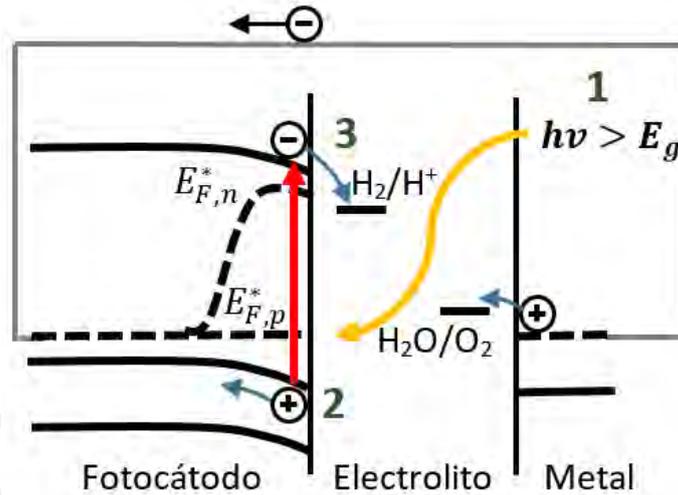


Figura 17. Representación esquemática de una celda PEC básica empleando como fotocátodo un semiconductor tipo-p conectado a un contra electrodo metálico bajo un potencial bias externo bajo condiciones ácidas. El proceso involucra tres etapas: (1) absorción de luz, (2) separación y transporte de los pares electrón/hueco generados y (3) reacciones redox de la superficie. Adaptado de Krol y Grätzel, 2012⁽⁷⁰⁾.

Absorción de luz

Al iluminar un semiconductor inmerso en electrolito, el semiconductor absorbe los fotones que presentan una energía mayor a su ancho de banda, lo cual produce un par de portadores de carga (huecos/electrones) que son separados por la región de carga espacial y transportados los portadores de carga minoritarios (electrones) a la interfase electrodo/líquido para participar en la reacción redox⁷² (**Figura 17 (1)**). La luz natural consiste de 5 % de radiación UV (300-400 nm), 43 % de radiación visible (400-700 nm) y 52 % de radiación infrarroja (700-2500 nm). El ancho de banda mínimo de 1,85 eV corresponde a la absorción de luz alrededor de 700 nm¹¹ y el límite superior es de 3,2 eV, debido a la caída rápida de la intensidad de luz por debajo de los 390 nm en el espectro solar⁷³. En general, para alcanzar este potencial es necesario aplicar un potencial bias externo para proveer el voltaje extra. Los fotoelectrodos deben producir aproximadamente 8 mA cm⁻² para alcanzar el 10 % de eficiencia mínimo⁷⁰, como se explicará más adelante.

Separación y transporte de los pares electrón/hueco generados

Los portadores de carga pueden recombinarse en la superficie del material o en su seno (“*bulk*”) si la movilidad de huecos y electrones es baja, así como según la cristalinidad y nanoestructura del material¹¹ (**Figura 17 (2)**). Además, las recombinaciones dependen de la concentración de los portadores de carga^{74,75}. En los materiales a base de silicio, el ancho del pico de la velocidad de recombinación puede aumentar con el incremento de la concentración de dopaje o el incremento del espesor de la película de óxido⁵³. Adicionalmente, las discontinuidades (enlaces colgantes o defectos de superficie) en la red de Si se convierten en centros de recombinación debido a que están en contacto eléctrico con el “*bulk*” del semiconductor.

Las recombinaciones de silicio en soluciones de HF son muy bajas y puede llegar ser de hasta 0,25 cm s⁻¹ en superficies con poca presencia de óxidos en aire o solución debido a la ausencia de enlaces colgantes⁵⁰. Del otro lado, en las superficies con una orientación (100) las recombinaciones son 50 % más rápidas que en las superficies (111). La velocidad de recombinación aumentará con el incremento de la concentración del ácido y es muy similar en distintos tipos de ácidos⁵⁰, tales como H₂SO₄ y HF + NH₄F⁷⁶. Finalmente, la velocidad de recombinación se incrementa en presencia de contaminantes metálicos, por ejemplo, la velocidad es 100 veces mayor en presencia de 100 ppb de cobre en la solución⁷⁶.

Reacciones redox de la superficie

La última etapa (**Figura 17 (3)**) es la reacción en la superficie donde ocurre la ruptura del agua (reacciones redox). Las rápidas reacciones cinéticas en la superficie pueden evitar la acumulación de carga y evitar la recombinación de los huecos-electrones. En el presente estudio, las reacciones cinéticas dependerán de la adsorción y desorción de hidrógeno en la superficie del fotocátodo.

4.5.1. Aplicación de un potencial (bias)

La curvatura de banda en una PEC se induce al aplicar una diferencia de voltaje (bias) entre los electrodos de trabajo y referencia. La diferencia de potencial se distribuirá sobre la región de carga espacial y la capa de Helmholtz. Estas dos capas actúan como una capacitancia en serie:

$$(27) \quad \frac{1}{C_{Total}} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H}$$

Donde C_{SC} es la capacitancia formada dentro del semiconductor y C_H es la capacitancia de Helmholtz. Ambas capas tendrán una carga *Q* asociada a ellos ubicada en la capa interna de Helmholtz. Considerar que la distribución del potencial, $C = Q/V$, es dado por:

$$(28) \quad \frac{\Delta V_{SC}}{\Delta V_H} = \frac{C_H}{C_{SC}}$$

Debido a que $C_H \gg C_{SC}$, el V_H se mantendrá constante y los cambios en el potencial bias se verán en la región de agotamiento del semiconductor. En uno tipo-n se generará una curvatura hacia arriba cuando se aplique un potencial bias positivo (**Figura 18 (A)**). Del otro lado, con un potencial bias negativo se obtendrá una disminución de la curvatura o su eliminación (**Figura 18 (B)**). Para uno tipo-p, se requiere un bias negativo para incrementar la capa de agotamiento. La capacidad de cambiar la curvatura de las bandas en un electrodo semiconductor permite la caracterización de estos materiales.

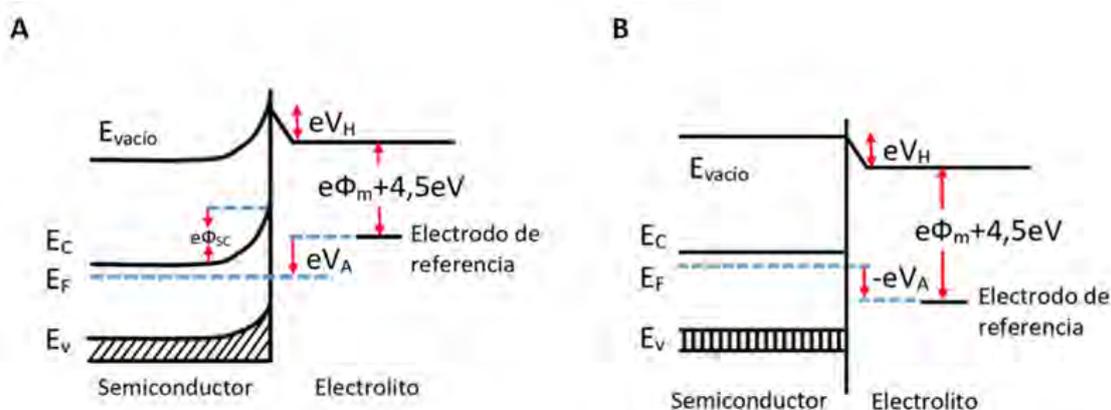


Figura 18. Aplicación de voltaje bias (V_A) a un fotoelectrodo semiconductor tipo-n. V_H se produce una caída de potencial a través de la capa de Helmholtz. Φ_m que es función de trabajo del metal. Φ_{SC} es el potencial de caída en la región de carga espacial. El potencial aplicado cae en la región de carga espacial mientras el V_H permanece constante. En (A) se aplica un potencial positivo y en (B) se aplica un potencial negativo suficiente para reducir la curvatura de banda a cero. Adaptado de Krol y Grätzel, 2012⁽³⁾.

Como se puede observar en la **Tabla 10**, el variar el potencial bias aplicado varía la corriente generada por el fotón incidente sobre una película $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Tabla 10. Máxima corriente del fotón incidente para mediciones a dos potenciales bias a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ inmerso en NaOH 0,1 M bajo iluminado con una longitud de onda de 532 nm. Tomado de Krol y Grätzel, 2012⁽³⁾.

Potencial bias	Sin dopar	Dopado con Ti	Dopado con Si	Dopado con Al
0 V	$2,60 \times 10^{-4}$	$4,06 \times 10^{-4}$	$2,58 \times 10^{-4}$	$1,85 \times 10^{-4}$
+0,6 V	$11,47 \times 10^{-4}$	$15,54 \times 10^{-4}$	$7,77 \times 10^{-4}$	$6,02 \times 10^{-4}$

4.6. Celda fotoelectroquímica (PEC)

Una celda fotoelectroquímica (PEC, "Photoelectrochemical Cell") es el dispositivo donde se genera una corriente (bajo la influencia de la luz) y la ruptura del agua (en oxígeno e hidrógeno molecular) de manera simultánea. La celda consiste en un

reservorio que contiene una solución electrolito, donde se ponen en inmersión tres electrodos: el electrodo de trabajo (WE, el semiconductor fotoactivo o fotoelectrodo), el contraelectrodo (CE) y el electrodo de referencia (RE). El sistema PEC debe permitir conectar ambos electrodos con el exterior.

A diferencia de las celdas electroquímicas normales, las PEC presentan una ventana ópticamente transparente por medio de la cual se ilumina el fotoelectrodo. La ventana puede ser un vidrio común, vidrio de boro silicato, cuarzo, sílice amorfa o de plástico (acrílicos)³. Las ventanas a base de polímeros acrílicos son económicas y presentan una alta transmitancia entre los 350 nm a 900 nm, además, no son frágiles (no se quiebra con facilidad), aunque pueden ser rayadas fácilmente¹².

Los sistemas PEC se puede introducir una barra magnética para remover las moléculas que permanecen en la superficie del electrodo, incrementándose la corriente de saturación (**Figura 19 (A)**)³ o tener una entrada y salida para circulación de gases. Adicionalmente, pueden requerir de un separador de gases (por ejemplo, una membrana) según la ubicación de los electrodos debido al H_2 y O_2 generados^{72,77} (**Figura 19 (B)**).

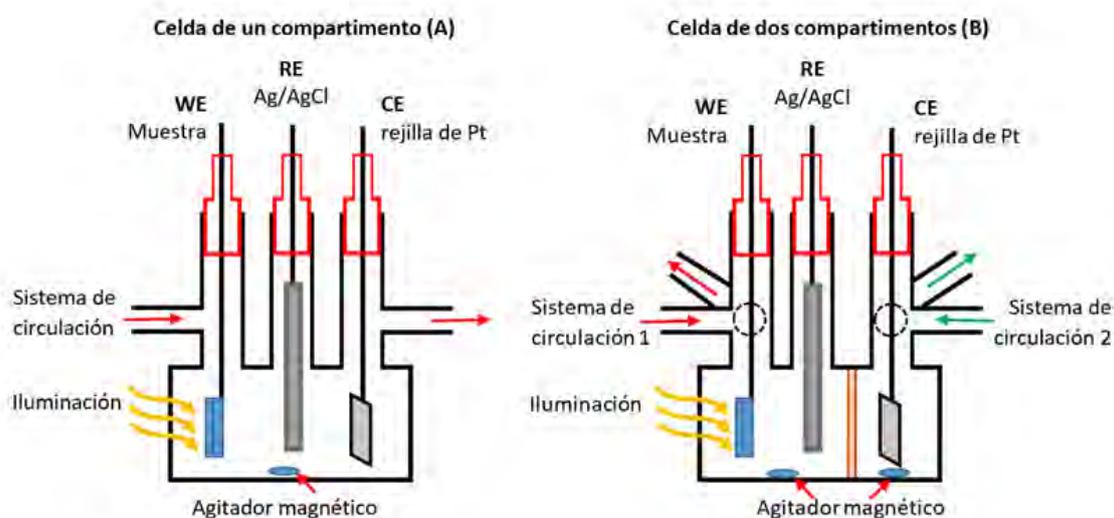


Figura 19. Celda fotoelectroquímica convencional (A) con un solo compartimento y (B) con dos compartimentos. Adaptado de Chen et al., 2010⁽⁷⁸⁾.

En la actualidad, el diseño PEC más común es el Cappuccino (**Figura 20**) producido por el grupo LPI de la EPFL (*“Laboratory of Photonic and Interfases”* del Politécnico de Lausanne, Suiza). El modelo Cappuccino es una modificación del diseño PortoCell (Universidad de Oporto, Portugal) que permite emplear un menor volumen del electrolito e introducir muestras más pequeñas, además, está hecho a partir de PEEK (poliéster éter cetona) que le otorga una mayor resistencia química y facilidad de mecanizar³.

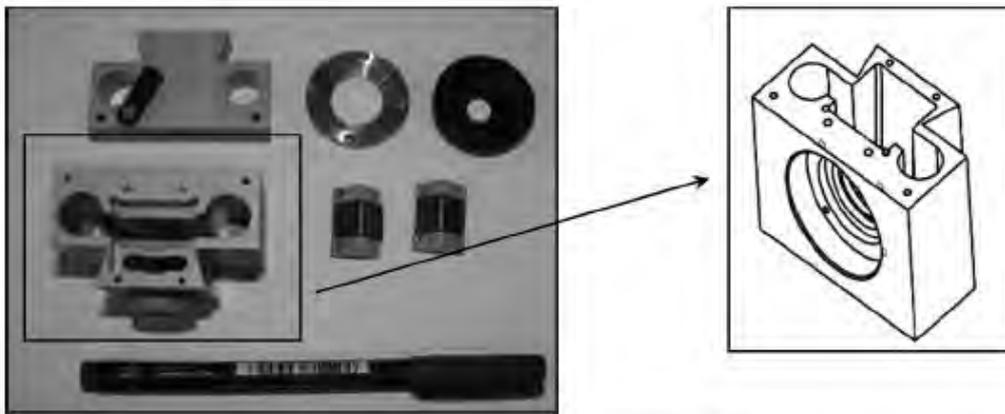


Figura 20. PEC diseño “Cappuccino” diseñado por el grupo LIP de la EPFL⁶⁴.

Para el escalamiento de las celdas PEC se está considerando dos alternativas : los PEC de concentración y los PEC de paneles fijos⁷⁹. Por ejemplo, recientemente la celda PortoCell ha sido empleada en el concentrador solar SoCratus (“Solar Concentration with a Rectangular Flat Focus”)¹².

Contactos óhmicos metal-semiconductor en una celda PEC

Los contactos óhmicos proporcionan una resistencia baja y constante (independiente del voltaje), y una corriente que cumple una función lineal respecto al voltaje. En la **Tabla 11** se presentan diversos sistemas de contactos metal/semiconductor formados por sustratos a base de Si.

Tabla 11. Contactos metal/semiconductor formados con sustratos a base de silicio.

Sistema	Contacto	Sistema	Contacto
SiC depositado sobre Si tipo-n de alto dopaje ⁸⁰	Indio/Aluminio	p-Si de celdas solares ⁸¹	Ag
Capas de AlGaAs y p-GaAs depositadas sobre Si tipo-n ⁸²	Indio/Aluminio	p-Si y tipo-n de celdas solares ⁸³	Ag
6H-SiC y 4H-SiC tipo-n ⁸⁴ dopadas con nitrógeno	Aluminio	Si de alta pureza ⁸⁵	Au
3C-SiC tipo-n dopadas con nitrógeno ⁸⁶	Aluminio	p-Si dopado con fósforo ⁸⁷	Ag
4H-SiC y 6H-SiC ⁸⁸	Aluminio	p-Si de base de emisores tipo-n ⁸⁹	Ag

En la unión metal-semiconductor tipo-p los electrones fluyen del semiconductor hacia el metal para alcanzar el equilibrio. En estos casos, la función de trabajo del metal debe ser muy cercana o menor que la suma de la afinidad electrónica y el ancho de banda del semiconductor ($\Phi_m > \Phi_{sc}$) para alcanzar la mínima resistencia en un contacto entre un metal y un semiconductor tipo-p. La plata (Ag) y el aluminio (Al)

presentan una función de trabajo de 4,26 eV y 4,28 eV, respectivamente, cercana a los 4 eV de afinidad electrónica de los semiconductores ($\text{Si} \approx 4,01 \text{ V}$)³⁷.

Simulador solar

Las condiciones de iluminación en un ensayo fotoelectroquímico deben estar controladas, para ello se ha establecido características estándares de la luz solar que incide en la tierra. En el presente estudio se empleará una fuente de iluminación artificial de arco de xenón que generará un espectro de referencia AM1.5G definido por la norma ASTM G-159-98⁽⁹⁰⁾.

El espectro de una fuente de luz se describe por su irradiancia espectral $E_\lambda(\lambda)$ cuyas unidades son $\text{W m}^{-2} \text{ nm}^{-1}$. Asimismo, el flujo del fotón espectral incidente I_λ ($\text{m}^{-2} \text{ nm}^{-1} \text{ s}^{-1}$) se relaciona a la irradiancia espectral por⁷³:

$$(29) \quad I_\lambda(\lambda) = \frac{E_\lambda(\lambda)\lambda}{hc}$$

donde h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz en el vacío. Por cada fotón absorbido se forma un par electrón/hueco en un material semiconductor. El espectro global es 10 % más alto que el espectro directo (**Figura 21 (A)**). Existen dos tipos de irradiancia estándar de luz: global y directa. La irradiancia total (global) representada por G , incluye la radiación directa y difusa (**Figura 21 (B)**). Del otro lado, la irradiancia directa (D), incluye sólo la radiación directa. La radiación directa llega directamente del sol, mientras que la difusa procede del reflejo de la radiación solar sobre las nubes, partículas del aire, u otra dirección.

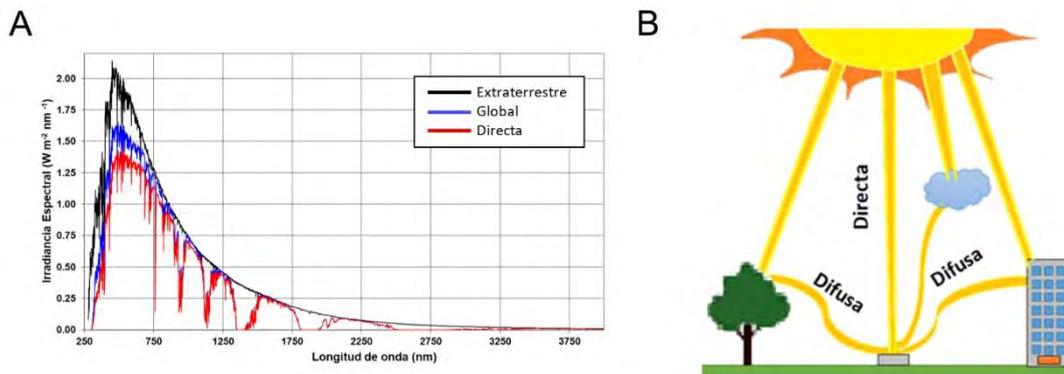


Figura 21. (A) Espectro solar de referencia de la norma ASTM G173-03 y (B) comparación entre radiación solar directa y difusa.

La influencia de la atmósfera terrestre en la radiación solar (según la altitud y condiciones meteorológicas) se establece a partir de la masa de aire que la luz debe atravesar antes de golpear la Tierra en relación con la longitud del camino vertical que recorre y se nombra como AM por sus siglas en inglés⁹¹ (**Figura 22**). El valor AM se define como $AM = 1/\cos\alpha$ donde α es el ángulo entre una línea imaginaria vertical a

nuestra posición y la posición del sol (ángulo cenital). Cuando el sol está directamente vertical, la masa de aire es 1⁽⁷³⁾. La posición AM1.5 corresponde a un ángulo cenital de 48,2°, en el cual la radiación solar ha pasado 1,5 veces a través del espesor de la atmósfera relativa. Los filtros de aire se ubican dentro del sistema óptico y cumplen con las especificaciones de uniformidad de clase A de la norma IEC 60904-3⁹² o la norma ASTM E927-10⁽⁹³⁾. El valor de irradiancia calculado para AM1.5G es de 970 W m⁻², sin embargo, el espectro AM1.5G estándar ha sido normalizado para dar 1000 W m⁻² (73) o 100 mW cm⁻².

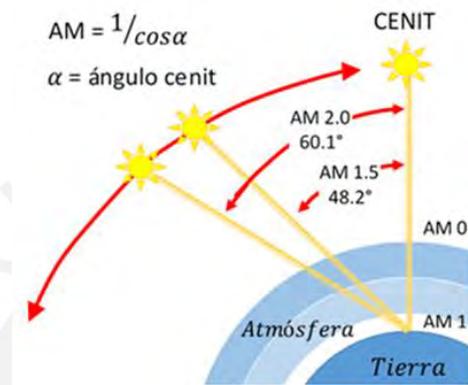


Figura 22. Definición de varias condiciones de masa de aire (AM) global (G). La mayoría de las celdas solares de referencia se miden bajo la condición AM1.5. Adaptado de Y. Jeong, 2009⁽⁹¹⁾.

Finalmente, el desempeño de los simuladores solares se ha clasificado en tres tipos A, B, C según los siguientes criterios: la coincidencia espectral, la uniformidad espacial de irradiación y la estabilidad temporal (**Tabla 12**)⁹⁴.

Tabla 12. Clasificación de equipo simulador solar según estándares internacionales.

Parámetros	ASTM E-927-10	IEC 60904-9
Coincidencia espectral		
A	0,75-1,25	0,75-1,25
B	0,60-1,40	0,60-1,40
C	0,40-2,00	0,40-2,00
Uniformidad espacial		
A	≤ 3%	≤ 3%
B	≤ 5%	≤ 5%
C	≤ 10%	≤ 10%
Estabilidad temporal		
A	≤ 2%	≤ 2%
B	≤ 5%	≤ 5%
C	≤ 10%	≤ 10%

La coincidencia espectral compara la relación entre las integrales del espectro estándar y el espectro dado por el simulador solar en un rango de longitud de onda entre 400 a 1100 nm. La no uniformidad espacial es una medición de la distribución

espacial de la luz sobre el área iluminada. Finalmente, la inestabilidad temporal corresponde a una medida de la estabilidad de irradiación durante un período de tiempo.

Voltametría de barrido lineal con luz intermitente

Los ensayos bajo luz intermitente permiten determinar el comportamiento del semiconductor cuando el potencial del electrodo y la intensidad de luz son modificadas de manera simultánea (condiciones transitorias). Las mediciones se realizan en condiciones de potencia dinámica y la iluminación es periódicamente prendida y apagada. La respuesta transitoria de la corriente provee información de la curvatura de banda en el semiconductor⁹⁵.

El método de voltametría de barrido lineal (LSV, por sus siglas en inglés) consiste en variar linealmente el potencial entre el electrodo de referencia y el de trabajo a una velocidad constante y registrar la corriente vs. potencial. El escaneo se inicia a un potencial donde no ocurren reacciones electroquímicas, al incrementar el potencial se observa una corriente debido a las transferencias de carga. Con el agotamiento de las reacciones de las especies en la interfase se alcanza el “plateau” (valor máximo) y la corriente empieza a disminuir.

El ensayo de voltametría se lleva a cabo aplicando un pequeño potencial “bias” ubicado entre el E_{fb} y el potencial de circuito abierto hacia potenciales “bias” reversos. Un “bias” directo a un potencial más anódico/catódico que su E_{fb} puede originar su degradación anódica/catódica en la mayoría de los electrodos tipo-n/tipo-p¹⁷.

El potencial al cual empieza a observarse la formación de oxígeno e hidrógeno en los electrodos cuando son iluminados con una energía igual o mayor al ancho de banda prohibida del electrodo se conoce como el potencial onset (E_{onset})¹⁷. El potencial onset se ha definido como el potencial mínimo necesario para alcanzar una densidad de fotocorriente. La densidad de fotocorriente no ha sido establecida, encontrándose en la literatura valores como $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ ¹⁸ ; $0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ⁹⁶ o 1 mA cm^{-2} ⁹⁷. En el actual estudio se establecerá a $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ la densidad de fotocorriente a alcanzar para determinar el potencial onset.

Las curvas de fotocorriente-voltaje permiten determinar con exactitud el potencial de fotocorriente onset. Por ejemplo, en la **Figura 23**, se observa un fotoánodo de BiVO_4 que presenta corrientes transitorias cuando la luz es encendida (**Figura 23 (A)**). La fotocorriente transitoria de respuesta (**Figura 23 (B)**) se produce cuando el fotoánodo de BiVO_4 es iluminado con una luz de 364 nm a un potencial de $1,23 \text{ V}_{\text{SHE}}$ (donde el eje x en la figura representa el tiempo). Al encender la luz se genera una fotocorriente

que alcanza un valor pico de manera instantánea (j_0) que posteriormente decae de manera sostenida (j_{ss}) como parte de la recombinación de los pares electrón/hueco. Esta recombinación puede deberse a la acumulación de huecos cercanos a la superficie, a la acumulación de electrones en el grueso de la solución o a electrones y huecos atrapados en los estados de superficie.

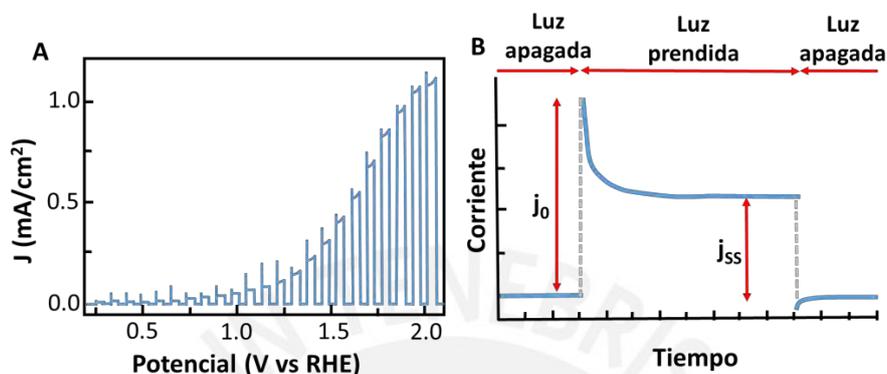


Figura 23. (A) Voltamograma para un fotoánodo de BiVO_4 en un vidrio recubierto de óxido de estaño con flúor (FTO) bajo una luz AM1.5 intermitente. (B) Curva corriente vs. tiempo para el BiVO_4 bajo una alta intensidad de iluminación con una luz de 364 nm a un potencial de $1,23 V_{\text{SHE}}$. En ambos casos se empleó una solución acuosa de K_2SO_4 0,15 M. Adaptado de Krol y Grätzel, 2012⁽⁷⁰⁾.

La acumulación de huecos puede causar una corriente catódica igual de grande cuando la luz es apagada y los electrones de la banda de conducción reaccionan con los huecos acumulados. Debido a que solo una corriente transitoria pequeña es observada (**Figura 23 (B)**) la acumulación de huecos se considera como el mecanismo principal de recombinación⁷⁰.

Cronoamperometría

La cronoamperometría implica la medición de la corriente como función del tiempo. La cronoamperometría permite estimar la fotocorriente acumulada según el flujo de fotones incidentes (según su longitud de onda) descrito como la eficiencia de fotón-corriente (IPCE, por sus siglas en inglés). Para ello se aplica al sistema un potencial entre el electrodo de trabajo vs. el contra electrodo (sistema de 2 electrodos) o vs. el electrodo de referencia (sistema de 3 electrodos) mientras se mide la corriente que se incrementa al encontrarse el PEC bajo iluminación. La fotocorriente que aumenta debido a las reacciones redox que ocurren en la superficie del electrodo de trabajo se obtiene mediante la diferencia de corriente en estado estacionario bajo iluminación y la corriente estacionaria de fondo.

Los ensayos de cronoamperometría comprenden las siguientes etapas: Inducción, electrólisis y relajación. En el periodo de inducción la celda se equilibra a las

condiciones preestablecidas para el ensayo, luego, durante el período de electrólisis, se aplica el potencial establecido al electrodo de trabajo y se mantiene constante (relativo al electrodo de referencia) mientras mide la corriente en el electrodo de trabajo. El experimento culmina con la etapa de relajación, en donde, la celda vuelve a las condiciones de equilibrio establecidas al inicio. Las etapas del proceso de cronoamperometría se describen en la **Figura 24**.

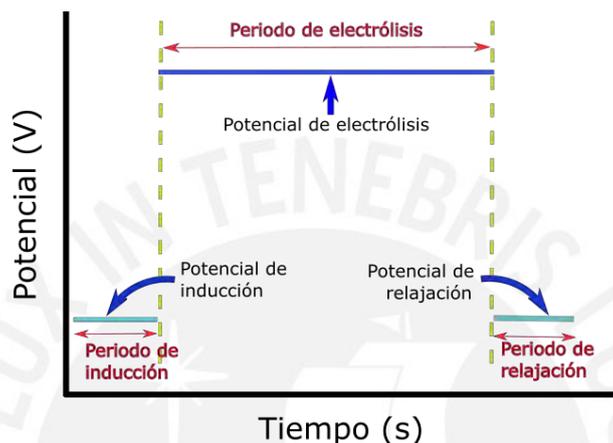


Figura 24. Representación de las etapas de un ensayos de cronoamperometría⁹⁸.

El modelo de Gärtner-Butler predice que para una interfase semiconductor/electrolito iluminada existe una dependencia lineal entre la fotocorriente generada y la intensidad de luz. Sin embargo, esto no siempre suele observar en los ensayos experimentales debido a los procesos de recombinación que se pueden generar en la superficie. Al encender la luz, los portadores de carga minoritarios se desplazan hacia la interfase dando lugar a una corriente de desplazamiento instantánea correspondiente al cambio de carga almacenada en la región de carga espacial. Si esta transferencia es lenta, los portadores de carga minoritarios se acumularán cerca de la interfase y quedan libres o son atrapados, por ejemplo, por los estados superficiales. La recombinación superficial de la corriente será proporcional a la concentración de agujeros en la superficie, hasta que la corriente se estabilice para un mayor tiempo⁶⁷.

En la **Figura 25** se observa un ejemplo de una medición de cronoamperometría en una muestra de p-Si⁸⁸ y de TiO₂ empleando como substrato vidrio de cuarzo recubierto con óxido de estaño dopado con flúor (FTO)⁹⁹ para alcanzar una conductividad adecuada al realizar los ensayos. La fotocorriente transitoria observada en el TiO₂-FTO presenta un pico al encender la luz seguido de un lento decaimiento. Esto indicaría que los agujeros fotogenerados en el titanio difunde a la superficie e induce una alta corriente durante los primeros segundos, para posteriormente ir

acumulándose al ser atrapados por los estados superficiales. En estos espacios se produce una recombinación muy eficiente de los agujeros y produce una disminución de la corriente inicial hasta que se alcanza un estado estacionario después de un tiempo⁹⁹.

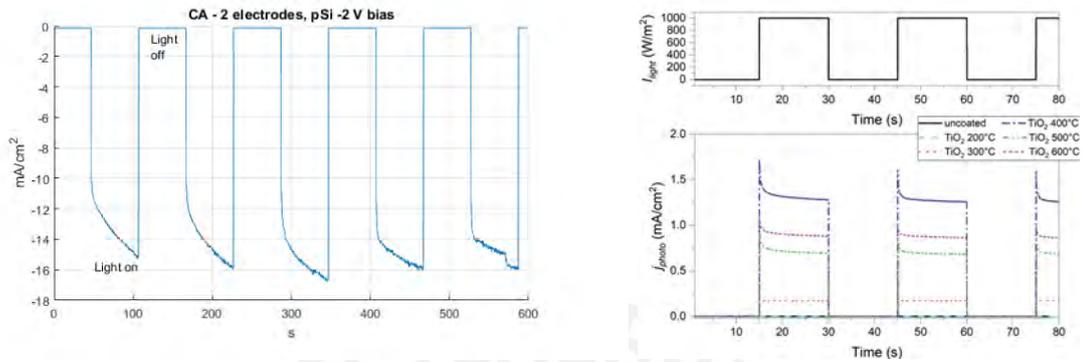
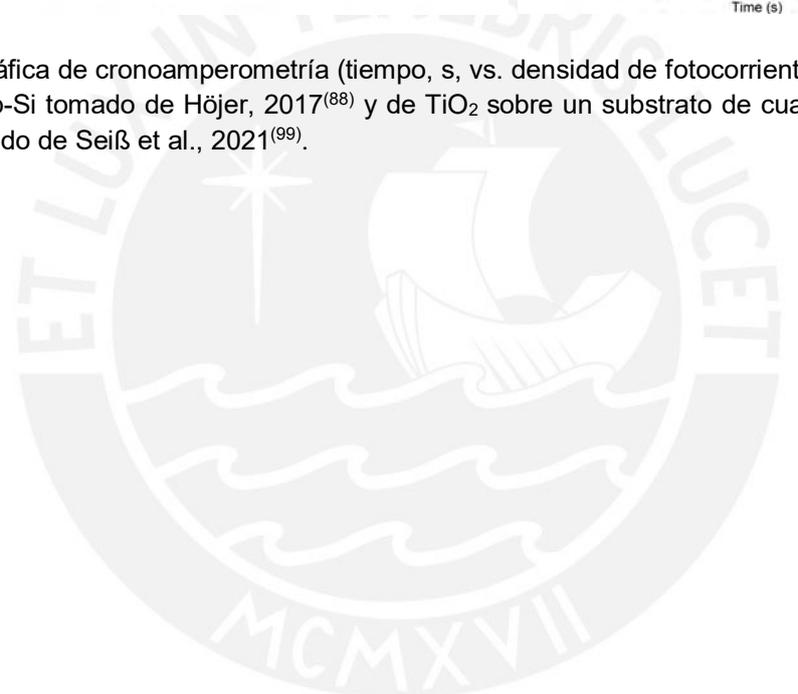


Figura 25. Gráfica de cronoamperometría (tiempo, s, vs. densidad de fotocorriente, mA/cm²) de una muestra p-Si tomado de Höjer, 2017⁽⁸⁸⁾ y de TiO₂ sobre un sustrato de cuarzo recubierto con FTO tomado de Seiß et al., 2021⁽⁹⁹⁾.



5. HIPÓTESIS

- Los parámetros de decapado con HF influirán en las propiedades (OCP y E_{fb}) del semiconductor, al promover la eliminación de los óxidos en la superficie del material. La formación de SiO_2 puede ser favorecida por la presencia de oxígeno en la solución electrolito, o al ser realizados en un ambiente con iluminación. La exposición del material a la atmósfera puede generar la formación de óxidos en su superficie, además, la variación de la morfología de la superficie del semiconductor puede influir en la generación de fotocorriente del material, por tal motivo es necesario asegurar que las superficies de las muestras se encuentren lo más homogéneas posibles. Asimismo, las condiciones bajo la cual operan los semiconductores propiciarán la modificación de su morfología y generación de posibles productos de corrosión.
- La producción de fotocorriente que se relaciona con la cantidad de hidrógeno generada por un semiconductor puede ser influida por el tratamiento superficial empleado en la muestra, la presencia o no de iluminación, así como las características de la solución electrolito (tipo y concentración) debido a las distintas interacciones que estos factores tienen con la muestra.
- Se espera que la producción de la fotocorriente a lo largo del tiempo propiciaría la formación de óxidos en la superficie del semiconductor, por tanto, se espera un decaimiento de la fotocorriente debido a la corrosión. Por tal motivo, se realizarán ensayos de cronoamperometría que permitirán medir el decaimiento a lo largo del tiempo en condiciones de experimentación.

6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

6.1. Reactivos, materiales, celda fotoelectroquímica y equipos

6.1.1. Reactivos

- Solución de ácido hidrofúorhídrico HF (ACS, Merck) al 10 % para ataque químico de muestras.
- Ácido sulfúrico H₂SO₄ 1 M (ACS, Merck) empleada en los ensayos como electrolito ácido.
- Nitrógeno N₂ (UHP, ultra alta pureza) para purga del electrolito.
- Solución de KCl 3M para almacenamiento de electrodo de referencia.
- Acetona.

6.1.2. Materiales

- Silicio extrínseco con dopaje tipo-p

Las muestras (semiconductores) empleadas en este estudio consisten en dos tipos de semiconductores comerciales de silicio extrínseco tipo-p (p-Si) dopados con boro y de orientación (100). Las obleas fueron producidas por el método de Czochralski (CZ). La **Tabla 13** presenta las propiedades brindadas por el proveedor.

Tabla 13. Propiedades de las muestras según información de los proveedores.

	p-Si (LR)	p-Si (HR)
Marca	Microchemicals	Siegert wafer
Resistividad	0,001-0,005 Ω cm	5-10 Ω cm
Crecimiento	Método de Czochralski	Método de Czochralski
Orientación	100	100
Dopaje	Boro	Boro
Espesor	525 ± 25 μm	525 ± 20 μm
Pulido	Un solo lado	Un solo lado

Las muestras de baja resistividad (0,001-0,005 Ω cm) serán representadas por las letras LR (*“Low Resistivity”*) y las de alta resistividad (5-10 Ω cm) con las letras HR (*“High Resistivity”*).

- Laca de plata (marca Auruna, Umicore).
- Instrumento de corte con punta de diamante

6.1.3. Celda fotoelectroquímica

Los ensayos electroquímicos se realizaron en una PEC que trabaja en una configuración de tres electrodos. El electrodo de referencia consiste de un electrodo de Ag/AgCl KCl 3M. El contraelectrodo consiste en un espiral de alambre de Pt cuyo largo total es de 4,5 cm y alambre de 0,50 mm de espesor. El electrodo de trabajo consisten en muestras de p-Si (100) de 10 mm x 10 mm. El contacto eléctrico de la muestra en la celda PEC se establece a través de un émbolo de cobre. El área del electrodo de trabajo corresponde al diámetro del O-ring de 0,5 cm que se posiciona en una de las paredes de la celda conlleva a el área expuesta de muestra es de 0,1963 cm².

La celda electroquímica es de forma cúbica y esta construída principalmente de teflón. La parte frontal y posterior se muestran en la **Figura 26 (A)** y **Figura 26 (B)** de la celda PEC. La dimensiones de la celda son 5,7 x 7 x 5,7 cm (ancho, alto y profundidad), con capacidad de alojar un volumen de 40 mL de electrolito.

Como se puede observar, una de sus paredes presenta una ventana circular transparente de acrílico que permite el ingreso de luz (**Figura 26 (A)**). Del otro lado, en la parte posterior, se observa un émbolo de cobre que permitirá fijar la muestra así como establecer contacto eléctrico. El émbolo posee un terminal de conexión eléctrica del tipo banana (**Figura 26 (B)**). Asimismo, la parte superior de la presenta una apertura por donde se colocarán los electrodos.

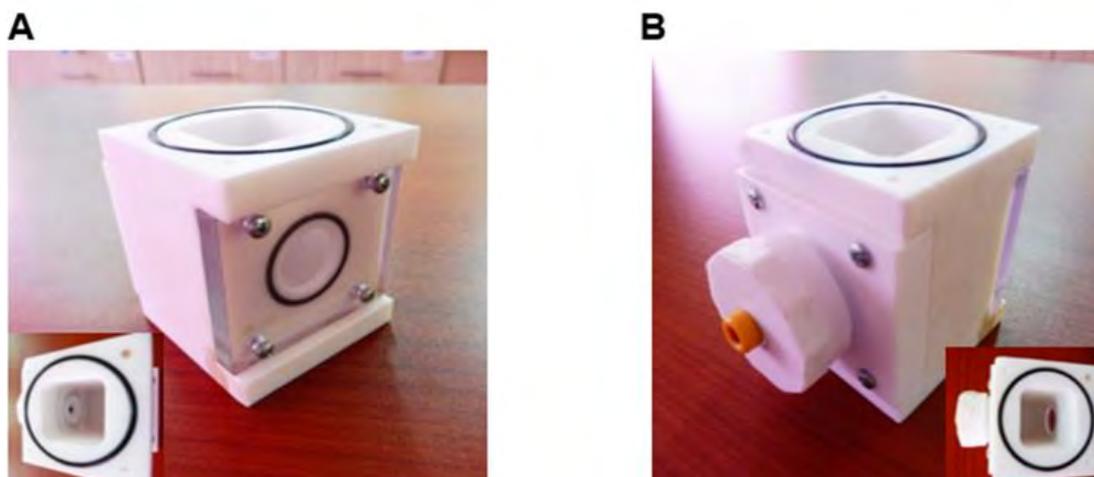


Figura 26. Vista de la celda de ensayos fotoelectroquímicos (PEC) de teflón: (A) parte frontal con pared transparente acrílica que permite el paso de la luz y (B) parte posterior con émbolo de cobre que mantiene fija la muestra y permite el contacto eléctrico con el semiconductor.

Para colocar la muestra se retira el émbolo de cobre ubicado en la parte posterior (**Figura 27 (A)**), en su interior se coloca un O-ring y sobre éste la muestra (**Figura 27 (B)**). Finalmente, se coloca el émbolo de de cobre sobre la muestra y se

ajusta con movimientos giratorios en el sentido horario hasta llegar a un tope máximo de ajuste (**Figura 27 (C)**).

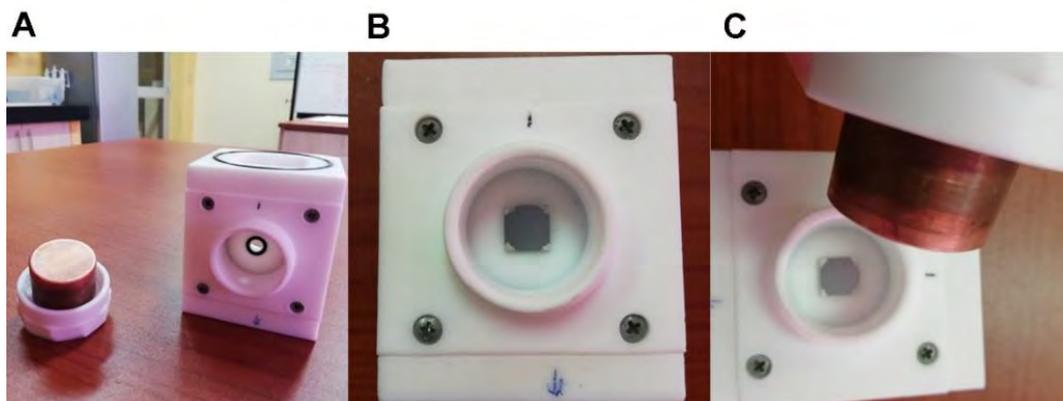


Figura 27. Detalle del ensamblaje de la muestra en la celda fotoelectroquímica: (A) Émbolo de cobre retirado de la celda, (B) posicionamiento de la muestra sobre un O-ring, (C) Fijación de la muestra con un émbolo de cobre.

6.1.4. Equipos

Potenciostato/Galvanostato

Se empleó un potenciostato/galvanostato modelo AUTOLAB 302N (Metrohm) (**Figura 28**) para la ejecución de los ensayos electroquímicos. Las especificaciones del equipo se presentan en la **Tabla 14**. El equipo cuenta con un módulo de impedancia electroquímica (analizador de frecuencias) modelo FRA32M, y el software electroquímico NOVA 2.1.3. para programación de los ensayos y tratamiento de datos.

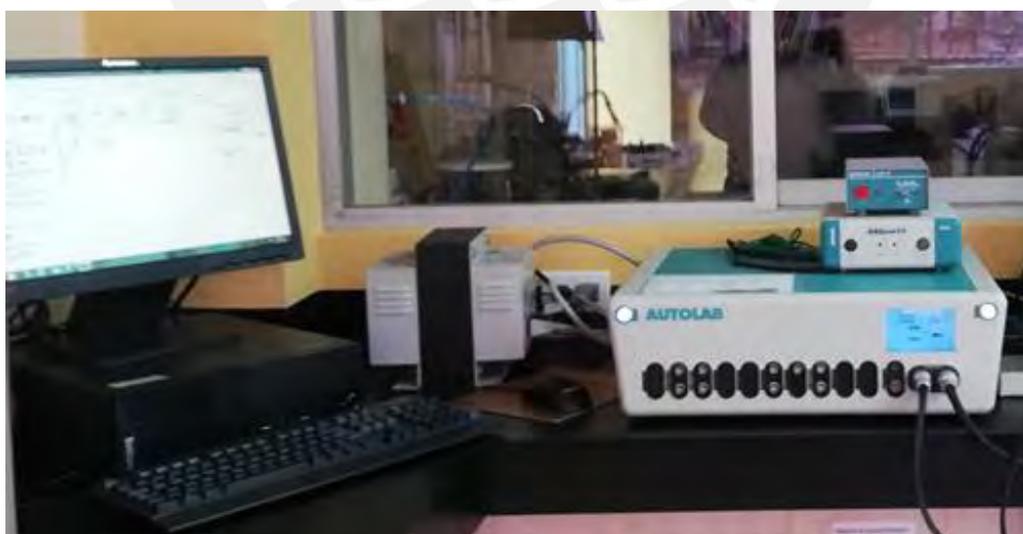


Figura 28. Potenciostato marca AUTOLAB modelo 302N (Metrohm).

Tabla 14. Especificaciones del potencióstato AUTOLAB 302 N (Metrohm).

Parámetro	Descripción
Rango de potencial	+/- 10 V
Voltaje	+/- 30 V
Máxima corriente	+/- 2 A
Rango de corriente	1 A a 10 nA,
Precisión de potencial	+/- 0,2%
Resolución de potencial	1,3 μ V
Ancho de banda	1 M Hz
Rango de frecuencias (analizador de frecuencias)	10 μ Hz - 1 MHz

Simulador solar

El simulador solar empleado modelo LS308 de la marca LOT Quantum Design GmbH emplea una lámpara de arco corto de Xenón modelo UXL 302-O de 300 W con una fuente de alimentación de corriente constante modelo LSN254 (**Figura 29**). El sistema óptico presenta un filtro de masa de aire AM1.5G y un obturador electrónico (“*shutter*”). El obturador de luz puede ser controlado desde el potencióstato para su apertura/cierre.

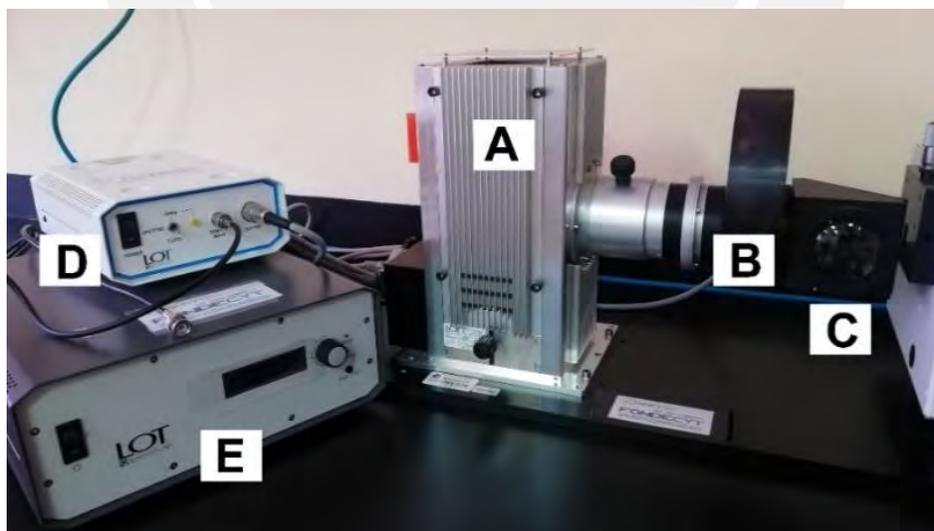


Figura 29. Simulador solar LS308 LOT (Quantum Design GmbH) y sus partes: Lámpara de xenón ubicada dentro de una (A) carcasa de aluminio, (B) controlador del paso del haz de luz, (C) salida de luz, (D) controlador del obturador del haz de luz (“*shutter*”) y (E) fuente de poder para encendido de la lámpara.

La **Tabla 15** describe las características principales del equipo.

Tabla 15. Especificaciones y características principales del simulador solar LS308 LOT¹⁰⁰.

Propiedad/componente	Características
Campo de iluminación	40 mm de diámetro
Uniformidad de irradiación	± 10 %
Irradiancia	1 sol (100 mW cm ⁻² o 1000 W m ⁻²) a 100 mm
Distancia de trabajo	100 mm
Coincidencia espectral	Filtro AM: IEC 60904-9, clase A
Filtro de aire masa para el espectro solar completo del simulador	Masa de aire AM 1.5 global Modelo: LSZ 389 Tamaño: 50 x 50 mm ²
Lámpara	Xe de arco corto, 300 W Modelo UXL-302-O libre de ozono Tiempo de vida promedio: 900 h
Condiciones de operación (calibrado)	Potencia: 247 W Corriente: 13,5 A Voltaje: 18,3 V

La corriente puede ser ajustada para alcanzar la intensidad de luz deseada. La lámpara de xenón modelo UXL 302-O tiene una potencia de 300 W y una brecha de arco frío de 2,6 mm, así como un tiempo de vida de 900 horas.

La intensidad de la luz emitida por la lámpara se calibra con una celda solar de silicio modelo LS0042 que puede ser conectada a un multímetro (**Figura 30**). La celda solar de silicio se ubica a 10 cm de la lámpara y es iluminada por la lámpara (**Figura 30 (A)**) y se ajusta la intensidad de la luz hasta alcanzar 64 mV en el multímetro (**Figura 30 (B)**). La celda solar de silicio se conecta al voltímetro a través de su puerto de entrada PV (Fotovoltaica) ubicada en uno de sus lados. Un extremo del cable de conexión posee 4 pines para la conexión a la celda de Si, mientras que el cable rojo (voltaje positivo) y negro (voltaje negativo) se conectan al voltímetro. El certificado de calibración de la celda de Si (código RQS9241) proporcionada por el fabricante (Radboud University Nijmegen – PV Calibration Facility Nijmegen) indica una irradiancia de 1000 W m⁻² o un espectro AM1.5G de la luz incidente sobre la celda solar al detectarse los 64 mV.

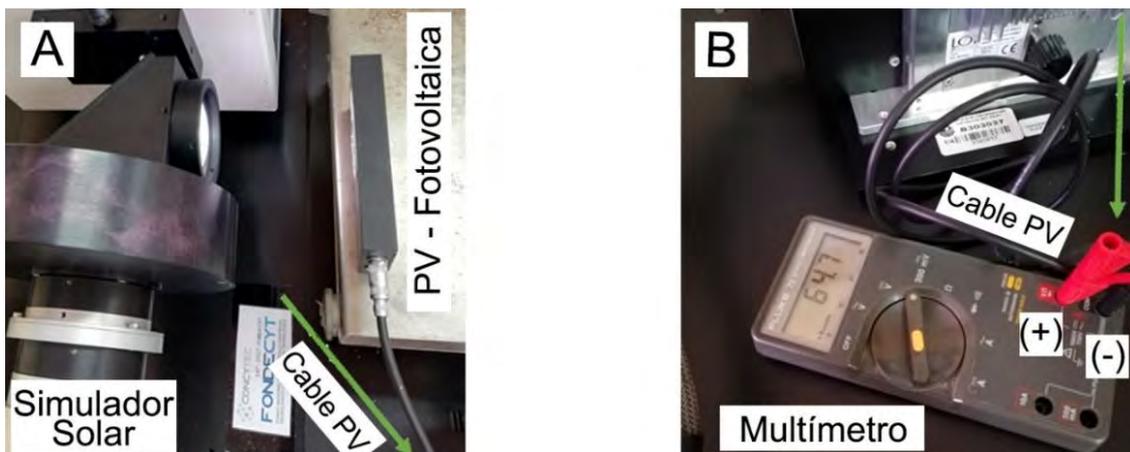


Figura 30. Calibración del simulador solar con la celda PV de Si, se muestra las conexiones y la posición de (A) la celda de Si respecto a la fuente de iluminación y (B) el voltímetro.

El obturador del equipo de simulación solar (el sistema TTL) se conectó a través de un conector BNC de rápida conexión/desconexión al potencióstato para realizar los ensayos de voltimetría de barrido lineal y cronoamperometría (**Figura 31**).

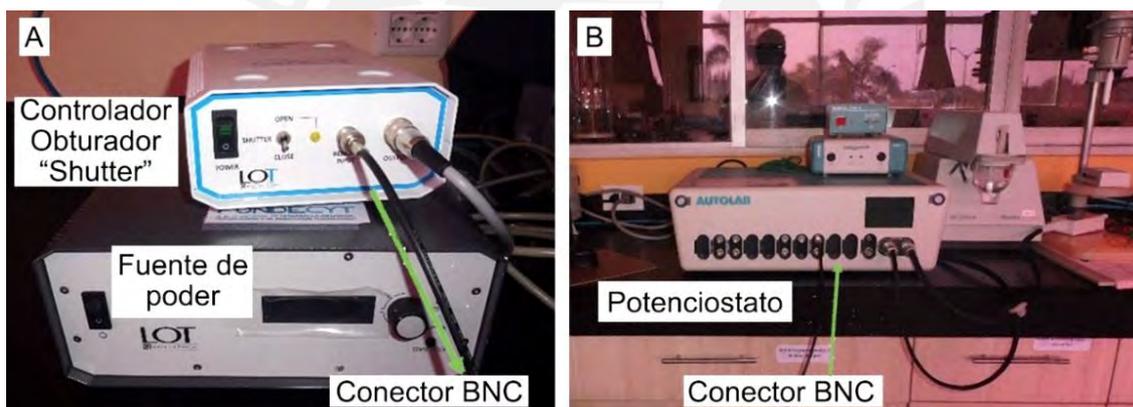


Figura 31. Conexión entre (A) el obturador ("shutter") del simulador solar y (B) el potencióstato mediante un cable conector BNC.

6.2. Procedimiento experimental

6.2.1. Preparación de muestras de p-Si

Las obleas de 100 mm (\approx 4 pulgadas) de diámetro empleadas son cortadas en cuadrados de 10 mm de lado aproximadamente con una herramienta con punta de diamante. Las obleas presentaban una cara pulida o brillante y otra cara sin pulir.

6.2.2. Deposición de contactos óhmicos

Los contactos óhmicos se colocaron en la parte pulida de la oblea. Las obleas de silicio fueron cortadas en forma cuadrática con dimensiones de 10 mm x 10 mm. A continuación, las muestras se limpiaron en un baño de ultrasonido de acetona por

5 minutos a 30 % de potencia, seguido de un baño de ultrasonido en isopropanol por 5 minutos a una potencia de 70 % y en una solución de agua destilada por 5 minutos a una potencia de 100 %. Las muestras se enjuagaron con agua destilada por 2 minutos y secadas con gas de nitrógeno. Las muestras cortadas se colocaron en el portamuestra del equipo de evaporación térmica. Luego, fueron cubiertas por una máscara de 12 mm x 12 mm de dimensión. Se dejaron expuestas las cuatro esquinas de cada una de las muestras como se aprecia en la **Figura 32**. Se depositaron una capa de aluminio y titanio de 20 y 200 nm de espesor respectivamente.

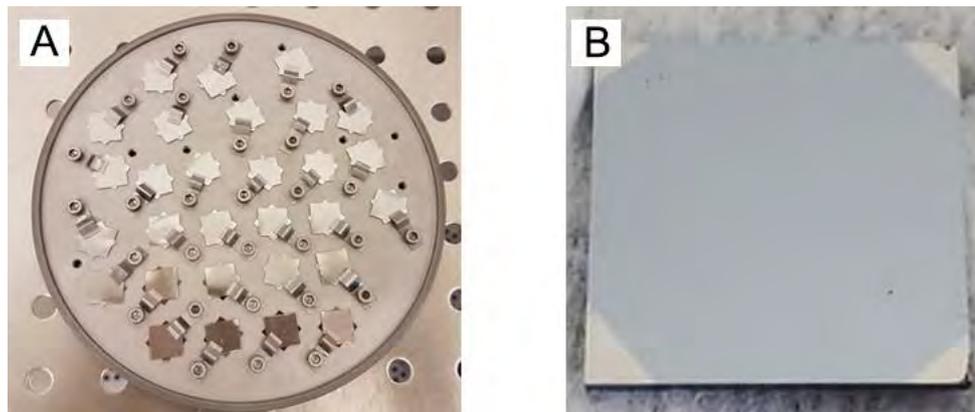


Figura 32. (A) Portamuestra de equipo sputtering y muestras cubiertas con máscaras listas para la deposición de los contactos óhmicos y (B) semiconductor con contactos óhmicos.

Luego de la evaporación térmica, las muestras se introducen en un horno (marca Jipelec) bajo una atmósfera inerte de argón. Se calientan las muestras hasta los 500 °C a una velocidad de 10 K s⁻¹ y se mantienen a dicha temperatura por 10 minutos. Las muestras son enfriadas a una velocidad de 2 K s⁻¹ (**Figura 33**).

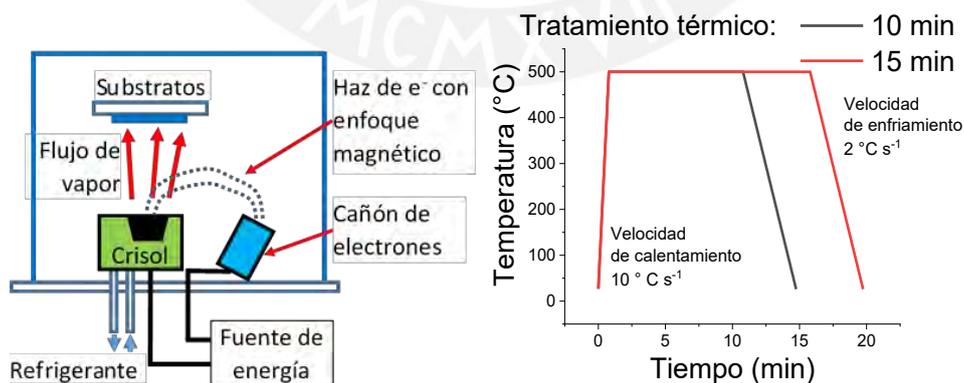


Figura 33. Formación de contactos óhmicos de Al/Ti sobre los sustratos de p-Si (100) por evaporación por haz de electrones (A), seguido por un tratamiento térmico (B).

6.2.3. Decapado de muestras

Las muestras con contactos óhmicos fueron decapadas con soluciones de HF al 10 % (v/v) a distintos tiempos para poder estudiar cambios en las propiedades

de superficie por el ataque de la solución. Se colocaron las muestras sobre un portamuestras de teflón y se agregó directamente algunas gotas de solución de ataque a la superficie (**Figura 34**).

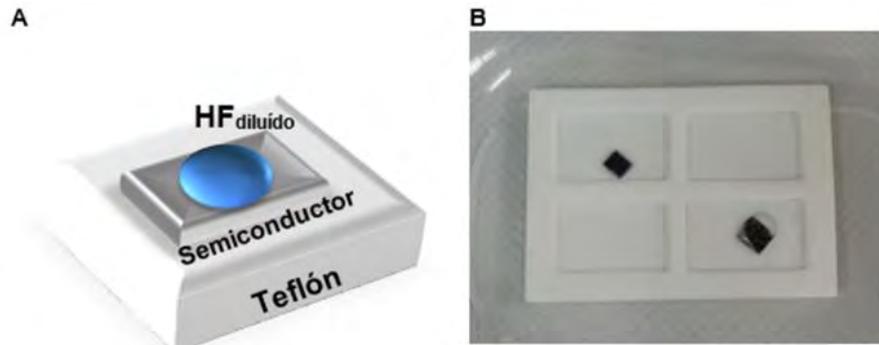


Figura 34. Representación esquemática del proceso de (A) decapado de los semiconductores y (B) fotografía del arreglo experimental ensayo.

6.2.4. Ensayos electroquímicos

Esquema general de los ensayos electroquímicos

A continuación, se presenta un breve resumen de los ensayos electroquímicos realizados, así como las muestras analizadas para cada ensayo. Se presentan las muestras con la codificación establecida para cada una de ellas (**Tabla 16**).

Tabla 16. Panorama de ensayos electroquímicos realizados en H_2SO_4 1M.

Ensayos electroquímicos					
Condiciones y muestras	Potencial circuito abierto (OCP)	Espectroscopía de impedancia electroquímica potenciodinámica (Mott-Schottky, MS)	Voltametría de barrido lineal (LSV) con luz intermitente	Cronoamperometría (CA) con luz intermitente	
Purga	N ₂ , 20 min	N ₂ , 20 min	N ₂ , 20 min	N ₂ , 20 min	aire, 20 min
p-Si (100) de alta resistividad (HR)	as received (2X) 10 min, HF 10% (2X) 30 min, HF 10% (2X)	as received (1X) 30 min, HF 10% (3X)	Como se recibe (1X) 30 min, HF 10% (3X)	30 min, HF 10%, purgado con N ₂ (2X) 30 min, HF 10% (2X)	30 min, HF 10%, purgado con N ₂ (2X) 30 min, HF 10% (2X)
p-Si (100) de baja resistividad (LR)	as received (2X) 10 min, HF 10% (2X) 30 min, HF 10% (2X)	as received (1X) 30 min, HF 10% (3X)	Como se recibe (1X) 30 min, HF 10% (3X)	-	-

Medición de potencial de circuito abierto (OCP)

Los ensayos de potencial de circuito abierto (OCP) se llevaron a cabo en una celda PEC (descrita anteriormente) con sistema de dos electrodos: un electrodo de referencia de Ag/AgCl, KCl 3M y como electrodo de trabajo la muestra a evaluar. Se empleó como medio una solución de H₂SO₄ 1M previamente purgada por 20 minutos con nitrógeno o aire según se indique. El procedimiento consiste en agregar 40 mL de la solución electrolito en la celda de teflón. Se coloca una tapa con orificios para los electrodos en la parte superior de la celda y se coloca el electrodo de referencia. Se procede a medir el potencial de OCP por 2 horas. Se realiza el ensayo dentro de una caja de Faraday para trabajar en condiciones de oscuridad. Los datos son registrados cada 0,1 segundo por el software NOVA 2.1.3. La configuración en la celda PEC con dos electrodos se muestra en la **Figura 35**.

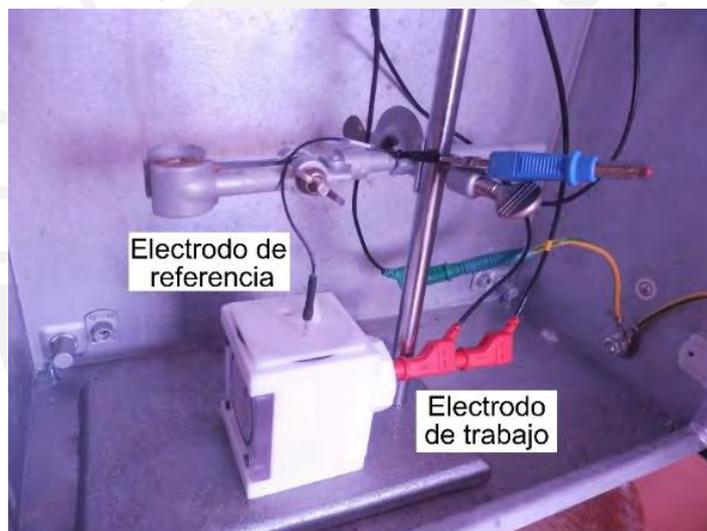


Figura 35. Sistema empleado para la medición del OCP. Se puede observar los componentes del sistema: electrodo de trabajo y electrodo de referencia.

El OCP de la muestra se registró inmediatamente después de su decapado con HF 10% por 10 y 30 minutos. Se registró el OCP por un periodo de 2 horas. La **Tabla 17** presenta los equipos y materiales empleados para las mediciones de OCP.

Tabla 17. Condiciones y parámetros experimentales empleados en la medición del OCP.

Condiciones y parámetros experimentales	Descripción
Electrodo de referencia	Ag/AgCl (KCl 3M)
Electrodo de trabajo (muestra)	p-Si (100) de alta resistividad (HR) decapado por 0, 10 y 30 minutos y p-Si (100) baja resistividad (LR) decapado por 0, 10 y 30 minutos
Electrolito	H ₂ SO ₄ 1M purgado previamente con N ₂ por 20 minutos
Tiempo de medición del OCP	7200 s o 2 h
Temperatura	Ambiente
Condiciones de iluminación	Oscuridad

El resumen de los ensayos, así como los códigos y las condiciones de ensayo se presentan en la **Tabla 18**. Las muestras de p-Si (100) denominadas de alta resistividad serán representadas por las siglas “HR” y las muestras de p-Si (100) denominadas de baja resistividad serán representadas por las siglas “LR”, seguido de las siglas “OCP”, que hacen referencia al ensayo realizado. Adicionalmente, se indica el tiempo de decapado, 0 sin decapar, o decapadas por 10 y 30 minutos.

Tabla 18. Condiciones de ensayo de OCP y codificación de muestras.

Muestra	Tiempo de ataque químico en HF al 10% (min)	Código
p-Si (100) de alta resistividad (HR)	0	HR-OCP-0
	10	HR-OCP-10
	30	HR-OCP-30
p-Si (100) de baja resistividad (LR)	0	LR-OCP-0
	10	LR-OCP-10
	30	LR-OCP-30

Ensayos de impedancia electroquímica potenciodinámica

Los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica potenciodinámica se llevaron a cabo mediante un barrido de potencial de -0,5 V a 0,5 V vs. Ag/AgCl KCl 3M. El ensayo consiste en realizar barridos de frecuencia a distintos potenciales. Para cada valor de potencial se realiza un ensayo de impedancia electroquímica en un rango de frecuencias de 100 kHz a 1 Hz. El sentido del barrido es de altas a bajas frecuencias.

La **Tabla 19** presenta los parámetros de ensayo, los cuales se configuran en el programa de ensayo del software NOVA 2.1.3.

Tabla 19. Parámetros para los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica potenciodinámica.

Parámetro	Valor
Primera frecuencia aplicada	100 kHz
Ancho de banda	High Speed
Última frecuencia aplicada	1 Hz
Número de frecuencias	10 por década
Amplitud	0,015 V _{RMS}
Tipo de onda	Sinoidal
Rango de barrido de voltaje	-0,5 a 0,5 V vs Ag/AgCl KCl 3M

Las muestras fueron decapadas por 30 min según el tiempo establecido en los ensayos de potencial de circuito abierto (OCP). Las pruebas se realizaron por triplicado. La codificación “HR” es empleada en las muestras p-Si (100) denominadas de alta resistividad y de “LR” en las muestras de p-Si (100) denominadas de baja resistividad, seguido de las siglas “MS” que hacen referencia a la técnica empleada y del número de réplica. Finalmente, se indicará el tiempo de decapado del semiconductor (30 minutos o sin decapado, 0 min). Todos los ensayos fueron realizados en una solución H₂SO₄ 1M burbujeada con N₂ por 20 min. Cada medición consiste en medir el OCP por 30 minutos previo al ensayo de impedancia a las condiciones de pre-tratamiento de muestra indicados en la **Tabla 20**.

Tabla 20. Condiciones de ensayo Mott-Schottky y codificación de muestras.

Muestra	Pretratamiento	Código
p-Si (100) de alta resistividad (HR)	Decapado con solución de HF 10% por 30 min	HR-MS1-30
		HR-MS2-30
		HR-MS3-30
	0 min (sin decapado)	HR-MS-0
p-Si (100) de baja resistividad (LR)	Decapado con solución de HF 10% por 30 min	LR-MS1-30
		LR-MS2-30
		LR-MS3-30
	0 min (sin decapado)	LR-MS-0

El arreglo experimental para los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica potenciodinámica observa en la **Figura 36**: la celda de teflón, el electrodo de trabajo (semiconductor p-Si); el electrodo de referencia de Ag/AgCl KCl 3M; así como el contra electrodo de platino. La celda de teflón se introduce en el interior de una caja de Faraday para evitar influencia de corrientes parásitas.

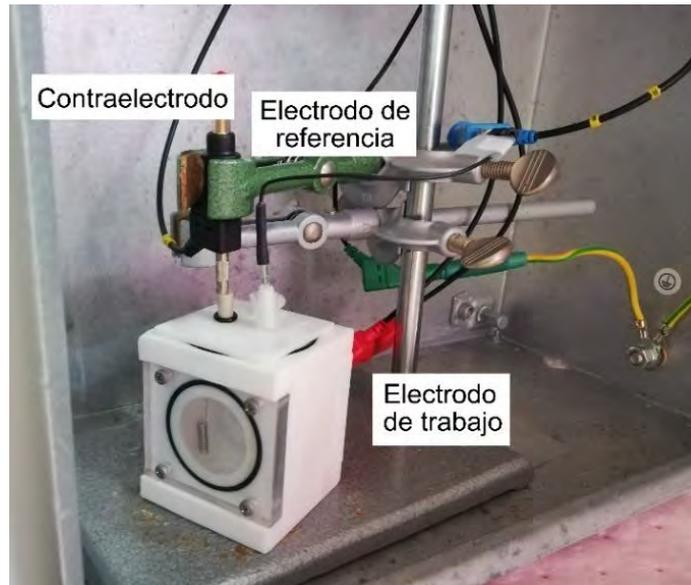


Figura 36. Arreglo experimental para ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica potenciodinámica.

Ensayos de voltametría de barrido lineal con luz intermitente

Los ensayos de voltametría de barrido lineal (LSV) consisten en la aplicación de un barrido de voltaje a determinada velocidad mientras se ilumina la celda PEC de manera intermitente (ciclos de oscuridad y luz). El semiconductor al ser iluminado y bajo la influencia del voltaje externo empezará a generar una fotocorriente a partir de determinado valor de potencial (potencial onset). El objetivo del ensayo es determinar el voltaje externo mínimo aplicado al fotocátodo que permita el inicio de la generación de fotocorriente de hidrógeno (potencial onset), así como establecer el potencial catódico que genera la máxima fotocorriente durante el periodo de iluminación del semiconductor.

El ciclo de iluminación intermitente consiste en periodos on/off de 5 segundos cada uno. La **Tabla 21** muestra los parámetros para los ensayos de LSV bajo luz intermitente. El simulador solar fue previamente calibrado con una celda de silicio de acuerdo a lo descrito previamente en la sección **6.4.1 Equipos – Simulador solar** antes de iniciar los ensayos.

La **Tabla 22** muestra el resumen de condiciones de estudio, así como la codificación de las muestras. El tiempo de decapado seleccionado es de 30 minutos. Los ensayos se realizaron en una solución H_2SO_4 1M burbujeadada con N_2 por 20 min. En una primera etapa, se realiza la medición del OCP por 30 minutos, a continuación, se inicia con los ensayos de LSV bajo las condiciones indicadas.

Tabla 21. Parámetros para el ensayo de voltametría de barrido lineal (LSV) bajo luz intermitente para un ciclo de iluminación intermitente on/off de 5 segundos cada uno.

Parámetros	Descripción
Autolab Control	Modo: potencioestático Rango de corriente: 100 mA Ancho de banda: Alta estabilidad
Tiempo de espera	Tiempo de espera: 5 s
Potencial de inicio	0 V vs. Ag/AgCl KCl 3M
Potencial final	-1 V vs. Ag/AgCl KCl 3M
Velocidad de barrido	0,005 V/s
Régimen de iluminación	5/5 on/off
Rango de corriente	1 mA a 100 nA
Área iluminada	0,19 cm ² (Diámetro abertura ≈ 0,50 cm)
Autolab Control	DAC 164: 0 (Controlador del shutter) Shutter: 0

Tabla 22. Condiciones de ensayo de voltametría de barrido lineal (LSV) y codificación de muestras.

Muestra	Tiempo de ataque químico de las muestras en HF al 10%	Código de muestras
p-Si (100) de alta resistividad (HR)	30 minutos	HR-LSV1-30
		HR-LSV2-30
		HR-LSV3-30
	0	HR-LSV-0
p-Si (100) de baja resistividad (LR)	30 minutos	LR-LSV1-30
		LR-LSV2-30
		LR-LSV3-30
	0	LR-LSV-0

En los ensayos de voltametría lineal de barrido y cronoamperometría la pared transparente de la celda (ver **Figura 26 (A)**) se coloca a 10 cm de la salida de la luz del equipo de simulados solar (**Figura 37**).



Figura 37. Arreglo experimental para la realización de los ensayos LSV y cronoamperometría. (A) Vista general del simulador solar compuesto de una lámpara, un filtro y la salida de luz y (B) la celda fotoelectroquímica de teflón con tres electrodos iluminada durante los ensayos.

Ensayos de cronoamperometría con luz intermitente

Los ensayos de cronoamperometría consiste en la medición de la fotocorriente a lo largo del tiempo a un valor fijo de potencial aplicado y bajo una iluminación intermitente. Las gráficas de cronoamperometría permitirán el estudio de la estabilidad de producción de fotocorriente de las muestras a lo largo del tiempo. Las condiciones experimentales para los ensayos de cronoamperometría se presentan en la **Tabla 23**.

Tabla 23. Parámetros para el ensayo de cronoamperometría bajo luz intermitente

Parámetro	Descripción
Potencial aplicado	-0.60 V vs. Ag/AgCl KCl 3M
Tiempo de ensayo	3 horas de iluminación intermitente por día de ensayo
Régimen de iluminación	5s/25s on/off
Registro de señal	0,1 s
Duración total del ensayo	3 días
Área expuesta	0,19 cm ² (Diámetro abertura ≈ 0,50 cm)

La muestra estuvo bajo iluminación o intermitente en un ciclo de iluminación on/off de 5 s y 25 s por 3 horas. Cada 30 minutos se eliminó de la superficie del semiconductor las burbujas formadas que permanecen sobre la superficie del semiconductor y que interfieren con la lectura de la fotocorriente. Luego de un periodo de 3 horas se detuvo la iluminación y la muestra permaneció en inmersión hasta el día siguiente. Se continuó con el ciclo de iluminación on/off de tres horas nuevamente al siguiente día. Todo ello se repitió por tres días consecutivos.

En la identificación "HR" se empleará en las muestras denominadas con alta resistividad y se colocará las siglas "CA" que hacen referencia a la técnica empleada seguido del número de ensayo. Finalmente, se indicará el tiempo de decapado e irá la palabra *aire* al final si la solución no fue burbujeada con nitrógeno (**Tabla 24**).

Tabla 24. Condiciones de ensayo de cronoamperometría y codificación de muestras.

Muestra	Tiempo de ataque químico de las muestras en HF al 10%	Purga de electrolito	Código
p-Si (100) de alta resistividad (HR)	30 minutos	Inmersa en H ₂ SO ₄ 1M purgada con N ₂ (g)	HR-CA1-30
			HR-CA2-30
		Inmersa en H ₂ SO ₄ 1M purgada con aire	HR-CA1-30 [aire]
			HR-CA2-30 [aire]

6.2.5. Ensayos de caracterización

Se evaluó la morfología y composición (presencia de SiO₂) de la superficie de las muestras p-Si con denominación de alta (HR) y baja (LR) resistividad decapadas con una solución de HF 10% (con distintos tiempos de decapado) y sin decapar para evaluar el efecto del tiempo de decapado en el valor de potencial de circuito abierto (OCP) debido a la remoción de óxidos presentes en la superficie por su interacción con la atmósfera. Asimismo, se realizó la evaluación de la morfología y composición de las muestras p-Si (100) HR luego de los ensayos de cronoamperometría de larga duración para determinar cambios en la superficie de la muestra y detectar la presencia de óxidos en la superficie y formación de capas de óxido (espesor y rugosidad).

Microscopía electrónica de barrido y de espectroscopia de energía dispersiva

El análisis morfológico de la superficie y composición de los substratos antes y después de los ensayos se realizaron por medio de la microscopía electrónica de barrido (SEM) y de espectroscopia de energía dispersiva (EDS) respectivamente. Se empleó el equipo SEM modelo JEOL JSM-7610F. En la **Tabla 25** se presentan las muestras evaluadas por SEM y EDS.

Tabla 25. Muestras analizadas por SEM y EDS.

Muestra	Tratamiento
p-Si (100) de alta resistividad (HR)	Sin de capar, "as received" Decapado 5, 10, 30 y 60 min con una solución de HF 10%
p-Si (100) de baja resistividad (LR)	Sin decapar, "as received" Decapado 5, 10, 30 y 60 min con una solución de HF 10%
Luego de ensayos de cronoamperometría bajo luz intermitente (muestras decapadas previamente por 30 min)	
HR-CA1-30	Inmersa en una solución acuosa de H ₂ SO ₄ 1M purgada con N _{2(g)} por tres días
HR-CA2-30	Inmersa en una solución acuosa de H ₂ SO ₄ 1M purgada con N _{2(g)}
HR-CA1-30 [aire]	Inmersa en una solución acuosa de H ₂ SO ₄ 1M purgada con aire
HR-CA2-30 [aire]	Inmersa en una solución acuosa de H ₂ SO ₄ 1M purgada con aire

Ensayos de elipsometría

El espesor de la posible capa de óxido y rugosidad formada en el substrato luego de los ensayos de cronoamperometría son evaluados mediante la técnica de elipsometría. Esta técnica permite la caracterización de los materiales mediante sus propiedades ópticas según el cambio de polarización de la luz luego de ser reflejada o transmitida por la superficie o recubrimiento a evaluar. Los ensayos se realizaron con un elipsómetro SENTECH y los datos se evaluaron con el software SpectrayRay4.

En la **Tabla 26** se presentan las muestras seleccionadas para el análisis por medio de la técnica de elipsometría.

Tabla 26. Muestras analizadas por la técnica de elipsometría.

Muestra	Tratamiento
p-Si (100) de alta resistividad (HR)	Sin de capar, "as received"
Luego de ensayos de cronoamperometría bajo luz intermitente (muestras decapadas previamente por 30 min)	
HR-CA1-30	Inmersa en una solución acuosa de H ₂ SO ₄ 1M purgada con N _{2(g)} por tres días
HR-CA2-30 [aire]	Inmersa en una solución acuosa de H ₂ SO ₄ 1M purgada con aire por tres días

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1. Deposición de contactos óhmicos

En la **Figura 38** se representa los contactos de aluminio y titanio depositados el borde del semiconductor (**Figura 38 (A)**). La difusión del aluminio al interior del semiconductor se genera por el tratamiento térmico (**Figura 38 (B)**). Finalmente, en (**Figura 38 (C)**) se presenta los contactos óhmicos generados por el tratamiento térmico conectados a un émbolo de cobre mediante una laca de plata (conexión entre los contactos óhmicos y la cara posterior sin pulir de la muestra). Con ese arreglo, se puede establecer el contacto del electrodo de trabajo (muestra) con el potencióstato para la medición de las propiedades del semiconductor. A la derecha se presenta la muestra recubierta en los bordes con la pasta de plata.

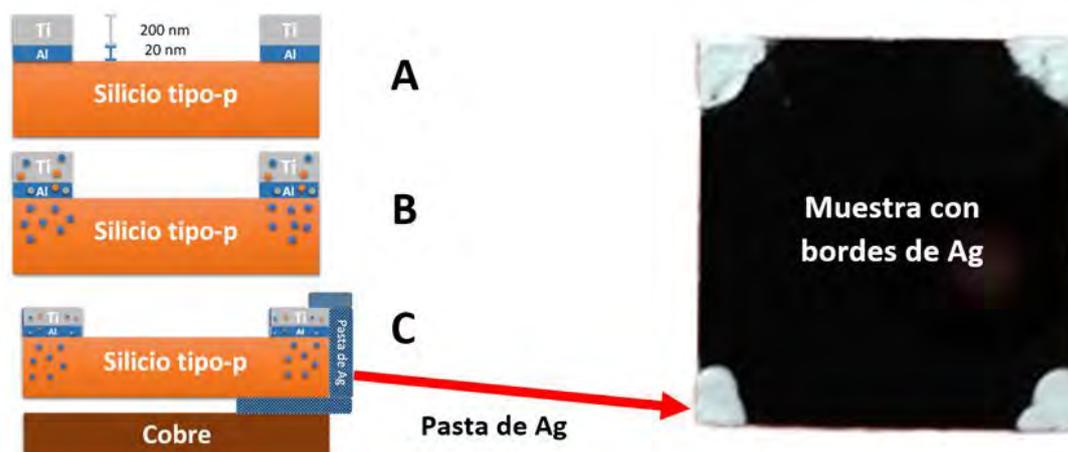


Figura 38. Representación esquemática de contacto en la izquierda: (A) Evaporación (metal/semiconductor), (B) tratamiento térmico y (C) contacto con un dispositivo exterior y muestra real con bordes de plata a la derecha.

7.2. Caracterización morfológica y de la composición química de la superficie de electrodos de p-Si (100) antes y después del ataque químico en soluciones de HF 10 %

7.2.1. Morfología de superficie de electrodos de p-Si (100)

Las micrografías de las muestras p-Si (100) denominadas de alta resistividad (HR, 5-10 Ω cm) y baja resistividad (LR, 0,001-0,005 Ω cm) antes y después del ataque químico por 30 minutos en solución de HF 10 % se presentan en las **Figura 39** y **Figura 39** respectivamente. Todas las figuras presentaron una magnificación de 200X. En la **Figura 39 (A)** se puede observar que el material p-Si (100) de alta resistividad (HR) posee una superficie homogénea y plana. En la **Figura 39 (B)** se

observa que la superficie se mantiene homogénea y plana luego del decapado en HF 10 %. Además, en ambas micrografías se observa presencia de partículas de polvo que podría haber contaminado la superficie durante el secado y almacenamiento de las muestras.

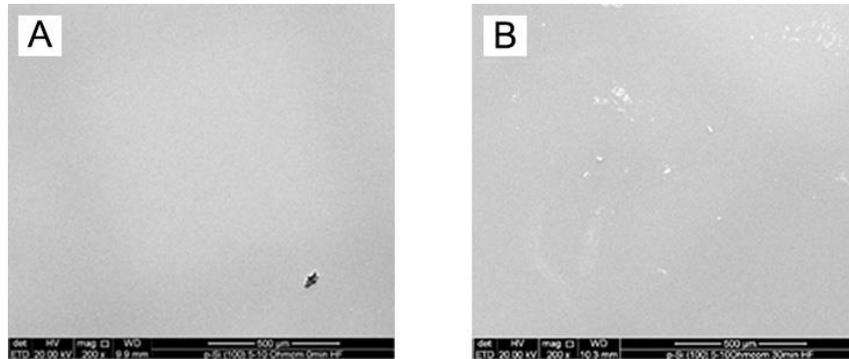


Figura 39. Micrografía de barrido electrónico a 200X aumentos de p-Si (100) con denominación de alta resistividad eléctrica (5-10 Ω cm): (A) sin decapar y (B) luego de ser decapada 30 minutos en solución de HF 10%.

En la **Figura 40 (A)** y **Figura 40 (B)** se puede observar que el material p-Si (100) de baja resistividad (LR) posee también una superficie homogénea y plana. Asimismo, en ambas micrografías se observa algunas partículas atribuidas a presencia de partículas de polvo de manera similar a lo mostrado en la **Figura 39**.

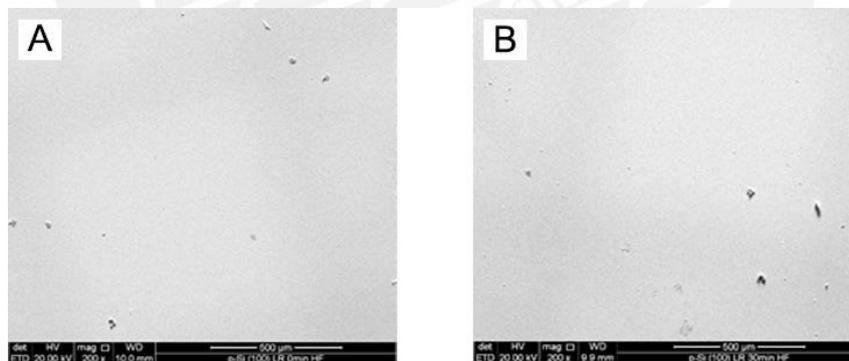


Figura 40. Micrografía de barrido electrónico a 200X aumentos de p-Si (100) con denominación de baja resistividad eléctrica (0,001-0,005 Ω cm): (A) sin decapar y (B) luego de ser decapada 30 minutos en solución de HF 10%.

7.2.2. Composición química de la superficie de electrodos de p-Si (100)

En la **Tabla 27** se presentan el % en peso y % atómico de oxígeno y silicio presente en muestras de p-Si (100) con denominación de alta (HR) y baja resistividad (LR). Los materiales presentaron distintos tiempos de decapado (5, 10, 30 y 60 min) o no fueron decapados (Tiempo de decapado = 0). Se realizaron 3 mediciones en distintas zonas de estudio de la superficie de la muestra.

Las muestras p-Si (100) sin tratamiento químico de denominación de alta (HR) y baja (LR) resistividad presentan un contenido de oxígeno menor al límite de detección del ensayo. En la muestra de p-Si (100) con denominación de alta resistividad (HR) decapada por 5 minutos aún hay presencia de 0,22% en peso o 0,39% atómico de oxígeno en una de las mediciones. El límite de detección del elemento del equipo es 0,1 % atómico¹⁰¹. Para las muestras decapadas 10, 30 y 60 minutos no se detectó oxígeno en su composición. Asimismo, se observa un % de error alto en las lecturas de oxígeno. En este caso, el % error mostrado corresponde al error en el ajuste de la curva de los valores máximos de intensidad¹⁰¹, debido a ello como las intensidades de oxígeno son cercanas a cero el % de error es muy alto.

Tabla 27. Contenido de oxígeno y silicio en % en peso y % atómico por EDS en muestras de p-Si (100) de alta (HR, 5-10 Ω cm) y baja resistividad (LR, 0,001-0,005 Ω cm) con distintos tiempos de decapado (0, 10, 30 y 60 min) en solución de HF 10%.

Muestra	t (min)	Elemento	% Peso			% atómico			% Error
HR	0	O K	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	1,13
		Si K	100	100	100	100	100	100	
	5	O K	<L.D.	<L.D.	0,22	<L.D.	<L.D.	0,39	99,99
		Si K	100	100	99,78	100	100	99,61	1,63
	10	O K	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	1,06
		Si K	100	100	100	100	100	100	
	30	O K	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	1,06
		Si K	100	100	100	100	100	100	
	60	O K	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	1,06
		Si K	100	100	100	100	100	100	
LR	0	O K	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	1,14
		Si K	100	100	99,99	100	100	99,99	
	5	O K	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	1,14
		Si K	100	100	100	100	100	99,99	
	10	O K	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	1,14
		Si K	100	100	100	100	100	100	
	30	O K	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	1,14
		Si K	100	100	100	100	100	99,99	
	60	O K	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	1,14
		Si K	100	100	100	100	100	100	

L.D.: Límite de detección.

De lo observado anteriormente, se pudo establecer que el contenido de oxígeno en la superficie es menor al límite de detección del equipo.

7.3. Medición del potencial de circuito abierto (OCP) de muestras de p-Si (100) inmersos en soluciones ácidas de H₂SO₄ 1 M en condiciones de oscuridad

Se realizaron los ensayos de OCP de las muestras de baja (p-Si (100) - LR) y alta resistividad (p-Si (100) - HR) por duplicado sometidos por 30 minutos a un ataque

químico en HF al 10% (10 y 30 minutos) y sin ataque químico. El potencial de circuito abierto depende de los sitios reactivos anódicos y catódicos de la superficie el cual depende de los componentes del electrolito y los estados superficiales del material empleado como electrodo¹⁰². En el caso de los semiconductores, la diferencia entre el potencial aplicado y el OCP es lo que promueve la generación de fotocorriente¹⁰³. El OCP también es considerado como el nivel Fermi en un semiconductor de silicio¹⁰⁴.

7.3.1. Muestras de p-Si (100) con denominación de alta resistividad

Los valores de OCP de las muestras de p-Si (100) con denominación de alta resistividad varió significativamente entre las muestras decapadas con HF 10% y sin decapar. El valor de OCP de la muestra sin decapar (HR-OCP-0) se estabilizó a los 0,29 V y 0,25 V vs. Ag/AgCl KCl 3M en comparación con las muestras decapadas 10 y 30 minutos (HR-OCP-10 y HR-OCP-30) que varió entre 0,04 V y 0,06 V vs. Ag/AgCl KCl 3M (**Figura 41**). A pesar que no se detectó una cantidad significativa de oxígeno en la superficie por EDS, se puede atribuir este comportamiento a la presencia de una película muy delgada de óxido en la muestra sin decapar que influye en el valor de potencial del OCP. Se puede esperar un espesor de hasta 10 Å (1 nm) en muestras expuestas al aire hasta por 10 semanas (ver **Tabla 8**) y 5,6 Å (0,56 nm) al estar inmerso cuatro días en agua pura (ver **Tabla 10**)⁵³.

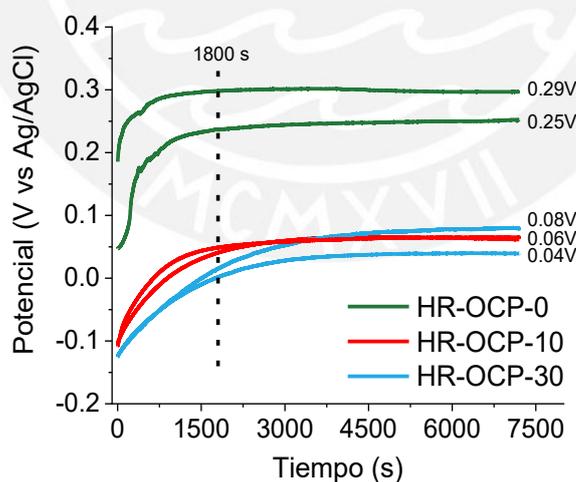


Figura 41. Curvas de OCP vs. tiempo (s) de ensayos por triplicado de la muestra p-Si (100) con denominación de alta resistividad sin decapado (HR-OCP-0) y luego de un decapado por 10 y 30 minutos (HR-OCP-10 y HR-OCP-30) inmersas en una solución acuosa de H₂SO₄ 1 M purgada con nitrógeno por 20 minutos.

Se observa que la variación del OCP entre las muestras HR-OCP-0 y HR-OCP-10 entre los primeros 30 minutos y el tiempo de 120 minutos es como máximo de 21 mV

(19 mV en promedio) en comparación con la muestra HR-OCP-30 que es de 64 mV (52 mV en promedio) (**Tabla 28**).

Tabla 28. Potencial de circuito abierto (OCP) de las muestras de p-Si (100) con denominación de alta resistividad luego de 0, 1800 segundos (30 minutos) y 7200 minutos (120 minutos) de inmersión en H₂SO₄ 1 M.

Muestra	OCP (V) vs. Ag/AgCl KCl 3M luego de								
	0 minutos			30 minutos			120 minutos		
Tiempo	R1	R2	Promedio	R1	R2	Promedio	R1	R2	Promedio
HR-OCP-0	180	48	114	230	290	260	250	290	270
HR-OCP-10	-108	-108	-108	40	48	44	61	65	63
HR-OCP-30	-125	-125	-125	16	0	8	80	40	60

7.3.2. Muestras de p-Si (100) con denominación de baja resistividad (LR-OCP)

En las muestras de las muestras de p-Si (100) con denominación de baja resistividad sometidas a ataque químico en HF % al 10 % o sin ataque químico los valores de OCP variaron entre -0,08 V a -0,01 V vs. Ag/AgCl KCl 3M a los 120 minutos, no observándose una diferencia o tendencia significativa entre las muestras decapadas o sin decapar (**Figura 42**).

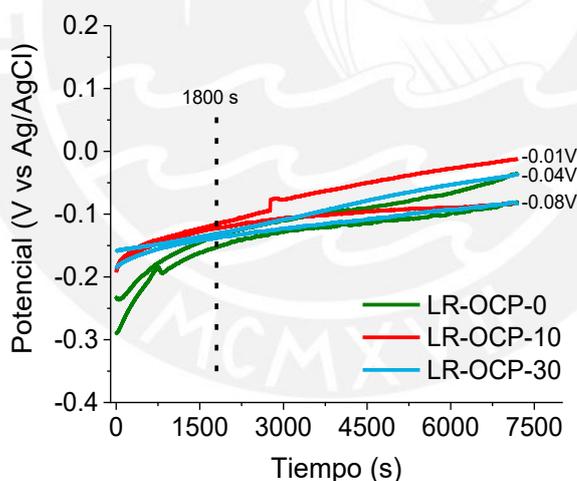


Figura 42. Curvas de OCP vs. tiempo (s) de ensayos por triplicado de la muestra p-Si (100) con denominación de baja resistividad (LR-OCP) sin decapado y luego de un decapado por 10 y 30 minutos inmersas en una solución acuosa de H₂SO₄ 1 M purgada con nitrógeno por 20 minutos.

Se observa que la variación del OCP entre los primeros 30 minutos y el tiempo de 120 minutos es como máximo de 103 mV (85,5 mV en promedio) (**Tabla 29**). Como se mencionó anteriormente, los óxidos nativos se mantiene constante en sustratos con un dopaje bajo y crecen aceleradamente en cuando los sustratos presentan una alta concentración de agentes dopantes ($>10^{19} \text{ cm}^{-3}$)⁵³.

Tabla 29. Potencial de circuito abierto (OCP) de las muestras de p-Si (100) con denominación de baja resistividad luego de 0, 1800 segundos (30 minutos) y 7200 minutos (120 minutos) de inmersión en H₂SO₄ 1 M.

Muestra	OCP (V) vs. Ag/AgCl KCl 3M luego de:								
	0 minutos			30 minutos			120 minutos		
Tiempo	R1	R2	Promedio	R1	R2	Promedio	R1	R2	Promedio
LR-OCP-0	-286	-236	-261	-153	-134	-143.5	-81	-35	-58
LR-OCP-10	-191	-191	-191	-121	-115	-118	-83	-12	-47.5
LR-OCP-30	-159	-188	-173.5	-137	-130	-133,5	-82	-36	-59

La variación en promedio menor de 100 mV de OCP entre los primeros 30 minutos y el tiempo de 120 minutos se establecieron como las características ideales para establecer un tiempo de ataque químico de 30 minutos.

Se puede observar que las muestras con denominación de baja resistividad o de alta concentración de dopaje presentaron un OCP más negativo (-0,08 V a -0,01 V vs. Ag/AgCl KCl 3M) en comparación con las muestras de alta resistividad o de baja concentración de dopaje (0,04 V a 0,29 V vs. Ag/AgCl KCl 3M). Bertagna et al.¹⁰⁵ oxidaron e inmediatamente después limpiaron con HF 5% muestras de p-Si (100) con una concentración de dopaje de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ y $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (producidos por el método de CZ) para promover una superficie pura de silicio pasivada con terminaciones de Si-Hx. Luego, colocaron las muestras en contacto con una solución acuosa de HF al 5 % y obtuvieron un valor de OCP de -0,65 V y -0,641 V vs. ECS (-0,61 V y -0,60 V vs. Ag/AgCl, KCl 3M) respectivamente. Como se observa el valor de OCP fue ligeramente menor en la muestra con menor concentración de dopaje. Adicionalmente, para asegurar una baja resistencia que no influya en la determinación de la resistencia de polarización, colocaron una lámina de oro entre los contactos óhmicos de Ga-In depositados en el substrato de silicio y la rosca conectada al potencióstato. La resistencia de la interfase Au/Si se ha determinado que es menor a 100 Ω . Ogata et al.¹⁰⁶ realizaron medidas de OCP en Si(100) tipo-p en medios con especies oxidantes (NaNO₃, soluciones con iones de Ag⁺ y Cu²⁺) y reportaron oscilaciones de valores de OCP entre -0,10 V a -0,20 V vs. Ag/AgCl (KCl 3,3M) y sugieren que esto está relacionado con la formación y desaparición de óxidos de manera heterogénea sobre la superficie de silicio. Asimismo, se ha reportado que el OCP del silicio tiende a variar entre 0,1 V a 0,2 V en un lapso de varias horas al estar en contacto con soluciones de HF según el tipo de silicio, lo cual se atribuye a los cambios producidos en la superficie, observándose la aparición de una capa coloreada en la superficie (una capa de silicio poroso)⁵³.

Caracterización de las propiedades electroquímicas de las muestras de p-Si (100) en medio de H₂SO₄ 1 M por espectroscopía de impedancia electroquímica potenciodinámica

El método se basa en estudiar la interfase semiconductor/electrolito. Cuando un semiconductor entra en contacto con un electrolito, se formarán dos capacitancias: una debido a la región de carga espacial del semiconductor y la otra que tiene origen en la en la capa de Helmholtz de la interfase electrodo-electrolito. Este ensayo se lleva a cabo a diferentes valores de potencial del electrodo de trabajo. La capacitancia de la región de carga espacial se podrá emplear para llevar a cabo el análisis de las propiedades del semiconductor con el método de Mott-Schottky. En la interfase se deben considerar la presencia de dos capacitancias, la capacitancia de la región de carga espacial y la capacitancia de la doble capa (capa de Helmholtz), las cuales se encuentran en serie. Por tanto, la suma de las inversas de estas capacitancias al cuadrado es igual a la capacitancia final. Asimismo, la capacitancia de la región de carga espacial es 2 a 3 órdenes de magnitud menor que la de la doble capa y la contribución a la capacitancia total de la inversa de la capacitancia de la doble capa al cuadrado es insignificante⁴⁹. La capacitancia en la región de carga espacial se puede determinar a altas frecuencias, por tanto, se establecerá una frecuencia crítica para determinar su valor. De esta manera, se generará una gráfica de las inversas de las capacitancias al cuadrado versus el voltaje externo aplicado a una determinada frecuencia. A partir de las pendientes obtenidas se determinará la concentración de dopaje y de su intersección con el eje X el potencial de banda plana.

El cálculo de las capacitancias de la gráfica Mott-Schottky ($1/C^2$ vs. V) por el comando "Potential scan FRA data" del software NOVA 2.1.3. se basa en un circuito equivalente en serie o en paralelo, de acuerdo a:

(30) $\frac{1}{C_s^2} = (-\omega Z'')^2$: el valor del inverso del cuadrado de la capacitancia determinado en base a un circuito equivalente en serie ($R_s - C_s$).

(31) $\frac{1}{C_s^2} = \left(\frac{(-Z'^2 + (Z' - R_s)^2)\omega}{-Z''} \right)^2$: el valor inverso del cuadro de la capacitancia determinado en base a un circuito equivalente paralelo ($R_s - R_p/C_p$).

Como se observa para el cálculo en base a un circuito equivalente en paralelo, el capacitor se suele reemplazar por un circuito equivalente con un elemento de fase constante (CPE, por sus siglas en inglés) para considerar el comportamiento no ideal capacitivo asociado a la distribución espacial del potencial y mejorar el ajuste entre el modelo y los datos experimentales⁵⁹.

7.3.3. Muestras de alta resistividad (HR-MS)

Para caracterizar las propiedades electroquímicas de las muestras p-Si (100) con denominación de alta resistividad sin decapar (HR-MS-0) y decapadas por 30 minutos con una solución de HF 10 % (HR-MS-30) para su uso como fotocátodo en la separación fotoelectroquímica del agua, se utilizó la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) potenciodinámica. Los datos obtenidos se graficaron como diagramas de Nyquist y de Bode para estudiar los parámetros más importantes y poder utilizarlos para el análisis de Mott-Schottky. El cálculo de la capacitancia de las muestras de alta resistividad a partir de las gráficas de Nyquist se basa en la asunción de un circuito en paralelo con la **Ecuación 31**. Para ello se estableció como valor de la resistencia de la solución electrolito (R_s) del circuito en serie en la muestra sin decapar de 32Ω (HR-MS-0) y en las muestras decapadas de 39Ω (HR-MS-1-30), 34Ω (HR-MS2-30) y 75Ω (HR-MS3-30). Las muestras permanecieron inmersas en la solución de H_2SO_4 1M para la lectura de su OCP por 30 minutos antes del inicio de los ensayos de impedancia.

La impedancia total del sistema está compuesta por un componente real y otro imaginario. Los diagramas de Nyquist consisten en graficar la impedancia imaginaria en función a la impedancia real ($-Z''$ vs. Z'). Los datos obtenidos a frecuencias altas se grafican a la derecha mientras que los obtenidos a frecuencias bajas aparecen a la zona izquierda. Por otro lado, las gráficas de Bode consisten en graficar la impedancia imaginaria vs. la frecuencia ($-Z''$ vs. Frecuencia). Con los diagramas de Nyquist se podría identificar capacitancias como semicírculos que corresponden a la capacitancia de la región de carga espacial y la de la capa de Helmholtz. El semicírculo más grande en el rango de baja frecuencia está asociado a la respuesta de la capacitancia de Helmholtz. Del otro lado, el pequeño semicírculo en el rango de altas frecuencias es la respuesta de la capa de carga espacial del p-Si. El semicírculo a altas frecuencias está relacionado a las propiedades del semiconductor. Por ejemplo, la **Figura 43** presenta los resultados obtenidos por Priyadarshani et al. en una muestra de p-Si de resistividad de $4-7 \Omega \text{ cm}^{107}$. Se observa los diagramas de impedancia entre 0 a 2500 k Ω (**Figura 43 (A)**) y un acercamiento entre 0 a 4 k Ω (**Figura 43 (B)**), así como el detalle de la región donde se encuentra la (**Figura 43 (C)**) frecuencia crítica entre 1 a 100 kHz la formación de un pequeño semicírculo en la zona donde se encuentra la frecuencia crítica.

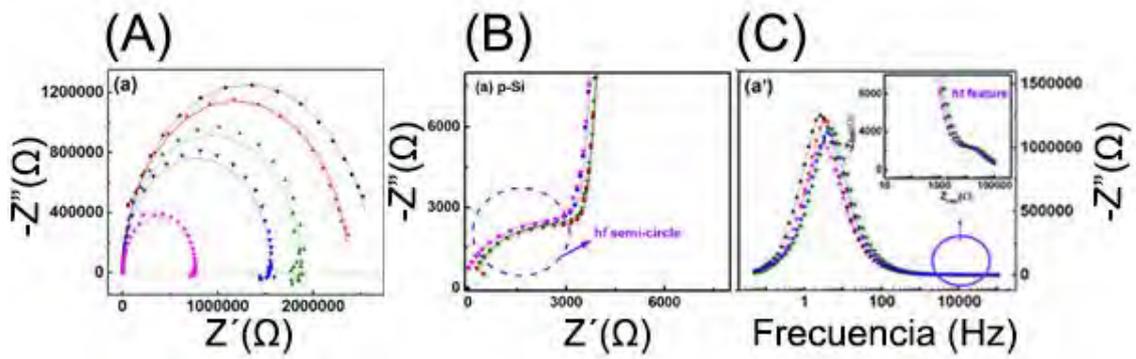


Figura 43. Caracterización electroquímica de p-Si de 4-7 Ω cm con un potencial entre -1,5 V a 1,5 V en un rango de frecuencias de 100 kHz a 50 mHz¹⁰⁷.

En la **Figura 44** se presenta el diagrama de Nyquist de la muestra de p-Si (100) con denominación de alta resistividad (Figura 44 (A) y (B)) sin decapar (HR-MS-0) y (Figura 44 (C) y (D)) decapada por 30 minutos en HF 10 % (HR-MS1-30).

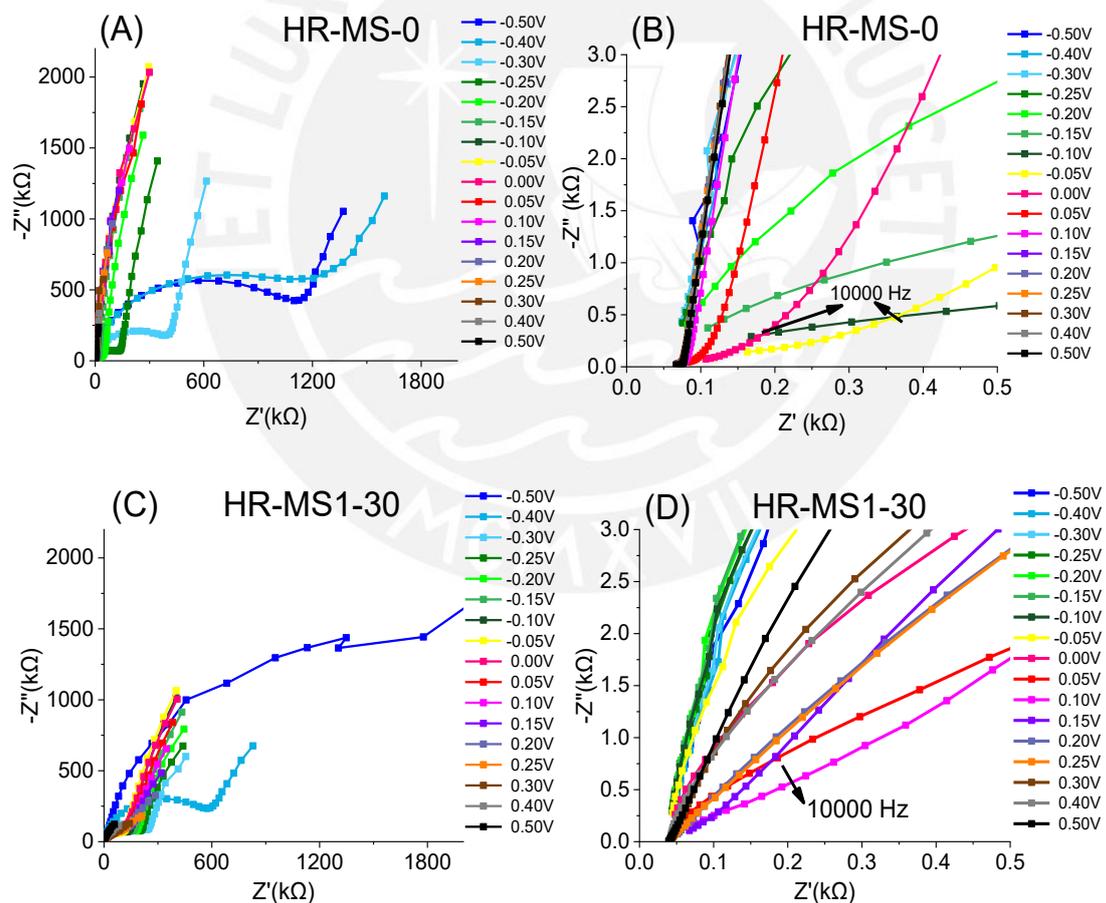


Figura 44. Diagramas de Nyquist ($-Z''$ vs. $-Z'$) obtenidos por la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica potenciodinámica de la muestra de p-Si (100) con denominación de alta resistividad sin decapado (HR-MS-0) y con decapado de 30 minutos en HF 10 % e inmersas en una solución acuosa de H_2SO_4 1 M purgada con nitrógeno por 20 minutos. (A) y (C) en un rango de Z' de 0 a 1800 k Ω , así como un acercamiento (B) y (D) en un rango de Z' de 0 a 0,5 k Ω .

Se observa la formación de un semicírculo en el rango de frecuencias de 100 kHz a 1 Hz (**Figura 44 (A) y (C)**), el cual se atribuye a la carga acumulada en la superficie del semiconductor en la capa de Helmholtz. Se realizó un acercamiento a la zona de altas frecuencias de 100 a 10 kHz (**Figura 44 (B) y (D)**), pero no se logró observar el semicírculo característico atribuido a la zona de carga espacial. Los 11 puntos más cercanos al cero representan los valores obtenidos a frecuencias entre 100 a 10 kHz. Debido a limitaciones de la instrumentación no se pudieron realizar mediciones a frecuencias mayores de los 100 kHz.

La **Figura 45** muestra el diagrama Bode ($-Z''$ vs. Frecuencia) de la muestra p-Si (100) con denominación de alta resistividad (**Figura 45 (A) y (B)**) sin decapar (HR-MS-0) (**Figura 45 (C) y (D)**) y decapada por 30 minutos en HF 10 % (HR-MS1-30) vistas previamente. Se observa cómo se incrementa la impedancia imaginaria, $-Z''$, con la disminución de la frecuencia. Las líneas verticales punteadas limitan la región donde se encuentra la frecuencia crítica.

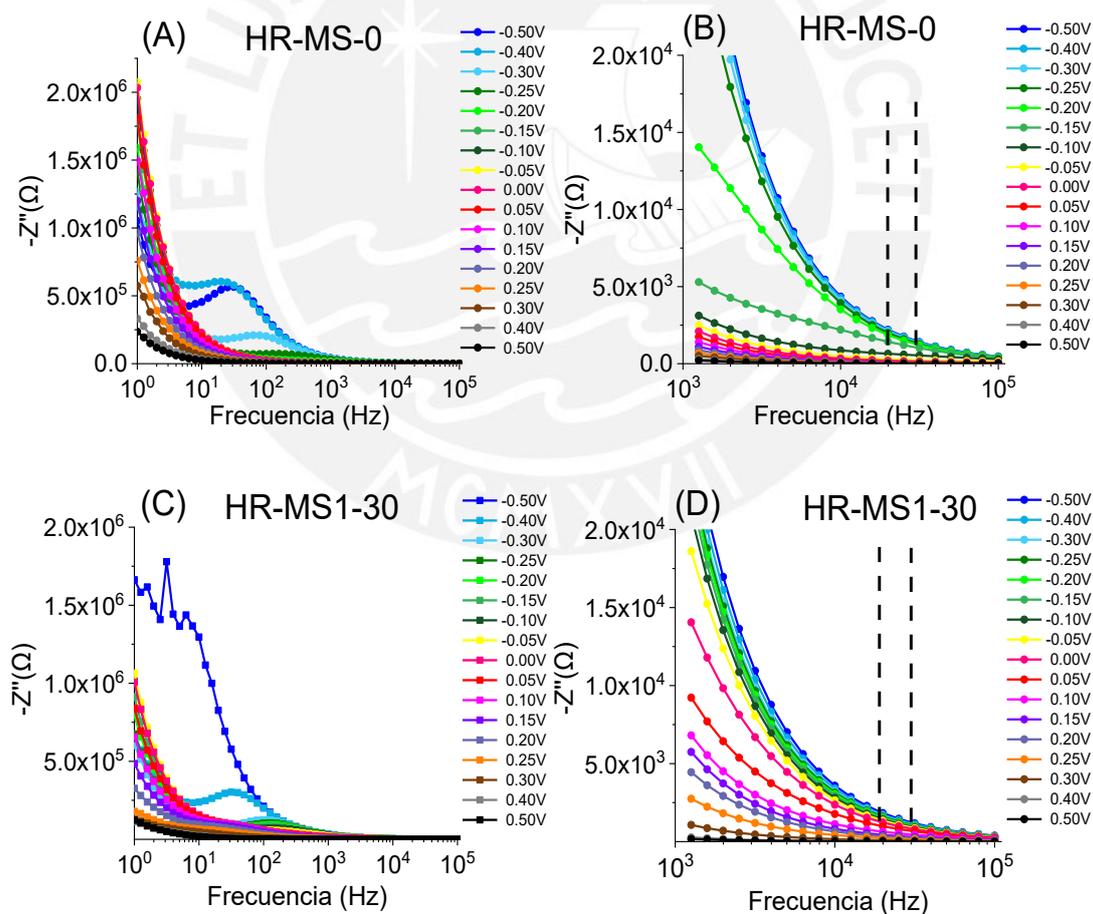


Figura 45. Diagramas de Bode ($-Z''$ vs. Frecuencia) obtenidos por la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica potenciodinámica de la muestra de p-Si (100) con denominación de alta resistividad sin decapado (HR-MS-0) y con decapado (HR-MS1-30) en una solución acuosa de H_2SO_4 1 M. (A) y (C) en un rango de 0 a 10^5 Hz y (B) y (D) acercamiento en un rango de 10^3 a 10^5 Hz en el eje Y.

Las frecuencias seleccionadas para el cálculo de la capacitancia de la región de carga espacial corresponden al rango de frecuencias de 20 kHz a 30 kHz (encima de 10^4 Hz). Se conoce que a frecuencias menores de 100 Hz, la impedancia es dominada por la resistencia del sistema, en tanto que, a frecuencias mayores a 5 kHz se manifiesta la capacitancia de la región de carga espacial¹⁰⁸.

Las frecuencias seleccionadas para el cálculo de la inversa de las capacitancias asociadas a la capacitancia de la región de carga espacial para cada voltaje fueron 31622 Hz, 25118 Hz y 19952 Hz. Los valores obtenidos sirven para graficar las curvas de Mott-Schottky.

Se puede observar en la **Figura 46 (A)** que la muestra sin decapar presenta similares pendientes a las tres frecuencias críticas establecidas y un mismo punto de intersección, cercano a 0 V vs. Ag/AgCl KCl 3M. Sin embargo, la pendiente de la curva de la muestra sin decapar está más desplazada hacia los valores de potenciales negativos en comparación con la muestra decapada.

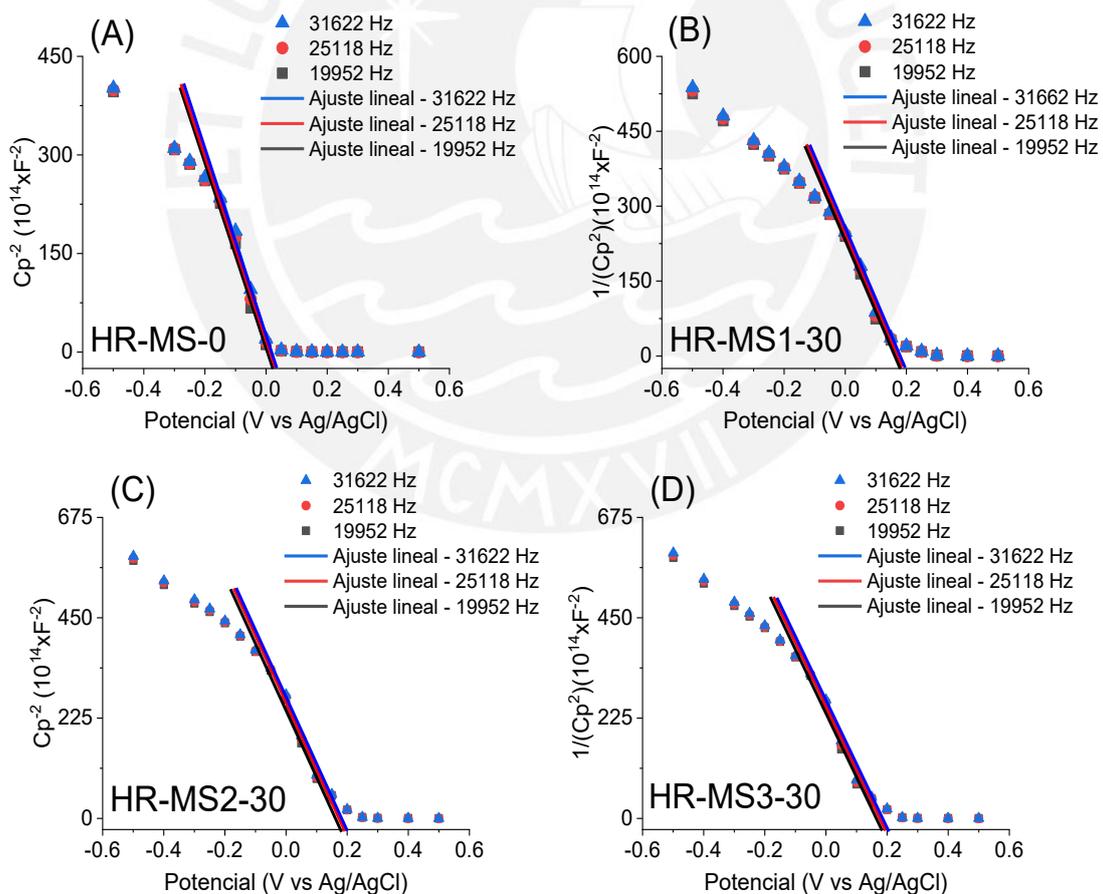


Figura 46. Comparación de curvas de Mott-Schottky de una muestra (A) sin decapar de p-Si (100) con denominación de alta resistividad (HR-MS-0) y tres réplicas de muestras (B), (C) y (D) con decapado de 30 min con solución de 10 % de HF con denominación de alta

resistividad (HR-MS-30) inmersas en una solución acuosa de H₂SO₄ 1 M purgada con nitrógeno.

Los ensayos realizados en las muestras decapadas por triplicado, también presentan pendientes similares a distintas frecuencias y coinciden en el punto de intersección en el eje X de 0,2 V vs. Ag/AgCl KCl 3M (**Figura 46**).

La concentración de dopaje y potencial de banda plana calculados a partir de los datos experimentales se presentan en la **Tabla 30 y Figura 47**. El cálculo de la concentración de dopaje se realiza con la **Ecuación 21**, mientras que el potencial de banda plana se realiza según la **Ecuación 26**. Los valores obtenidos se presentan dentro del rango esperado de concentración tanto para las muestras de alta resistividad o baja concentración de agente dopante ($1,36 \times 10^{15} - 2,75 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$).

Tabla 30. Resultados de concentración de dopaje (n) y potencial de banda plana (E_{fb}) de las muestras denominadas de alta resistividad (HR) decapas 30 min con una solución de HF 10 % durante 30 minutos (HR-MS-30) y sin decapar (HR-MS-0) e inmersas en un electrolito de H₂SO₄ 1M purgado con nitrógeno a tres frecuencias: 19952 Hz 25118 Hz y 31622 Hz.

Muestra	Frecuencia (Hz)	R ²	ΔY/ΔX	Conc. dopaje (cm ⁻³)	Potencial		
					Interce pto (V)	V vs. Ag/AgCl KCl 3M	V vs. SHE*
						Banda plana	
HR-MS-0	19952	0,988	1,49E+17	2,24E+15	0,00	0,025	0,235
	25118	0,989	1,48E+17	2,25E+15			
	31622	0,989	1,47E+17	2,27E+15			
HR-MS1-30	19952	0,982	1,43E+17	2,33E+15	0,20	0,225	0,435
	25118	0,986	1,44E+17	2,31E+15			
	31622	0,989	1,45E+17	2,29E+15			
HR-MS2-30	19952	0,965	1,46E+17	2,29E+15	0,20	0,225	0,435
	25118	0,972	1,49E+17	2,23E+15			
	31622	0,977	1,52E+17	2,20E+15			
HR-MS3-30	19952	0,954	1,43E+17	2,33E+15	0,20	0,225	0,435
	25118	0,964	1,46E+17	2,28E+15			
	31622	0,972	1,49E+17	2,24E+15			

*SHE = potencial estándar de hidrógeno, a 25 °C. Ag/AgCl, KCl 3M vs. SHE= + 0,210 V.

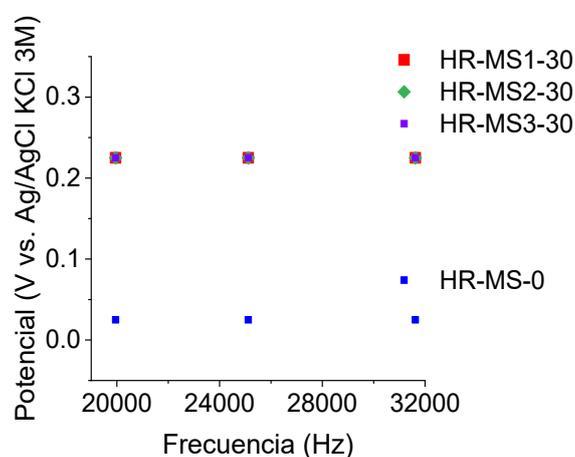


Figura 47. Valores experimentales del potencial de banda plana (E_{fb}) de las muestras p-Si (100) con denominación alta resistividad (HR) inmersas en un electrolito H_2SO_4 1M purgado con nitrógeno.

En la **Tabla 31** se observa los valores de E_{fb} para diferentes interfases silicio/electrolito. El potencial de banda plana encontrado de 0,225 V vs. Ag/AgCl KCl 3M es similar al reportado para p-Si (100) con un concentración de dopaje de $(2,28 \pm 0,04) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ y un potencial de banda plana de 0,115 V vs. Ag/AgCl KCl 3M realizado en soluciones electrolito de HF y presentado en la **Tabla 31**.

Tabla 31. Potencial de banda plana, E_{fb} , para diferentes materiales de silicio determinados bajo oscuridad diferentes soluciones de HF. Tomado de Zhang, 2001⁽⁵³⁾.

	Semiconductor	Solución acuosa	E_{fb} vs. SCE	E_{fb} vs. Ag/AgCl
Silicio tipo-p	(100) 3×10^{15}	0,1 % HF	0,160 ⁽¹⁰⁹⁾	0,115
	(100) 8 Ω cm	1 % HF	1,759 ⁽¹¹⁰⁾	1,714
	$4,5 \times 10^{16}$	5 % HF	1,300 ⁽¹¹¹⁾	1,255
	(100) $1,5 \times 10^{15}$	35 % HF	0,150 ⁽¹¹²⁾	0,105
	(111) $1,5 \times 10^{16}$	10 M HF	0,150 ⁽¹¹³⁾	0,105
Silicio tipo-n	(100) 3 Ω cm	1 % HF	-0,461 ⁽¹¹⁴⁾	-0,506
	(100) 10^{17}	1 % HF	-0,570 ⁽¹⁰⁹⁾	-0,615
	(111) $2,5 \times 10^{15}$	5 % HF, pH 1,4	-0,450 ⁽¹¹⁵⁾	-0,495
	(100) 0,01 Ω cm	5 % HF	-0,420 ⁽¹¹⁶⁾	-0,465
	(111) 5×10^{15}	10 M HF	-0,350 ⁽¹¹³⁾	-0,395

Nota: SCE = AgCl + 0,045V = SHE + 0,241V

7.3.4. Muestras de baja resistividad (LR-MS)

La **Ecuación 31** se utilizó para calcular la capacitancia de las muestras p-Si (100) con denominación de baja resistividad sin decapar (LR-MS-0) y decapadas por 30 minutos con una solución de HF 10% (LR-MS-30) a partir de los diagramas de Nyquist. Para ello se establecido como valor de la resistencia en serie del circuito (R_s) de 6 Ω en las muestras sin decapar y en las muestras decapadas. Las muestras permanecieron inmersas en la solución para la lectura de su OCP por 30 minutos antes del inicio de los ensayos de impedancia.

La **Figura 48** presenta los diagramas de Nyquist generadas durante el ensayo de la muestra LR-MS2-30. Se observa la formación de un semicírculo en el rango de frecuencias de 10^5 a 1 Hz (**Figura 48 (A) y (C)**), el cual se atribuye a la carga acumulada en la superficie del semiconductor en la capa de Helmholtz. Se realizó un acercamiento a la zona de altas frecuencias de 10^5 a 10^4 Hz (**Figura 48 (B) y (D)**),

pero no se logró observar el semicírculo característico correspondiente a la zona de carga espacial.

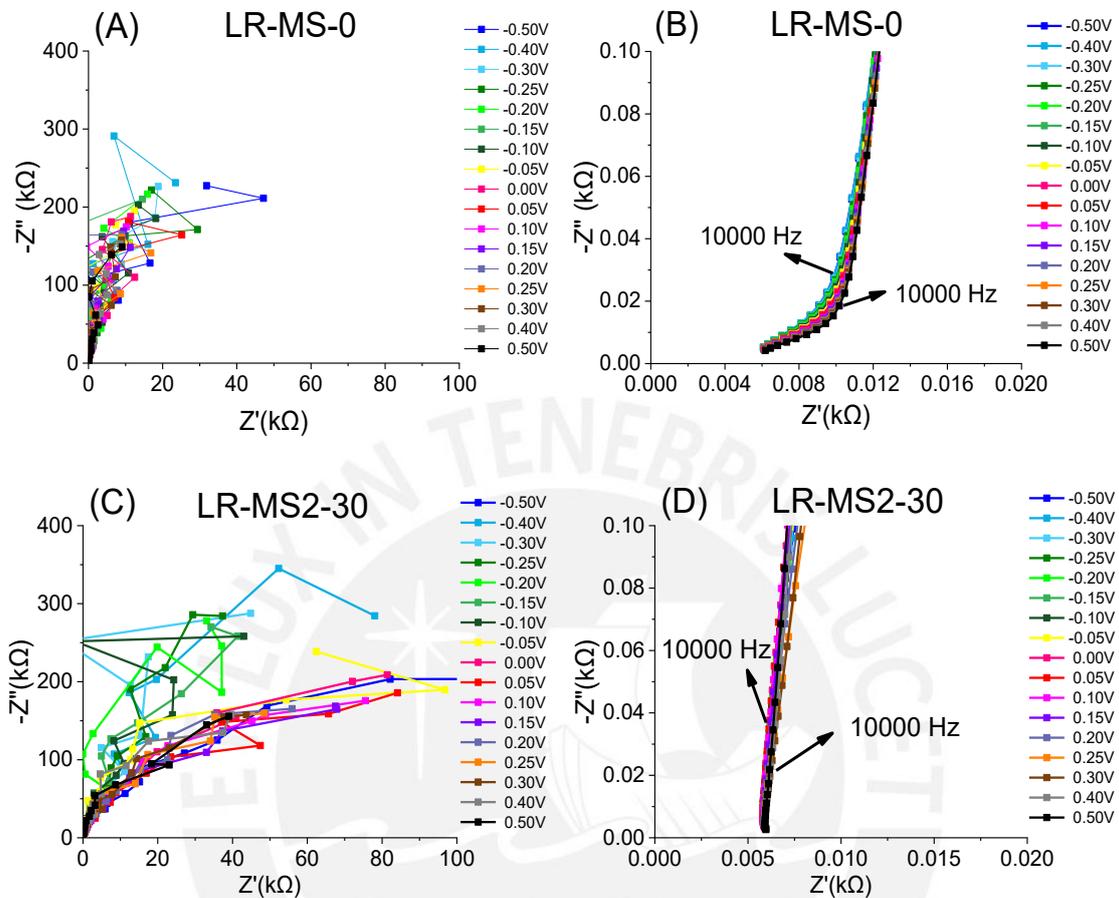


Figura 48. Diagramas de Nyquist ($-Z''$ vs. $-Z'$) obtenidos por la técnica de impedancia electroquímica potenciodinámica de la muestra de p-Si (100) con denominación de baja sin decapado (LR-MS-0) y con decapado de 30 minutos en HF 10 % (LR-MS2-30) e inmersa en una solución acuosa de H_2SO_4 1 M purgada con nitrógeno. (A) y (C) de 0 a 100 kΩ y acercamiento (B) y (D) en un rango de 0 a 0.02 kΩ respectivamente en el eje Y.

Los diagramas de Bode representan el incremento de la capacitancia en función de la frecuencia. La **Figura 49** muestra los diagramas Bode ($-Z''$ vs. Frecuencia) de la muestra p-Si (100) con denominación de alta resistividad (**Figura 49 (A) y (B)**) sin decapar (HR-MS-0) y (**Figura 49 (C) y (D)**) decapada por 30 minutos en HF 10 % (LR-MS2-30) vistas previamente. Se observa cómo se incrementa la capacitancia imaginaria, $-Z''$, con la disminución de la frecuencia. Las frecuencias seleccionadas se establecieron según la literatura (encima de 10 kHz hasta cerca de 1 MHz¹¹⁷). La capacitancia presente en esta región de altas frecuencia (2×10^4 a 3×10^4 Hz) se asocia con la carga acumulada en la región de carga espacial.

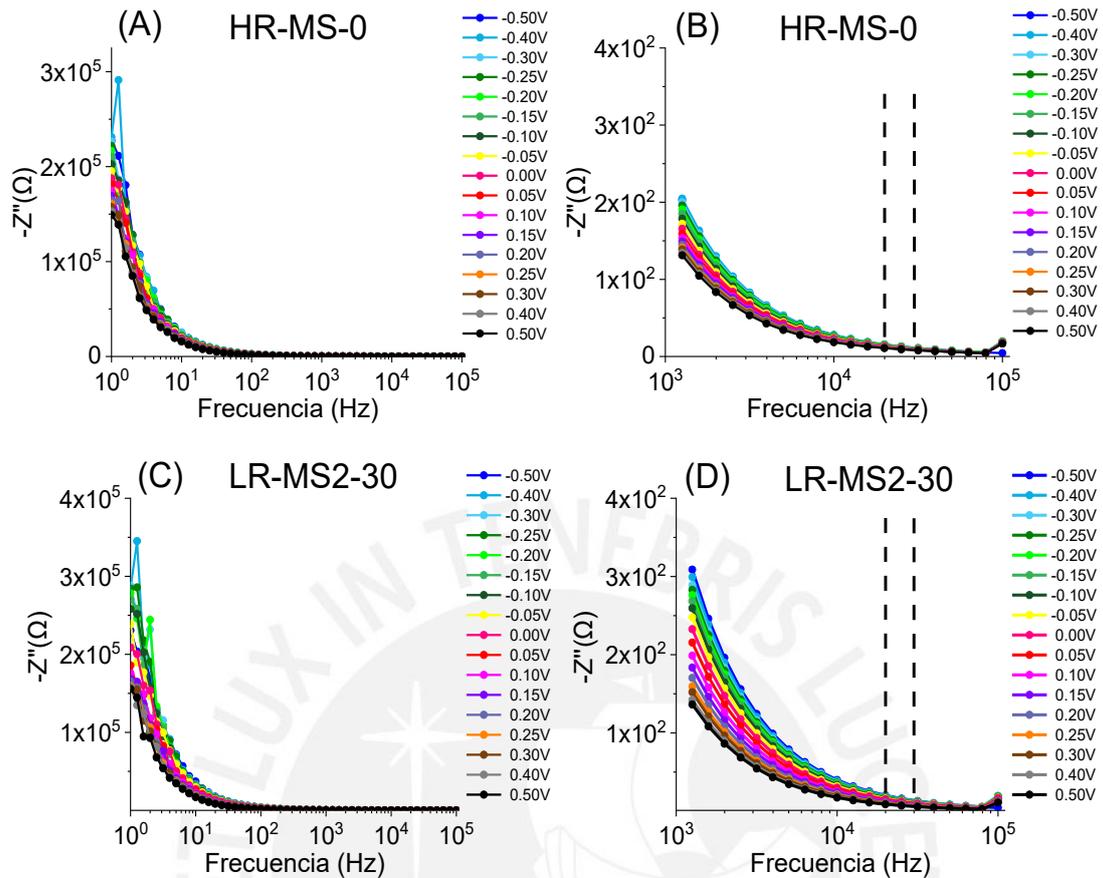


Figura 49. Diagramas de Bode ($-Z''$ vs. Frecuencia) obtenidos por la técnica de impedancia electroquímica potenciodinámica de la muestra de p-Si (100) con denominación de baja resistividad decapado por 30 min con solución de HF 10 % (LR-MS1-30) e inmersa en una solución acuosa de H_2SO_4 1 M purgada con nitrógeno. (A) y (C) en un rango de 0 a 10^5 Hz y (B) y (D) acercamiento en un rango de 10^3 a 10^5 Hz en el eje Y.

Una vez seleccionadas las frecuencias, se calcula la capacitancia a dicha frecuencia en cada curva obtenida a distinto voltaje, de esta manera se forma la gráfica de Mott-Schottky. La gráfica de Mott-Schottky presenta la inversa de la capacitancia a distintos voltajes y genera las gráficas de la **Figura 50**. Como se puede observar se realizaron los ensayos por triplicados en las muestras decapadas. En la muestra sin decapar, se observa que las líneas son paralelas, mientras en las muestras decapadas se superponen.

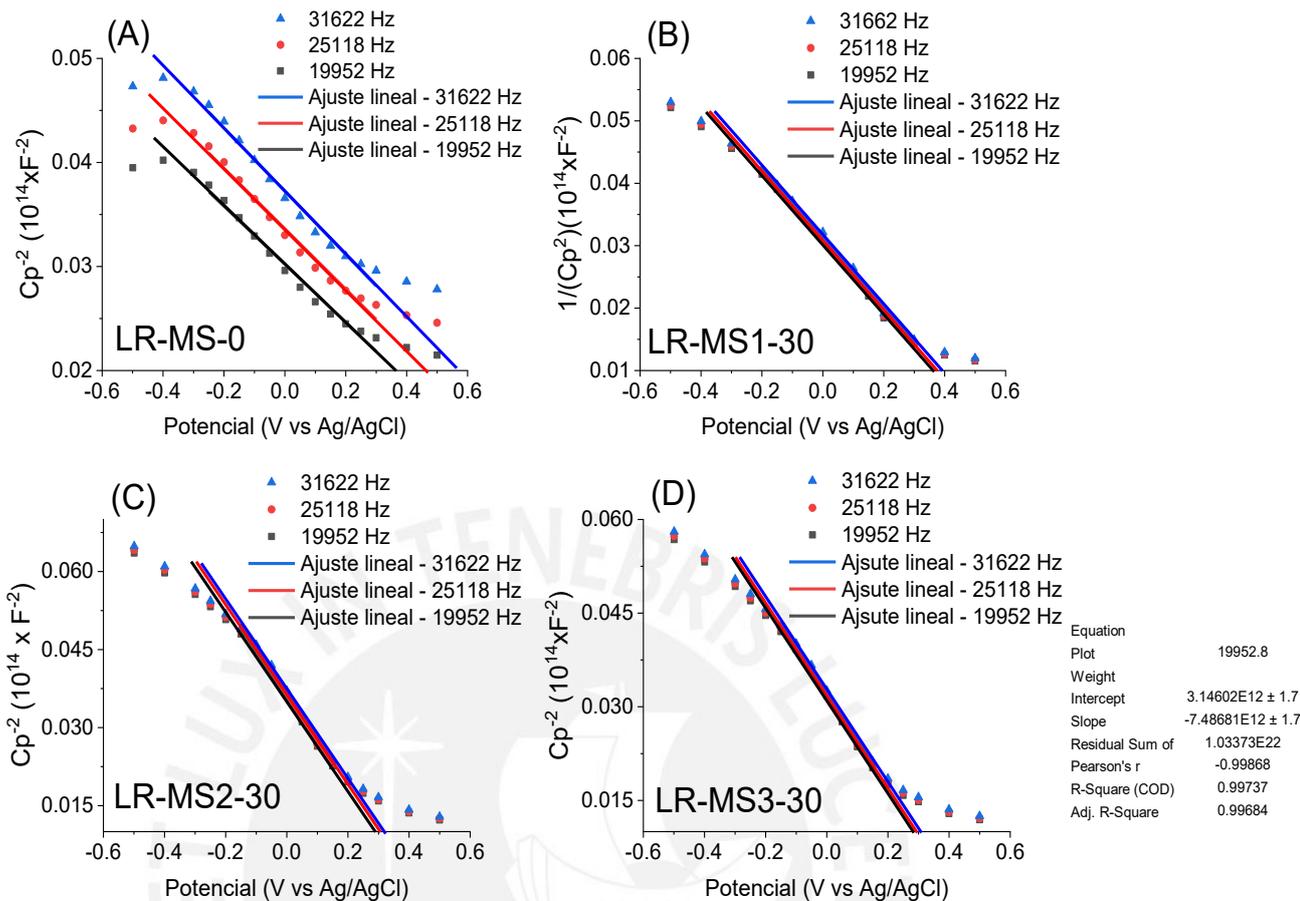


Figura 50. Comparación de curvas de Mott-Schottky de una muestra (A) sin decapar de p-Si (100) con denominación de baja resistividad (LR-MS-0) y (B), (C) y (D) decapado por 30 min con solución de HF 10 % con denominación de baja resistividad (LR-MS-30) e inmersas en una solución acuosa de H₂SO₄ 1 M purgada con nitrógeno.

En el caso de la muestra sin decapar (LR-MS-0), se observa que los interceptos en el eje X muestran diferencias para las tres frecuencias estudiadas. Este comportamiento ha sido atribuido a la presencia de estados superficiales (irregularidades en la superficie) en muestras y a la contribución de la capacitancia de la doble capa²⁸.

La concentración de dopaje y potencial de banda plana calculados a partir de los datos experimentales se presentan en la **Tabla 32** y **Figura 51**. El cálculo de la concentración de dopaje se realiza con la **Ecuación 21**, mientras que el potencial de banda plana se realiza según la **Ecuación 26**. Los valores obtenidos se presentan dentro del rango esperado de concentración para las de baja resistividad o alta concentración de agente dopante ($2,05 \times 10^{19} - 1,27 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Sin embargo, hay una gran variación en el valor del potencial de banda plana entre las muestras sin decapar y las muestras decapadas, siendo vital el decapado para una adecuada caracterización. Los valores obtenidos de potencial de banda plana para la muestra p-Si (100) de alta resistividad $0,33 \pm 0,05 \text{ V vs. Ag/AgCl KCl 3M}$ son más positivos en

comparación con los valores de las muestras de p-Si (100) de baja resistividad. Esta tendencia se observa al comparar las muestras p-Si (100) con una concentración de dopaje de $(2,28 \pm 0,04) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ y un potencial de banda plana de 0,115 V vs. Ag/AgCl. Del otro lado, la muestra con una concentración de dopaje de $(4,72 \pm 0,95) \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ y un potencial de banda plana de 1,255 V vs. Ag/AgCl realizado en soluciones electrolito de HF (ver **Tabla 32**)⁵³.

Tabla 32. Resultados de concentración de dopaje (n) y potencial de banda plana (E_{fb}) de las muestras denominadas de baja resistividad (LR) decapas 30 min con una solución de HF 10 % durante 30 minutos (LR-MS-30) y sin decapar (LR-MS-0) e inmersas en una solución acuosa de H_2SO_4 1M purgado con nitrógeno a tres frecuencias: 19952 Hz 25118 Hz y 31622 Hz.

Muestra	Frecuencia (Hz)	R^2	$ \Delta Y/\Delta X $	Conc. dopaje (cm^{-3})	Potencial			
					Intercepto (V)	V vs. Ag/AgCl KCl 3M	V vs. SHE*	
						Banda plana		
LR-MS-0	19952	0,982	2,94E+12	1,13E+20	Promedio 1,09E+20	0,38	0,505	0,715
	25118	0,982	3,06E+12	1,09E+20		0,48		
	31622	0,981	3,20E+12	1,04E+20		0,58		
LR-MS1-30	19952	0,996	5,61E+12	5,94E+19	5,94E+19	0,40	0,425	0,635
	25118	0,997	5,61E+12	5,94E+19				
	31622	0,996	5,61E+12	5,94E+19				
LR-MS2-30	19952	0,995	8,79E+12	3,79E+19	3,79E+19	0,30	0,325	0,535
	25118	0,995	8,82E+12	3,78E+19				
	31622	0,996	8,79E+12	3,79E+19				
LR-MS3-30	19952	0,997	7,49E+12	4,45E+19	4,45E+19	0,30	0,325	0,535
	25118	0,997	7,51E+12	4,44E+19				
	31622	0,997	7,49E+12	4,45E+19				

*SHE = potencial estándar de hidrógeno. Ag/AgCl, KCl (3M) vs. NHE= + 0,210 V a 25 °C.

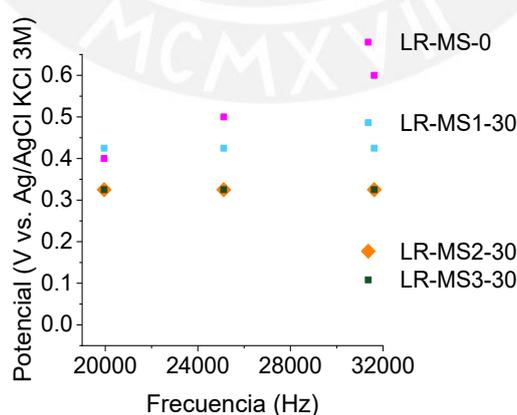


Figura 51. Valores experimentales del potencial de banda plana (E_{fb}) de las muestras p-Si (100) con denominación de baja (LR) inmersas en una solución acuosa de H_2SO_4 1M purgada con nitrógeno.

En la **Figura 52** se presenta una comparación de las gráficas de Mott-Schottky de las muestras p-Si con denominación de baja (LR) y alta resistividad (HR) decapadas

durante 30 minutos con una solución de HF 10 %. Se observa que el rango de variación de la impedancia al cuadrado de las muestras p-Si (100) con denominación de alta resistividad estuvo en (**Figura 52 (A)**) 0 a $600 \times 10^{14} \text{ F}^{-2}$ a diferencias de las de denominación de baja resistividad que se encontró entre (**Figura 52 (B)**) 0 a $0,06 \times 10^{14} \text{ F}^{-2}$. Asimismo, el R_s (resistencia del electrolito) empleado para las muestras de alta resistividad que fueron superior a 30Ω en comparación con las muestras de baja resistividad que fue 6Ω . Asimismo, el potencial de banda plana se encontró alrededor de $0,225 \text{ V vs. Ag/AgCl KCl 3M}$ ($0,43 \text{ V vs. SHE}$) para las muestras de alta resistividad, mientras que en las muestras de baja resistividad estuvo cercano a $0,33 \pm 0,05 \text{ V vs. Ag/AgCl KCl 3M}$ ($0,56 \pm 0,05 \text{ V vs. SHE}$).

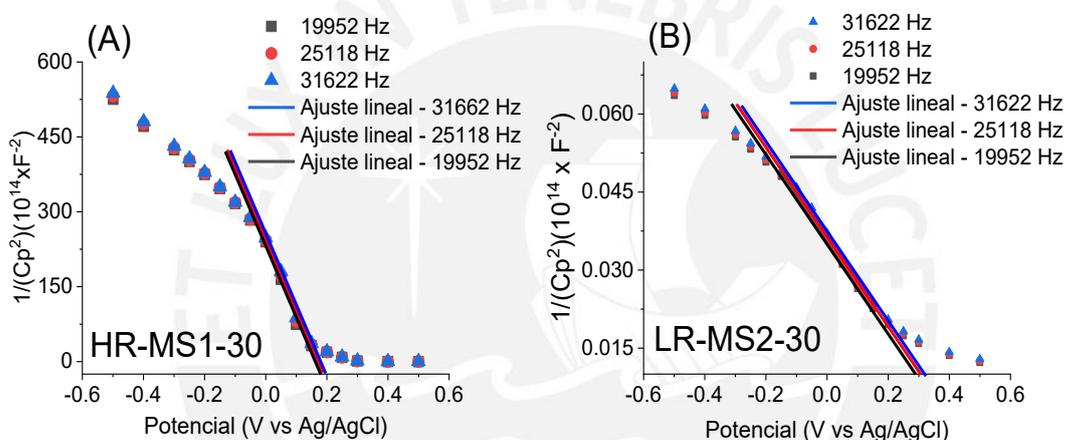


Figura 52. Comparación de curvas de Mott-Schottky de muestras de p-Si (100) con denominación de (A) alta resistividad (HR-MS1-30) y de (B) baja resistividad decapados por 30 min con solución de HF 10 % (LR-MS2-30) inmersa en una solución acuosa de H_2SO_4 1 M purgada con nitrógeno.

7.4. Ensayos de voltametría de barrido lineal (LSV)

Los ensayos de voltametría de barrido lineal consisten en variar el potencial del electrodo de trabajo (fotocátodo) mientras éste está sometido a una iluminación intermitente. Se determinará el “potencial onset” y la fotocorriente máxima de hidrógeno. Los voltamogramas obtenidos muestran la densidad de fotocorriente (mA cm^{-2}) vs. voltaje (V vs. Ag/AgCl KCl 3M).

7.4.1. Muestras de alta resistividad (HR-LSV)

El efecto del tratamiento químico en la generación de fotocorriente se observa en la **Figura 53**. Se puede observar una densidad de fotocorriente máxima de alrededor $-0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ observada a $1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl KCl 3M}$ en la muestra sin decapar en comparación con los -16 mA cm^{-2} observada a $-1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl KCl 3M}$ en la muestra decapada. Esto significa que la muestra sin decapar solo produce 3 %

de la fotocorriente generada en la muestra decapada en condiciones de voltaje aplicado de $-1,0\text{ V vs. Ag/AgCl KCl 3M}$. En ambos casos se observó una fotocorriente oscura (sin iluminación) de $-0,02\text{ mA cm}^{-2}$.

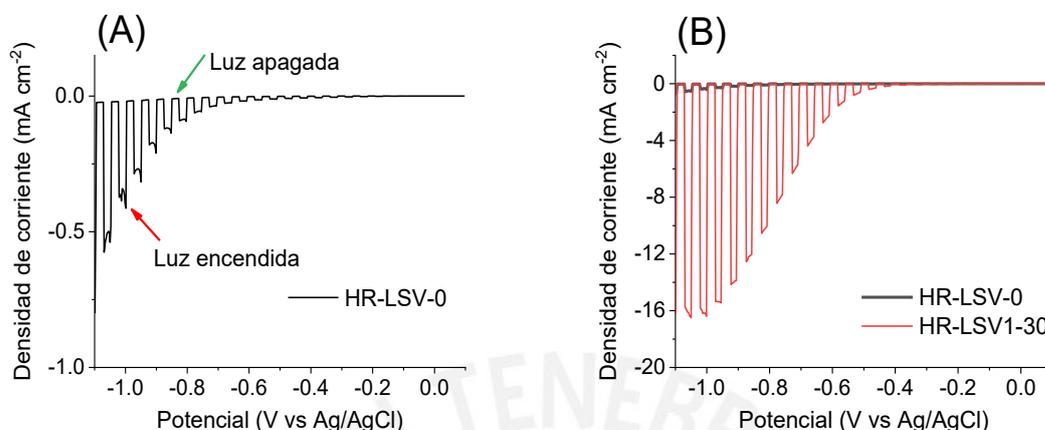


Figura 53. Comparación de curvas LSV de muestra de p-Si (100) con denominación de alta resistividad (A) sin decapado (HR-LSV-0) y (B) decapada por 30 min en una solución de HF 10 % (HR-LSV1-30) inmersas en una solución acuosa de H_2SO_4 1M purgada con nitrógeno.

Se realizaron ensayos por triplicado para determinar la fotocorriente máxima generada, observándose que las muestras alcanzan una densidad de corriente cercana a $-16,01 \pm 1,16\text{ mA cm}^{-2}$ al aplicar un potencial de $1\text{ V vs. Ag/AgCl KCl 3M}$ (Figura 54).

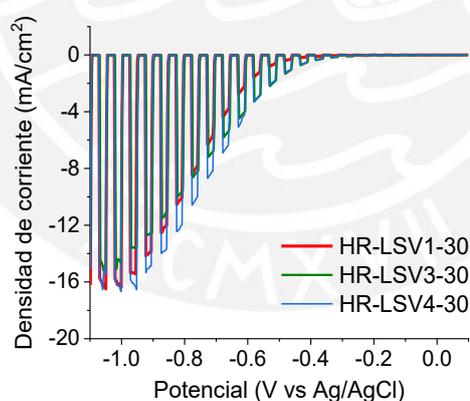


Figura 54. Curvas de LSV de ensayos por triplicado de la muestra de p-Si (100) con denominación de alta resistividad decapada por 30 min en una solución de HF 10 % (HR-LSV-30) inmersas en una solución acuosa de H_2SO_4 1M purgada con nitrógeno.

El potencial onset se define como el potencial necesario para al generar una fotocorriente de $-0,1\text{ mA cm}^{-2}$ (18), por tanto, el potencial onset promedio obtenido es de $-0,30 \pm 0,06\text{ V vs. Ag/AgCl KCl 3M}$ (Figura 55). El valor de onset suele estar cercano al valor de potencial de banda plana. El valor del potencial de banda plana para las muestras p-Si con denominación de alta resistividad se calculó en $0,225\text{ V vs. Ag/AgCl KCl 3M}$ (ver Tabla 31). Se puede observar una diferencia de $0,525\text{ V vs. Ag/AgCl KCl 3M}$ entre el potencial onset y el potencial de banda plana,.

Maier et al. (1996)²¹ emplearon recubrimientos de platino sobre p-Si(111) para mejorar la actividad electrocatalítica y estabilidad química reportaron un potencial onset ubicado entre los 0,295 V a 0,095 V vs. Ag/AgCl KCl 3M (0,5 a 0,3 V vs. SHE). Además, Dominey et al. (1982)²³ observaron un desplazamiento del potencial onset en silicio tipo-p (p-Si) dopado con boro (3-7 ohm cm) de 0,225 V a -0,045 V vs. Ag/AgCl KCl 3M (0,435 V a 0,165 V vs. SHE) en medio.

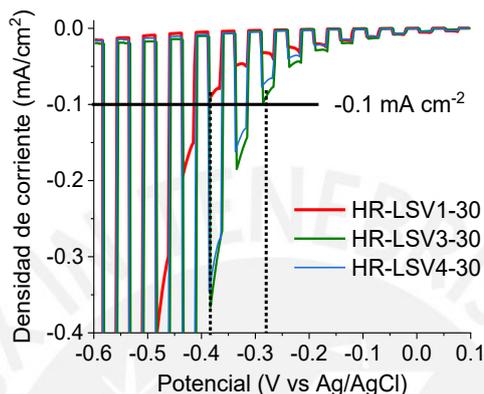


Figura 55. Acercamiento de la muestra p-Si (100) con denominación de alta resistividad decapada por 30 min en una solución de HF 10 % (HR-LSV-30) en la zona de -0,4 a -0,1 mA cm⁻² para determinación del potencial onset inmersas en una solución acuosa de H₂SO₄ 1M purgada con nitrógeno.

7.4.2. Muestras de alta resistividad (HR-LSV) vs. baja resistividad (LR-LSV)

En las muestras de baja resistividad que presentan una alta concentración de dopaje no se presenta una variación de la fotocorriente al estar bajo iluminación o sin ella, se observa que recién se inicia la generación de hidrógeno a un voltaje cercano a 1,0 V, con un aumento rápido de la fotocorriente (**Figura 56**). Este comportamiento cuasi-metálico ocurre debido a que el nivel de Fermi generado por el dopaje se acerca a la banda de valencia con el incremento de la concentración. Por tal motivo, los electrones ya no cuentan con un nivel de energía vacío en una posición adecuada para saltar a la banda de conducción el semiconductor no produce fotocorriente. En cambio, lo que ocurre es un aumento de la densidad de carga en la superficie del semiconductor.

Priyadarshani et al.¹⁰⁷ estudiaron semiconductores p-Si en soluciones de HF al 1% mediante espectroscopía de impedancia electroquímica y reportaron que el incremento del dopaje en semiconductores de p-Si con resistividades eléctricas en el orden de 0,01-0,02 a 0,001-0,005 Ω cm. Esta resistencia eléctrica disminuye demasiado a altas concentraciones de dopaje y la mayor parte de la corriente pasa por el resistor, lo cual produce un comportamiento del tipo metálico¹⁰⁷.

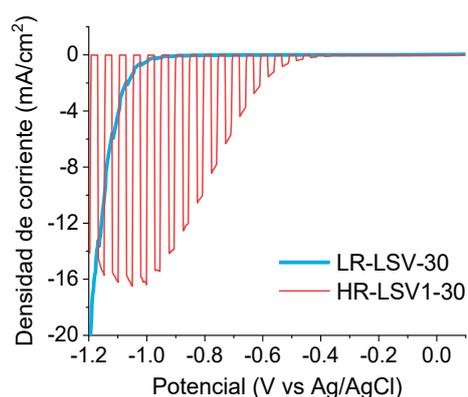


Figura 56. Comparación de curvas LSV de muestra de p-Si (100) con denominación de baja resistividad decapada por 30 min en una solución de HF 10 % (LR-LSV-30) y con denominación de alta resistividad (HR-LSV1-30) inmersas en una solución acuosa de H₂SO₄ 1M purgada con nitrógeno.

7.5. Ensayos de cronoamperometría

El potencial aplicado en los ensayos de cronoamperometría se escogió de manera que permita la producción de una intensidad de fotocorriente significativa pero no tan alta en el sentido de evitar la excesiva formación de burbujas de hidrógeno para prevenir la interrupción de la señal de corriente. Se estableció como potencial aplicado el valor de -0,6 V vs. Ag/AgCl KCl 3M en base a los resultados de LSV. En la **Figura 57 (A)** se presenta una vista de acercamiento del ensayo LSV bajo iluminación intermitente para el fotocátodo de p-Si (100) con denominación de alta resistividad (mostrado previamente en la **Figura 55**).

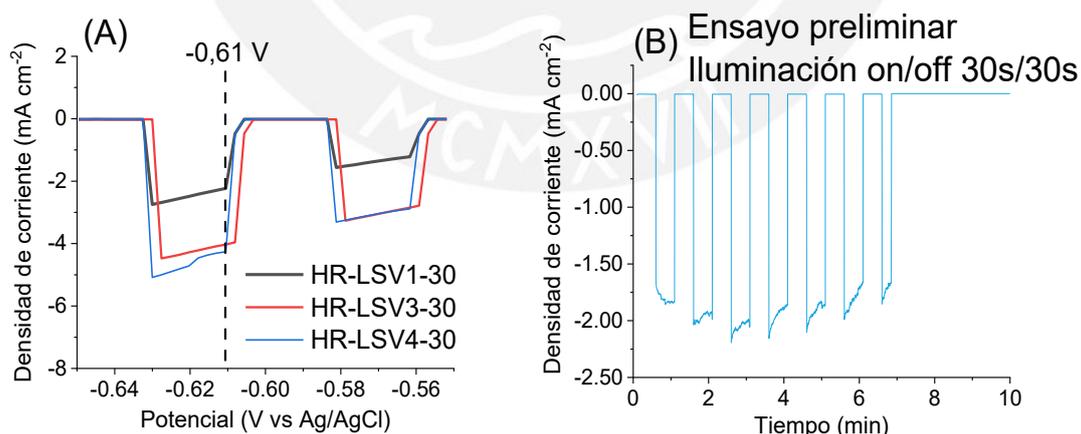


Figura 57. Ensayos realizados en una solución acuosa de H₂SO₄ 1M purgada con nitrógeno de una muestra p-Si (100) con denominación de alta resistividad. (A) Acercamiento de la gráfica de LSV alrededor del voltaje -0.60V y (B) ensayo preliminar de cronoamperometría con un voltaje de -0,6 V vs. Ag/AgCl KCl 3M con un tiempo de iluminación on/off de 30s/30s.

Se observa que a un potencial aplicado -0,61 V vs. Ag/AgCl KCl 3M permite alcanzar una densidad de fotocorriente alrededor de $-3,49 \pm 1,11 \text{ mA cm}^{-2}$.

Los ensayos de cronoamperometría se realizaron con un tiempo de iluminación on/off 5s/25s. Esto permitió tener una señal constante a lo largo del tiempo aun potencial de 0,6 V vs. Ag/AgCl 3M KCl.

Se realizaron ensayos de cronoamperometría durante 3 días consecutivos con una solución de H₂SO₄ 1M burbujeada con nitrógeno o aire con las muestras p-Si (100) con denominación de alta resistividad. Para verificar que las condiciones son óptimas, se verifica que la fotocorriente generada bajo oscuridad se encuentre entre 0 a -0,05 mA cm⁻² (**Figura 58**). Una fotocorriente oscura con un voltaje más negativo puede atribuirse a un problema de filtración de la solución en la celda PEC. En la **Figura 59** se presenta un ejemplo de una muestra con problemas de filtración de solución electrolito en la celda PEC, observándose una fotocorriente oscura más negativa que -0,05 mA cm⁻².

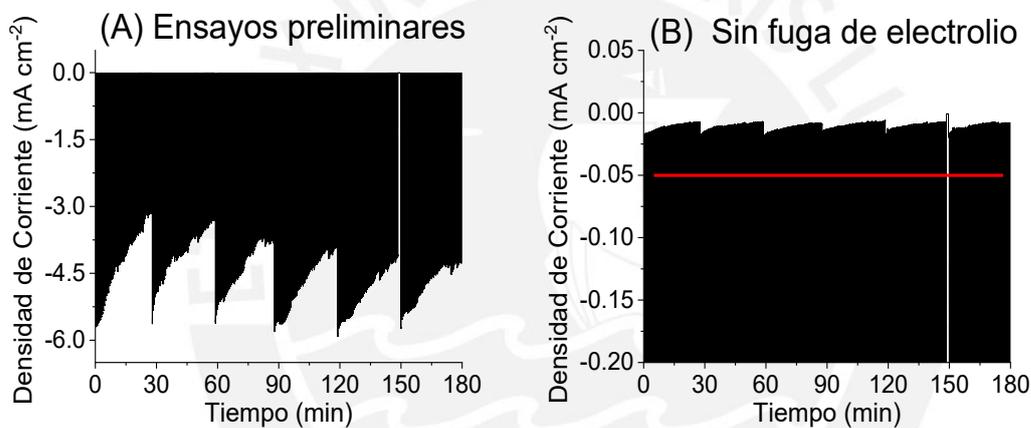


Figura 58. Curvas de ensayos de cronoamperometría de una muestra p-Si (100) con denominación de alta resistividad en una solución acuosa de H₂SO₄ 1 M purgada con nitrógeno al aplicar un potencial externo de -0,6 V vs. Ag/AgCl KCl 3M con una iluminación on/off de 5s/25s durante (A) los primeros 180 minutos de ensayo (3 horas) del primer día de ensayo y (B) acercamiento sin presencia de fotocorriente oscura.

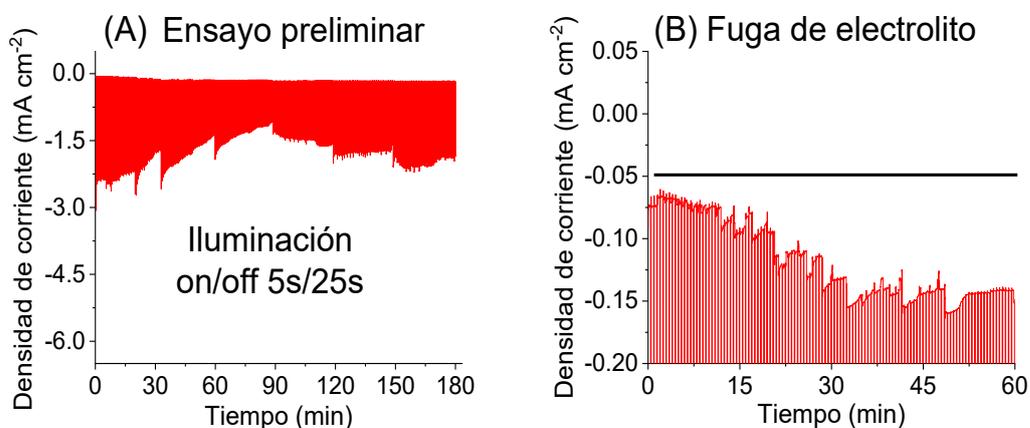


Figura 59. Curvas de ensayos de cronoamperometría con una iluminación on/off de 5s/25s con una solución acuosa de H₂SO₄ 1 M purgada con nitrógeno de una muestra p-Si (100) con

denominación de alta resistividad con un potencial externo de $-0,6\text{ V}$ durante (A) los primeros 180 minutos de ensayo (3 horas) del primer día de ensayo y (B) acercamiento con presencia de fotocorriente oscura.

Las gráficas de cronoamperometría con el ciclo on/off 5s/25s presentan una disminución en su señal sin que esta sea interrumpida por la generación excesiva de burbujas de hidrógeno. Para prevenir la excesiva acumulación hidrógeno gas en el electrodo a lo largo de tiempos relativamente largos de la PEC, se realizó la remoción de las burbujas remanentes en la superficie del p-Si (100) cada 30 minutos.

Los ensayos de cronoamperometría realizados a lo largo del tiempo total de tres días en las muestras p-Si (100) con denominación de alta resistividad por duplicado en una solución de H_2SO_4 1M burbujeada con nitrógeno (al inicio del ensayo) se presentan en las **Figura 60** y **Figura 61**. Ambas muestras presentan densidades de corriente de hidrógeno cercana a los $-15,00$ y $-6,00\text{ mA cm}^{-2}$ respectivamente. Dichas densidades de fotocorriente fueron estables durante los primeros dos días. El tercer día se observa un decaimiento de la fotocorriente en ambas muestras, encontrándose entre $-3,00$ a $-1,5\text{ mA cm}^{-2}$. El decaimiento de la densidad de fotocorriente generada se asocia a la formación de un film de óxido de silicio en la superficie del semiconductor.

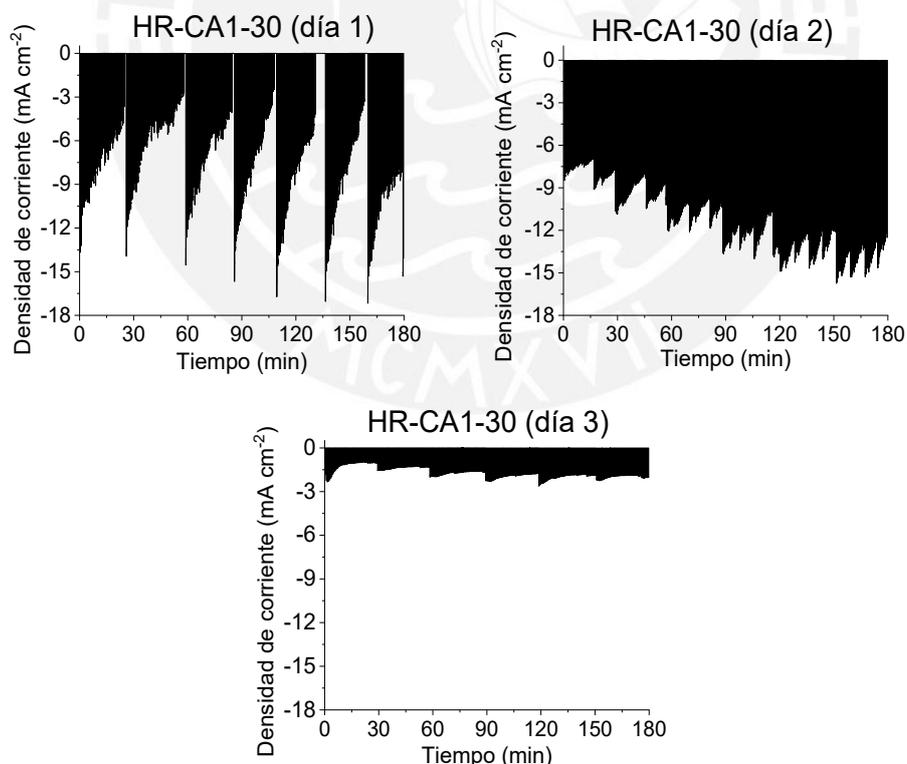


Figura 60. Ensayos de cronoamperometría de larga duración (3 días) de la muestra de p-Si (100) con denominación de alta resistividad decapada por 30 min en una solución de HF 10 % (HR-CA1-30) e inmersa en solución acuosa de H_2SO_4 1 M burbujeada con nitrógeno.

En los picos de densidad de fotocorriente de la muestra HR-CA1-30 (día 1) (**Figura 60**) se observa un rápido decaimiento de la señal en el primer día (de -13 a -4 mA cm^{-2}).

Este comportamiento puede atribuirse a la generación de varias burbujas de hidrógeno en la superficie recién decapada, lo cual ocuparía la superficie del semiconductor sin tener el tiempo suficiente para abandonar la superficie del electrodo. El segundo día, HR-CA1-3 (día 2), se observa que la señal decae los primeros 15 minutos para posteriormente incrementarse, esto se puede asociar a que la muestra ya no genera hidrógeno de manera tan rápida debido a que la muestra ya empezó a presentar la formación de óxido. El tercer día, HR-CA1-3 (día 3), se observa una menor densidad de fotocorriente ($-1,5$ mA cm^{-2}) y un decaimiento lento del mismo. La fotocorriente no vuelve a incrementarse solo hasta después del retiro de burbujas, esto puede atribuirse a una menor generación de burbujas de hidrógeno.

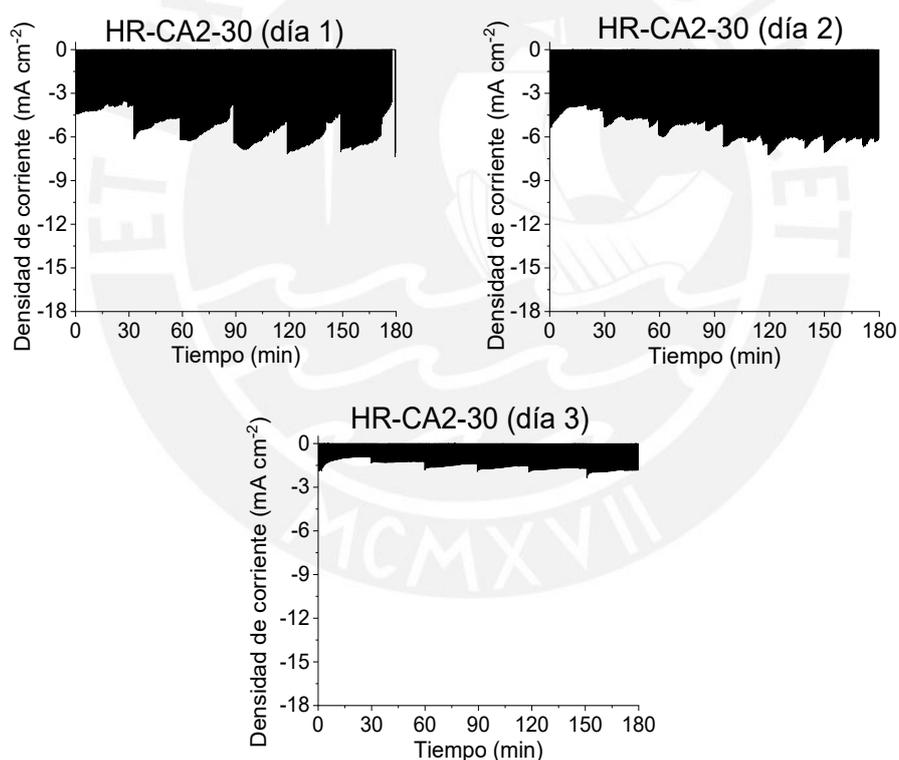


Figura 61. Ensayos de cronoamperometría de larga duración (3 días) de la muestra de p-Si (100) con denominación de alta resistividad decapada por 30 min en una solución de HF 10 % (HR-CA2-30) e inmersa en solución acuosa de H_2SO_4 1 M burbujeada con nitrógeno.

En los picos de densidad de fotocorriente de la muestra HR-CA2-30 (día 1) (**Figura 61**) se observa una fotocorriente en el rango de -4 y -6 mA cm^{-2} , la cual es menor a la muestra HR-CA1-30 durante su primer día. El segundo día, HR-CA2-3 (día 2), se observa una fotocorriente en el rango de -5 a 6 mA cm^{-2} similar a la observada el primer día. La fotocorriente se mantiene casi constante después de los primeros

minutos de realizada la limpieza (retirado burbujas). Esto se puede asociar a que la muestra ya no genera hidrógeno de manera tan rápida debido a que la muestra ya empezó a presentar la formación de óxido. En el tercer día, HR-CA2-3 (día 3) se observa una densidad de fotocorriente de $-1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ aproximadamente, también atribuido a una menor generación de burbujas de hidrógeno.

Los ensayos realizados en una solución burbujeada con aire se presentan en las **Figura 62** y **Figura 63**. Ambos muestran una producción máxima de densidad de fotocorriente entre -9 y -18 mA cm^{-2} respectivamente el primer día. El tercer día se observa un decaimiento de la fotocorriente en ambas muestras, encontrándose entre $-4,00$ y $-1,5 \text{ mA cm}^{-2}$, atribuido a la formación de un film de óxido de silicio en la superficie del semiconductor.

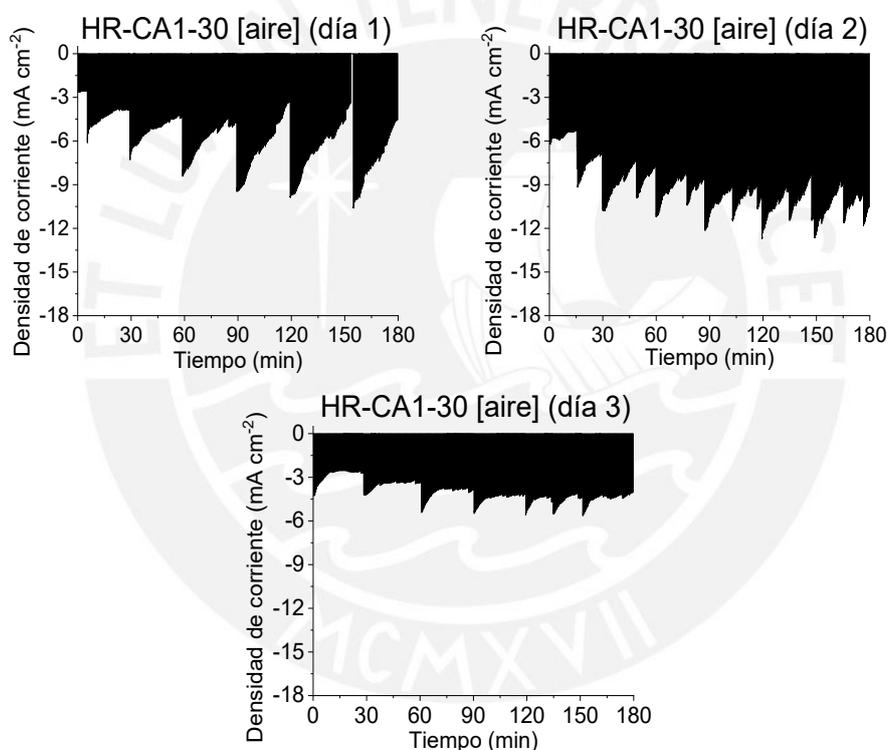


Figura 62. Ensayos de cronoamperometría de larga duración (3 días) de la muestra de p-Si (100) con denominación de alta resistividad decapada por 30 min en una solución de HF 10 % (HR-CA1-30 [aire]) e inmersa en solución acuosa de H_2SO_4 1 M burbujeada con aire.

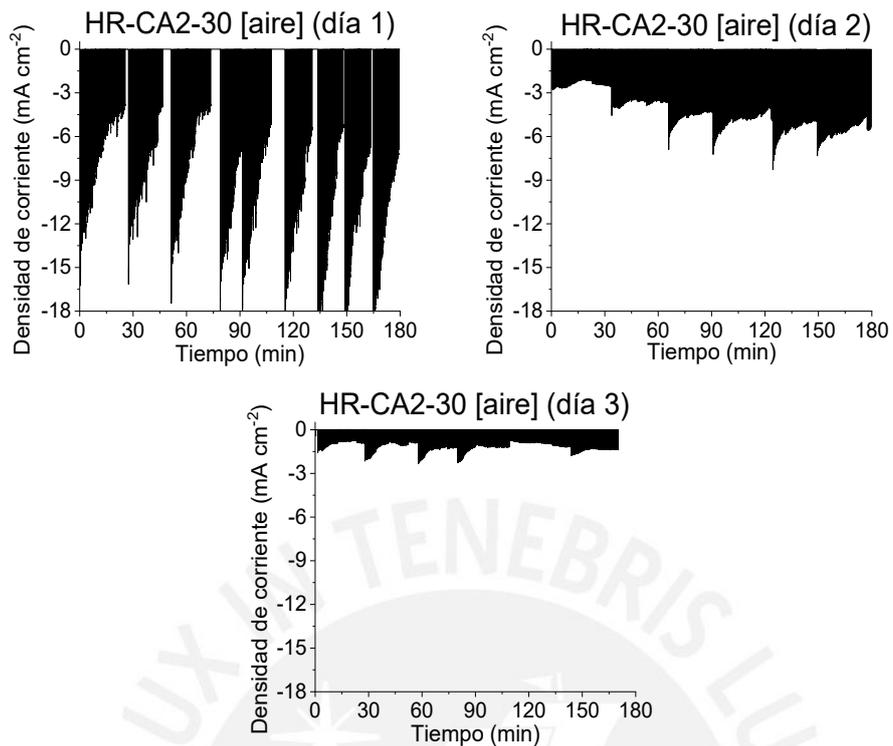


Figura 63. Ensayos de cronoamperometría de larga duración (3 días) de la muestra de p-Si (100) con denominación de alta resistividad decapada por 30 min en una solución de HF 10 % (HR-CA2-30 [aire]) e inmersa en solución acuosa de H₂SO₄ 1 M burbujeada con aire.

Los resultados de los ensayos de cronoamperometría de las muestras inmersas en solución de H₂SO₄ burbujeada con nitrógeno y aire se presentan en la **Tabla 33**. El burbujeo con nitrógeno o aire solo se realiza antes del inicio del ensayo. En primer lugar, se observa que el OCP se vuelve más positivo con el aumento del tiempo de ensayo, presentándose el valor de OCP más positivo en la muestra inmersa en el electrolito burbujeado con aire, HR-CA2-30 [aire], alcanzándose un valor de 238 mV vs. Ag/AgCl KCl 3M al tercer día. Sobre el decaimiento de la señal inicial, se puede decir que es mayor el primer día en ambos casos, observándose una disminución la diferencia entre la corriente máxima alcanzada y el valor mínimo de fotocorriente el segundo día.

Tabla 33. Potencial de circuito abierto (OCP) de muestras p-Si (100) en electrolito de H₂SO₄ 1M burbujeada con nitrógeno o aire antes del inicio de los ensayos de cronoamperometría y primera densidad de fotocorriente detectada de cada día al inicio de los ensayos.

Muestra	Purga antes del inicio del ensayo	OCP (mV vs. Ag/AgCl KCl 3M)			Densidad de fotocorriente máxima (mA cm ⁻²)		
		Día			Día		
		1	2	3	1	2	3,0
HR-CA1-30	N ₂	-21	-1	222	-18	-15	-3,0
HR-CA2-30	N ₂	-41	10	187	-6	-6	-1,5
HR-CA1-30 [aire]	Aire	-52	107	123	-9	-10	-4,0
HR-CA2-30 [aire]	Aire	-22	218	238	-18	-7	-1,5

La **Figura 64** es una fotografía de la celda PEC durante un ensayo de cronoamperometría. Se puede observar la formación de burbujas de hidrógeno en la superficie del semiconductor.



Figura 64. Tomas fotográficas del electrodo de trabajo p-Si (100) durante la formación de burbujas de hidrógeno durante los ensayos de cronoamperometría en H₂SO₄ 1M.

La **Figura 65** es una representación de las burbujas de hidrógeno formadas sobre el semiconductor durante los ensayos de cronoamperometría en la primera hora, del primer día de ensayo. Este esquema puede representar lo que ocurre el primer día, donde el decaimiento de la intensidad de la señal de corriente es bastante drástico en ciertos periodos del ensayo. Como se mencionó anteriormente, este comportamiento puede atribuirse a que el hidrógeno generado empieza a acumularse y bloquear parcialmente el paso de corriente a través la superficie del fotocátodo. Por lo tanto, el área de contacto entre la solución electrolito y el semiconductor se reduce.

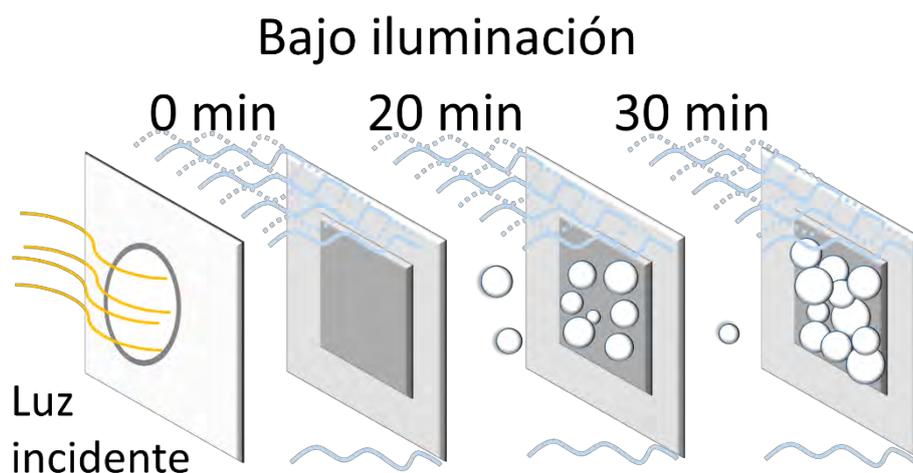


Figura 65. Representación esquemática de la generación de burbujas en los ensayos de larga duración de cronoamperometría.

La variación de la intensidad de fotocorriente de hidrógeno en la superficie del fotocátodo de un día a otro se representa en la **Figura 66**. La generación de burbujas de hidrógeno es mayor el primer día en comparación con el segundo día. Esto está asociado a la superficie recién decapada de la muestra.

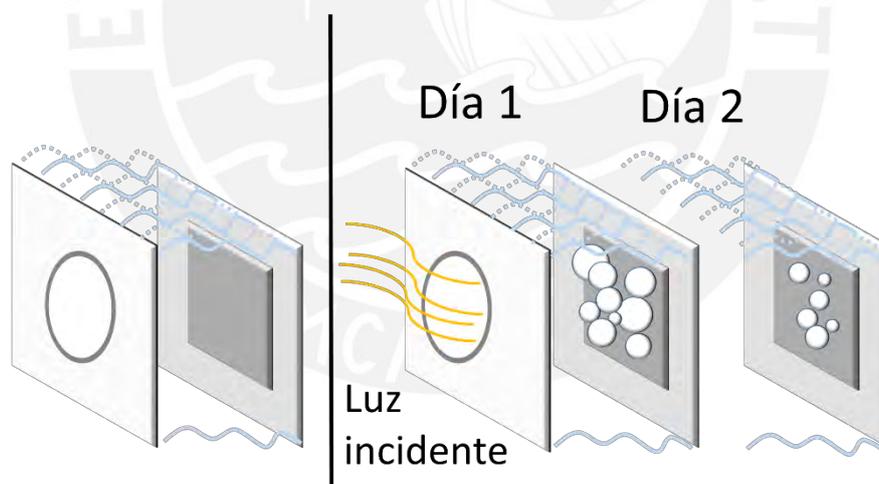


Figura 66. Representación esquemática de la generación de burbujas en los ensayos de larga duración de cronoamperometría.

Al comparar el incremento de la intensidad de fotocorriente inmediatamente después de la eliminación de burbujas de hidrógeno realizada cada 30 minutos, se observa que con el aumento del tiempo hay un ligero incremento de la densidad de fotocorriente. Esto podría atribuirse a la hidrofobicidad de la superficie (**Figura 67**). Por ejemplo, el primer día, la superficie recién decapada con ácido fluorhídrico puede presentar terminaciones hidrogenadas que lo vuelven hidrofóbico, lo cual podría generar una menor generación de densidad de fotocorriente al inicio del ensayo. Luego de la

limpieza, la primera señal de fotocorriente presenta un ligero aumento, que se incrementa gradualmente luego de cada limpieza. Se ha reportado que una superficie hidrofílica se caracteriza por la presencia de grupos OH, es decir, cubierta por óxidos o hidróxidos. Del otro lado, una superficie hidrofóbica está cubierta presenta en su superficie Si-H, Si-CH_x, o Si-F⁵⁴. Las superficies hidrofóbicas pueden ser generadas al poner en contacto una muestra con soluciones diluidas de HF y luego enjuagarlas con agua destilada¹¹⁸.



Figura 67. Representación esquemática de humectabilidad de la superficie del electrodo de p-Si (100) con el paso del tiempo durante el ensayo de cronoamperometría.

En la **Figura 68** se observa los ángulos de contactos formados por una gota de sobre capas de diamantes dopadas con boro sin modificar (**Figura 68 (A)**) y modificadas con terminaciones de hidrógeno, 92° (**Figura 68 (B)**), y oxígeno, 12° (**Figura 68 (C)**). Se puede observar que las superficies con terminaciones de oxígeno presentan un ángulo de contacto menor, por tanto, se estarían humectando con mayor facilidad¹¹⁹.

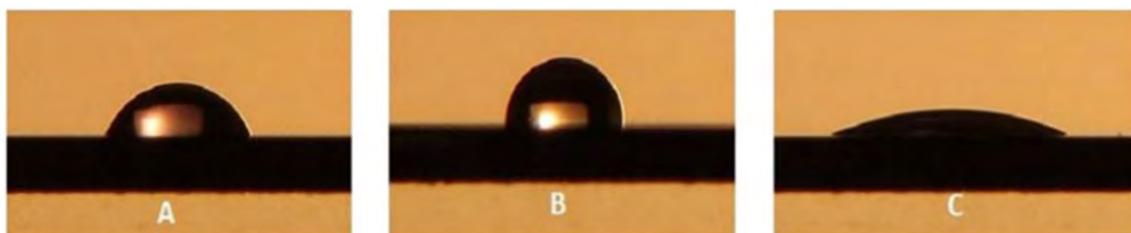


Figura 68. Ángulos de contacto de una muestra de diamante dopada con boro (A) sin modificar y modificada con terminaciones de (B) hidrógeno y (C) oxígeno. Tomado de Vlčková, et al. (2015)¹¹⁹.

La humectabilidad de la superficie influye en la transferencia de electrones en una reacción redox y la liberación de gases de las reacciones electroquímicas^{120,121,122}. Meng et al. (2017)¹²³ depositaron moléculas de OTS (octadecil trimetoxisilano) en la superficie de Pt-TiO₂-NTs (nanotubos de TiO₂ soportados en electrodos de platino)

para modificar su humectabilidad debido al efecto de rugosidad de la superficie y las cadenas hidrofóbicas de carbono octadecil presentes en las moléculas de OTS. Observaron un incremento mayor de densidad de corriente atribuido a la baja fuerza de adhesión de las burbujas de gas a la superficie hidrofílica, lo que permite una rápida liberación de grandes moléculas de gas del electrodo, lo cual permite el contacto entre el Pt y el electrolito. Asimismo, diversos artículos indican que la humectabilidad de una superficie es un factor importante en las reacciones de evolución de hidrógeno. Tian et al (2019)¹²⁴ modificaron fibras de carbón con nano láminas de NiP₂ dopadas con Al que fueron inmersas en una solución de 0,5 M de H₂SO₄, y observó una rápida liberación de burbujas de hidrógeno debido a la nano-estructura superhidrofílica e aerofóbica generada, y aumenta la eficiencia de evolución del gas y evita el bloqueo de los sitios activos que permiten la actividad catalítica¹²⁵.

7.5.1. Caracterización morfológica y de la composición química de la superficie de electrodos de p-Si (100) después del ensayo de cronoamperometría

Las micrografías de las muestras p-Si (100) denominadas de alta resistividad (HR, 5-10 Ω cm) después de los ensayos de cronoamperometría de larga duración en solución acuosa de H₂SO₄ 1M purgada con nitrógeno se presentan en las **Figura 69** y purgada con aire en la **Figura 70**. Los ensayos se hicieron por duplicados. Todas las figuras presentaron una magnificación de 2000X y 50X aumentos a un voltaje de aceleración de 20 kV.

Morfología de superficie de electrodos de p-Si (100) luego de ensayos de cronoamperometría

Las muestras p-Si (100) denominadas de alta resistividad HR-CA1-30 y HR-CA2-30 después del tercer día de ensayo se presenta en la **Figura 69**.

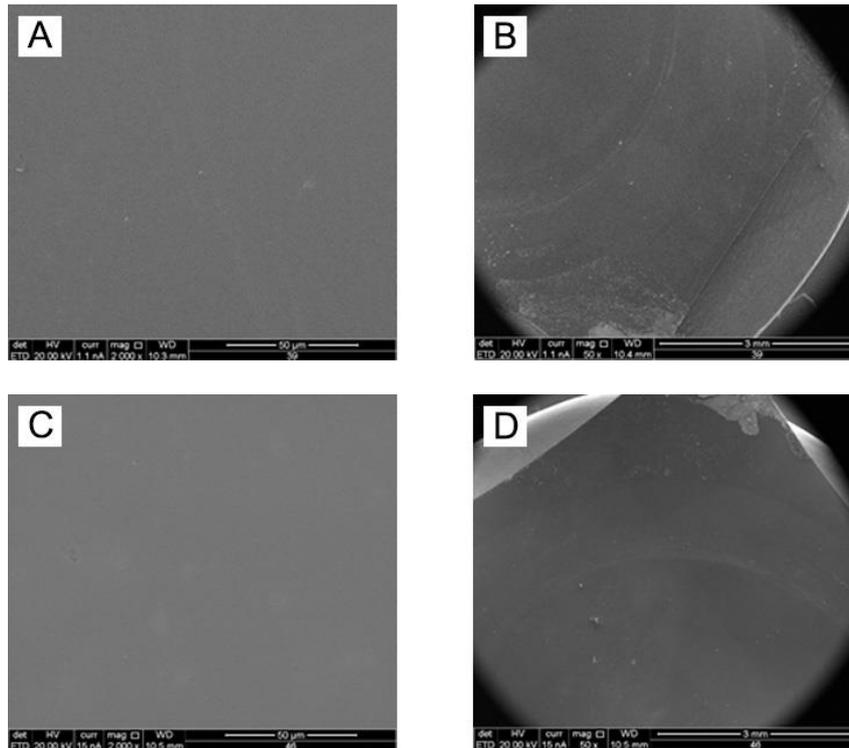


Figura 69. Micrografía de barrido electrónico de p-Si (100) con denominación de alta resistividad eléctrica e inmerso en una solución acuosa de H_2SO_4 1M purgada con nitrógeno y sometido a pruebas de larga duración con periodos de iluminación intermitente: HR-CA1-30 (día 3), con un voltaje de aceleración de 20 kV: (A) a 2000X aumentos y (B) 50X aumentos; HR-CA2-30 (día 3), con un voltaje de aceleración de 20 kV: (C) a 2000X aumentos y (D) 50X aumentos.

La zona en contacto con la solución electrolito purgada con nitrógeno se observa homogénea y plana, **Figura 69 (A)**. En el acercamiento, **Figura 69 (B)**, se observa el detalle entre la zona en contacto con solución electrolito y la zona protegida con el O-ring, no se observa una diferencia significativa. En la **Figura 69 (C)** se puede observar que la réplica posee una superficie homogénea y plana. Asimismo, en el acercamiento en la región límite entre la zona en contacto con el electrolito y protegida por el O-ring no se observan diferencias **Figuras 69 (D)**.

Morfología de superficie de electrodos de p-Si (100) de denominación de alta resistividad (HR-CA) inmersas en una solución electrolito purgada con aire

Las muestras p-Si (100) denominadas de alta resistividad HR-CA1-30 [aire] y HR-CA2-30 [aire] después del tercer día de ensayo se presenta en la **Figura 70**.

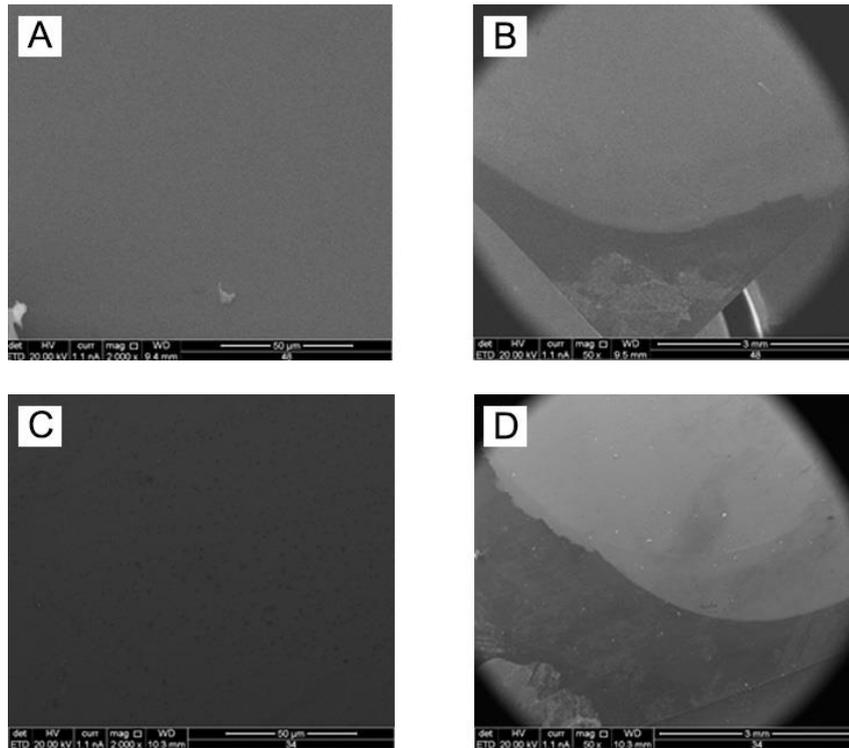


Figura 70. Micrografía de barrido electrónico de p-Si (100) con denominación de alta resistividad eléctrica e inmerso en una solución acuosa de H_2SO_4 1M purgada con aire y sometido a pruebas de larga duración con periodos de iluminación intermitente: HR-CA1-30 [aire] (día 3), con un voltaje de aceleración de 20 kV: (A) a 2000X aumentos y (B) 50X aumentos; HR-CA2-30 [aire] (día 3), con un voltaje de aceleración de 20 kV: (C) a 2000X aumentos y (D) 50X aumentos.

La zona en contacto con la solución electrolito purgada con nitrógeno se observa homogénea y plana, **Figura 70 (A)**. En el acercamiento, **Figura 70 (B)**, se observa el detalle entre la zona en contacto con solución electrolito y la zona protegida con el O-ring, observándose un cambio en el color de la superficie. En la **Figura 70 (C)** se puede observar que la réplica posee una superficie homogénea y plana. Asimismo, en el acercamiento en la región límite entre la zona en contacto con el electrolito y protegida por el O-ring se observan diferencias del color de la superficie **Figuras 70 (D)**.

Composición química de la superficie de electrodos de p-Si (100) de denominación de alta resistividad (HR-CA) inmersas en una solución acuosa purgada con aire

Los ensayos de EDS se realizaron con dos voltajes de aceleración: 20 kV y 5 kV. La profundidad del volumen alcanzado por el haz de electrones en la muestra se reduce con un voltaje de aceleración de 5 kV, lo que significa que el resultado final presente una mayor contribución de la composición superficial de la muestra. En tanto que, con un mayor voltaje de aceleración, 20 kV, la profundidad del volumen de estudio sería

mayor, lo cual reduce la contribución de la composición de la superficie. Como se observa en los resultados de la **Tabla 34**, el % en peso y atómico del contenido de oxígeno se incrementa con un voltaje de aceleración de 5 kV, lo cual sería atribuido a la presencia de óxido de silicio en la superficie del semiconductor. Se puede observar que hay una mayor presencia de óxidos en la superficie del electrodo que fue ensayado en una solución de electrolito purgada con aire.

Tabla 34. Resultados de espectroscopias de energía dispersiva (EDS) de las muestras p-Si (100) de denominación de alta resistividad después de los ensayos de cronoamperometría de larga duración (3 días) realizado en soluciones de H₂SO₄ 1 M burbujeadas con nitrógeno y aire.

Muestra	Elemento	% Peso		% atómico		% Error	
		Voltaje de aceleración		Voltaje de aceleración		Voltaje de aceleración	
		20kV	5kV	20kV	5kV	20kV	5kV
HR-CA1-30	O K	0,35	1,15	0,62	2,01	99,91	66,5
	Si K	99,65	98,85	99,38	97,99	1,59	7,43
HR-CA2-30	O K	0,23	1,09	0,41	1,9	99,99	25,2
	Si K	99,77	98,91	99,59	98,1	1,65	7,37
HR-CA1-30 [aire]	O K	8,97	22,43	14,75	33,67	17,07	9,22
	Si K	91,03	77,57	85,25	66,33	2,01	7,51
HR-CA2-30 [aire]	O K	1,24	7,02	2,15	11,71	41,53	10,75
	Si K	98,76	92,98	97,85	88,29	1,37	6,74

7.5.2. Medición del espesor de SiO₂ formado en la superficie del electrodo de p-Si (100) después del ensayo de cronoamperometría

Se determinó la rugosidad y espesor de las películas formadas en las muestras p-Si (100) de denominación de alta resistividad con la técnica de elipsometría. Los resultados fueron calculados con el modelo de Cauchy.

El modelo Cauchy puede ser empleado para la caracterización de materiales dieléctricos transparentes como el SiO₂, Al₂O₃, Si₃N₄ y TiO₂¹²⁶.

Los resultados de los espesores y rugosidad se presentan en la **Tabla 35**, se puede observar que el espesor de la muestra sin ningún tratamiento (“as received”) y la muestra inmersa en una solución electrolito purgada con nitrógeno no presentaron una diferencia significativa de espesor. Del otro lado, la muestra inmersa en una solución acuosa de H₂SO₄ 1M purgada con aire, HR-CA2-30 [aire], presento un incremento del espesor de película de hasta 15,36 nm, el espesor puede ser atribuido a la formación de SiO₂ debido a la presencia de oxígeno en la solución electrolito purgada con aire.

Tabla 35. Resultados de espesor de película y rugosidad de las muestras p-Si (100) de denominación de alta resistividad después de los ensayos de cronoamperometría de larga duración (3 días) realizado en soluciones de H₂SO₄ 1 M burbujeadas con nitrógeno y aire.

Muestra	Espesor de óxido superficial (nm)	Rugosidad superficial (nm)	Error cuadrático medio
“as received”	0,02	4,34	0,22
HR-CA1-30	0,00	10,00	0,38
HR-CA2-30 [aire]	15,36	7,13	0,58

El ajuste de los resultados obtenidos se evalúa según el error cuadrático medio. El modelo Cauchy presento valores menores de 1 (**Tabla 35**). Rzodkiewicz y Panas¹²⁷ también realizaron mediciones de elipsometría de films de SiO₂ en substratos de silicio sometidos a una oxidación térmica y reportaron un buen ajuste con el modelo de Cauchy.

Los resultados obtenidos demuestran la influencia de la presencia de oxígeno en la solución electrolito, lo cual demostraría que no sería favorable a la generación de fotocorriente durante periodos largos de tiempo en muestras de p-Si (100) inmersos en solución electrolito ácida bajo iluminación intermitente.

Investigaciones previas, tal como, Morita et al.⁵⁷ reportaron la formación de una capa de óxido entre 6 a 10 Å o 0,6 a 1 nm en p-Si (100) y n-Si (100) expuestos al aire durante 70 días con una humedad relativa de 42 %. Asimismo, reportaron un espesor de óxido de hasta 16 Å o 1,6 nm en muestras de silicio inmersas durante 7 días en agua ultrapura con una concentración de 9 ppm de oxígeno disuelto, el cual se reduce a 4 Å o 0,4 nm con la reducción del contenido de oxígeno de la solución a 0,04 ppm.

8. CONCLUSIONES

- Se estudió el efecto del tratamiento químico de las superficies de las muestras p-Si (100) de denominación de baja y alta resistividad mediante ensayos de potencial de circuito abierto en una solución de HF al 10 % por un tiempo de 10 y 30 minutos e inmersas en una solución acuosa de H₂SO₄ 1M purgada con nitrógeno. Los valores de OCP en las muestras p-Si (100) con denominación de baja resistividad con tratamiento químico presentaron un valor más negativo (-0,04 vs. Ag/AgCl KCl 3M) en comparación con las muestras p-Si (100) con denominación de alta resistividad con tratamiento químico (+0,06 V vs. Ag/AgCl KCl 3M).
- Los valores de OCP en las muestras p-Si (100) con denominación de alta resistividad presentaron un desplazamiento de alrededor 0,15 V vs. Ag/AgCl KCl 3M a valores negativos de su OCP luego de ser decapadas con HF al 10 %. Se empleó la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica potenciodinámica para caracterizar electrodos de p-Si (100) con dos valores diferentes de resistividad eléctrica sumergidos en electrolitos de H₂SO₄ 1M purgado con nitrógeno en condiciones de oscuridad. La concentración de dopaje y potencial de banda plana fueron calculados a través del análisis de Mott-Schottky. La concentración de dopaje fue de $(2,28 \pm 0,04) \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ y $(4,72 \pm 0,95) \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ para los semiconductores con resistividad eléctrica de 5-10 $\Omega \text{ cm}$ y 0,001-0,005 $\Omega \text{ cm}$ respectivamente. Dichos valores fueron consistentes con lo esperado. Por otro lado, los valores de potencial de banda plana fueron de 0,225 V y $0,33 \pm 0,5 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl KCl 3M para las muestras de alta y baja resistividad respectivamente.
- Se empleó la técnica de voltametría de barrido lineal para caracterizar electrodos de p-Si (100) con dos valores diferentes de resistividad eléctrica sumergidos en solución acuosa de H₂SO₄ 1M purgado con nitrógeno bajo luz intermitente con una fuente de iluminación de xenón con una irradiancia de AM1.5G a fin de estudiar la fotocorriente generada para la producción de hidrógeno. En el caso de muestras p-Si (100) con denominación de baja resistividad no se observó fotocorriente y el potencial HER fue observado a -1,0 vs Ag/AgCl KCl 3M. Dicho comportamiento sugiere que la muestra p-Si (100) con 0,001-0,005 $\Omega \text{ cm}$ tiene un comportamiento del tipo metálico.
 - A partir de los ensayos LSV se estableció que la muestra p-Si (100) de denominación de alta resistividad alcanzó una densidad fotocorriente

máxima de -16 mA cm^{-2} a $-1,0 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl KCl 3M. Asimismo, que su potencial onset se encontró a $-0,3 \pm 0,06 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl KCl 3M.

- Se observó que el tratamiento de ataque químico en HF 10 % previo a los ensayos de LSV tuvo mucha influencia en la densidad de fotocorriente de hidrógeno. En el caso de la muestra p-Si (100) de denominación de alta resistividad se observó una fotocorriente $-0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ cuando la muestra fue ensayada en su estado “as received” a diferencia de -16 mA cm^{-2} para la muestra sometida a tratamiento previo en HF 10% por 30 minutos.
- Se llevaron a cabo ensayos de cronoamperometría de larga duración (tres días) con las muestras de p-Si(100) de denominación de alta resistividad en electrolitos de H_2SO_4 1M purgados con nitrógeno y aire y bajo ciclos de iluminación intermitente con régimen on/off de 5 s/ 25 s a fin de establecer la estabilidad de la fotocorriente generada por un semiconductor bajo condiciones de operación.
 - Para las muestras inmersas en electrolitos de H_2SO_4 1M purgados tanto con nitrógeno y aire se observa durante el primer día la disminución de la fotocorriente es más drástica atribuido a una rápida formación de burbujas de hidrógeno que cubren la superficie del semiconductor. Esta disminución es menor en los días posteriores debido a la reducción de la velocidad de formación de hidrógeno ocasionada por la oxidación de la superficie del semiconductor.
 - Para las muestras inmersas en electrolitos de H_2SO_4 1M purgados tanto con nitrógeno y aire se observa durante las 3 horas del primer día de ensayo, se observa un incremento de la densidad de fotocorriente después de cada limpieza (remoción de burbujas) de la superficie lo cual se atribuye a una mejor humectación de la superficie con el paso del tiempo, lo cual favorece la producción de fotocorriente.
 - Para las muestras inmersas en electrolitos de H_2SO_4 1M purgados tanto con nitrógeno y aire. se observar una disminución de la fotocorriente al aumentar el tiempo de ensayo (comparación entre días), lo cual se puede atribuir a la formación de un film de óxido sobre la superficie.
 - En los ensayos de cronoamperometría de larga duración se observó un mayor contenido de óxidos en las muestras p-Si (100) con denominación de alta resistividad inmersas en una solución acuosa purgada con aire, esto se atribuye a la formación de SiO_2 inducido por la mayor cantidad de oxígeno disuelto introducido en el electrolito. La formación de SiO_2 se

evidenció con la presencia de oxígeno en los ensayos EDS realizados en las muestras HR-CA-30 [aire] y HR-CA2-30 [aire]. Asimismo, esto se observa en el mayor espesor (15 nm) encontrado mediante los ensayos de elipsometría en HR-CA2-30 [aire]).

9. RECOMENDACIONES

- Realizar un estudio previo del carácter óhmico de los contactos depositados en la superficie de las muestras. Asimismo, evaluar el uso de otros materiales de contacto, como por ejemplo el oro, para contactar el sustrato de silicio con el potencióstato.
- El barrido a un rango de frecuencia más alto para poder estudiar mejor las señales producidas por la región de carga espacial.
- Emplear de una celda fotoelectroquímica que permita la remoción de las burbujas de hidrógeno durante la realización de ensayos de larga duración.
- Posteriores estudios pueden realizar la evaluación de la fotocorriente generada en sustratos de silicio recubiertos con otros materiales (p.e. carburo de silicio, óxido de titanio, entre otros). Así como, evaluar la generación de fotocorriente al variar la longitud de onda del espectro solar aplicado sobre ellos.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) UNESCO. Objetivo 7: Garantizar el acceso a una energía asequible, segura, sostenible y moderna para todos <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/energy/>. Visto: Febrero 2022.
- (2) Sivula, K.; Van De Krol, R. Semiconducting Materials for Photoelectrochemical Energy Conversion. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1* (2). <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2015.10>.
- (3) Van De Krol, R.; Gratzel, M. *Photoelectrochemical Hydrogen Production*; Springe Science+Business Media: New York, 2012.
- (4) Schlapbach, L.; Züttel, A. Hydrogen-Storage Materials for Mobile Applications. *Nature* **2001**, *414* (6861), 353–358. <https://doi.org/10.1038/35104634>.
- (5) Crabtree, G. W.; Dresselhaus, M. S. The Hydrogen Fuel Alternative. *MRS Bull.* **2008**, *33* (4), 421–428. <https://doi.org/10.1557/mrs2008.84>.
- (6) Yan, X.; Javed, R.; Gong, Y.; Ye, D.; Zhao, H. Electrochemical Water Electrolysis Fundamentals and Technologies. In *Electrochemical Water Electrolysis Fundamentals and Technologies*; Zhang, L., Zhao, H., Wilkinson, D., Sun, X., Zhang, J., Eds.; CRC Press: Boca Ratón, 2020.
- (7) Van De Krol, R.; Gratzel, M. Photoelectrochemical Measurements. In *Photoelectrochemical hydrogen production*; Springer: New York, 2012.
- (8) Fujishima, A.; Kohayakawa, K.; Honda, K. Hydrogen Production under Sunlight with an Electrochemical Photocell. *J. Electrochem. Soc.* **1975**, *122* (11), 1487–1489. <https://doi.org/10.1149/1.2134048>.
- (9) Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, *238*, 38–40. <https://doi.org/10.1038/238038a0>.
- (10) Kudo, A.; Miseki, Y. Heterogeneous Photocatalyst Materials for Water Splitting. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (1), 253–278. <https://doi.org/10.1039/b800489g>.
- (11) Jiang, C.; Moniz, S. J. A.; Wang, A.; Zhang, T.; Tang, J. Photoelectrochemical Devices for Solar Water Splitting – Materials and Challenges. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (15), 4645–4660. <https://doi.org/10.1039/c6cs00306k>.
- (12) Dias, P.; Mendes, A. *Hydrogen Production from Photoelectrochemical Water Splitting*; 2018. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-7789-5_957.
- (13) Madou, M. J.; Loo, B. H.; Frese, K. W.; Morrison, R. Bulk and Surface Characterization of the Silicon Electrode. *Surf. Sci.* **1981**, *108*, 135–152.
- (14) Tamayo Pereyra, R. Potencial de Las Energías Renovables En El Perú. **2011**.
- (15) Romero-Hernandez, S.; Rodríguez-Granada, B.; Romero-Hernandez, O.; Wood, D. *Solar Energy Potential*; 2012.
- (16) Yoshikawa, K.; Kawasaki, H.; Yoshida, W.; Irie, T.; Konishi, K.; Nakano, K.; Uto, T.; Adachi, D.; Kanematsu, M.; Uzu, H.; Yamamoto, K. Silicon Heterojunction Solar Cell with Interdigitated Back Contacts for a Photoconversion Efficiency over 26%. *Nat. Energy* **2017**, *2* (5). <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.32>.
- (17) Chen, Z.; Dinh, N.; Miller, E. *Photoelectrochemical Water Splitting: Standards, Experimental Methods, and Protocols*; Springer, 2013.
- (18) Bourgeteau, T. Development of Hybrid Photocathodes for Solar Hydrogen Production, Université Paris-Saclay, 2015.
- (19) Dominey, R. N.; Lewis, N. S.; Bruce, J. A.; Bookbinder, D. C.; Wrighton, M. S. Improvement of Photoelectrochemical Hydrogen Generation by Surface Modification of P-Type Silicon Semiconductor Photocathodes. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104* (2), 467–482. <https://doi.org/10.1021/ja00366a016>.
- (20) Lai, Y. H.; Park, H. S.; Zhang, J. Z.; Matthews, P. D.; Wright, D. S.; Reisner, E. A Si Photocathode Protected and Activated with a Ti and Ni Composite Film for Solar Hydrogen Production. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *21* (10), 3919–3923. <https://doi.org/10.1002/chem.201406566>.
- (21) Maier, C. U.; Specht, M.; Bilger, G. Hydrogen Evolution on Platinum-Coated p-Silicon Photocathodes. *Int. J. Hydrogen Energy* **1996**, *21* (10), 859–864. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(96\)00023-7](https://doi.org/10.1016/0360-3199(96)00023-7).
- (22) Seger, B.; Pedersen, T.; Laursen, A. B.; Vesborg, P. C. K.; Hansen, O.; Chorkendorff, I. Using TiO₂ as a Conductive Protective Layer for Photocathodic H₂ Evolution. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (3), 1057–1064. <https://doi.org/10.1021/ja309523t>.

- (23) Neudeck P.G. *The VLSI Handbook / Chapter 5 SiC Technology*; CRC Press, 2006.
- (24) Guerra, J. A.; Montañez, L. M.; Tucto, K.; Angulo, J.; Winnaker, A.; Guerra, J. A.; Tucto, K.; Angulo, J.; Winnaker, A. Bandgap Engineering of Amorphous Hydrogenated Silicon Carbide J. **2016**, No. June. <https://doi.org/10.1557/adv.2016>.
- (25) Weingärtner, R.; Guerra Torres, J. A.; Erlenbach, O.; Gálvez De La Puente, G.; De Zela, F.; Winnacker, A. Bandgap Engineering of the Amorphous Wide Bandgap Semiconductor (SiC) $1-x(\text{AlN})_x$ Doped with Terbium and Its Optical Emission Properties. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **2010**, 174 (1–3), 114–118. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.03.033>.
- (26) L. Calcagno, F. Giorgis, A. Maktharis, P. Musumeci y F. Pirri. Compositional and Structural Properties of Deuterated Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposited Silicon-Carbon Alloys. *Philos. Mag. B Phys. Condens. Matter; Stat. Mech. Electron. Opt. Magn. Prop.* **1999**, 79 (10), 1685–1694. <https://doi.org/10.1080/014186399256493>.
- (27) Staebler, D. L.; Wronski, C. R. Reversible Conductivity Changes in Discharge-Produced Amorphous Si. *Appl. Phys. Lett.* **1977**, 31 (4), 292–294. <https://doi.org/10.1063/1.89674>.
- (28) Mejia, M. D. C.; Sánchez, L. F.; Kurniawan, M.; Eggert, L.; Tejada, A.; Camargo, M.; Grieseler, R.; Rumiche, F.; Díaz, I.; Bund, A.; Guerra, J. A. 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.* **2021**, 54 (19). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/abdb69>.
- (29) Inberg, A.; Zhu, L.; Hirschberg, G.; Gladkikh, A.; Croitoru, N.; Shacham-Diamand, Y.; Gileadi, E. Characterization of the Initial Growth Stages of Electroless Ag(W) Films Deposited on Si(100). *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148 (12), 784–789. <https://doi.org/10.1149/1.1415549>.
- (30) Bertagna, V.; Plougonven, C.; Rouelle, F.; Chemla, M. P- and n-Type Silicon Electrochemical Properties in Dilute Hydrofluoric Acid Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143 (11), 3532. <https://doi.org/10.1149/1.1837249>.
- (31) Hu, S.; Shaner, M. R.; Beardslee, J. A.; Lichterman, M.; Brunshwig, B. S.; Lewis, N. S. Amorphous TiO₂ Coatings Stabilize Si, GaAs, and GaP Photoanodes for Efficient Water Oxidation. *Science* (80-). **2014**, 344 (6187), 1005–1009. <https://doi.org/10.1126/science.1251428>.
- (32) Vanka, S.; Sun, K.; Zeng, G.; Pham, T. A.; Toma, F. M.; Ogitsu, T.; Mi, Z. Long-Term Stability Studies of a Semiconductor Photoelectrode in Three-Electrode Configuration. *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7 (48), 27612–27619. <https://doi.org/10.1039/c9ta09926c>.
- (33) Callister, W. Fundamentals of Materials Science and Engineering; Anderson, W., Ed.; John Wiley & Sons: United States of America, 2001.
- (34) Enderlein, R.; Horing, N. Electron System in Thermodynamic Equilibrium. In *Semiconductor Device Physics and Design*; 1997.
- (35) Neamen, D. *Semiconductor Physics and Devices*, Third Edit.; McGrawHill, 2003.
- (36) Orazem, M.; Tribollet, B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*; John Wiley & Sons: New Jersey, 2008.
- (37) Sze, S.; Kwok, K. *Physics of Semiconductor Devices*, Third Edit.; John Wiley & Sons, 2007.
- (38) Krishnan Rajeshwar. Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry. *Encycl. Electrochem.* **2007**. <https://doi.org/10.1002/9783527610426.bard060001>.
- (39) Enderlein, R.; Horing, N. Characterization of Semiconductors. In *Fundamentals of semiconductor physics and devices*; 1997; pp 1–50.
- (40) Parker, G. *Introductory Semiconductor Device Physics*; Prentice Hall Europe: Trowbridge, 1994.
- (41) Roy, D. K. *Physics of Semiconductor Devices (Rev)*, 2nd ed.; Springer-Verlag: Berlin, 2004.
- (42) Seeger, K. *Semiconductor Physics: An Introduction*, 9th ed.; Springer-Verlag: Berlin, 2004.
- (43) Zhang, D.; Shi, J.; Zi, W.; Wang, P.; Liu, S. F. Recent Advances in Photoelectrochemical Applications of Silicon Materials for Solar-to-Chemicals Conversion. *ChemSusChem* **2017**, 10 (22), 4324–4341. <https://doi.org/10.1002/cssc.201701674>.
- (44) Arvind Shah. Chapter I-3-A - Thin-Film Silicon Solar Cells. In *McEvoy's Handbook of Photovoltaics (Third Edition)*; EPFL, 2018; pp 235–307.

- <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809921-6.00008-2>.
- (45) Joannopoulos, J.; Lucovsky, G. *Topics in Applied Physics: The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon I*; Springer-Verlag, 1984.
 - (46) Vogl, U. S.; Lux, S. F.; Das, P.; Weber, A.; Placke, T.; Kostecki, R.; Winter, M. The Mechanism of SEI Formation on Single Crystal Si(100), Si(110) and Si(111) Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (12), A2281–A2288. <https://doi.org/10.1149/2.0361512jes>.
 - (47) Sato, N. *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*; 2016. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-82806-4.x5000-4>.
 - (48) Muller, R. S.; Kamins, T. I. *Device Electronics for Integrated Circuits*; John Wiley & Sons, 1977.
 - (49) Bott, A. W. Electrochemistry of Semiconductors. *Curr. Sep.* **1998**, *17* (3), 87–91.
 - (50) Yablonovitch, E.; Allara, D. L.; Chang, C. C.; Gmitter, T.; Bright, T. B. Unusually Low Surface-Recombination Velocity on Silicon and Germanium Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *57* (2), 249–252. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.57.249>.
 - (51) Belaïdi, A.; Chazalviel, J. N.; Ozanam, F.; Gorochoy, O.; Chari, A.; Fotouhi, B.; Etman, M. Silicon Surface States and Subsurface Hydrogen. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *444* (1), 55–60. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(97\)00512-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(97)00512-3).
 - (52) Flietner, H. Passivity and Electronic Properties of the Silicon/Silicondioxide Interface. *Mater. Sci. Forum* **1995**, *185–188*, 73–82. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.185-188.73>.
 - (53) Zhang, X. G. Electrochemistry of Silicon and Its Oxide. In *Electrochemistry of Silicon and its oxide*; Kluwer Academic Publishers: New York, 2001.
 - (54) Grundner, M.; Jacob, H. Investigations on Hydrophilic and Hydrophobic Silicon (100) Wafer Surfaces by X-Ray Photoelectron and High-Resolution Electron Energy Loss-Spectroscopy. *Appl. Phys. A Solids Surfaces* **1986**, *39* (2), 73–82. <https://doi.org/10.1007/BF00616822>.
 - (55) Schmidt, P. F.; Ashner, J. D. Tracer Investigation of Hydroxyls in SiO₂ Films on Silicon. *J. Electrochem. Soc.* **1971**, *118* (2), 325. <https://doi.org/10.1149/1.2408039>.
 - (56) Bean, K. E. Anisotropic Etching of Silicon. *IEEE Trans. Electron Devices* **1978**, *25* (10), 1185–1193. <https://doi.org/10.1109/T-ED.1978.19250>.
 - (57) Morita, M.; Ohmi, T.; Hasegawa, E.; Kawakami, M.; Ohwada, M. Growth of Native Oxide on a Silicon Surface. *J. Appl. Phys.* **1990**, *68* (3), 1272–1281. <https://doi.org/10.1063/1.347181>.
 - (58) Morita, M.; Ohmi, T.; Hasegawa, E.; Kawakami, M.; Suma, K. Control Factor of Native Oxide Growth on Silicon in Air or in Ultrapure Water. *Appl. Phys. Lett.* **1989**, *55* (6), 562–564. <https://doi.org/10.1063/1.102435>.
 - (59) Hankin, A.; Bedoya-Lora, F. E.; Alexander, J. C.; Regoutz, A.; Kelsall, G. H. Flat Band Potential Determination: Avoiding the Pitfalls. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (45), 26162–26176. <https://doi.org/10.1039/c9ta09569a>.
 - (60) Yang, Y. Light Activated Electrochemistry on Silicon Electrodes: Application to the Isolation and Characterization of Single Cells, The University of New South Wales, 2016.
 - (61) Fernández, R.; Sánchez, R.; Lucas, B.; García, J. *Principios de Fotoelectroquímica*; Universitat Politècnica de València: Valencia, 2018.
 - (62) Anderson, N. C.; Carroll, G. M.; Pekarek, R. T.; Christensen, S. T.; Van De Lagemaat, J.; Neale, N. R. Silicon Photoelectrode Thermodynamics and Hydrogen Evolution Kinetics Measured by Intensity-Modulated High-Frequency Resistivity Impedance Spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8* (21), 5253–5258. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcl.7b01311>.
 - (63) Bredar, A. R. C.; Chown, A. L.; Burton, A. R.; Farnum, B. H. Electrochemical Impedance Spectroscopy of Metal Oxide Electrodes for Energy Applications. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3* (1), 66–98. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01965>.
 - (64) Lopes, T.; Andrade, L.; Ribeiro, H. A.; Mendes, A. Characterization of Photoelectrochemical Cells for Water Splitting by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35* (20), 11601–11608. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.04.001>.
 - (65) Brett, C. M. A.; Brett, A. M. . *Electrochemistry Principles, Methods and Applications*; Oxford University Press: Oxford, 1993.
 - (66) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 1-

- 39, 2nd ed.; John Wiley & Sons: New York, 2001.
- (67) Peter, L. Semiconductor Electrochemistry. In *Photoelectrochemical Solar Fuel Production*; Giménez, S., Bisquert, J., Eds.; Springer, 2016.
- (68) Li, D.; Chen, D.; Wang, J.; Chen, H. Chemical Composition and Mott-Schottky Analysis of Passive Film Formed on G3 Alloy in Bicarbonate/Carbonate Buffer Solution. *Acta Metall. Sin. (English Lett.)* **2010**, *23* (6), 461–472. <https://doi.org/10.11890/1006-7191-106-461>.
- (69) Schmuki, P.; Böhni, H.; Bardwell, J. A. In Situ Characterization of Anodic Silicon Oxide Films by AC Impedance Measurements. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142* (5), 1705–1712. <https://doi.org/10.1149/1.2048644>.
- (70) Van De Krol, R.; Grätzel, M. Principles of Photoelectrochemical Cells. In *Photoelectrochemical hydrogen production*; Springer: New York, 2012.
- (71) Memming, R. Mechanism of the Electrochemical Reduction of Persulfates and Hydrogen Peroxide. *J. Electrochem. Soc.* **1969**, *116* (6), 785. <https://doi.org/10.1149/1.2412052>.
- (72) Sivula, K.; Le Formal, F.; Grätzel, M. Solar Water Splitting: Progress Using Hematite (α -Fe₂O₃) Photoelectrodes. *ChemSusChem* **2011**, *4* (4), 432–449. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000416>.
- (73) Murphy, A. B.; Barnes, P. R. F.; Randeniya, L. K.; Plumb, I. C.; Grey, I. E.; Horne, M. D.; Glasscock, J. A. Efficiency of Solar Water Splitting Using Semiconductor Electrodes. *Int. J. Hydrogen Energy* **2006**, *31* (14), 1999–2017. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.01.014>.
- (74) Memming, R. Surface Chemistry and Charge Transfer Kinetics at Semiconductor-Liquid Interfaces. *Solid State Ionics* **1997**, 131–140. <https://doi.org/10.1080/08940889908260981>.
- (75) Harten, H. U. The Surface Recombination on Silicon Contacting an Electrolyte. *J. Phys. Chem. Solids* **1960**, *14*, 220–225.
- (76) Valance, A. Theoretical Model for Early Stages of Porous Silicon Formation from N- and p-Type Silicon Substrates. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **1997**, *55* (15), 9706–9715. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.9706>.
- (77) Kumar, P. Photoelectrochemical Splitting of Water to Produce a Power Appetizer Hydrogen: A Green System for Future (A Short Review). *Orient. J. Chem.* **2016**, *32* (3), 1473–1483. <https://doi.org/10.13005/ojc/320321>.
- (78) Chen, Z.; Jaramillo, T. F.; Deutsch, T. G.; Kleiman-Shwarsctein, A.; Forman, A. J.; Gaillard, N.; Garland, R.; Takanabe, K.; Heske, C.; Sunkara, M.; McFarland, E. W.; Domen, K.; Milled, E. L.; Dinh, H. N. Accelerating Materials Development for Photoelectrochemical Hydrogen Production: Standards for Methods, Definitions, and Reporting Protocols. *J. Mater. Res.* **2010**, *25* (1), 3–16. <https://doi.org/10.1557/jmr.2010.0020>.
- (79) Martens, J.; Rongé, J.; Bosserez, T.; van Humbeeck, J.; Haussener, S. Design of Compact Photoelectrochemical Cells for Water Splitting. *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. d'IFP Energies Nouv.* **2015**, *70* (5), 877–889. <https://doi.org/10.2516/ogst/2015015>.
- (80) Lauer mann, I. Electrochemical Properties of Silicon Carbide. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *144* (1), 73. <https://doi.org/10.1149/1.1837367>.
- (81) Vinod, P. N. Evaluation of the Ohmic Properties of the Silver Metal Contacts of an Improved Sintering Process on the Multicrystalline Silicon Solar Cells. *Proc. 14th Int. Work. Phys. Semicond. Devices, IWPSD* **2007**, 953–956. <https://doi.org/10.1109/IWPSD.2007.4472685>.
- (82) Licht, S.; Wang, B.; Mukerji, S.; Soga, T.; Umeno, M.; Tributsch, H. Over 18% Solar Energy Conversion to Generation of Hydrogen Fuel; Theory and Experiment for Efficient Solar Water Splitting. *Int. J. Hydrogen Energy* **2001**, *26* (7), 653–659. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(00\)00133-6](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(00)00133-6).
- (83) Xiong, S.; Li, Y.; Liu, C.; Yuan, X.; Tong, H.; Yang, Y.; Ye, X.; Wang, X.; Luo, L. Rapid and Accurate Characterization of Silver-Paste Metallization on Crystalline Silicon Solar Cells by Contact-End Voltage Measurement. *AIP Adv.* **2018**, *8* (9). <https://doi.org/10.1063/1.5038127>.
- (84) Wellmann, P. J.; Syväjärvi, M.; Martí, A.; Ramiro, I.; Jansson, M.; Gao, L.; Hensen, E. J. M.; Liu, X. Y.; Yakimova, R.; Hofmann, J. P.; Linnarsson, M. K.; Booker, I.; Jokubavicius, V.; Sun, J. W. Solar Driven Energy Conversion Applications Based on 3C-SiC. *Mater. Sci. Forum* **2016**, *858*, 1028–1031.

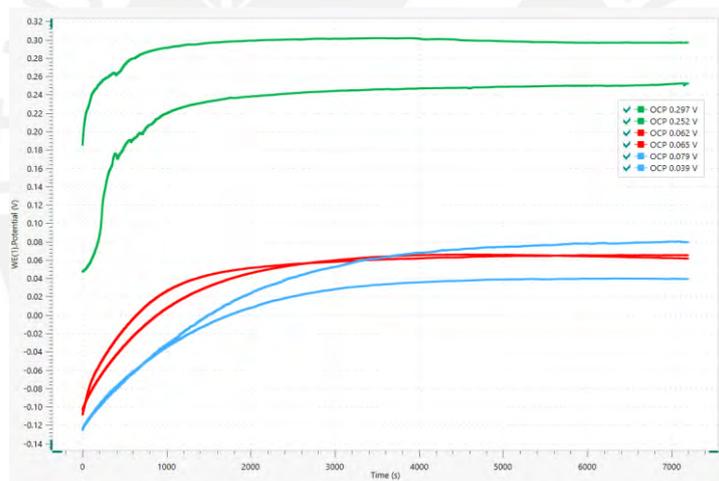
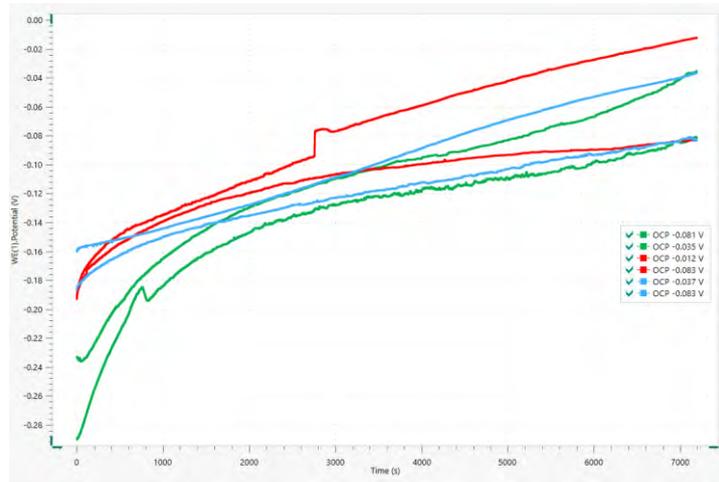
- <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.858.1028>.
- (85) Dobbs, B. C.; Hemenger, P. M.; Smith, S. R. Ohmic Contacts on High Purity P-Type Silicon. *J. of Electron. Mater.* **1977**, *6* (6), 705–716.
 - (86) Song, J. T.; Mashiko, H.; Kamiya, M.; Nakamine, Y.; Ohtomo, A.; Iwasaki, T. Improved Visible Light Driven Photoelectrochemical Properties of 3C-SiC Semiconductor with Pt Nanoparticles for Hydrogen Generation Improved Visible Light Driven Photoelectrochemical Properties of 3C-SiC Semiconductor with Pt Nanoparticles for Hydrogen Ge. **2014**, *213901* (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4832333>.
 - (87) Vinod, P. N. Specific Contact Resistance of the Porous Silicon and Silver Metal Ohmic Contact Structure. *Semicond. Sci. Technol.* **2005**, *20* (9), 966–971. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/20/9/014>.
 - (88) Höjer, P. Photoelectrochemical Water- Splitting Using 3C-SiC. *Linköping Univ.* **2017**.
 - (89) Abdul Hamid, S. N. F.; Sepeai, S.; H. Zaidi, S.; Ahmad, S. M. Pulsed Laser Annealing of Ag-Paste on n-Doped Emitter. *J. Kejuruter.* **2018**, *S11* (3), 57–62. [https://doi.org/10.17576/jkukm-2018-si1\(3\)-08](https://doi.org/10.17576/jkukm-2018-si1(3)-08).
 - (90) ASTM. Standard G159-98 - Standard Tables for References Solar Spectral Irradiance at Air Mass 1.5: Direct Normal and Hemispherical for a 37° Tilted Surface. American Society for Testing and Materials: Conshohocken, PA 1998.
 - (91) Jeong, J. Photovoltaics: Measuring the “Sun” <https://www.laserfocusworld.com/lasers-sources/article/16566681/photovoltaics-measuring-the-sun>.
 - (92) Internacional, C. E. IEC 60904-3. Photovoltaic Devices – Part 3: Measurement Principles for Terrestrial Photovoltaic (PV) Solar Devices with Reference Spectral Irradiance Data.
 - (93) Materiales, S. A. para P. y. ASTM E927-10. Standard Specification for Solar Simulation for Terrestrial Photovoltaic Testing.
 - (94) Parupudi, R. V.; Singh, H.; Kolokotroni, M. Sun Simulator for Indoor Performance Assessment of Solar Photovoltaic Cells. *Energy Procedia* **2019**, *161* (0), 376–384. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.02.102>.
 - (95) Wilhelm, S. M. Semiconductor Properties of Iron Oxide Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126* (3), 419. <https://doi.org/10.1149/1.2129055>.
 - (96) Ding, Q.; Zhai, J.; Cabán-Acevedo, M.; Shearer, M. J.; Li, L.; Chang, H. C.; Tsai, M. L.; Ma, D.; Zhang, X.; Hamers, R. J.; He, J. H.; Jin, S. Designing Efficient Solar-Driven Hydrogen Evolution Photocathodes Using Semitransparent MoQxCl_y (Q = S, Se) Catalysts on Si Micropylamids. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (41), 6511–6518. <https://doi.org/10.1002/adma.201501884>.
 - (97) Zhou, J.; Dai, S.; Dong, W.; Su, X.; Fang, L.; Zheng, F.; Wang, X.; Shen, M. Efficient and Stable MoS₂ Catalyst Integrated on Si Photocathodes by Photoreduction and Post-Annealing for Water Splitting. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *108* (21). <https://doi.org/10.1063/1.4952739>.
 - (98) Paschkewitz, T. Pine research <https://pineresearch.com/shop/kb/software/methods-and-techniques/potentiostatic-methods/chronoamperometry-ca/> (accessed Dec 6, 2021).
 - (99) Seiß, V.; Helbig, U.; Lösel, R. Investigating and Correlating Photoelectrochemical , Photocatalytic , and Antimicrobial Properties of TiO₂ Nanolayers. **2021**, 0–18.
 - (100) LOT QuantumDesign. Light sources for solar simulation - Solar simulators, 40 mm diameter field https://qd-europe.com/fileadmin/Mediapool/products/solar/eu/LQ_Solar_simulator_40_mm_diameter_field_eu.pdf.
 - (101) Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; Michael, J. R.; Ritchie, N. W. M.; Scott, J. H. J.; Joy, D. C. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*; Springer New York, NY, 2018.
 - (102) Bertagna, V.; Rouelle, F.; Chemla, M. Electrochemical and Radiochemical Study of Copper Contamination Mechanism of Silicon Substrates from HF Solutions. *Zeitschrift fur Naturforsch. - Sect. A J. Phys. Sci.* **1997**, *52* (6–7), 465–476. <https://doi.org/10.1515/zna-1997-6-701>.
 - (103) Li, J. M.; Wang, Y. T.; Hsu, Y. J. A More Accurate, Reliable Method to Evaluate the Photoelectrochemical Performance of Semiconductor Electrode without under/over Estimation. *Electrochim. Acta* **2018**, *267*, 141–149. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.015>.
 - (104) Nojiri, H.; Uchiyama, M. Bias-Dependent Etching of Silicon in Aqueous Ammonia. *Sensors Actuators A. Phys.* **1992**, *34* (2), 167–172. <https://doi.org/10.1016/0924->

- 4247(92)80188-9.
- (105) Bertagna, V.; Rouelle, F.; Chemla, M. An Improved Electrochemical Cell for the Characterization of Silicon/Electrolyte Interfaces. *J. Appl. Electrochem.* **1997**, *27* (10), 1179–1183. <https://doi.org/10.1023/A:1018419600882>.
- (106) Ogata, Y. H.; Itoh, T.; Chourou, M. L.; Fukami, K.; Sakka, T. OCP Oscillation of Silicon in Solution Containing Oxidizing Species. In *ECS Transactions*; 2019; Vol. 16, pp 181–188. <https://doi.org/10.1149/1.2982554>.
- (107) Priyadarshani, D.; Leuaa, P.; Maurya, R.; Kottantharayil, A.; Neergat, M. Semiconductor-to-Metal-like Behavior of Si with Dopant Concentration - An Electrochemical Investigation and Illustration with Surface Hydride Formation and Hydrogen Evolution Reaction. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124* (37), 19990–19999. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c05616>.
- (108) Yuan, G.; Aruda, K.; Zhou, S.; Levine, A.; Xie, J.; Wang, D. Understanding the Origin of the Low Performance of Chemically Grown Silicon Nanowires for Solar Energy Conversion. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50* (10), 2334–2338. <https://doi.org/10.1002/anie.201006617>.
- (109) Searson, P. C.; Zhang, X. G. The Potential Distribution at the Silicon/Electrolyte Interface in HF Solutions. *Electrochim. Acta* **1991**, *36* (3–4), 499–503. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(91\)85133-R](https://doi.org/10.1016/0013-4686(91)85133-R).
- (110) Cheng, X. Electrochemical Impedance Spectroscopy of Copper Deposition on Silicon from Dilute Hydrofluoric Acid Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145* (1), 352. <https://doi.org/10.1149/1.1838259>.
- (111) de Mierry, P.; Etcheberry, A.; Rizk, R.; Etchegoin, P.; Aucouturier, M. Defects Induced in P-Type Silicon by Photocathodic Charging of Hydrogen. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141* (6), 1539. <https://doi.org/10.1149/1.2054959>.
- (112) Ronga, I.; Bsiesy, A.; Gaspard, F.; H, R.; Ligeon, M.; Muller, F.; Spectromdtrie, L. De; Fourier, P. J.; Saint, B. P.; Cedex, H.; Halimaoui, A.; National, C.; Idcommunications, T.; Cedex, B. P. M. Electrical Characterization of the Silicon-Electrolyte Interface in the Conditions of Porous Silicon Formation. *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138* (5), 1403. <https://doi.org/10.1149/1.2085795>.
- (113) Memming, R.; Schwandt, G. Potential Distribution and Formation of Surface States at the Silicon-Electrolyte Interface. *Surf. Sci.* **1966**, *5* (1), 97–110. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(66\)90052-5](https://doi.org/10.1016/0039-6028(66)90052-5).
- (114) Cheng, X.; Li, G.; Kneer, E. A.; Vermeire, B.; Parks, H. G.; Raghavan, S. Electrochemical Impedance Spectroscopy of Copper Deposition on Silicon from Dilute Hydrofluoric Acid Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145* (1), 352. <https://doi.org/10.1149/1.1838259>.
- (115) de Mierry, P. Effect of Surface Preparations on Electrical and Chemical Surface Properties of P-Type Silicon. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137* (9), 2966. <https://doi.org/10.1149/1.2087108>.
- (116) Meek, R. L. N+ Silicon-Electrolyte Interface Capacitance. **1971**, *25*, 526–536.
- (117) Rüdiger Memming. *Semiconductor Electrochemistry*; 2015. https://doi.org/10.1007/978-3-319-29641-8_1.
- (118) Park, T.-H.; Ko, Y.-S.; Shim, T.-E.; Lee, J.-G. The Cleaning Effects of HF-HNO₃-H₂O₂ System. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142* (2).
- (119) Vičková, Z.; Petrák, V.; Frank, O.; Kavan, L. Electrochemical Impedance Spectroscopy of Polycrystalline Boron Doped Diamond Layers with Hydrogen and Oxygen Terminated Surface. *Diam. Relat. Mater.* **2015**, *55*, 70–76. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.03.002>.
- (120) Wu, Y.; Liu, K.; Su, B.; Jiang, L. Superhydrophobicity-Mediated Electrochemical Reaction along the Solid-Liquid-Gas Triphase Interface: Edge-Growth of Gold Architectures. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (7), 1124–1128. <https://doi.org/10.1002/adma.201304062>.
- (121) Sakuma, G.; Fukunaka, Y.; Matsushima, H. Nucleation and Growth of Electrolytic Gas Bubbles under Microgravity. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39* (15), 7638–7645. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.059>.
- (122) Stoerzinger, K. A.; Hong, W. T.; Azimi, G.; Giordano, L.; Lee, Y. L.; Crumlin, E. J.; Biegalski, M. D.; Bluhm, H.; Varanasi, K. K.; Shao-Horn, Y. Reactivity of Perovskites with Water: Role of Hydroxylation in Wetting and Implications for Oxygen Electrocatalysis. *J.*

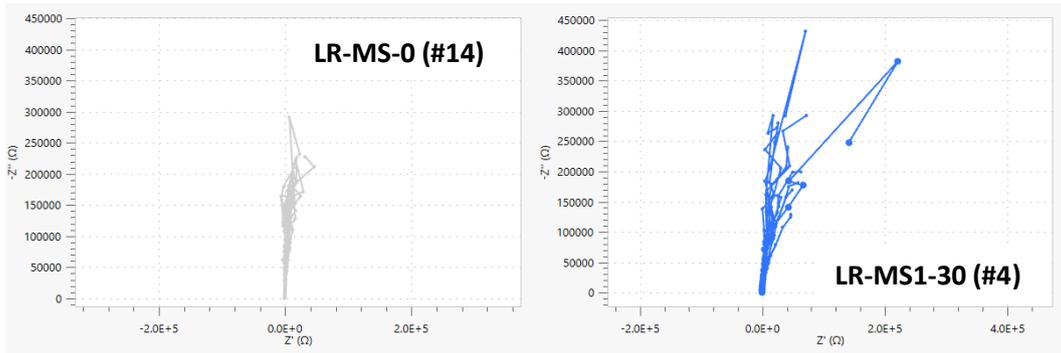
- Phys. Chem. C* **2015**, *119* (32), 18504–18512. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06621>.
- (123) Meng, C.; Wang, B.; Gao, Z.; Liu, Z.; Zhang, Q.; Zhai, J. Insight into the Role of Surface Wettability in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reactions Using Light-Sensitive Nanotubular TiO₂ Supported Pt Electrodes. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (February), 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep41825>.
- (124) Tian, H.; Wang, X.; Li, H.; Pi, M.; Zhang, D.; Chen, S. Superhydrophilic Al-Doped NiP₂ Nanosheets as Efficient Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *Energy Technol.* **2020**, *8* (1), 1–7. <https://doi.org/10.1002/ente.201900936>.
- (125) Jeon, D.; Park, J.; Shin, C.; Kim, H.; Jang, J. W.; Lee, D. W.; Ryu, J. Superaerophobic Hydrogels for Enhanced Electrochemical and Photoelectrochemical Hydrogen Production. *Sci. Adv.* **2020**, *6* (15), 1–8. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aaz3944>.
- (126) SENTECH Instruments GmbH. Software Manual SpectraRay/ 4. Berlin, Alemania 2017.
- (127) Rzedkiewicz, W.; Panas, A. Relations Between University And Industry. *Proc. III Natl. Conf. Nanotechnol. NANO* **2009**, *116*. <https://doi.org/10.1351/pac197022010169>.



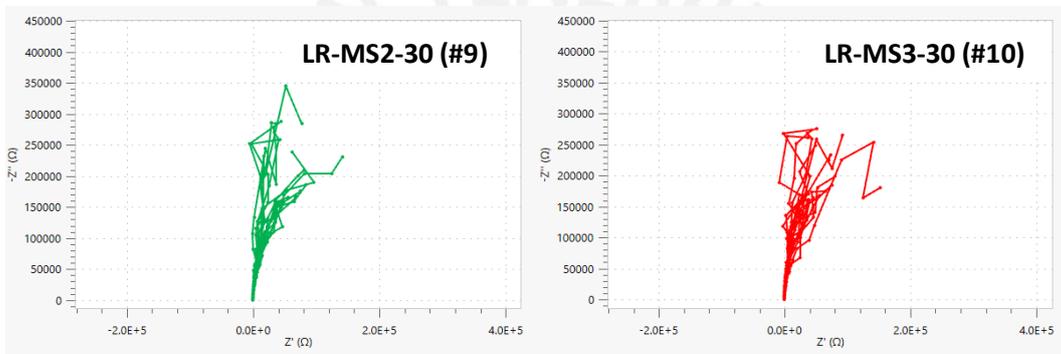
ANEXOS



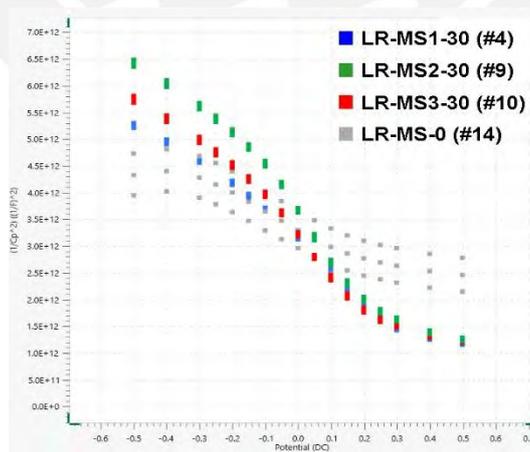
Gráficas de potencial de circuito abierto generadas por el programa NOVA 2.1.3. para las muestras de baja y alta resistividad



Gráficas de Nyquist generadas por el programa NOVA 2.1.3. para las muestras LR-MS-0 (#14) y LR-MS1-30 (#4)



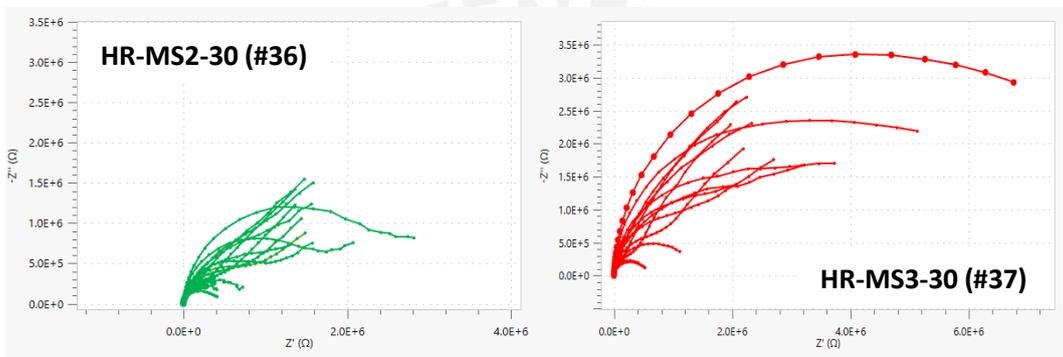
Gráficas de Nyquist generadas por el programa NOVA 2.1.3. para las muestras LR-MS2-30 (#9) y LR-MS3-30 (#10)



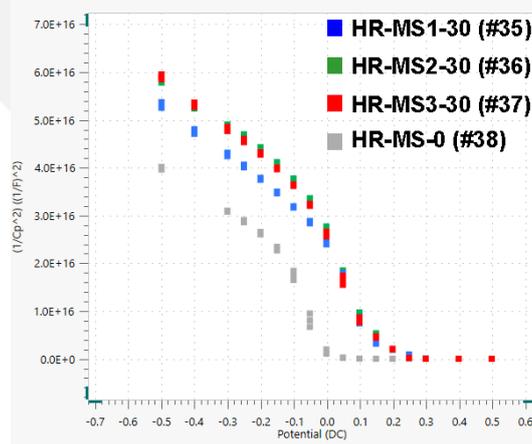
Gráfica de Mott-Schottky generadas por el programa NOVA 2.1.3. para las muestras LR-MS-0 (#14), LR-MS1-30 (#4), LR-MS2-30 (#9) y LR-MS3-30 (#10)



Gráficas de Nyquist generadas por el programa NOVA 2.1.3. para las muestras HR-MS-0 (#38) y HR-MS1-30 (#35)



Gráficas de Nyquist generadas por el programa NOVA 2.1.3. para las muestras HR-MS2-30 (#36) y HR-MS3-30 (#37)

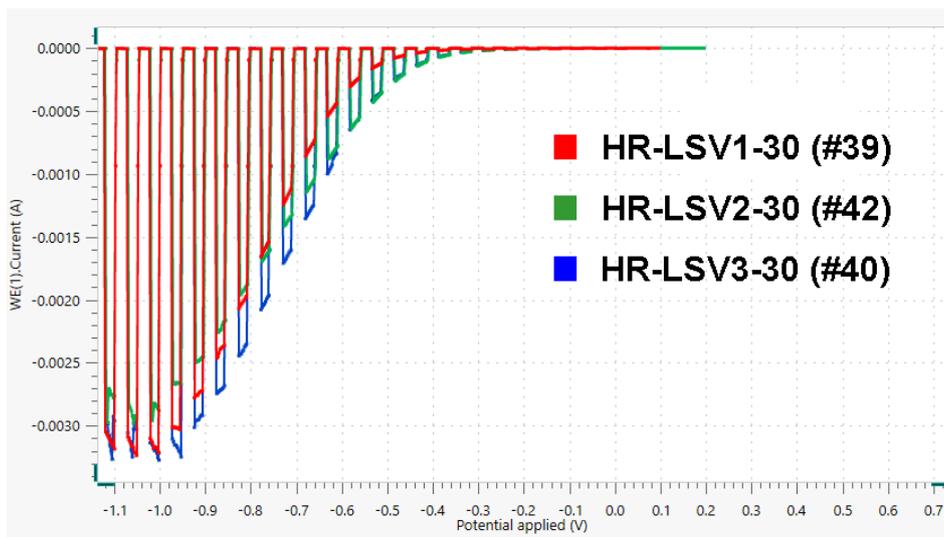


Gráfica de Mott-Schottky generadas por el programa NOVA 2.1.3. para las muestras HR-MS-0 (#38), HR MS1-30 (#35), HR MS2-30 (#36) y HR MS3-30 (#37)

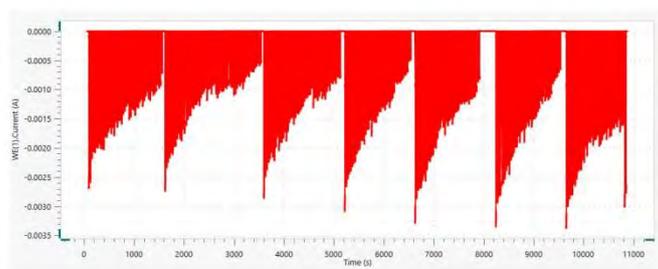
**Valores experimentales de gráficas de Mott-Schottky
(sombreado en verde los puntos seleccionados para el cálculo de la pendiente)**

		Frecuencia					
		19952.8		25118.8		31622.9	
		Potencial (V)	1/Cp ² (1/F) ²	Potencial (V)	1/Cp ² (1/F) ²	Potencial (V)	1/Cp ² (1/F) ²
HR-MS1-30		-0.49935	5.25E+16	-0.49934	5.32E+16	-0.49939	5.37E+16
		-0.39944	4.71E+16	-0.39942	4.76E+16	-0.39946	4.81E+16
		-0.29959	4.24E+16	-0.2996	4.28E+16	-0.2996	4.31E+16
		-0.24964	4.01E+16	-0.24962	4.04E+16	-0.24964	4.06E+16
		-0.1998	3.75E+16	-0.19979	3.77E+16	-0.19981	3.79E+16
		-0.14983	3.46E+16	-0.14982	3.49E+16	-0.14985	3.50E+16
		-0.09985	3.16E+16	-0.09987	3.18E+16	-0.09986	3.19E+16
		-0.05005	2.83E+16	-0.05004	2.85E+16	-0.05006	2.89E+16
		-6.52E-05	2.40E+16	-6.85E-05	2.43E+16	-7.72E-05	2.48E+16
		0.04997	1.65E+16	0.04997	1.73E+16	0.04995	1.80E+16
		0.09985	7.44E+15	0.09986	8.09E+15	0.09984	8.79E+15
		0.14962	3.20E+15	0.14991	3.38E+15	0.14989	3.60E+15
		0.19995	1.89E+15	0.19996	1.94E+15	0.19994	2.00E+15
		0.24984	8.42E+14	0.24983	8.79E+14	0.24982	9.25E+14
		0.2999	1.13E+14	0.29987	1.21E+14	0.29988	1.30E+14
		0.39984	6.15E+12	0.39984	6.67E+12	0.39982	7.46E+12
	0.49993	2.36E+12	0.49992	2.58E+12	0.49993	3.00E+12	
HR-MS2-30		-0.49935	5.78E+16	-0.49934	5.83E+16	-0.49939	5.88E+16
		-0.39944	5.24E+16	-0.39942	5.29E+16	-0.39946	5.33E+16
		-0.29959	4.82E+16	-0.2996	4.86E+16	-0.2996	4.90E+16
		-0.24964	4.63E+16	-0.24962	4.67E+16	-0.24964	4.70E+16
		-0.1998	4.38E+16	-0.19979	4.41E+16	-0.19981	4.43E+16
		-0.14983	4.08E+16	-0.14982	4.11E+16	-0.14985	4.12E+16
		-0.09985	3.74E+16	-0.09987	3.76E+16	-0.09986	3.78E+16
		-0.05005	3.32E+16	-0.05004	3.35E+16	-0.05006	3.36E+16
		-6.52E-05	2.67E+16	-6.85E-05	2.73E+16	-7.72E-05	2.77E+16
		0.04997	1.68E+16	0.04997	1.77E+16	0.04995	1.85E+16
		0.09985	8.91E+15	0.09986	9.33E+15	0.09984	9.73E+15
		0.14962	5.13E+15	0.14991	5.23E+15	0.14989	5.39E+15
		0.19995	1.89E+15	0.19996	1.95E+15	0.19994	2.02E+15
		0.24984	2.43E+14	0.24983	2.48E+14	0.24982	2.59E+14
		0.2999	5.64E+13	0.29987	5.71E+13	0.29988	5.79E+13
		0.39984	8.19E+12	0.39984	8.50E+12	0.39982	8.96E+12
	0.49993	3.25E+12	0.49992	3.46E+12	0.49993	3.77E+12	
HR-MS3-30		-0.4994	5.85E+16	-0.4994	5.90E+16	-0.49939	5.95E+16
		-0.39949	5.27E+16	-0.39949	5.32E+16	-0.39947	5.36E+16
		-0.29964	4.77E+16	-0.29964	4.81E+16	-0.29965	4.85E+16
		-0.24969	4.53E+16	-0.24967	4.57E+16	-0.24968	4.60E+16
		-0.19986	4.27E+16	-0.19986	4.30E+16	-0.19987	4.32E+16
		-0.14989	3.97E+16	-0.14987	3.99E+16	-0.14988	4.00E+16
		-0.09991	3.62E+16	-0.09988	3.64E+16	-0.0999	3.65E+16
		-0.05011	3.20E+16	-0.05009	3.22E+16	-0.0501	3.24E+16
		-1.33E-04	2.56E+16	-1.22E-04	2.62E+16	-1.21E-04	2.66E+16
		0.04992	1.55E+16	0.04993	1.65E+16	0.04993	1.74E+16
		0.0998	7.66E+15	0.09982	8.15E+15	0.09981	8.66E+15
		0.14984	4.42E+15	0.14987	4.57E+15	0.14986	4.73E+15
		0.19992	1.98E+15	0.19991	2.05E+15	0.1999	2.14E+15
		0.24979	1.89E+14	0.24981	2.01E+14	0.24981	2.17E+14
		0.2998	3.23E+13	0.29979	3.48E+13	0.29981	3.94E+13
		0.39978	6.63E+12	0.3998	7.88E+12	0.39979	1.03E+13
	0.49985	3.84E+12	0.49987	4.87E+12	0.49989	6.48E+12	
HR-MS-0		-0.49928	3.96E+16	-0.49927	3.99E+16	-0.4993	4.02E+16
		-0.29953	3.08E+16	-0.29951	3.10E+16	-0.29953	3.10E+16
		-0.24957	2.86E+16	-0.24956	2.87E+16	-0.24959	2.90E+16
		-0.19973	2.61E+16	-0.19972	2.62E+16	-0.19974	2.66E+16
		-0.14979	2.27E+16	-0.14977	2.30E+16	-0.1498	2.35E+16
		-0.09979	1.65E+16	-0.09978	1.76E+16	-0.0998	1.84E+16
		-0.04999	6.71E+15	-0.04998	8.06E+15	-0.04998	9.52E+15
		-2.17E-05	1.14E+15	-2.15E-05	1.50E+15	-1.98E-05	1.97E+15
		0.05003	2.06E+14	0.05004	2.53E+14	0.05001	3.16E+14
		0.0999	6.10E+13	0.09992	6.85E+13	0.09993	7.83E+13
	0.14996	2.70E+13	0.14996	2.83E+13	0.14994	3.00E+13	
	0.20001	1.59E+13	0.20002	1.64E+13	0.2	1.71E+13	
	0.2499	1.06E+13	0.24992	1.10E+13	0.24989	1.15E+13	

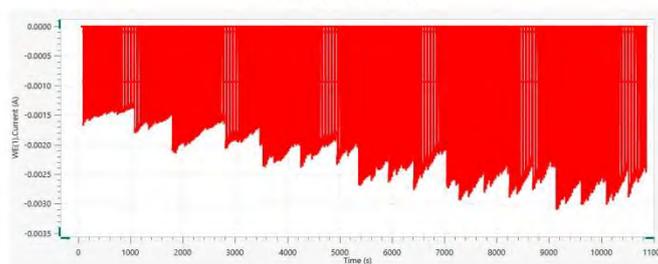
LR-MS1-30	0.29991	7.90E+12	0.29992	8.19E+12	0.2999	8.65E+12
	0.49995	4.42E+12	0.49997	4.64E+12	0.49995	4.99E+12
	-0.49939	5.21E+12	-0.49941	5.25E+12	-0.4994	5.30E+12
	-0.39948	4.91E+12	-0.39946	4.95E+12	-0.39949	4.99E+12
	-0.29967	4.56E+12	-0.29962	4.60E+12	-0.29967	4.64E+12
	-0.19984	4.14E+12	-0.19986	4.18E+12	-0.19985	4.22E+12
	-0.14985	3.91E+12	-0.14984	3.94E+12	-0.14989	3.97E+12
	-0.09989	3.65E+12	-0.09988	3.68E+12	-0.0999	3.72E+12
	-1.08E-04	3.13E+12	-9.78E-05	3.15E+12	-1.12E-04	3.22E+12
	0.09984	2.56E+12	0.09986	2.58E+12	0.09983	2.64E+12
	0.14986	2.19E+12	0.14987	2.23E+12	0.14985	2.28E+12
	0.19992	1.84E+12	0.19993	1.88E+12	0.1999	1.92E+12
	0.29982	1.43E+12	0.29983	1.46E+12	0.29981	1.49E+12
	0.39983	1.25E+12	0.3998	1.27E+12	0.39979	1.29E+12
	0.49991	1.15E+12	0.49992	1.17E+12	0.49989	1.20E+12
LR-MS2-30	-0.49938	6.3562E+12	-0.49938	6.41E+12	-0.49938	6.49E+12
	-0.39947	5.975E+12	-0.39947	6.03E+12	-0.39947	6.10E+12
	-0.29961	5.560E+12	-0.29961	5.61E+12	-0.29961	5.67E+12
	-0.24966	5.324E+12	-0.24966	5.37E+12	-0.24966	5.44E+12
	-0.19985	5.076E+12	-0.19985	5.13E+12	-0.19985	5.18E+12
	-0.1499	4.801E+12	-0.1499	4.85E+12	-0.1499	4.90E+12
	-0.0999	4.491E+12	-0.0999	4.54E+12	-0.0999	4.59E+12
	-0.05011	4.106E+12	-0.05011	4.15E+12	-0.05011	4.20E+12
	-1.14E-04	3.629E+12	-1.14E-04	3.67E+12	-1.14E-04	3.71E+12
	0.04992	3.112E+12	0.04992	3.15E+12	0.04992	3.22E+12
	0.09982	2.644E+12	0.09982	2.67E+12	0.09982	2.74E+12
	0.14987	2.263E+12	0.14987	2.31E+12	0.14987	2.36E+12
	0.19996	1.960E+12	0.19996	2.00E+12	0.19996	2.05E+12
	0.24981	1.738E+12	0.24981	1.78E+12	0.24981	1.82E+12
	0.29983	1.591E+12	0.29983	1.62E+12	0.29983	1.66E+12
LR-MS3-30	0.39981	1.360E+12	0.39981	1.38E+12	0.39981	1.42E+12
	0.49994	1.225E+12	0.49994	1.25E+12	0.49994	1.29E+12
	-0.49938	5.6794E+12	-0.49938	5.74E+12	-0.49938	5.81E+12
	-0.39947	5.3211E+12	-0.39947	5.37E+12	-0.39947	5.44E+12
	-0.29961	4.9269E+12	-0.29961	4.98E+12	-0.29961	5.04E+12
	-0.24966	4.6977E+12	-0.24966	4.75E+12	-0.24966	4.81E+12
	-0.19985	4.4634E+12	-0.19985	4.51E+12	-0.19985	4.57E+12
	-0.1499	4.20E+12	-0.1499	4.25E+12	-0.1499	4.30E+12
	-0.0999	3.92E+12	-0.0999	3.96E+12	-0.0999	4.01E+12
	-0.05011	3.58E+12	-0.05011	3.62E+12	-0.05011	3.67E+12
	-1.14E-04	3.18E+12	-1.14E-04	3.22E+12	-1.14E-04	3.26E+12
	0.04992	2.76E+12	0.04992	2.80E+12	0.04992	2.83E+12
	0.09982	2.36E+12	0.09982	2.39E+12	0.09982	2.47E+12
	0.14987	2.02E+12	0.14987	2.07E+12	0.14987	2.12E+12
	0.19996	1.76E+12	0.19996	1.80E+12	0.19996	1.85E+12
LR-MS-0	0.24981	1.58E+12	0.24981	1.62E+12	0.24981	1.67E+12
	0.29983	1.48E+12	0.29983	1.51E+12	0.29983	1.55E+12
	0.39981	1.29E+12	0.39981	1.32E+12	0.39981	1.35E+12
	0.49994	1.19E+12	0.49994	1.21E+12	0.49994	1.25E+12
	-0.49938	3.95E+12	-0.49938	4.33E+12	-0.49938	4.73E+12
	-0.39947	4.02E+12	-0.39947	4.40E+12	-0.39947	4.81E+12
	-0.29961	3.91E+12	-0.29961	4.28E+12	-0.29961	4.68E+12
	-0.24966	3.78E+12	-0.24966	4.16E+12	-0.24966	4.55E+12
	-0.19985	3.63E+12	-0.19985	4.00E+12	-0.19985	4.39E+12
	-0.1499	3.47E+12	-0.1499	3.83E+12	-0.1499	4.21E+12
	-0.0999	3.29E+12	-0.0999	3.65E+12	-0.0999	4.02E+12
	-0.05011	3.13E+12	-0.05011	3.47E+12	-0.05011	3.84E+12
	-1.14E-04	2.96E+12	-1.14E-04	3.30E+12	-1.14E-04	3.66E+12
	0.04992	2.80E+12	0.04992	3.13E+12	0.04992	3.48E+12
	0.09982	2.66E+12	0.09982	2.99E+12	0.09982	3.33E+12
0.14987	2.54E+12	0.14987	2.86E+12	0.14987	3.20E+12	
0.19996	2.45E+12	0.19996	2.77E+12	0.19996	3.10E+12	
0.24981	2.38E+12	0.24981	2.69E+12	0.24981	3.02E+12	
0.29983	2.31E+12	0.29983	2.63E+12	0.29983	2.96E+12	
0.39981	2.22E+12	0.39981	2.53E+12	0.39981	2.86E+12	
0.49994	2.15E+12	0.49994	2.46E+12	0.49994	2.78E+12	



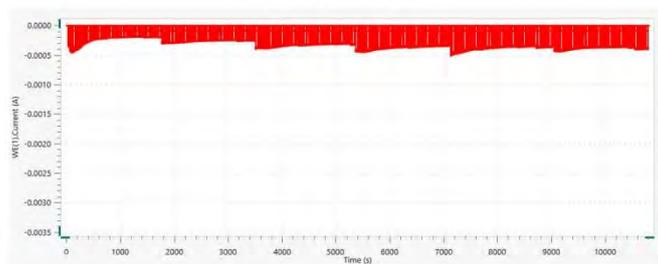
Curvas de voltametría de barrido lineal (LSV) generadas por el programa NOVA 2.1.3. para las muestras HR-LSV1-30, HR-LSV2-30 y HR-LSV3-30



Día 1 (31/03/22)



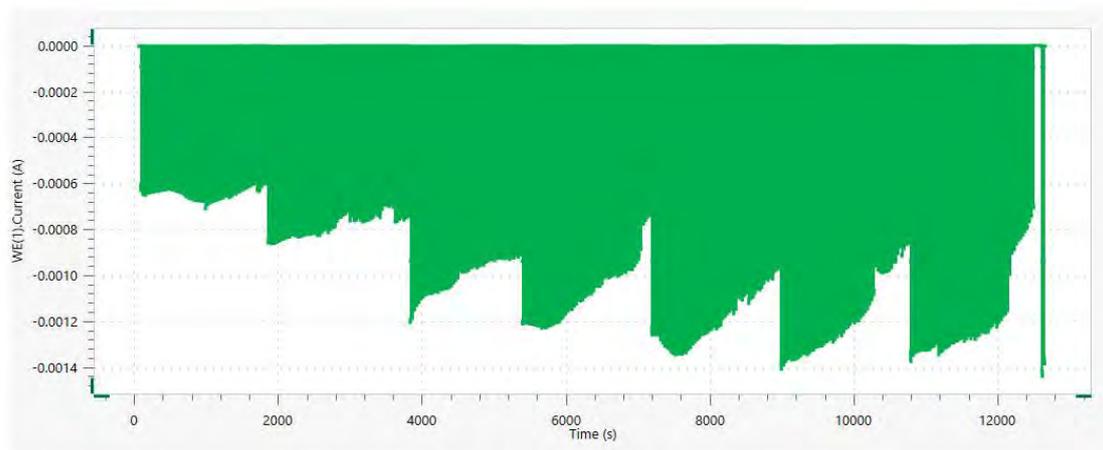
Día 2 (01/04/22)



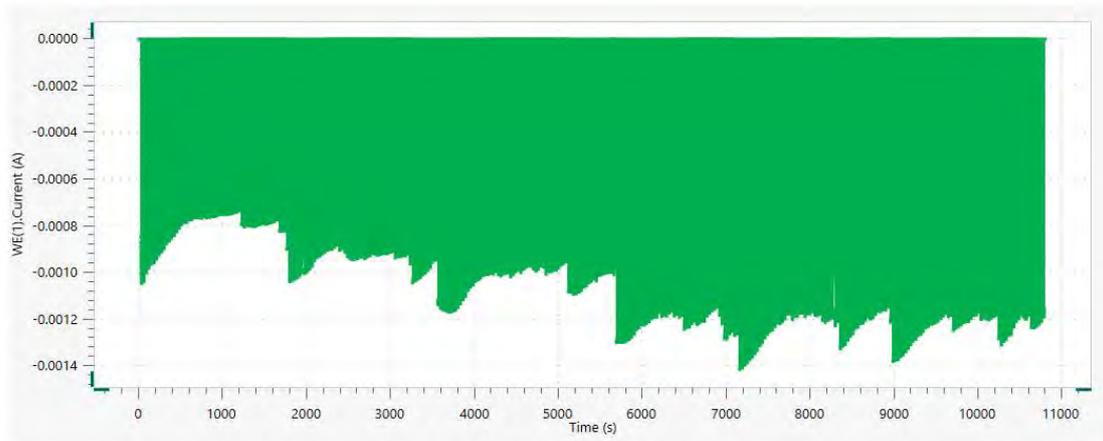
Día 3 (02/04/22)

HR-CA1-30

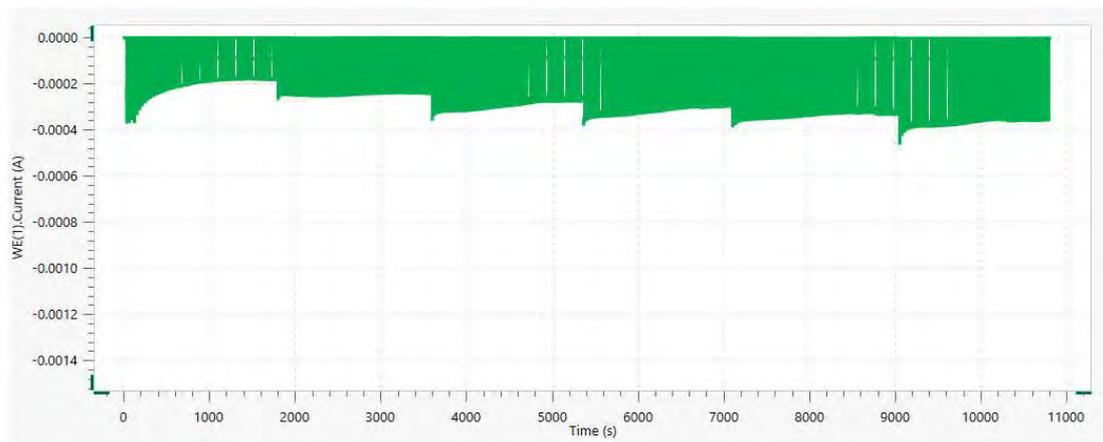
Gráficas de cronoamperometría generadas por el programa NOVA 2.1.3. para la muestra HR-CA1-30 durante ensayo de larga duración de 3 días



Día 1 (31/03/22)



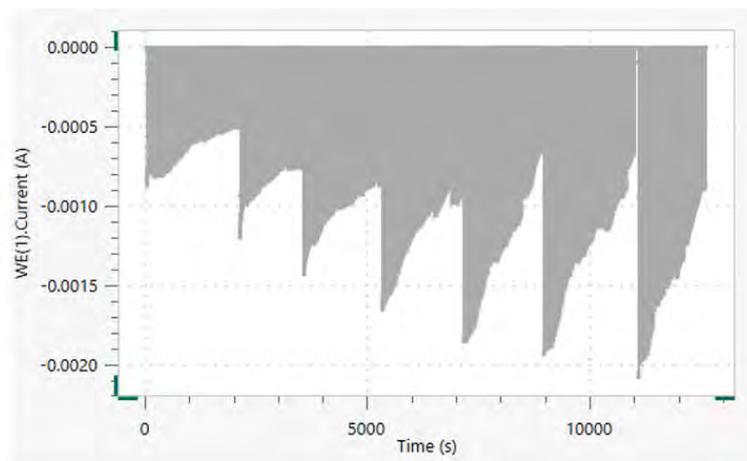
Día 2 (01/04/22)



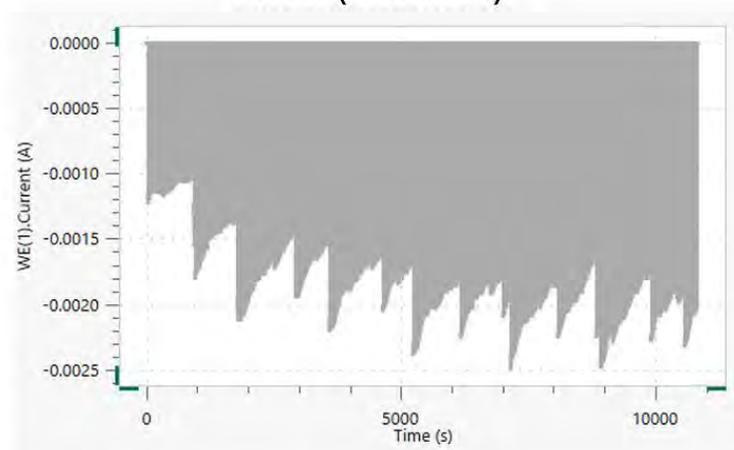
Día 3 (02/04/22)

HR-CA2-30

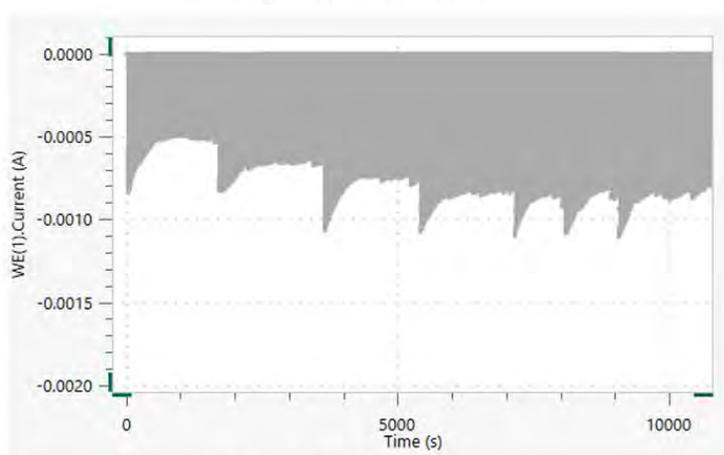
Gráficas de cronoamperometría generadas por el programa NOVA 2.1.3. para la muestra HR-CA2-30 durante ensayo de larga duración de 3 días



Día 1 (23/03/22)



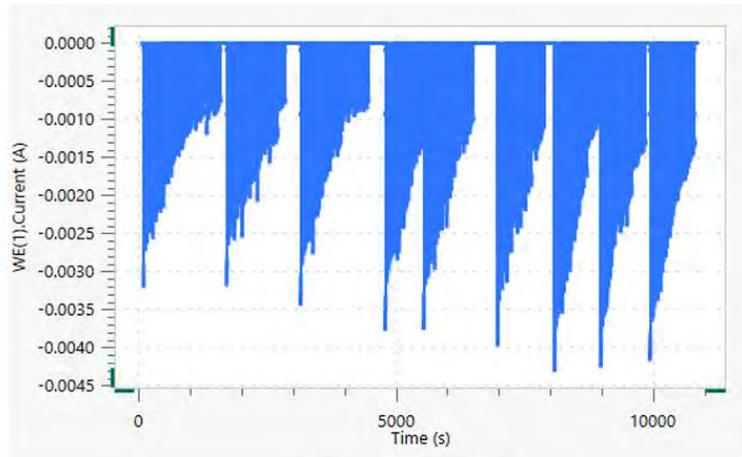
Día 2 (24/03/22)



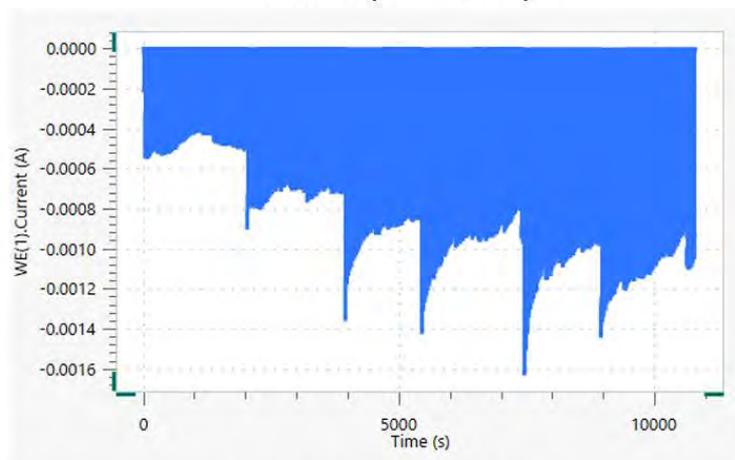
Día 3 (25/03/22)

HR-CA1-30 (Aire)

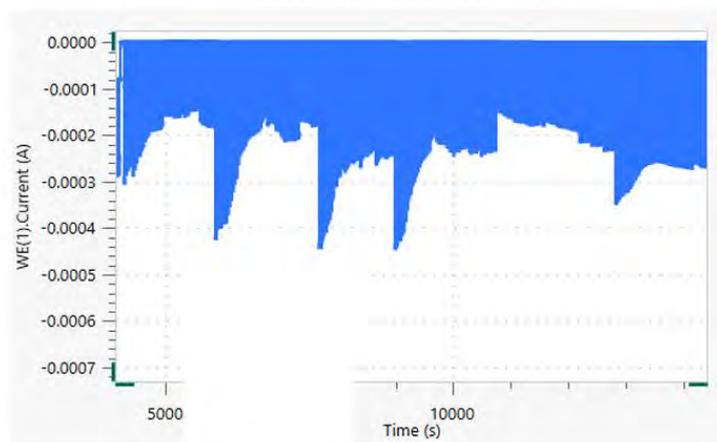
Gráficas de cronoamperometría generadas por el programa NOVA 2.1.3. para la muestra HR-CA1-30 (Aire) durante ensayo de larga duración de 3 días



Día 1 (06/04/22)



Día 2 (07/04/22)



Día 3 (08/04/22)
HR-CA2-30 (Aire)

Gráficas de cronoamperometría generadas por el programa NOVA 2.1.3. para la muestra HR-CA2-30 (Aire) durante ensayo de larga duración de 3 días