



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5313545773

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

**DESARROLLO Y APLICACION DE UN
MICROSCOPIO OPTICO DE BARRIDO
PARA LA MICROCARACTERIZACION DE
MATERIALES SEMICONDUCTORES EN
CELULAS FOTOELECTROQUIMICAS**

TESIS DOCTORAL

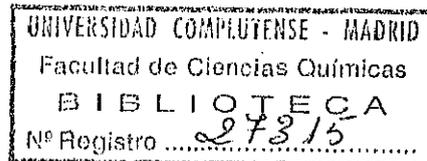
POR

ANTONIO ALFONSO MARTINEZ CHAPARRO

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica

(C.S.I.C.)

-Madrid 1994-



AGRADECIMIENTOS

Al Dr. D. PEDRO SALVADOR SALVADOR por la dirección de esta Tesis Doctoral. Le agradezco el haberme transmitido los conocimientos y puesto a mi alcance los medios necesarios para llevarla a cabo, así como el tiempo y esfuerzo dedicados durante estos cuatro años.

Al Dr. D. EMILIO MORAN MIGUELEZ por su apoyo como tutor en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad Complutense de Madrid.

Al Dr. LAURENCE PETER (University of Bath), y a su grupo de investigación, por sus enseñanzas en la teoría y práctica de la técnica IMPS durante mis estancias en las universidades de Southampton y Bath.

A las Dras. LUISA GONZALEZ y YOLANDA GONZALEZ (C.N.M.) por las muestras de GaAs/Si obtenidas por MBE.

Al Dr. RESHEF TENNE (Instituto Weizmann, Israel) por las muestras monocristalinas de n-WSe₂.

Al GRUPO DE IMAGENES del Departamento de Matemáticas e Informática de la Universidad de las Islas Baleares, por el asesoramiento y asistencia técnica en el tratamiento matemático de imágenes de efectos fotoinducidos, y a los Dres. RAFAEL NAVARRO y ANTONIO TABERNERO (I. de Óptica, CSIC) por su asesoramiento en el montaje óptico del SMSC.

Al personal del INSTITUTO "ROCASOLANO" (C.S.I.C.), por las facilidades y apoyo prestados, y al M.E.C. por la concesión de una beca del P.N.F.P.I.

a mis padres

y

a Mayte

INDICE

página:

I. INTRODUCCION

I.1	La fotoelectroquímica de semiconductores. Antecedentes y estado actual	1
I.2	Fotoelectroquímica de semiconductores a alta resolución.	2
I.3	Objetivos	3

II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

II.1	Propiedades del semiconductor	5
II.2	Propiedades del electrolito: potencial normal de electrodo y niveles electrónicos de la disolución	9
II.3	Estructura y propiedades de la interfase semiconductor - electrolito	12
II.4	Transferencia de carga a través de la interfase semiconductor - electrolito	18
II.5	Efectos fotoinducidos: fotocorriente, fotovoltaje y electrorreflectancia de electrolito	20

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1	Técnicas	
III.1.1	El "scanning microscope for semiconductors characterization" (SMSC)	26
III.1.2	Voltametrías (curvas corriente - voltaje)	30
III.1.3	Espectros de fotocorriente	31
III.1.4	Transitorios de fotocorriente	32
III.1.5	Impedancia fotoelectroquímica (IMPS)	33
III.1.6	Electrorreflectancia de electrolito	35
III.2	Generación de imágenes de efectos fotoinducidos	
III.2.1	Procesamiento de datos para la formación de imágenes	36

III.2.2	Variables que intervienen en la obtención de las imágenes de efectos fotoinducidos	37
III.2.3	Tratamientos matemáticos de las imágenes	39
III.2.4	Resolución de la imagen. Análisis de Fourier	40
III.3	Materiales utilizados como fotoelectrodos	
III.3.1	Calcogenuros laminares de metales de transición	43
III.3.2	GaAs crecido epitaxialmente sobre Si	46
IV.	RESULTADOS EXPERIMENTALES	
IV.1	Calcogenuros laminares de metales de transición (MoSe ₂ y WSe ₂)	
IV.1.1	Descripción de los fotoelectrodos	50
IV.1.2	Medidas de fotocorriente	54
IV.1.3	Medidas de electrorreflectancia	62
IV.1.4	Imágenes de efectos fotoinducidos	67
IV.2	Sistema Si/GaAs/electrolito	
IV.2.1	Descripción de los fotoelectrodos	76
IV.2.2	Medidas de fotocorriente y electrorreflectancia	77
IV.2.3	Imágenes de efectos fotoinducidos	78
V.	DISCUSION	
V.1	Calcogenuros laminares	
V.1.1	Propiedades macroscópicas del semiconductor y de su interfase con el electrolito	80
V.1.2	Influencia de la morfología superficial sobre las imágenes de fotocorriente y electrorreflectancia	83
V.1.3	Cinética de la fotooxidación de I. Efecto autocatalítico localizado	86

V.1.4	Influencia de la topología sobre los espectros de electrorreflectancia de n-WSe ₂	95
V.1.5	Estudio comparativo de imágenes de diferentes efectos fotoinducidos sobre una misma superficie de n-MoSe ₂	97
V.2	Efectos de las fronteras de antifases sobre el comportamiento fotoelectroquímico del sistema Si/GaAs/electrolito	100
VI.	CONCLUSIONES	103
VII.	APENDICE: Acrónimos y símbolos	117
VIII.	REFERENCIAS	113

I. INTRODUCCION

I.1 La fotoelectroquímica de semiconductores. Antecedentes y estado actual.

La fotoelectroquímica de semiconductores es una ciencia multidisciplinar que estudia aquellos procesos fotoasistidos que tienen lugar en una célula electroquímica en la que un semiconductor actúa como electrodo de trabajo. La historia de la fotoelectroquímica comienza en el siglo XIX, cuando Becquerel observó el paso de una corriente eléctrica al iluminar un electrodo de Ag inmerso en una disolución ácida diluida¹. Este descubrimiento quedó como una mera curiosidad hasta mediada la década de los 50, en que Brattain y Garret² establecieron las primeras relaciones entre el comportamiento fotoelectroquímico de un semiconductor y su estructura electrónica. Posteriormente, Dewald³ explicaría la generación de fotopotencial en un electrodo semiconductor. Gerischer⁴, Memming⁵ y Myamlin y Pleskov⁶, entre otros, contribuyeron al desarrollo de las teorías fundamentales acerca de los procesos electródicos en la interfase semiconductor-electrolito a partir de la década de los 60.

En 1972, la fotoelectroquímica recibió un gran impulso gracias a los experimentos de Fujishima y Honda⁷ sobre la fotodescomposición del agua en hidrógeno y oxígeno ($2\text{H}_2\text{O} + h^+ \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$) utilizando un fotoelectrodo de TiO_2 en una célula fotoelectroquímica (CFE), o, lo que es lo mismo, la conversión de la energía luminosa en energía química. Esto abrió paso a numerosos estudios fundamentales y prácticos cuyo objetivo principal fue la búsqueda de un sistema fotoelectroquímico capaz de convertir la energía solar en energía eléctrica o química⁸. Durante largo tiempo este fue el principal objetivo de la fotoelectroquímica, lo que motivó que al término de la crisis energética, en los 80, y con ello de la necesidad de encontrar fuentes alternativas de energía, disminuyese el interés y la atención hacia ella. Sin embargo, su carácter multidisciplinar, que abarca campos tan diversos como la física de estado sólido, la química, la electroquímica y la óptica, confiere a la fotoelectroquímica otras posibilidades prácticas, puestas de manifiesto recientemente^{9a}, como son por

ejemplo, la síntesis, caracterización y procesado de nuevos materiales semiconductores por métodos fotoelectroquímicos^{9b,9c}, los estudios de corrosión y formación de capas pasivantes sobre metales^{9d} y la descontaminación de aguas residuales por medio de partículas semiconductoras en suspensiones acuosas^{9e}, entre otros.

1.2 Fotoelectroquímica de semiconductores a alta resolución.

Los métodos para el estudio de la interfase semiconductor-electrolito son tradicionalmente de naturaleza macroscópica, y como tales puede decirse que suministran una información estadística acerca de las características fisicoquímicas del semiconductor^{6,10,11}. No obstante, cabe esperar que, en determinados casos, las propiedades del semiconductor varíen de unas zonas a otras, incluso a escala micrométrica. Estas heterogeneidades pueden tener múltiples orígenes, como por ejemplo el carácter anisótropo del semiconductor, los defectos superficiales en contacto con el electrolito, los defectos de volumen, la presencia de microfases con propiedades diferentes, los microdepósitos... etc. La detección de tales heterogeneidades hace necesario el desarrollo de nuevas técnicas que permitan aplicar los métodos (foto-) electroquímicos tradicionales a escala microscópica. Hasta el presente se han desarrollado dos metodologías diferentes con este fin¹²: 1. -Aquella que utiliza una punta metálica de dimensiones micrométricas, que actúa como electrodo sensor de las reacciones electroquímicas que tienen lugar sobre la superficie del semiconductor. Concretamente, el "microscopio electroquímico", desarrollado por el grupo del Profesor Bard en la Universidad de Texas^{13,14}, permite estudiar con resolución micrométrica reacciones electroquímicas sobre metales y semiconductores, indistintamente. 2.- La consistente en iluminar la interfase semiconductor-electrolito con un haz luminoso de dimensiones micrométricas, con el objeto de obtener una fotorespuesta localizada del material (fotocorriente, fotovoltaje, electrorreflectancia, etc.). Existen diversos grupos que utilizan esta metodología¹⁵⁻²⁸. En concreto, el "scanning microscope for semiconductor characterization" (SMSC)²⁶⁻²⁸, cuyo desarrollo y aplicación son objetivo de esta Tesis, se incluye dentro de este grupo. La obtención de imágenes de efectos fotoinducidos, que permite relacionar las propiedades del

semiconductor con su topografía, así como el tratamiento a nivel microscópico de la superficie del semiconductor por medio de reacciones fotoelectroquímicas, son otras posibles aplicaciones de esta técnica.

También se incluyen dentro de la electroquímica de alta resolución los trabajos llevados a cabo mediante el "scanning tunneling microscope" (STM), técnica que ha sido adaptada para observar "in-situ" la superficie del electrodo bajo condiciones de trabajo en una célula electroquímica^{29,32}. En este caso, el STM permite visualizar los cambios que tienen lugar en la superficie del electrodo como consecuencia de las reacciones electroquímicas.

1.3 Objetivos

El objetivo primordial de este trabajo es el estudio localizado de los efectos fotoinducidos en la interfase semiconductor-electrolito, con el ánimo de relacionar las propiedades del semiconductor con sus características topológicas. Con este fin hemos desarrollado una nueva técnica, a la que hemos llamado "scanning microscope for semiconductor characterization" (SMSC). Para su puesta a punto, y como primera aplicación, se eligió el estudio fotoelectroquímico a alta resolución de los calcogenuros laminares de metales de transición (WSe_2 y $MoSe_2$), cuyo carácter anisotrópico y elevada fotosensibilidad los convierte en materiales idóneos para ser estudiados mediante el SMSC. Secundariamente, se han estudiado muestras de GaAs crecido epitaxialmente sobre Si, por presentar una gran densidad de defectos (fronteras de antifases) distribuidos heterogéneamente. En conjunto, el trabajo realizado consta de los siguientes partes:

1. Montaje y puesta a punto del SMSC.
2. Adaptación de las técnicas fotoelectroquímicas convencionales (voltametrías y espectroscopías de fotocorriente y electrorreflectancia) y otras no convencionales ("intensity modulated photocurrent spectroscopy", IMPS) al SMSC.

3. Obtención de imágenes de diversos efectos fotoinducidos: fotocorriente, fotovoltaje y electrorreflectancia.
4. Aplicación del SMSC al estudio del comportamiento de sistemas fotoelectroquímicos de interés práctico (calcogenuros laminares de metales de transición y GaAs/Si).

II. FUNDAMENTOS TEORICOS

Perteneciendo semiconductor (SC) y electrolito (EL) a diferentes estados de la materia, su estudio se ha llevado a cabo tradicionalmente desde dos campos diferentes: la física de estado sólido y la iónica. Sin embargo, para poder entender los procesos que tienen lugar en la interfase SC/EL ha sido necesario aplicar los conceptos de la física de estado sólido a la descripción de los estados electrónicos de ambas fases.

II.1 Propiedades del semiconductor

Conductividad eléctrica.- Los electrones de un sólido se distribuyen, siguiendo el Principio de Exclusión, en bandas de energía formadas por solapamiento de los niveles energéticos discretos de los átomos constituyentes. La estadística de Fermi-Dirac describe cómo se realiza esta distribución³³:

$$P_n(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_n - E_F}{kT}\right) + 1} \quad (II.1)$$

donde $P_n(E)$ es la probabilidad de encontrar el nivel E_n lleno, y E_F es la energía de Fermi, definida como aquella para la cual $P_n(E) = 0.5$. El nivel de Fermi es un concepto estadístico que equivale en la termodinámica clásica al potencial electroquímico de los electrones en el sólido³⁴:

$$N_A E_F = \bar{\mu}_e = \mu_e - F\phi \quad (II.2)$$

donde N_A es el número de Avogadro, F la constante de Faraday, $\bar{\mu}_e$ y μ_e los potenciales electroquímico y químico de los electrones, respectivamente, y ϕ el potencial eléctrico de la fase en que se encuentran los electrones.

La conductividad eléctrica del semiconductor (σ) puede atribuirse bien al movimiento de electrones en la banda de conducción (BC) y/o al de huecos (i.e. ausencia de electrones) en la de valencia (BV):

$$\sigma = q(\mu_n n + \mu_p p) \tag{II.3}$$

donde n y p son las concentraciones de electrones en la BC y de huecos en la BV, respectivamente, y $\mu_{n,p}$ sus respectivas movilidades. Para un semiconductor intrínseco con una concentración de impurezas despreciable, n y p vienen dados por³⁵:

$$\begin{aligned} n &= N_C \exp\left[-\frac{E_C - E_F}{kT}\right] \\ p &= N_V \exp\left[-\frac{E_F - E_V}{kT}\right] \end{aligned} \tag{II.4}$$

siendo $N_{C,V}$ las concentraciones efectivas de estados en la BC y en la BV, respectivamente, y $E_{C,V}$ los correspondientes niveles de energía de dichas bandas. Siempre se cumple que:

$$\begin{aligned} np = n_i^2 &= N_C N_V \exp\left[-\frac{E_g}{kT}\right] \\ E_g &= (E_C - E_V) \end{aligned} \tag{II.5}$$

donde n_i es la concentración intrínseca de portadores de carga eléctrica (electrones y huecos).

La inclusión de impurezas en la red cristalina de un semiconductor puede modificar la concentración de electrones o huecos mediante la generación de niveles electrónicos en la banda prohibida capaces de donar o aceptar electrones de

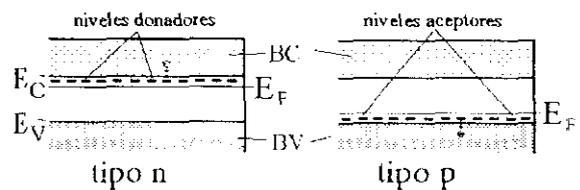


Figura II.1.- Tipos de semiconductores extrínsecos.

las bandas del semiconductor. Los semiconductores de tipo n son aquellos en los que los portadores de carga mayoritarios son los electrones de la BC, cedidos por impurezas donadoras. En los de tipo p , la existencia de impurezasceptoras de electrones de la BV da lugar a una mayor concentración de huecos (fig.II.1). A temperatura suficientemente alta, cuando las impurezas están completamente ionizadas, la

concentración de portadores mayoritarios es, en cada caso:

$$\begin{aligned} p &= N_A \\ n &= N_D \end{aligned} \tag{II.6}$$

siendo $N_{D,A}$ las concentraciones de donadores y aceptores, respectivamente.

En el caso de completa ionización de impurezas, la posición de E_F , dependiente de la probabilidad de ocupación de los niveles permitidos (ec.II.1), viene dada por:

$$\begin{aligned} E_F &= \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{kT}{2} \ln \left[\frac{N_V}{N_C} \right] && \text{intrínseco} \\ E_F &= E_V + kT \ln \left[\frac{N_V}{N_A} \right] && \text{tipo } p \\ E_F &= E_C - kT \ln \left[\frac{N_C}{N_D} \right] && \text{tipo } n \end{aligned} \tag{II.7}$$

En el caso extremo de una alta concentración de dopante, E_F coincide con una de las bandas, dando lugar a un semiconductor degenerado con propiedades metálicas.

Absorción de la luz.- Al iluminar la superficie del semiconductor, la parte del flujo luminoso que penetra en el material ($\Phi(x)$) se absorbe siguiendo una ley exponencial:

$$\Phi(x) = (\Phi_0 - R) e^{-\alpha x} \tag{II.8}$$

donde Φ_0 es el flujo incidente de fotones, R es la porción reflejada, α el coeficiente de absorción, y x la distancia recorrida por los fotones dentro del semiconductor.

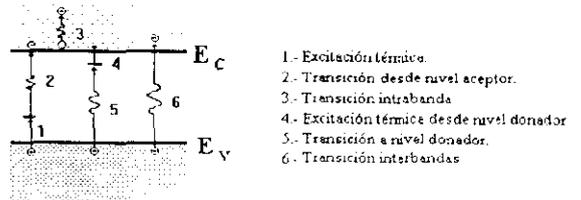


Figura II.2.- Procesos microscópicos que dan lugar a la absorción de energía luminosa por parte del semiconductor.

Microscópicamente, los procesos de absorción de luz en el SC pueden ser varios (fig.11.2), en función de la energía de los fotones ($E=h\nu$). Dos de ellos tienen especial interés en el marco de la electroquímica de semiconductores: 1) Las transiciones electrónicas entre bandas tienen lugar cuando $E > E_g$, y consisten en el paso del electrón desde la banda de valencia a la de conducción. Los materiales semiconductores se clasifican en directos o indirectos (fig.11.3),

en función de la naturaleza de la transición electrónica fundamental (de menor energía); en los directos, el momento cinético del electrón (p) no se ve afectado por la transición, mientras que en los indirectos la conservación del momento se preserva transmitiendo o absorbiendo un cuanto de vibración

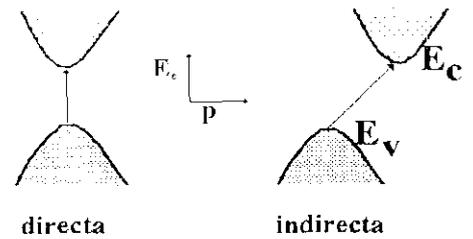


Figura 11.3.-

Tipos de transiciones electrónicas entre bandas.

(fonón) de la red; siempre el momento del fotón ($h\nu/c$) se desprecia frente al del electrón³⁴. La probabilidad de que se

produzca la transición es diferente en ambos casos, lo que se refleja en el coeficiente de absorción, cuyo valor para energías cercanas a E_g viene dado por³⁶:

$$\alpha = A \frac{(E - E_g)^n}{E} \tag{11.9}$$

donde A es una constante cuyo valor depende del material y del tipo de transición, y n vale 1/2 para semiconductores directos y 2 para indirectos. 2) La absorción excitónica se produce cuando existe una interacción coulombiana entre el electrón que pasa a la banda de conducción y el hueco que queda en la de valencia. Ambos se consideran entonces como una cuasipartícula sin carga, denominada excitón^{36,37}. La energía electrónica total del SC disminuye debido a esta interacción, y por ello puede decirse que la absorción excitónica introduce una serie de niveles en la banda prohibida (fig.11.4), cuya energía viene dada por:

$$E_{ex} = E_C - \frac{\mu^* q^4}{4\pi h^2 \kappa^2 \epsilon_0^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad [= E_g - \frac{R}{n^2}] \quad (II.10)$$

donde n es el número cuántico principal, μ^* es la masa efectiva reducida ($\mu^* = 1/m_e^* + 1/m_h^*$), ϵ_0 es la permitividad del vacío y κ la constante dieléctrica del SC. La fotogeneración de estados excitónicos se refleja en las propiedades ópticas del material y puede jugar un papel importante en los procesos fotoelectroquímicos. La vida media del excitón está limitada por los procesos de recombinación de portadores de carga y por la presencia de campos eléctricos en el seno del SC, que actúan en sentidos

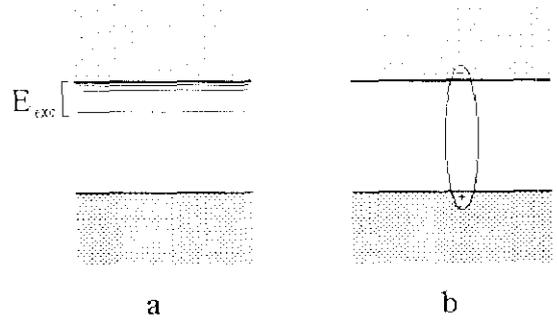


Figura II.4.-

a) Niveles energéticos excitónicos. b) Representación esquemática de un excitón.

opuestos sobre el electrón y el hueco, lo cual hace que su presencia sea detectable sólo en determinados materiales y bajo condiciones adecuadas.

II.2 Propiedades del electrolito: potencial normal de electrodo y niveles electrónicos de la disolución

Las especies electroactivas en la disolución son aquellas capaces de establecer un equilibrio redox del tipo³⁸:



donde Ox y Red son las especies oxidada y reducida, respectivamente, y z el número de electrones que intercambian en la reacción. Al introducir un electrodo en la disolución se genera una interfase entre ambos, a través de la cual tiene lugar un intercambio neto de electrones entre las especies electroactivas y el electrodo (fig.II.5). En el equilibrio se cumple que:

$$\bar{\mu}_{e,EL} = \bar{\mu}_{e,SC} = N_A E_F \tag{II.12}$$

es decir, el nivel de Fermi del electrodo (E_F) se equilibra con el potencial electroquímico de los electrones de la disolución ($\bar{\mu}_{e,EL}$). Como consecuencia del equilibrio aparece una diferencia de potencial interno entre las dos fases ($\Delta\phi$, potencial de Galvani), que

matemáticamente puede descomponerse en dos componentes³⁹:

$$\Delta\phi = \Delta\psi + \Delta\chi \tag{II.13}$$

donde $\Delta\psi$ es la diferencia de potencial de Volta, debida a la diferente carga que adquieren ambas fases tras el intercambio de electrones que

conduce al equilibrio, y $\Delta\chi$ es la diferencia de potencial dipolar, debida al trabajo necesario para que una especie cargada atraviese la barrera de dipolos eléctricos que hay en la superficie de cada fase. Esta segunda componente no puede medirse experimentalmente.

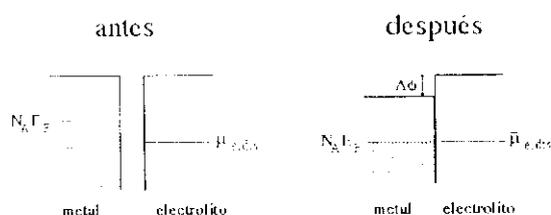


Figura II.5.- Posicionamiento de los niveles energéticos antes y después de establecer contacto físico entre un metal y un electrolito.

Se define como potencial normal de electrodo del par redox (E_{redox}^0) la diferencia de potencial que se mide en una célula electroquímica, en la que uno de los electrodos está en equilibrio con una disolución que contiene las especies oxidada y reducida en igual concentración, y el otro electrodo es el electrodo normal de hidrógeno (NHE). La escala de potenciales de electrodo puede referirse a la escala de energía electrónica absoluta, es decir, al vacío en el infinito, mediante la ecuación⁴⁰:

$$E_F(vacío) = -qE_{redox}(NHE) - 4.5eV \tag{II.14}$$

Donde E_{redox} es el nivel de Fermi del electrodo o potencial de electrodo, el cual varía con la concentración de las especies en disolución según la ecuación de Nernst^{38,39}:

$$E_F = -qE_{redox} = -qE_{redox}^0 - kT \ln \left[\frac{C_{ox}}{C_{red}} \right] \tag{II.15}$$

$$E_{redox}^0 = E_{redox}^0 + kT \ln \left[\frac{\gamma_{ox}}{\gamma_{red}} \right]$$

donde $C_{ox,red}$ representa las concentraciones de las especies oxidada y reducida, respectivamente, y $\gamma_{ox,red}$ son sus respectivos coeficientes de actividad; E_{redox}^0 es el potencial formal de electrodo; qE_{redox} puede ser considerado como "nivel de Fermi efectivo" para los electrones de la disolución¹¹.

Niveles de energía de los electrones de la disolución.- Los niveles de energía permitidos para los electrones en las especies disueltas tienen propiedades diferentes a los del sólido. En la disolución no hay posibilidad de solapamiento entre los orbitales de los diferentes átomos, y por tanto persisten los niveles atómicos discretos. Además, debido a la agitación térmica, la polarización que ejerce la esfera de solvatación sobre el ión central, fluctúa, originando una oscilación en la energía de sus niveles electrónicos, la cual se localiza dentro de una banda de probabilidad (fig.II.6), cuya expresión matemática es la de una gaussiana:

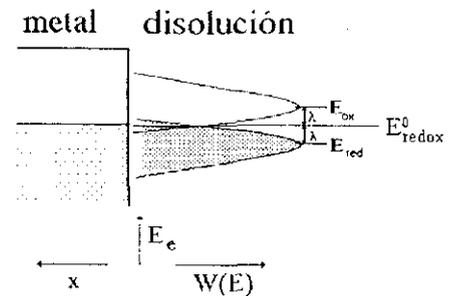


Figura II.6.- Diagrama de niveles electrónicos en la disolución.

$$W(E) = \left(\frac{1}{4\pi\lambda kT} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{(E_i - E)^2}{4\pi\lambda kT} \right] \tag{II.16}$$

donde

$$\lambda = \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0 a} (\kappa_{op}^{-1} - \kappa_s^{-1}) \tag{II.17}$$

es la "energía de reorganización"¹²⁻¹⁴ (~ 1eV en H₂O, a=3Å), equivalente a la energía de solvatación del ión central, siendo κ_{op} y κ_s las constantes dieléctricas óptica y estática del medio, respectivamente; a es el radio del ión central y E_i la energía más probable de los niveles electrónicos en la disolución. Mediante

un ciclo termodinámico se obtiene que para las especies reducidas (niveles llenos del electrolito) $E_r = E_{red}$ $= -qE_{red,ox}^0 - \lambda$, y para las oxidadas (niveles vacíos) $E_o = E_{ox} = -qE_{red,ox}^0 + \lambda$. La diferencia de energía entre E_{red} y E_{ox} puede atribuirse a la diferente carga de las especies oxidadas y reducidas: al ser la especie oxidada más positiva que la reducida, el campo eléctrico que genera a su alrededor en el medio dipolar del disolvente produce un desplazamiento de los niveles electrónicos de éste hacia energías mayores.

II.3 Estructura y propiedades de la interfase semiconductor-electrolito

La interfase semiconductor-electrolito (SC/EL) está formada por dobles capas eléctricas, es decir, planos y/o zonas alternadas, con diferente carga eléctrica, entre los que se distribuye la diferencia de potencial de Galvani ($\Delta\phi$) que existe entre semiconductor y electrolito. Aunque es difícil su determinación, generalmente se distinguen tres dobles capas en esta interfase^{6,10,11} (fig.II.7): 1.- Zona de carga espacial (ZCE) en el SC. 2.- Doble capa de Helmholtz. 3.- Región de Gouy-Chapman en la disolución.

Por ser zonas donde se almacena carga, a cada una de ellas se le atribuye una capacidad diferencial (C_i):

$$C_i = \frac{dQ_i}{dV_i} \tag{II.18}$$

donde dQ_i es el incremento de carga por unidad de área, y dV_i es el correspondiente incremento de potencial. El hecho de que C_i sea un dato experimental directo, calculable a partir de las leyes de la electrostática si se conoce la distribución espacial de la carga y el potencial en la zona, hace de la capacidad una propiedad física muy útil para obtener información acerca de la estructura de la interfase.

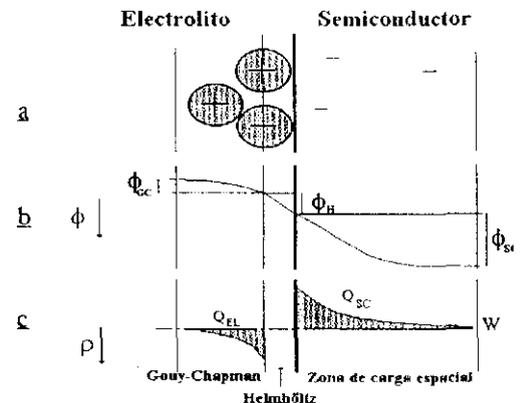


Figura II.7.-

Distribución de los portadores de carga (a), del potencial de Galvani (b) y de la densidad de carga en la interfase SC/EL (c).

Zona de carga espacial (ZCE). Es aquella zona que aparece en el SC como consecuencia de la transferencia neta de carga que tiene lugar tras alcanzarse el equilibrio termodinámico con el EL. En el caso de un SC tipo \underline{n} en contacto con una disolución en la que $-qE_{redox} < E_F$, es decir $\bar{\mu}_{e,EL} < \bar{\mu}_{e,SC}$, se produce transferencia neta de electrones hacia el EL, quedando una zona de empobrecimiento de portadores mayoritarios en el SC (fig.II.8). El campo eléctrico originado produce una variación de la energía de las bandas del SC ("band bending") $q\phi(x)$, donde $\phi(x)$ es el potencial en el punto x del SC, que origina un perfil de concentración de portadores de carga, dado por la expresión:

$$n(x) = n_b \exp\left\{-\frac{q}{kT}[\phi(x) - \phi(x_b)]\right\} \tag{II.19}$$

$$p(x) = p_b \exp\left\{\frac{q}{kT}[\phi(x) - \phi(x_b)]\right\}$$

donde el subíndice \underline{b} indica los valores en el seno del SC; n_b y p_b vienen dados por ec.II.4; mientras que $\phi(x)$ se calcula mediante integración de la ecuación de Poisson ($(d^2\Phi/dx^2) = qN_D/\kappa\epsilon_0$), dando como resultado:

$$\phi(x) = \frac{qN_D}{2\kappa\epsilon_0}(x-x_0)^2 \tag{II.20}$$

donde x_0 es el límite de la ZCE en el interior del SC ($x=0$ en su superficie). El valor del potencial en la

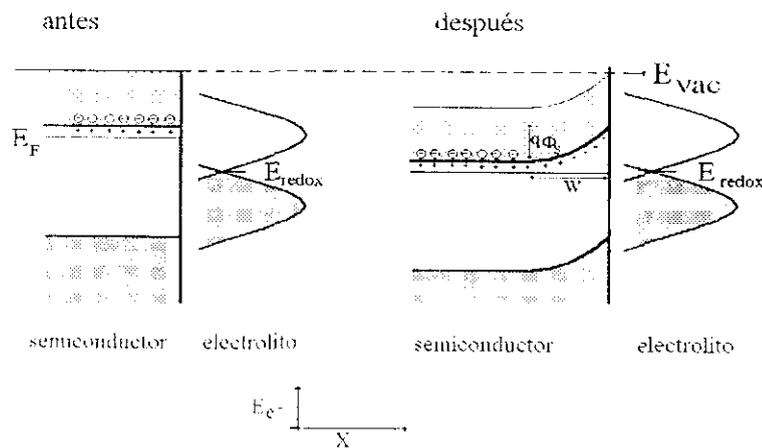


Figura II.8.-

Diagrama de niveles electrónicos antes y después de alcanzarse equ-librio termodinamico entre semiconductor y electrolito.

superficie ($\phi(x=0) = \phi_s$) es un dato experimental, a partir del cual puede obtenerse la anchura de la ZCE ($W=x_0$):

$$W = \left[\frac{2\kappa\epsilon_0}{qN_D} \right]^{1/2} \phi_s^{1/2} \tag{II.21}$$

Por ejemplo, para $N_D = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $\kappa = 8$ y $\phi_s = 1\text{V}$, es $W = 1000 \text{ \AA}$.

Por otro lado, la expresión de la capacidad de la ZCE en condiciones de empobrecimiento se deduce a partir de la ec.II.18:

$$C_{sc} = \frac{\kappa\epsilon_0}{W} = \left[\frac{qN_D\kappa\epsilon_0}{2\phi_s} \right]^{1/2} \tag{II.22}$$

Según (II.22), existe una débil dependencia de C_{sc} con ϕ_s . Para $N_D = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ y $\phi_s = 1 \text{ V}$, resulta $C_{sc} = 8 \text{ nF/cm}^2$, mientras que para $\phi_s = 0.01 \text{ V}$ es $C_{sc} = 80 \text{ nF/cm}^2$.

Según sea el valor de ϕ_s , existen diferentes situaciones en la ZCE (fig.II.9). Para un SC de tipo n, cuando $\phi_s > 0$ (las bandas "se doblan hacia abajo"), la ZCE se empobrece de portadores mayoritarios, dando lugar a una situación de empobrecimiento o vaciamiento. Para valores altos de ϕ_s , tales que E_F llega a coincidir con el borde de la banda de valencia en la superficie del SC, se produce una superficie degenerada, de carácter metálico, en la que los portadores mayoritarios son los huecos (zona de inversión).

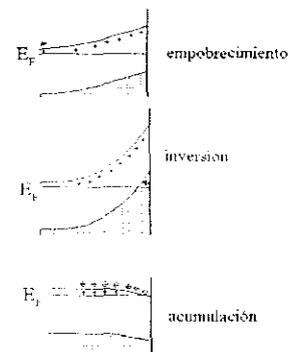


Figura II.9.-

Tres situaciones de distribución de carga eléctrica en la zona de carga espacial de un semiconductor tipo n.

Por otro lado, si $\phi_s < 0$, de tal forma que $n(x) > N_D$, tiene lugar una capa de acumulación de portadores mayoritarios, con un campo eléctrico de signo contrario al que existía bajo condiciones de

empobrecimiento. Para semiconductores de tipo p existen los mismos casos con el signo de ϕ_s cambiado.

Doble capa de Helmhöltz. Es aquella doble capa que se produce en la superficie de contacto entre el SC y la disolución como consecuencia de la reorganización de cargas debida a la interacción químico-física entre ambas fases. Esta estructura es muy semejante a la de un condensador de placas plano paralelas, razón por la cual se define su capacidad como:

$$C_H = \frac{\kappa \epsilon_0}{d_H} \tag{II.23}$$

Tomando $\kappa=5$ para el agua fuertemente polarizada, y una distancia entre planos $d_H=5\text{Å}$, se obtiene $C_H=10\mu\text{F}/\text{cm}^2$ como valor de la capacidad de Helmhöltz en medio acuoso.

Región de Gouy-Chapman. En la zona del EL más cercana a la capa de Helmhöltz, tiene lugar una acumulación de iones que preserva la condición de neutralidad de cargas en la interfase. Para concentraciones del electrolito superiores a 10^{-4} M, condiciones habituales de trabajo en la CFE, la capacidad asociada a la región de Gouy-Chapman oscila entre 10 y 1000 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ³⁸.

II.3.1 Estados superficiales. Se definen éstos como aquellos niveles electrónicos localizados en la superficie del SC, cuya energía se sitúa dentro de su banda prohibida. Fueron detectados por primera vez en 1948 mediante técnicas de conductividad superficial⁴⁵, aunque su presencia fuera predicha con anterioridad⁴⁶. Cabe distinguir entre estados superficiales intrínsecos y extrínsecos (fig.II.10a), según que éstos sean inherentes a la superficie del SC (enlaces no saturados, sitios de Lewis) o simple resultado de su interacción con el electrolito:

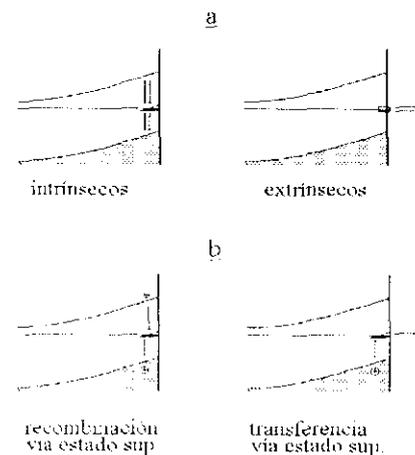


Figura II.10.-

a) Estados superficiales intrínsecos y extrínsecos.
 b) Procesos electrónicos en los que toman parte los estados superficiales

(especies adsorbidas, intermedios de reacción...). Los estados superficiales pueden proporcionar una vía para la recombinación de portadores de carga en la superficie del SC, o un paso alternativo para la reacción de transferencia de carga a especies del EL^{17,48}(fig.II.10b), razón por la cual su presencia influye de forma decisiva en la cinética superficial de transferencia de carga. También influyen sobre la estructura de la interfase, introduciendo una caída de potencial adicional en la capa de Helmholtz:

$$\Delta V_H = \frac{Q_{ss}}{C_H} \tag{II.24}$$

donde Q_{ss} es la densidad de carga en los estados superficiales, que, en el caso de que estén en equilibrio con el semiconductor, viene dada por:

$$Q_{ss} = qn_{ss} = \frac{qN_{ss}}{1 + \exp\left[\frac{E_{ss} - E_f}{kT}\right]} \tag{II.25}$$

donde n_{ss} es la densidad de electrones residentes en los estados superficiales, E_{ss} y N_{ss} la energía y concentración de éstos, respectivamente.

Polarización externa de la célula fotoelectroquímica.- Si consideramos las diferentes zonas que integran la interfase SC/EL como un conjunto de condensadores en serie, el sistema vendrá representado por un circuito equivalente cuya capacidad total viene dominada por la menor de las capacidades:

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{G-C}} \approx \frac{1}{C_{SC}} \tag{II.26}$$

Por tanto, bajo condiciones de empobrecimiento, la variación del potencial aplicado al SC (ΔV_{ap}) cae principalmente en la ZCE, ya que $C_{SC} \ll C_H$, lo que supone que $(d\phi_s/dV_{ap}) \approx 1$ (ver figs.II.11 y II.12). Por otro lado, cuando $C_{SC} \approx C_H$, ΔV_{ap} se reparte entre ambas zonas: $(d\phi_s/dV_{ap}) \approx 0.5$. En el caso en que $C_{SC} \gg C_H$, la situación es análoga a la de una interfase metal - electrolito, es decir, toda la variación del potencial tiene lugar en la capa de Helmholtz ($(d\phi_s/dV_{ap}) = 0$). Esta situación es conocida como anclado del nivel de Fermi o "Fermi level pinning"^{19,51}. La fig.II.12 muestra gráficamente las dos situaciones.

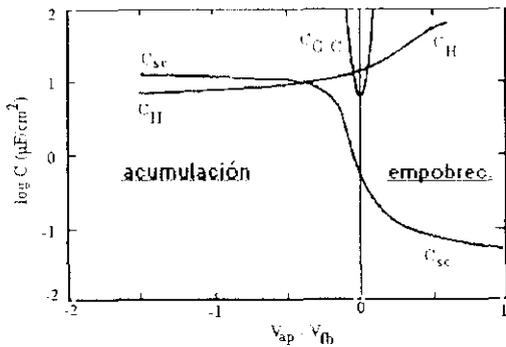


Figura II.11.-

Valores característicos de las capacidades que constituyen la interfase semiconductor (tipo n) - electrolito.

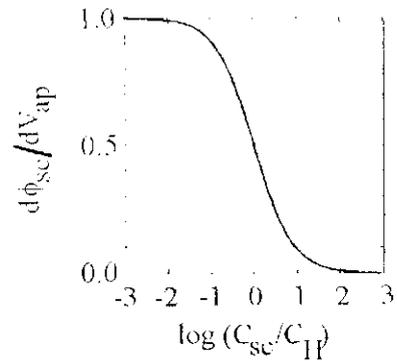


Figura II.12.-

Dependencia de $(d\phi_{sc}/dV_{ap})$ con la relación de capacidades (C_{sc}/C_{II}) .

La presencia de estados superficiales da lugar a anclaje del nivel de Fermi al introducir una capacidad adicional (C_{ss}) en paralelo con C_{sc} . C_{ss} es proporcional a la variación de la carga eléctrica en dichos estados^{52,53}:

$$C_{ss} = qN_s \frac{df}{d\phi_s} \tag{II.27}$$

donde f es la función que define la ocupación electrónica de los estados superficiales. También se produce anclaje del nivel de Fermi bajo condiciones de acumulación en la ZCE, ya que $C_{sc} \approx C_H$ y, por tanto, ΔV_{ap} se distribuye entre la capa de Helmhöftz y la ZCE.

Potencial de banda plana (V_{fb}). En electroquímica de semiconductores se toma como potencial de referencia aquel potencial aplicado (V_{ap}) para el cual no existe doblamiento de las bandas en el SC ($\phi_s=0$) (fig.II.13), y se le denomina potencial de banda plana (V_{fb}):

$$V_{fb} = V_{ap} - \phi_s \tag{II.28}$$

donde V_{ap} es el voltaje aplicado al SC medido con respecto a un electrodo de referencia.

El valor de V_{fb} es muy sensible a cambios en la estructura de la interfase. Por ejemplo, se

producen variaciones de V_{fb} , cuando varía la concentración o la naturaleza de las especies adsorbidas del electrolito; ello que hace que en la mayoría de óxidos semiconductores se observe una variación de V_{fb} de -59mV por cada unidad de pH debido al aumento de la concentración de especies OH^- en la interfase¹⁰. Asimismo, la presencia de estados superficiales produce anclado del nivel de Fermi, lo que también da lugar a una variación de V_{fb} ^{52,53}:

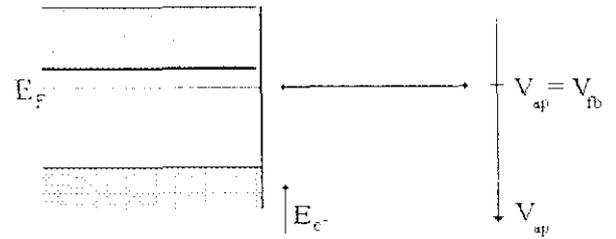


Figura II.13.-
Definición del potencial de banda plana (V_{fb}).

$$\Delta V_{fb} = \frac{qn_{ss}}{C_H} \tag{II.29}$$

II.4 Transferencia de carga a través de la interfase semiconductor - electrolito

La reacción de transferencia de carga consiste en el intercambio de electrones entre las bandas de energía del sólido y los niveles electrónicos de las especies disueltas. Su estudio se lleva a cabo en una célula electroquímica bajo condiciones potencioestáticas, aquéllas bajo las cuales quedan fijos los potenciales de la interfase, y, por tanto, la energía de los portadores de carga del electrodo con respecto a los niveles energéticos de los iones del electrolito³⁸. A su vez, la densidad de corriente eléctrica que pasa a través de la celda "corriente faradaica" (j), está relacionada con la velocidad de la reacción (v_r) mediante la expresión:

$$v_r = \frac{j}{nF} \tag{II.30}$$

Por tanto, bajo condiciones potencioestáticas la relación que existe entre j y V_{ap} es un dato experimental inmediato, del que puede extraerse información acerca del proceso.

En una reacción de reducción elemental, la velocidad de transferencia de carga viene dada por³⁸:

$$v_r = \xi [C_{ox}]_0 n_s \exp\left[-\frac{\Delta G^*_{red}}{kT}\right] \quad (II.31)$$

donde $[C_{ox}]_0$ y n_s es la concentración de especies disueltas en el electrolito y del portador de carga en la superficie del SC, respectivamente. ΔG^*_{red} es la energía de activación del proceso, y ξ es un parámetro que tiene en cuenta la probabilidad de que ocurra la transferencia. Puesto que ésta consiste en el paso de carga a través de la capa de Helmhöltz, ΔG^*_{red} viene determinada por V_{el} . Por tanto, existen dos parámetros en la ec.II.31 que dependen de V_{ap} : n_s y ΔG^*_{red} .

En el caso de un electrodo metálico todo el potencial aplicado cae en la capa de Helmhöltz ($V_{ap} = \Delta V_{el}$), y puesto que n_s es un parámetro constante, la ec.II.31 se transforma en la ecuación de Butler-Volmer (suponiendo que la etapa limitante del proceso de transferencia de carga no es la difusión de especies disueltas)^{38,39}:

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{\gamma z q \Psi}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\gamma)zq \Psi}{kT}\right) \right] \quad (II.32)$$

donde z es el número de electrones que se intercambian, Ψ es el sobrepotencial ($= V_{ap} - E_{redox}$), j_0 es la densidad de corriente de intercambio, es decir, aquélla que circula igual en ambos sentidos bajo condiciones de equilibrio termodinámico, y γ es el coeficiente de transferencia (~ 0.5 para un electrodo metálico).

Para un electrodo semiconductor, la eq.II.32 describe ambos procesos electródicos en los que participan cada una de las bandas del SC, siendo necesario en este caso añadir la dependencia de la concentración de portadores de carga en la superficie del electrodo con el potencial eléctrico. Se obtienen así las expresiones:

$$j_{BC} = j_{0,BC} \left[\exp\left(\frac{\gamma zq}{kT} \Psi\right) - \frac{n_s}{n_s^0} \exp\left(-\frac{(1-\gamma)zq}{kT} \Psi\right) \right] \quad (II.33)$$

$$j_{BV} = j_{0,BV} \left[\frac{p_s}{p_s^0} \exp\left(\frac{\gamma zq}{kT} \Psi\right) - \exp\left(-\frac{(1-\gamma)zq}{kT} \Psi\right) \right] \quad (II.34)$$

Las ecs. II.33 y II.34 describen los procesos electródicos en el semiconductor. Para explicar físicamente su significado, se han propuesto varios modelos. El más aceptado es el modelo de Gërischer^{4,54-56}, el cual se basa en el concepto de niveles de energía fluctuantes y, propone que la energía de activación del proceso electródico es proporcional a la probabilidad de que el nivel electrónico del electrolito oscile hasta la energía de una de las bandas del SC (ec.II.16). La transferencia de carga se produce por "tunneling", de forma isoenergética, para lo cual es necesario: 1) que haya solapamiento entre las bandas del SC y los niveles electrónicos del electrolito, definidos por una distribución de probabilidad $W(E)$ (ec.II.16), 2) que la frecuencia de oscilación de éstos sea mucho menor que la frecuencia característica de la reacción (efecto Frank-Condon). Sin embargo, este modelo falla a la hora de explicar aquellas reacciones altamente exotérmicas, muy favorecidas termodinámicamente, en las que dicho solapamiento es nulo. En estos casos los estados superficiales juegan un papel fundamental en la transferencia de carga⁴⁸.

II.5 Efectos fotoinducidos: fotocorriente, fotovoltaje y electrorreflectancia de electrolito

Al incidir sobre el SC radiación electromagnética de energía superior a la anchura de su banda prohibida, se generan pares electrón-hueco (e^-/h^+), lo que implica una ganancia de energía libre (ΔG) por parte del sistema⁵⁷:

$$\Delta G = N_A E_g \quad (II.35)$$

En una célula fotoelectroquímica esta energía puede ser aprovechada para llevar a cabo una reacción química o desarrollar una diferencia de potencial eléctrico entre los dos electrodos. Bajo condiciones de empobrecimiento, se produce la separación de los pares e^-/h^+ generados dentro de la ZCE, y en aquella zona próxima a ésta, limitada por la longitud de difusión de los portadores minoritarios (h^+ en el caso de un SC tipo-n), lo que da lugar a un flujo neto de portadores minoritarios (G) hacia la superficie⁵⁸:

$$G = q\Phi_0 \left(1 - \frac{e^{-\alpha W}}{1 + \alpha L_p} \right) \tag{II.36}$$

siendo Φ_0 el flujo de fotones absorbido por el SC, α es el coeficiente de absorción, L_p es la longitud de difusión de los portadores minoritarios y W es la anchura de la ZCE, dada por la ec.II.21. Este fotoefecto se traduce en el paso de corriente eléctrica (fotocorriente) o en el cambio de la diferencia de potencial entre ambos electrodos (fotovoltaje), según que se trabaje bajo condiciones potencioestáticas o amperostáticas, respectivamente.

La parte de la radiación incidente que se refleja en la superficie del SC también contiene una importante información, obtenible mediante aplicación de técnicas espectroscópicas de modulación, como la electrorreflectancia de electrolito (EER)^{34,59,60}.

Fotocorriente.- Es la corriente eléctrica que se detecta como consecuencia del paso a la disolución de portadores minoritarios fotogenerados en el seno del SC (fig.II.14). Bajo condiciones de empobrecimiento, los portadores minoritarios son atraídos hacia la superficie del SC por el campo eléctrico reinante en la ZCE; posteriormente pueden pasar al electrolito, en cuyo caso la fotocorriente estacionaria medida viene dada por la ec.II.36, o pueden sufrir un proceso de recombinación con los portadores mayoritarios presentes en la superficie del SC^{17,61-63}.

Bajo condiciones de bajo "band bending" (por ejemplo $\phi_s < 10kT$, tal que $n_s/n_i > 10^{-1}$) la probabilidad de recombinación es alta debido a la alta concentración superficial de portadores mayoritarios. En el caso general, para un SC de tipo-n, el valor de la fotocorriente (I_{ph}) viene dada por la expresión⁶³:

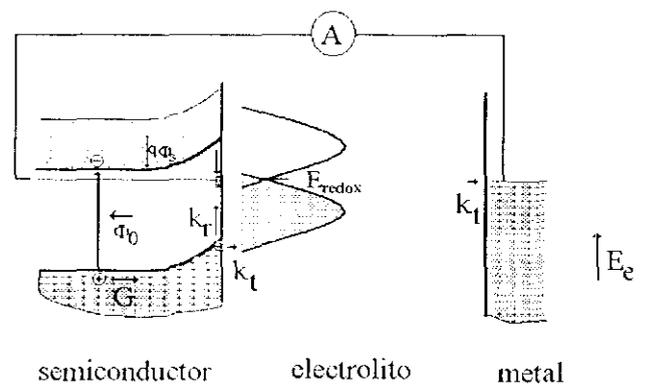


Figura II.14.- Representación esquemática del paso de fotocorriente en una célula fotoelectroquímica.

En el caso general, para un SC de tipo-n, el valor de la fotocorriente (I_{ph}) viene dada por la expresión⁶³:

$$I_{ph} = G \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{k_t}{k_r} \times \frac{C_{red}}{n_{ss} + n_s}} \right) \tag{II.37}$$

donde k_r es una constante que engloba todos los procesos de recombinación de portadores y k_t es la constante de velocidad de la reacción de transferencia de carga.

Fotovoltaje.- Bajo condiciones galvanostáticas, la energía luminosa absorbida por el SC desarrolla un fotovoltaje (V_{ph}) (fig.II.15). Los portadores minoritarios se acumulan en la interfase produciendo una disminución del campo eléctrico (disminución del "band bending") en la superficie del SC. En el caso de un SC de tipo-n, el fotovoltaje viene dado por¹⁰:

$$V_{ph} = \phi_{s,0} - \phi_s = kT \ln \left(\frac{n_s}{n_{s,0}} \right) \tag{II.38}$$

donde el subíndice 0 indica valores en la oscuridad. Los fenómenos de recombinación de portadores a través de niveles electrónicos en la banda prohibida producen una disminución del

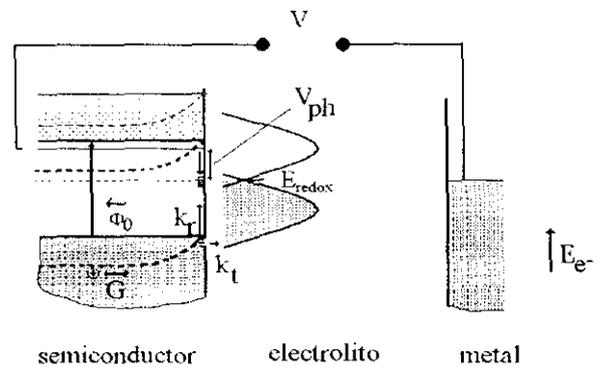


Figura II.15.- Representación esquemática del desarrollo de fotovoltaje en una célula fotoelectroquímica bajo condiciones de circuito abierto.

fotovoltaje, lo mismo que ocurría con la fotocorriente. La expresión que relaciona el fotovoltaje con el flujo de portadores hacia la superficie es análoga a la que se obtiene para una unión semiconductor - metal³⁵:

$$V_{ph} = \frac{kT}{q} \left[1 - \frac{G}{j_0} \right] \tag{II.39}$$

que en el caso de que $V_{ph} \ll kT/q$, se transforma en:

$$V_{ph} = \frac{kT G}{q j_0} \tag{II.40}$$

donde j_0 es la corriente de intercambio en el estado estacionario, que, bajo circuito abierto ($j=0$), viene determinada por diferentes procesos (termoemisión, tunnclng y transferencia de carga a través de estados superficiales, etc.).

Electrorreflectancia de electrolito.- La presencia de campo eléctrico en la ZCE del SC ($E_{sc} = -d\phi_{sc}/dx$) induce una variación en su función dieléctrica ($\Delta\epsilon$), que se manifiesta en un cambio de reflectividad. La aplicación de un voltaje alterno (V_{ac}) al SC induce una componente alterna en la reflectividad ($\Delta R \sim 10^{-4} \times R$), que puede ser detectada mediante un amplificador sensible a la fase ("lock-in")⁵⁹ (fig.II.16).

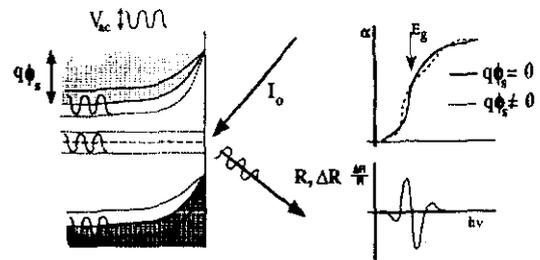


Figura II.16.-
Representación esquemática de los fundamentos de la técnica de electrorreflectancia de electrolito (EER).

La señal de electrorreflectancia es proporcional a la tercera derivada de la función dieléctrica con respecto a la energía de la radiación incidente (E), y al cuadrado del campo eléctrico perturbador⁶⁴:

$$\Delta R \sim \Delta \epsilon = \frac{q^2 E_{sc}^2 h^2}{4\pi \mu} \times \frac{d^3}{dE^3} [\epsilon(E, E_g, \Gamma)] \tag{II.41}$$

donde μ es la masa reducida interbandas, Γ es el parámetro de anchura, relacionado con la incertidumbre en la energía de los portadores y $\epsilon(E, E_g, \Gamma)$, la función dieléctrica, que en las cercanías de un punto crítico puede aproximarse por la expresión:

$$\epsilon(E, E_g, \Gamma) = A + B(E - E_g + i\Gamma)^m \tag{II.42}$$

donde A , B y m constantes.

El carácter de tercera derivada de ΔR produce una acentuación de los rasgos singulares de ϵ en las cercanías de cualquier transición óptica, al desaparecer la contribución de la constante \underline{A} (ec.II.42), lo que hace de la electrorreflectancia una poderosa herramienta para el estudio de la estructura de bandas del material^{31,59}. La ec.II.41 es sólo válida cuando la energía que adquieren los portadores eléctricos bajo la acción de un campo eléctrico es menor que Γ (condiciones de "bajo campo"). Bajo tales condiciones, Aspnes⁶⁴ dedujo una expresión teórica general a la cual debe ajustarse el espectro de EER :

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re}\{C e^{i\Theta} (E - E_g + i\Gamma)^{-m}\} \quad (\text{II.43})$$

donde $C e^{i\Theta}$ es una amplitud compleja, que engloba la amplitud de modulación, el cuadrado del campo eléctrico y otros factores relacionados con inhomogeneidades de éste e interacciones de Coulomb, y m toma valores de 2.5, 3 y 3.5 según que el modelo parabólico adoptado para la transición sea mono, bi o tridimensional, respectivamente.

Para energías cercanas a una transición fundamental, el espectro de EER tiene una forma que, en el caso de ajustarse a la ecuación de Aspnes (ec.II.43), permite obtener los parámetros físicos que definen el punto crítico de la correspondiente transición óptica (E_g , Γ , Θ , m). Sin embargo, la presencia de efectos excitónicos produce una desviación del comportamiento descrito por ec.II.43, debido a variaciones de la función dieléctrica. En este caso, el modelo de Blossey⁸⁴ predice que, bajo condiciones de empobrecimiento, el primer corte de la señal con el eje de energías, por debajo del borde de absorción, corresponde a la energía del estado fundamental del excitón ($n = 1$ en la ec.II.10). Bajo condiciones de acumulación, la señal de electrorreflectancia experimenta un cambio brusco de forma, producido por las heterogeneidades del campo eléctrico dentro de la ZCE⁸⁴⁻⁸⁶. En efecto, en la ZCE puede definirse una distancia $\underline{\delta}$ tal que para $x < \delta$ el campo eléctrico es capaz de disociar los excitones ($E_{sc} > E_{cr}$), mientras que para $\delta < x < W$ es $E_{sc} < E_{cr}$ y los excitones tienen existencia real. Para $x = \delta$ hay un cambio brusco de la constante dieléctrica debido a la contribución excitónica. Cuando $\lambda \approx 2n\delta$ aparece un fenómeno de interferencia entre las reflexiones para $x = 0$ y $x = \delta$. Ello conduce a la siguiente expresión para la señal⁸⁷:

$$\frac{\Delta R}{R} = \alpha \left[\Delta \epsilon_r \cos\left(\frac{4\pi n \delta}{\lambda - 1}\right) - \Delta \epsilon_i \operatorname{sen}\left(\frac{4\pi n \delta}{\lambda}\right) \right] \quad (11.44)$$

donde \underline{n} es el índice de refracción complejo, $\underline{\Delta \epsilon_{r,i}}$ son las componentes real e imaginaria de la función dieléctrica y $\alpha = dL.R/d\epsilon_r$. Del análisis de esta ecuación se desprende que para $4\pi n \delta / \lambda < \pi/10$, $\Delta R/R$ está gobernado por $\Delta \epsilon_r$, mientras que para $4\pi n \delta / \lambda \approx \pi$, domina $\Delta \epsilon_i$.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1 Técnicas

III.1.1 El "scanning microscope for semiconductor characterization" (SMSC)

El dispositivo experimental del SMSC (fig.III.1), consta de las siguientes partes: 1.- Sistema de iluminación. 2- Sistema de adquisición de datos fotoelectroquímicos. 3.- Sistema de procesamiento de datos y formación de imágenes.

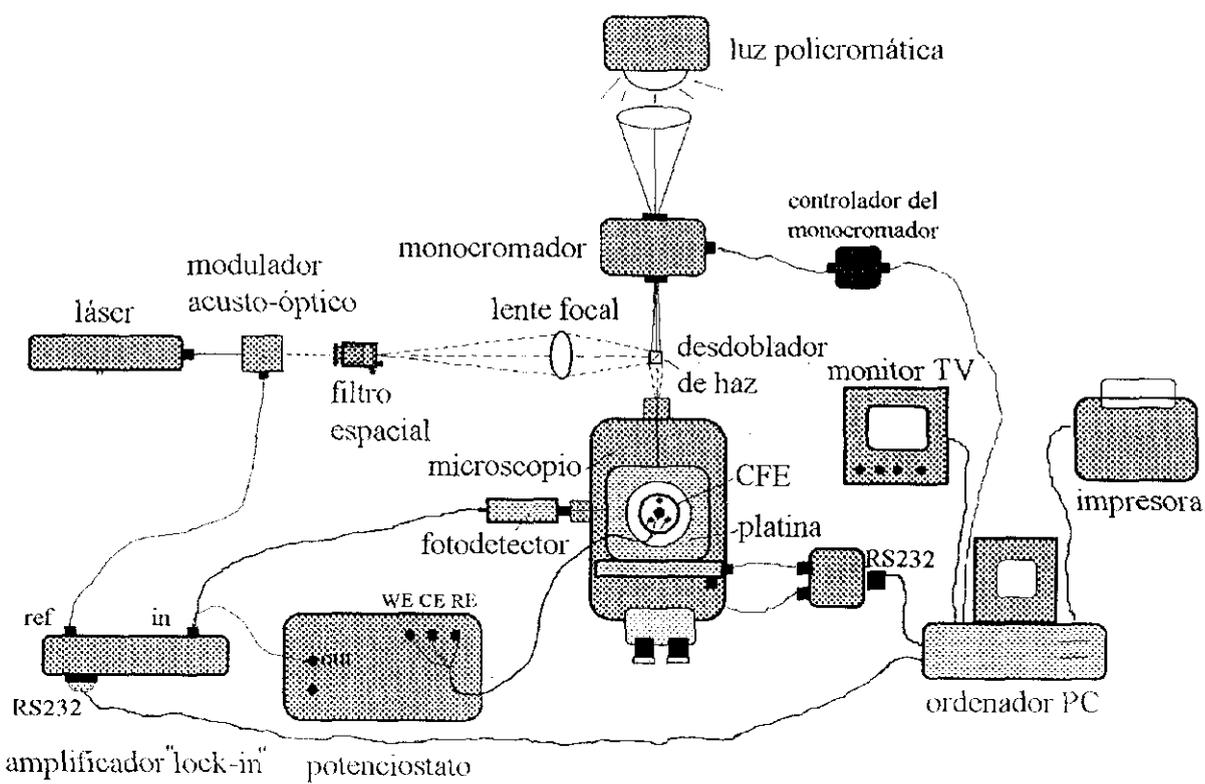


Figura III.1.-

Esquema del montaje experimental que constituye el "scanning microscope for semiconductor characterization" (SMSC).

Sistema de iluminación

Consta de una fuente luminosa de naturaleza diversa (mono o policromática) seguido de un modulador, un filtro espacial y un sistema de monocromatización ó focalización (ver fig.III.1).

Como fuentes luminosas policromáticas, se usaron en este trabajo una lámpara halógena (Oriel, 50W) y una de xenon (Bausch&Lomb, 150W); ambas ofrecen un espectro de longitudes de onda continuo entre el ultravioleta y el infrarrojo. En este caso, el SMSC permite obtener un "spot" luminoso con un radio mínimo de unas 32 μm , usando el objetivo de 40X y la mínima apertura del diafragma de campo. Con luz láser colimada, y utilizando un filtro espacial, se puede llegar a un "spot" luminoso del orden de 1 μm de radio. Como fuentes monocromáticas hemos utilizado tres tipos de láseres: helio-neon (Melles Griot, 10mW, $\lambda=632.8\text{nm}$), argon (Ion Laser Technology, 100mW, $\lambda=458, 466, 476, 488, 497, 501, 514\text{nm}$) y láser de diodo (Lasermix, INC, 5mW, $\lambda= 780\text{nm}$).

Con objeto de poder aplicar las técnicas de modulación al SMSC, dispusimos de dos tipos de moduladores: 1) Modulador acusto-óptico (Isomet, IMD-80), provisto de un cristal de PbMoO_4 , al que se aplica una señal alterna de radiofrecuencia (rf) que da lugar a un cambio de sus propiedades ópticas en función de la amplitud de la señal. Este tipo de modulador es utilizado con láseres de longitud de onda comprendida entre 440 y 850 nm, y puede llegar hasta frecuencias de modulación de 15MHz. 2) Modulador mecánico (Chopper, Rofin 7505), consistente en un disco plano provisto de aberturas a través de las cuales pasa la luz, que gira a frecuencias comprendidas entre 5 y 200Hz. Puede utilizarse con cualquier tipo de fuente luminosa.

El haz de luz láser se limpia haciéndole pasar por un filtro espacial (Newport, M-910B) que proporciona un perfil perfectamente gaussiano. Consta éste de un objetivo de microscopio de 10X, seguido de una ventana circular ("pinhole") de 25 μm de diámetro. El objetivo descompone el haz láser en sus correspondientes longitudes de onda espaciales y el pinhole bloquea el paso de aquellos anillos externos correspondientes a las altas frecuencias espaciales (ruido), dejando pasar únicamente las frecuencias bajas, correspondientes a la forma gaussiana. Una vez filtrado, el haz láser es focalizado sobre el diafragma de campo del microscopio (SMSC) por medio de una lente. Por su parte, la luz policromática puede descomponerse en su espectro de longitudes de onda por medio de un monocromador (Oriel, 77250 1/8m),

provisto de una red de difracción giratoria que descompone la luz entrante. La posición de la red de difracción respecto de la rendija de salida permite seleccionar de forma automática la longitud de onda de la luz saliente. El poder de resolución del monocromador es función del tamaño de las rendijas de entrada y salida, y de la densidad de líneas de difracción de la red, pudiendo llegar hasta 1nm. Finalmente, el haz luminoso se focaliza sobre la superficie del fotoelectrodo por medio de un microscopio invertido "Reflex" (Nikon Epiphot-TME) provisto de cinco objetivos "achromat" de larga distancia de trabajo (Tabla III.1), cuatro de los cuales pueden

incorporar sendos prismas "Nomarski", capaces de producir efectos de contraste de interferencia diferencial (DIC), que permiten visualizar variaciones de nivel en la dirección del eje z de la superficie

Tabla III.1.- Características de los objetivos del microscopio.

Objetivo (X)	Distancia de trabajo (mm)	NA	DIC
2.5	11	0.075	no
5	20	0.1	si
10	9	0.25	si
20	6	0.4	si
40	10	0.5	si

observada tan pequeñas como 10\AA^{65} . Además, el microscopio está provisto de una platina motorizada que permite mover la muestra con respecto al haz luminoso en el plano xy, con una resolución de $\sim 1\mu\text{m}$, en un área máxima de barrido de $7\times 5\text{ cm}^2$.

Sistema de adquisición de datos

fotoelectroquímicos

Las medidas se llevan a cabo en una CFE en la que el SC actúa como electrodo de trabajo, junto con un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de calomelanos saturado (SCE, $V=0.24\text{V vs. NHE}$) (fig.III.2a). El electrodo SC se coloca en un portamuestras especialmente diseñado (fig. III.2b), adaptable a la CFE, en cuya parte posterior se realiza el contacto óhmico con

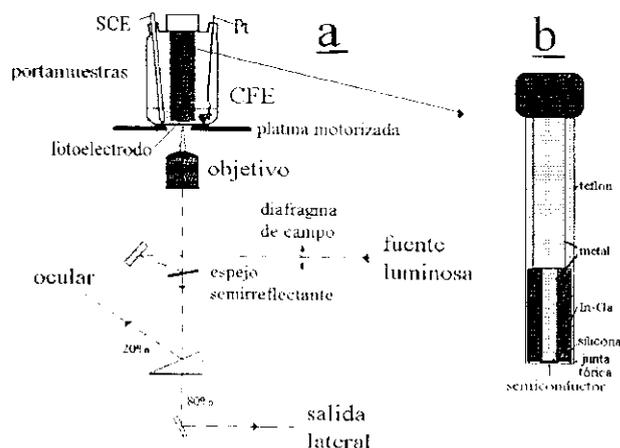


Figura III.2.-

a) Esquema de iluminación del fotoelectrodo en el SMSC. b) Portamuestras para montaje del fotoelectrodo (semiconductor) en la célula fotoelectroquímica.

una mezcla eutéctica de In y Ga, ó pintura de Ag, dependiendo del SC a estudiar³⁵. El contacto óhmico se aísla del electrolito tal como se indica en la fig.III.2b.

La CFE posee cuatro aberturas en su parte superior que sirven para introducir los tres electrodos y un agitador. En su parte inferior posee una delgada ventana de cristal, a través de la cual pasa el haz de luz que ilumina el semiconductor, procedente del objetivo del microscopio (fig.III.2a).

El potencial de Galvani en la interfase SC/EL se controla mediante un potencióstato (Wenking POS 73) que permite aplicar al fotoelectrodo un potencial fijo (V_{ap}), independientemente de los cambios que puedan tener lugar en la interfase como consecuencia del paso de corriente³⁸. Las señales eléctricas fotoinducidas, moduladas, procedentes de la CFE se amplifican por medio de un amplificador "lock-in" (EGG PARC 5210), compuesto de un detector sensible a fase (DSF) capaz de detectar y amplificar la componente modulada de la señal de entrada, de igual frecuencia que la de referencia, y un filtro "pasa-baja" que elimina el "rizado", dando lugar a una señal de salida (V_{DC}) (fig.III.3), cuya magnitud está relacionada con el máximo de la señal alterna medida (V_{max}), por medio de la expresión⁶⁶:

$$V_{DC} = \frac{2}{\pi} V_{max} \cos\theta \tag{III.1}$$

donde θ es el desfase entre la señal de referencia y la señal medida. Utilizando dos DSF desfasados 90° entre sí, es posible descomponer la señal en sus dos componentes: la componente en fase ($\theta=0$) y la componente en cuadratura ($\theta=90^\circ$), que definen un vector rotante (fasor) en el espacio imaginario, cuyo módulo es la amplitud de la señal alterna medida y cuyo ángulo con el eje horizontal representa el desfase con respecto a la señal de referencia.

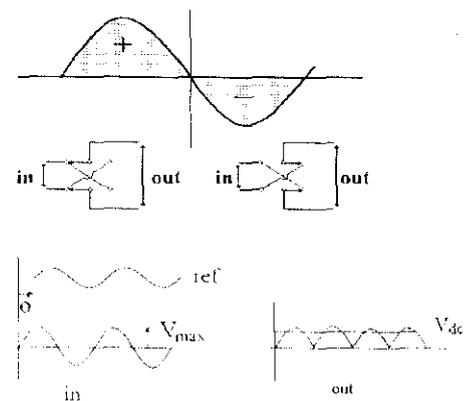


Figura III.3.-

Fundamento de un detector sensible a la fase.

Procesamiento de datos fotoelectroquímicos y generación de imágenes

Las señales eléctricas, resultado de las medidas fotoelectroquímicas, se recogen en un ordenador PC (80286), conectado mediante una interfase serie (RS232) al amplificador "lock-in" y mediante un conversor analógico-digital de 12 bits (LAB-PC, National Instruments) al potenciostato. El movimiento de la platina se controla desde el ordenador mediante la interfase RS232. Los datos recogidos por el ordenador se almacenan en un archivo ASCII para su posterior procesamiento.

La visualización de las imágenes fotoelectroquímicas, en una escala de 32 niveles de gris ó de falsos colores, se realiza por medio de una tarjeta digitalizadora (Professional Image Board, Atronics International Inc.) incorporada al ordenador, y conectada a un monitor de TV (Sony, PVM-1440QM). Esta misma tarjeta permite visualizar las señales procedentes de una cámara de video CCD (KP-C501 Hitachi) ó de un video-grabador (Sony, SLV-474).

Además del SMSC, se han utilizado técnicas fotoelectroquímicas convencionales con una finalidad múltiple: 1.- Caracterización del semiconductor (SC) mediante la obtención de parámetros físicos, intrínsecos (E_g , α , $N_{D,A}$, $L_{p,n}$, etc.)^{9c,67-71}. 2.- Caracterización del electrolito: (E_{redox} , E_{ox} , E_{red} , λ)⁴²⁻⁴⁴, y de la interfase con el SC (V_{fb} , E_v , E_c , etc.)^{10,71,72}. 3.- Obtención de información acerca de la cinética de los procesos redox y de recombinación en la interfase SC/EL^{42-44,61}. A continuación describimos los fundamentos de dichas técnicas.

III.1.2 Voltametrías (curvas corriente - voltaje)

La voltametría consiste en la medida de la corriente (I) que fluye en a través de la CFE, en función del potencial externo aplicado al electrodo de trabajo (V_{ap})³⁸ (fig. III.4). Esta técnica, muy utilizada en el estudio de procesos redox con electrodos metálicos, es también aplicable a la electroquímica de semiconductores, aunque su interpretación es más compleja (ver cap. II 5).

Las voltametrías bajo iluminación (curvas fotocorriente-voltaje) permiten, a su vez, la caracterización del electrodo desde el punto de vista fotoelectroquímico. Un parámetro de gran interés y fácilmente obtenible por este método es el potencial al cual empieza a fluir la fotocorriente (V_{on}), que coincide con V_{0c} en ausencia de recombinación superficial⁷³. También pueden obtenerse parámetros intrínsecos al semiconductor,

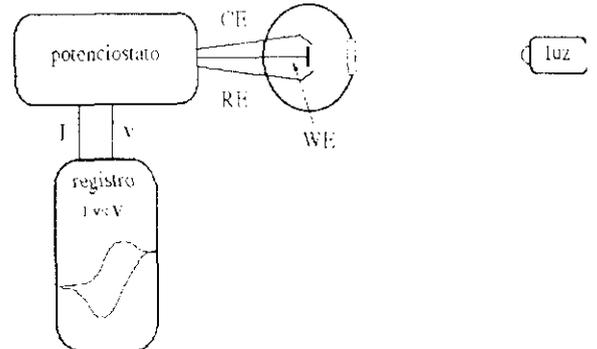


Figura III.4

Esquema del dispositivo experimental para la obtención de voltamogramas.

tales como $N_{D,A}$ ó $L_{n,p}$, mediante aplicación del modelo de Gärtner (ec.II.36)⁶⁷⁻⁷¹.

III.1.3 Espectros de fotocorriente

Consisten éstos en la representación de I_{ph} frente a λ (ec.II.36), que es cuasilineal para valores de λ cercanos al borde de absorción ($\alpha W \ll 1$ y $\alpha L_p \ll 1$):

$$I_{ph} = q\Phi_0(L_p + W) \alpha \tag{III.2}$$

Según la ec.III.2, el espectro de fotocorriente es análogo al de absorción (α vs. λ), lo que permite obtener el valor de E_g y la naturaleza de la transición óptica. En efecto, sustituyendo la ec.II.9 en la ec.III.2, se obtiene la expresión:

$$\frac{I_{ph}}{q\Phi_0} = \eta = cte \times (h\nu - E_g)^n \tag{III.3}$$

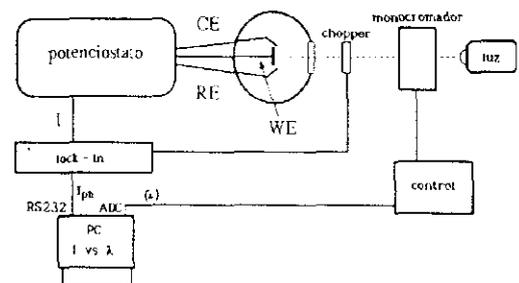


Figura III.5.-

Esquema del dispositivo experimental para la obtención de espectros de fotocorriente.

El ajuste de $(\eta)^n$ vs. $h\nu$ a una línea recta para $n=1/2$ ó $n = 2$ indica la naturaleza de la transición, indirecta o directa, respectivamente. El corte con el eje de energías, obtenido por extrapolación, proporciona el

valor de E_p . El dispositivo experimental utilizado para obtener espectros de fotocorriente es el que se muestra en la fig.III.5.

III.1.4 Transitorios de fotocorriente

Los procesos que tienen lugar en la interfase como consecuencia de la llegada de portadores fotogenerados, principalmente procesos de recombinación y transferencia de carga, son responsables de una respuesta transitoria de fotocorriente, de la que puede extraerse información cinética acerca de los mismos^{61,74-79}.

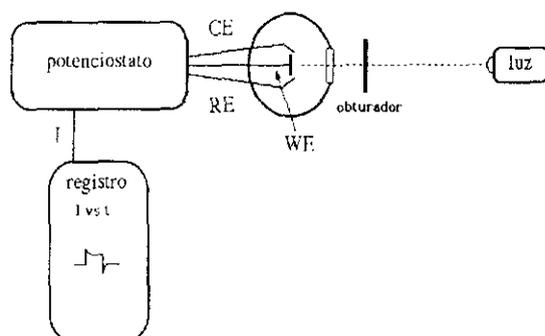


Figura III.6.-

Esquema del dispositivo experimental para la obtención de transitorios de fotocorriente.

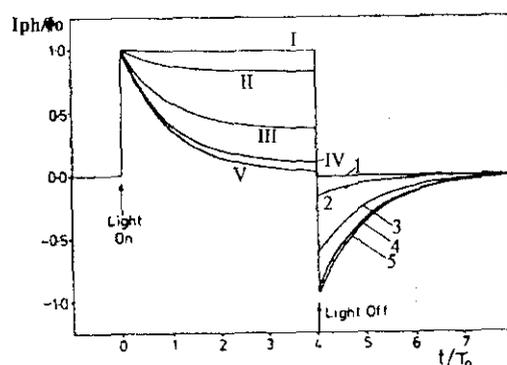


Figura III.7.-

Variación de la forma de los transitorios de fotocorriente, anódico y catódico, para diferentes valores de ϕ_S : 0.5V (1), 0.45V (2), 0.4V (3), 0.35V(4) y 0.3V (5). $N_{SS}=10^{13} \text{ cm}^{-2}$; $N_D=10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Para más detalles ver ref.77.

Experimentalmente, la medida de transitorios requiere que el sistema experimental posea una adecuada resolución temporal⁸⁰, que puede estar limitada por la constante de tiempo de la célula ($\tau_{cel} = R_{sol} C_{SC}$, donde R_{sol} es la resistencia de la disolución) ó por la del propio sistema de medida ($\tau_m = R_m C_m$, donde C_m es la capacitancia residual del aparato de medida, en paralelo con una resistencia R_m que determina la sensibilidad del potenciostato). Sólo son detectables aquéllos fenómenos transitorios cuya constante de tiempo es, al menos, un orden de magnitud mayor que la mayor de ambas τ_{cel} y τ_m . El montaje experimental utilizado para la medida de transitorios es el que se muestra en fig.III.6.

La forma del transitorio de fotocorriente es función del potencial aplicado (fig.III.7), y viene definida por los siguientes factores^{61c}: 1) el tiempo de respuesta inicial ($I_{ph}(0)$), limitado por τ_{cd} ; 2) el subsiguiente tiempo de caída de I_{ph} , determinado por la velocidad de relajación de los portadores minoritarios en los estados superficiales, es decir, por la velocidad de recombinación. La constante de tiempo de recombinación τ_s , puede obtenerse mediante la expresión:

$$\frac{I_{ph}(t) - I_{ph}(\infty)}{I_{ph}(0) - I_{ph}(\infty)} = \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right) \quad (III.4)$$

Donde $I_{ph}(0)$ e $I_{ph}(\infty)$ representan valores de la fotocorriente en el momento inicial y en el estado estacionario, respectivamente. El valor de $I_{ph}(\infty)$ depende exclusivamente de las velocidades relativas de recombinación y de transferencia de carga en el estado estacionario (ec.II.37). 3) La corriente transitoria que atraviesa la CFE en el período de oscuridad, subsiguiente al de iluminación, es debida a la consumición de portadores fotogenerados mediante recombinación superficial.

III.1.5 Impedancia fotoelectroquímica

La modulación del haz luminoso origina una componente alterna en la fotocorriente, lo que permite utilizar un amplificador "lock-in" para, por un lado, detectar fotocorrientes muy débiles, y por otro, estudiar los procesos de recombinación de portadores en la interfase SC/EL^{61c,81-83}. La técnica que permite la medida de la impedancia fotoelectroquímica, cuyo dispositivo experimental se muestra en la fig.III.8, se conoce también bajo el nombre de "Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy" (IMPS)⁶¹.

La impedancia fotoelectroquímica $Z_{ph}(\omega)$ se define como^{82a}:

$$Z_{ph}(\omega) = \frac{\Phi(\omega)}{I_{ph}(\omega)} \quad (III.5)$$

donde $I_{ph}(\omega)$ es la fotocorriente alterna producida por el flujo modulado de fotones ($\Phi(\omega)$). En el rango de frecuencias de trabajo habituales (<30 kHz), el desfase que se produce entre los fasores $\Phi(\omega)$ e $I_{ph}(\omega)$ se debe principalmente a dos causas: 1) recombinación de portadores fotogenerados 2) rapidez de

respuesta de la célula. Esto da lugar a que el diagrama de Nyquist, que enfrenta a las componentes real (Re) e imaginaria (Im) de $I_{ph}(\omega)$, se extienda al primero y cuarto cuadrante (fig.III.9). Para $\omega=0$ (iluminación constante), $I_{ph}(0)$ mide la corriente faradaica que atraviesa la CFE, y se sitúa sobre el eje real (Im=0). A medida que aumenta ω , $I_{ph}(\omega)$ describe un semicírculo sobre el primer cuadrante; el segundo punto de corte con el eje real, para frecuencias suficientemente altas, equivale a la fotocorriente inicial ($I_{ph}(t=0)$) del transitorio de fotocorriente, determinada por el flujo de Gärtner, G (cc.II.36). La interpretación de la técnica IMPS requiere el empleo de un modelo cinético, tal como veremos en la discusión de los resultados (V.1.2). La frecuencia del mínimo del semicírculo inferior define la constante de tiempo de la célula ($\tau_{cel}=1/\omega_{min}$). Como en el caso de los transitorios de fotocorriente, una medida fiable de IMPS requiere que $\tau_{in} < 10 \tau_{cel} < 10 \tau_s$.

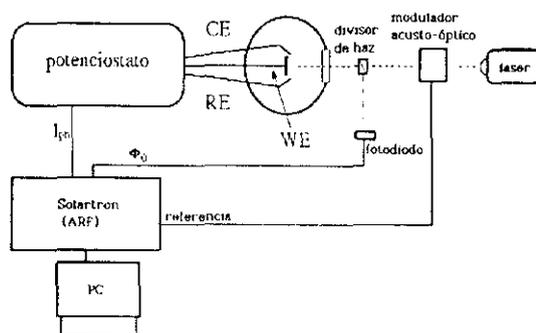


Figura III.8.-

Dispositivo experimental para la medida de la impedancia fotoelectroquímica (IMPS).

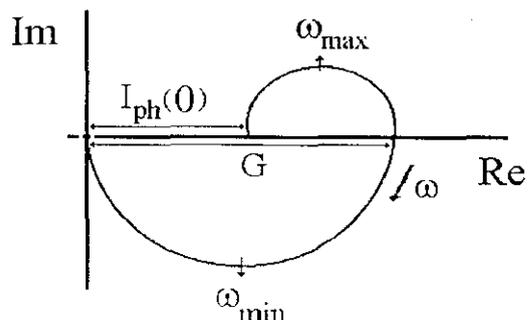


Figura III.9.-

Diagrama de Nyquist de una señal compleja de fotocorriente (IMPS), bajo iluminación de la CFE con luz modulada senoidalmente.

III.1.6 Electrorreflectancia de electrolito (EER)

La señal de EER se detecta mediante aplicación al SC de un voltaje alterno (V_{ac}), que modula el campo eléctrico de la ZCE, al tiempo que se varía la longitud de onda de iluminación (espectro de EER) o el potencial de polarización (V_{ap}) (voltametría de EER). El montaje experimental utilizado es el que se muestra en fig.III 10. Cuando el espectro de EER se ajusta a la ecuación de Aspnes (ec.II.43), es posible obtener los parámetros físicos que definen el punto crítico de la correspondiente transición óptica (E_R , Γ , 0 , m). Las voltametrías de EER muestran la dependencia de la señal de EER con el potencial eléctrico aplicado (V_{ap}) a la zona de carga espacial del SC (ecs.II.28 y II.41). Para $V_{ap}=V_{fb}$ se anula la señal de EER, ya que $E_{sc}=0$ en ec.II.41, de forma que al pasar de condiciones de empobrecimiento a condiciones de acumulación se observa un cambio de signo en la señal de EER. En el caso de espectros de naturaleza

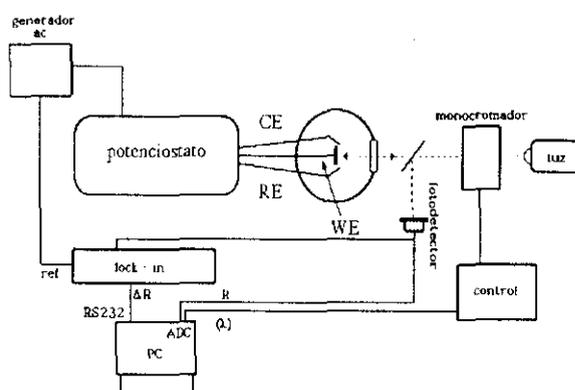


Figura III.10.-

Dispositivo experimental para la medida de EER.

excitónica, el paso por V_{fb} implica un cambio drástico de la forma del espectro, según se desprende de la ec.II.44⁸⁵⁻⁸⁸. La utilización del SMSC permite la obtención de medidas localizadas de EER en función del tamaño del spot luminoso utilizado, lo que presenta grandes ventajas con respecto a las medidas extensivas de V_{fb} obtenidas mediante técnicas convencionales.

III.2 Generación de imágenes de efectos fotoinducidos

Dado que el SMSC permite realizar medidas locales de efectos fotoinducidos sobre la superficie del SC, a escala micrométrica, resulta fácil generar la imagen digital (distribución bidimensional) de un determinado fotoefecto sin más que representar su valor en función de las coordenadas x - y de los puntos de la superficie del SC. Esto abre nuevas posibilidades en el campo de la fotoelectroquímica, permitiendo establecer una correlación directa entre fotorrespuesta y topología del SC⁸⁸, la aplicación de las técnicas de tratamiento y composición de imágenes digitales a estudios fotoelectroquímicos^{89, 90}, o el estudio cinético de fotorreacciones a partir de las frecuencias espaciales de la imagen⁹¹.

Una imagen digital monocromática es una función bidimensional de la intensidad luminosa ($f(x,y)$), donde x e y representan las coordenadas de un determinado punto de la superficie del SC, y f es proporcional al brillo (ó nivel de gris) de la imagen en ese punto⁸⁹. En una imagen digital monocromática se produce una discretización de las coordenadas espaciales y del brillo, por lo que puede considerarse como una matriz de puntos ("pixels") donde cada valor indica el nivel de gris del "pixel". En el caso de una imagen digital tomada con el SMSC, cada "pixel" corresponde al valor del fotoefecto medido en un punto de la superficie del SC. Alternativamente, puede sustituirse la escala de grises por una escala de colores ("falsos colores").

III.2.1 Procesamiento de datos para la formación de imágenes

Los datos experimentales han de tener un formato legible por la tarjeta digitalizadora. Con tal fin, cada "pixel" ha de definirse por medio de un número binario de 16 dígitos (entero sencillo), almacenado en 2 bytes. El primer dígito empezando por la izquierda especifica la procedencia del "pixel": fuente de vídeo ("pixel vivo") o memoria del ordenador; los quince dígitos restantes se dividen en tres binarios de 5 dígitos cada uno, correspondientes a tres números enteros comprendidos entre 0 y 31, que determinan las respectivas intensidades de los tres colores básicos (rojo, verde, azul) que participan en la coloración del "pixel". En el caso de imágenes monocromáticas en tonos de gris, estos tres números son iguales entre

sí, resultando una escala de 32 niveles de gris (0-31). En el caso de imágenes policromáticas, las posibles mezclas de los tres colores básicos (canales), con 32 niveles de intensidad cada uno, puede producir un máximo de 32767 colores diferentes.

Una vez obtenida la matriz de datos experimentales [exp], se convierte ésta en una matriz proporcional de números enteros comprendidos entre 0 y 31 [val], mediante la expresión:

$$[val] = \frac{31}{\max - \min} \times ([exp] - \min) \quad (III.7)$$

donde max y min representan los valores máximo y mínimo de los datos experimentales, respectivamente.

Para construir la imagen en tonos de gris, se calcula el número entero simple en el que los tres canales poseen el mismo valor. Finalmente, la matriz de números enteros que define la imagen final [im], que se muestra en la pantalla del monitor, es el resultado de la transformación:

$$[im] = 1057 \times [val] \quad (III.8)$$

El proceso completo se describe gráficamente en la fig.III.11.

III.2.2 Variables que intervienen en la obtención de las imágenes de efectos fotoinducidos

Nos referiremos a los siguientes efectos fotoinducidos: fotocorriente, fotovoltaje, electrorreflectancia y reflectividad. Las imágenes de estos fotoeefectos pueden obtenerse individualmente (imagen de un solo fotoeefecto por barrido) o simultáneamente (varias imágenes por barrido), siempre que las condiciones experimentales de los respectivos fotoeefectos (intensidad y frecuencia de iluminación, λ , voltaje aplicado y concentración del electrolito) sean compatibles entre sí. Tales condiciones experimentales se fijan en función de la propiedad que se quiera poner de manifiesto (fotosensibilidad del SC, recombinación superficial, variaciones de V_m , variaciones en la posición del borde de absorción, etc.). La imagen de reflectividad, íntimamente relacionada con la topografía del SC, es generalmente compatible con los restantes fotoeefectos, razón por la cual se obtiene en todos los barridos.

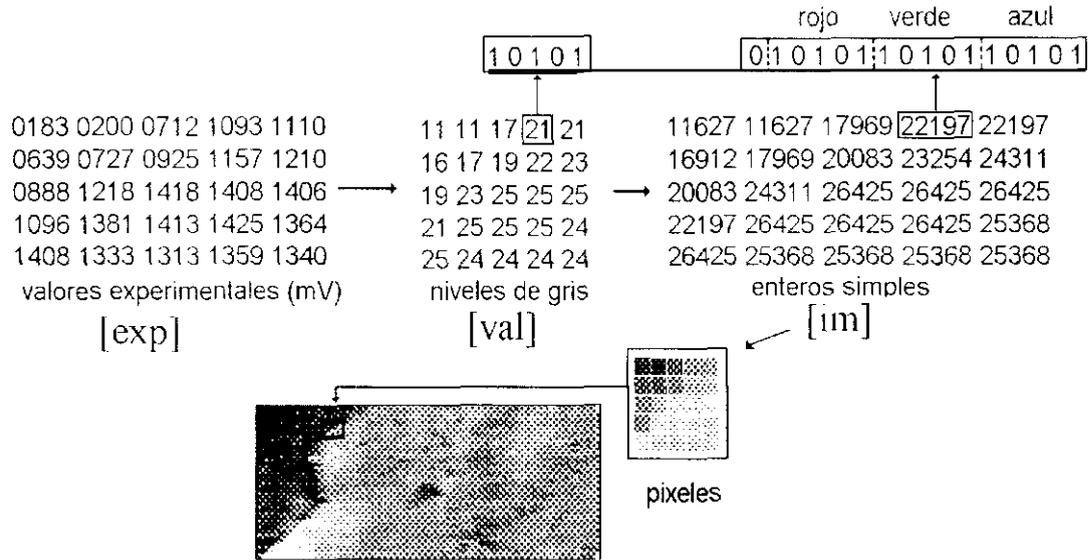


Figura III.11.-

Esquema del procesado de datos experimentales [exp] para construir una imagen de video del fotoefecto

El barrido (movimiento del "spot" luminoso respecto de la superficie del SC) puede realizarse de dos formas diferentes: de forma continua y por pasos (fig.III.12). En el primer caso, la muestra (platina del microscopio) se mueve a velocidad uniforme respecto del "spot" luminoso, a la vez que se mide el fotoefecto; en el segundo caso, la platina se mueve por saltos de longitud constante, realizándose la medida del fotoefecto entre saltos, durante el tiempo en que la platina permanece inmóvil. Ambos modos de barrido se consideran equivalentes cuando la velocidad de barrido en el modo continuo es suficientemente lenta. En caso contrario, la

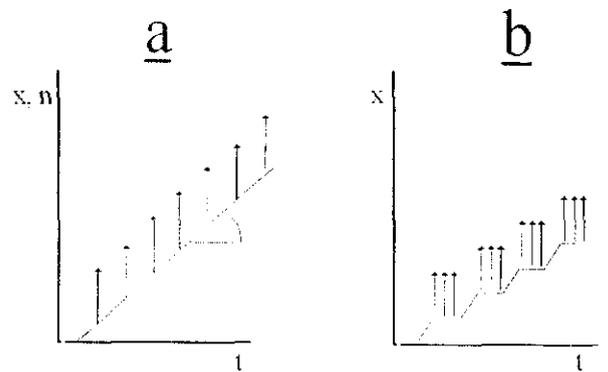


Figura III.12.-

Tipos de barrido: a) continuo; b) por pasos.

información contenida en las imágenes puede quedar distorsionada, debido a la presencia de efectos transitorios en el fotoefecto medido^{21,92,93}. La velocidad de barrido se selecciona en función de factores tales como relación señal/ruido, presencia de efectos transitorios en el fotoefecto, dimensiones de la superficie barrida y tiempo requerido para tomar la imagen. Los valores típicos de velocidad de barrido oscilan entre 0.1 y 1 pixels/s.

Generalmente, el barrido se realiza linealmente (por filas), siempre en el mismo sentido (modo "peine"), con el fin de evitar distorsiones de la imagen derivadas de la imprecisión del movimiento de la platina del microscopio. Alternativamente, se puede usar el modo "meandro", consistente en tomar medidas en ambos sentidos de barrido, lo que permite un considerable ahorro de tiempo. El modo "meandro" suele utilizarse para la obtención de imágenes con gran número de "pixels", en las que las distorsiones se hacen menos patentes.

El radio del "spot" luminoso puede variarse entre 1 y 1000 μm , según la resolución deseada (ver cap.III.2.4), teniendo siempre en cuenta factores tales como el número de medidas a realizar, área total a barrer, tiempo de adquisición de datos y tamaño final de la imagen.

III.2.3 Tratamientos matemáticos de las imágenes

Los tratamientos matemáticos tienen como objeto mejorar la información gráfica contenida en las imágenes primarias de los fotoefectos, para conseguir una mejor interpretación y análisis de los datos⁸⁹. En el caso de datos experimentales cuantitativos, es necesario controlar el tipo de operación a realizar, con objeto de no modificar el contraste de la imagen primaria, ó, en todo caso, conocer el tipo de modificación efectuado. Desde este punto de vista, cabe distinguir dos tipos de tratamientos: 1) tratamientos que no introducen cambios en el contraste de la imagen primaria y que conducen a modificaciones lineales de los datos contenidos en ésta: éstos incluyen cambios de escala, realizados con el fin de visualizar mejor un determinado rango de valores experimentales, variaciones de las dimensiones

reales de cada "pixel", con el fin de amplificar la imagen, y eliminación de puntos ("pixels") espureos, que pueden desvirtuar el contenido de la imagen; 2) tratamientos matemáticos que modifican el contraste de la imagen primaria (variaciones no lineales), llevados a cabo con fines diversos, como pueden ser la eliminación de efectos espureos, eliminación del ruido experimental, mezcla de imágenes...etc.

Los tratamientos matemáticos que actúan directamente sobre los "pixels" se basan en la convolución de la imagen ($f(x,y)$) mediante un operador posicionalmente invariante ($h(x,y)$), lo que da lugar a una nueva imagen ($g(x,y)$) que presenta las características deseadas. Esta operación se simplifica mediante el producto de las transformadas de Fourier, siguiendo el teorema de convolución⁸⁹:

$$G(u,v) = H(u,v) \cdot F(u,v) \quad (III.9)$$

Donde $F(u,v)$ es la transformada de la imagen primaria y $G(u,v)$ la de la imagen resultante. Cada tratamiento consiste en encontrar el algoritmo adecuado para la función $H(u,v)$, llamada función de transferencia, que actúa sobre el espectro de frecuencias de la imagen. Se incluyen aquí los filtros de suavizado ("pasabaja"), acentuación de bordes ("pasaalta"), eliminación específica de frecuencias ("pasabanda"), y aquellos otros que producen diversos efectos sobre la imagen, tales como difusión anisotrópica o erosión morfológica, utilizados en ref.27, por medio de los cuales se extrae información implícita en los datos de la imagen.

III.2.4 Resolución de la imagen. Análisis de Fourier

La resolución de una imagen se define como el grado de detalle discernible, y depende fundamentalmente del número de "pixels" y de tonos de gris que contiene ésta⁸⁹. Mientras que el número de tonos de gris está limitado por las características de los dispositivos digitalizadores y de representación, sobre la cantidad de "pixels" cabe hacer un análisis matemático, en base al teorema de convolución en el espacio de Fourier, con el objeto de determinar el número de "pixels" (medidas) necesario para alcanzar la máxima resolución posible, sin producir información redundante. Para ello, se considera que la imagen

de un determinado fotoefecto ($im(x,y)$) es el resultado de una convolución finita a intervalos discretos de la función $r(x,y)$, que describe dicho fotoefecto, y de la función $\phi_0(x,y) (= C \exp\{-x^2/2r_0^2\})$ que describe la forma gaussiana del "spot" luminoso:

$$im(x,y) = h(x,y) \cdot [r(x,y) \star \phi_0(x,y)] = \sum_{m=0}^M \sum_{n=0}^N r(m,n) \cdot \phi_0(x-m, y-n) \tag{III.10}$$

donde \underline{m} y \underline{n} son las variables mudas del sumatorio, y \underline{M} y \underline{N} representan el número de intervalos δx y δy en las direcciones x e y , respectivamente, y donde la función $\underline{h}(x,y)$ se introduce para limitar la operación a la superficie de medida ($M\delta x \times N\delta y$), siendo $h(x,y) = 1$ dentro de la misma, y $h(x,y) = 0$ fuera de ella. Aplicando el teorema de convolución a ec.(III.10), se obtiene:

$$h(x,y) \{r(x,y) \star \phi_0(x,y)\} = H(u,v) \star [R(u,v) \cdot \Phi_0(u,v)] \tag{III.11}$$

donde las letras mayúsculas indican las transformadas de Fourier, y \underline{u} y \underline{v} son variables de frecuencia espacial. Por tratarse de una convolución finita, a intervalos discretos, la correspondiente transformada es discreta, con intervalos definidos por $1/M\delta x$ y $1/N\delta y$ en cada dirección del espacio, y periódica, de periodos $1/\delta x$ y $1/\delta y$ (fig.III.13a).

La resolución espacial de la imagen, definida por la frecuencia más alta a la que puede distinguirse su transformada de Fourier (u_{max}), viene fijada por la extensión del intervalo de medida (δx) y por el radio del spot (r_0), de la forma siguiente: si δx determina el periodo de la transformada ($= 1/\delta x$), la frecuencia a partir de la cual se solapa con el siguiente periodo es (fig.III.13a):

$$u_{max} = \frac{1}{2\delta x} = \frac{N}{2L} \tag{III.12}$$

donde \underline{N} representa el número de medidas y \underline{L} la longitud de barrido del "spot" luminoso. Por otro lado, si r_0 determina la anchura de la gaussiana que define el "spot" luminoso en el campo de la transformada ($1/r_0$), tomando como límite de detección una disminución del 25% del módulo de la transformada, la

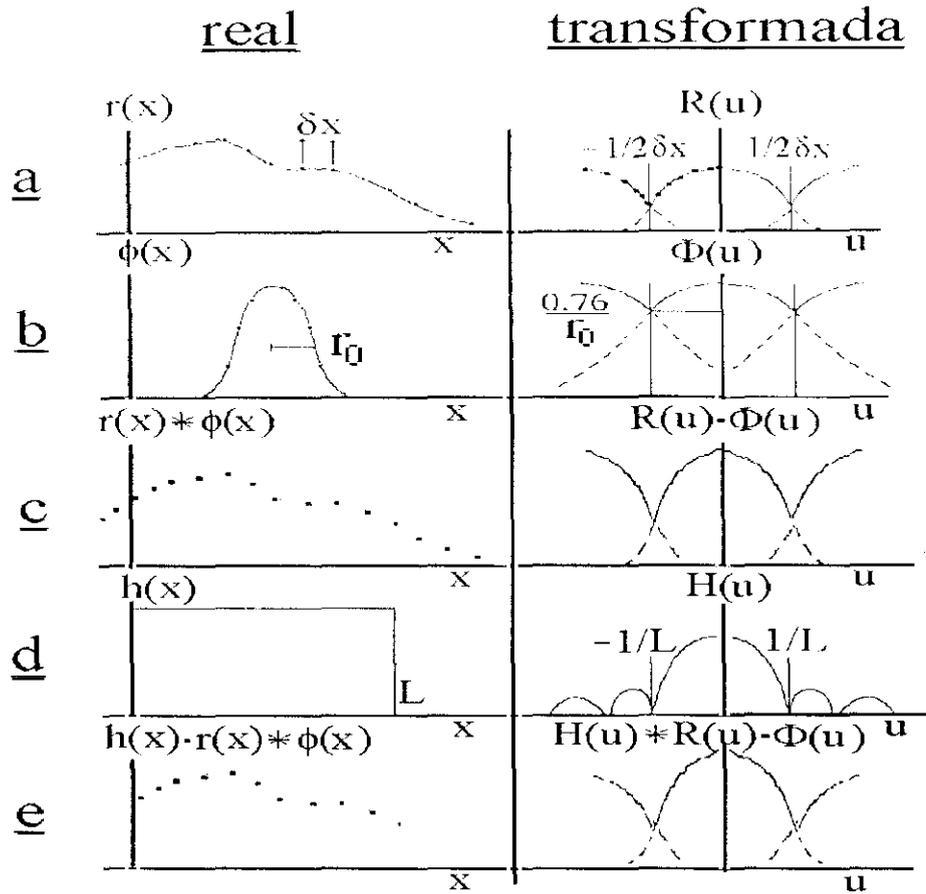


Figura III.13

Representación monodimensional en el espacio real, y su correspondiente en el de la transformada de Fourier, de: **a)** la función $r(x)$ ($R(u)$) que define la distribución de la fotorrespuesta; **b)** la función $\phi(x)$ ($\Phi(u)$) para el "spot" luminoso gaussiano; **c)** la convolución $r(x) * \phi(x)$ ($R(u) * \Phi(u)$); **d)** la función $h(x)$ ($H(u)$) que limita el área de medida; **e)** el producto $h(x) * r(x) * \phi(x)$ ($H(u) * R(u) * \Phi(u)$).

frecuencia máxima medible con dicho "spot" (fig.III.13b) viene dada por la expresión:

$$u_{max} = \frac{0.76}{r_0} \tag{III.13}$$

Igualando ces.III.12 y III.13, se obtiene:

$$N = \frac{1.5 \cdot L}{r_0} \tag{III.14}$$

ecuación que indica el número óptimo de medidas (N) para una extensión lineal (L) y un tamaño de spot

(r_z) dados. En el caso de dos dimensiones (barrido superficial), se tiene:

$$N \times M = \left[\frac{1.5}{r_0} \right]^2 \times L_x \times L_y \quad (\text{III } 15)$$

Por último, cabe convolucionar $im(x,y)$ (ec.III.10) mediante la función $H(u,v)$, que introduce la condición de convolución finita en el espacio real. Esta operación (figs.III.13d,y III.13e) introduce una distorsión que es inherente a este método de obtención de imágenes, haciendo imposible conocer la forma exacta de la función $r(x,y)$ (tan sólo sería posible en el caso de que r fuera una función periódica).

Por lo que se refiere a resolución de contraste, ésta suele estar limitada por la relación señal/ruido del aparato de medida, aunque puede también verse influenciado por factores instrumentales, tales como el número de niveles de gris de la tarjeta digitalizadora, impresora, película fotográfica, etc.

III.3 Materiales utilizados como fotoelectrodos

Dos tipos de materiales han sido utilizados en esta Tesis como fotoelectrodos: monocristales de calcogenuros laminares de metales de transición del grupo VI ($MoSe_2$ y WSe_2), y GaAs crecido epitaxialmente sobre Si (GaAs/Si).

III.3.1 Calcogenuros laminares de metales de transición

Los calcogenuros del grupo VI de metales de transición han despertado gran interés debido a sus especiales características como fotoelectrodos en células fotovoltaicas de unión líquida, relacionadas con la anchura de su banda prohibida, en torno a 1.3eV, y su resistencia a la fotocorrosión⁹⁶⁻¹⁰¹. En estos materiales, los aniones (X) se disponen en planos hexagonales compactos, apilados directamente unos sobre otros; la mitad de los huecos trigonales prismáticos que quedan entre los planos de aniones está ocupada por los átomos metálicos (M), formando también planos de simetría hexagonal¹⁰². Resulta así una estructura laminar conocida como "tipo molibdenita" (MoS_2) (fig.III 14A). Según la teoría del enlace de valencia, la coordinación trigonal prismática corresponde a una hibridación d^{4sp} del catión metálico, y es

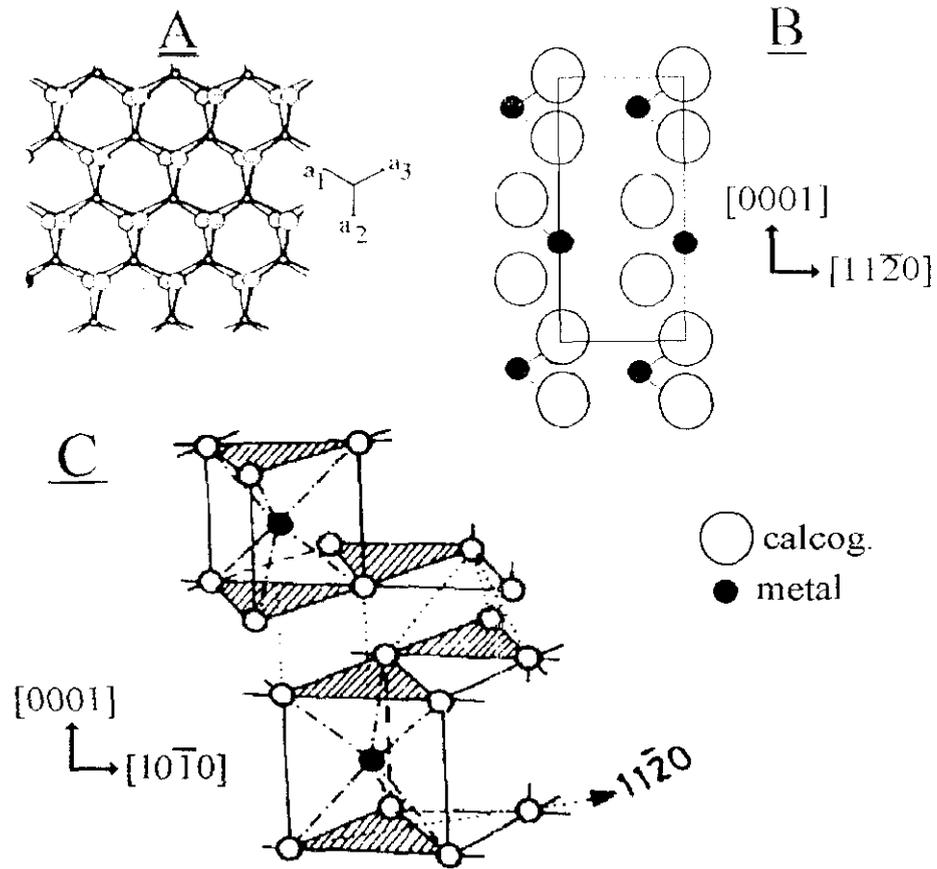


Figura III.14.-

Estructura cristalina de los calcogenuros laminares del grupo VI de metales de transición. A) Planos hexagonales compactos, dispuestos directamente unos sobre otros. B) Apilamiento de láminas en el politipo 2H. C) Estructura tipo "molibdenita".

característica de compuestos en los que predomina el carácter covalente del enlace M-X⁹⁵.

Las láminas X-M-X son eléctricamente neutras y están unidas entre sí por fuerzas de van der Waals (vdW), lo que origina una estructura fácilmente exfoliable (fig.III.14B,C). El apilamiento de unas láminas sobre otras es variado, dando lugar a diferentes politipos, entre los cuales el más común es el 2H₁ (AbA BaB, donde las mayúsculas indican posición del anión y las minúsculas del catión), al que corresponde el grupo espacial P6₃/mme D_{6h}²; una variedad romboédrica la constituye el politipo 3R (AbA BeB CaC)¹⁰². En el espacio entre láminas (espacio de vdW) es posible la colocación de especies atómicas

o moleculares con carácter de base de Lewis, i.e. donadoras de densidad electrónica, lo que da lugar a compuestos intercalares con nuevas propiedades^{103,104}.

Estructura de bandas. La teoría de orbitales moleculares explica la existencia de una banda prohibida en estos materiales, como resultado del desdoblamiento de los orbitales d del catión metálico producidos por su entorno trigonal prismático. El borde superior de la banda de valencia está formado principalmente por orbitales dz^2 , con algo de contribución de orbitales p_z del calcogenuro; el borde inferior de la banda de conducción posee contribución de los orbitales d_{xy} del metal y p_x del calcogenuro (fig.III.15)¹⁰⁵. Los cálculos teóricos llevados a cabo por

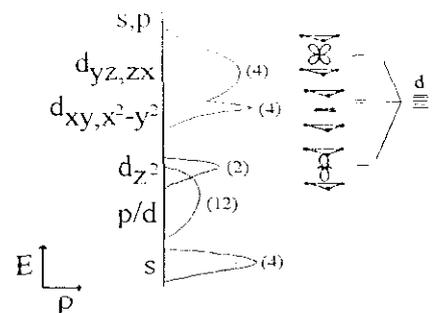


Figura III.15

Esquema del diagrama de bandas de los calcogenuros laminares de metales de transición del grupo VI.

Coehoorn y otros para determinar la estructura de bandas de estos materiales¹⁰⁶, predicen que la transición

electrónica de menor energía tiene lugar entre los puntos Γ y $0.55\Gamma K$ de la primera zona de Brillouin, tratándose por tanto de una transición indirecta. Por otro lado, las transiciones directas de menor energía tienen lugar en el punto K, y suelen presentar efectos excitónicos con $R \sim 50\text{meV}$.

La desproporción entre las fuerzas de enlace en torno al anión calcogenuro suele considerarse responsable de la naturaleza cuasibidimensional (laminar) de estos materiales, causa del fuerte carácter anisotrópico de sus propiedades físicas^{105b}. Esta anisotropía se manifiesta también en su comportamiento fotoelectroquímico, especialmente cuando existen defectos cristalográficos superficiales que permiten que nuevos planos cristalográficos con propiedades electro-ópticas diferentes entren en contacto con el electrolito¹⁰⁷⁻¹⁰⁹. Por ejemplo, mediante el SMSC hemos detectado variaciones en la posición de la transición excitónica A en función de la rugosidad superficial de un monocristal de WSe_2 ²⁶.

III.3.2 GaAs crecido epitaxialmente sobre Si

El crecimiento epitaxial del GaAs sobre Si tiene gran interés tecnológico, al combinar las excelentes propiedades electro-ópticas del GaAs (altos coeficiente de absorción y movilidad de portadores de carga) con las facilidades que aportan los dispositivos integrados de Si¹⁰⁻¹³. El crecimiento epitaxial es posible gracias a la similitud de las dos estructuras (fig III.16). Sin embargo, los desajustes que producen las diferencias de los respectivos parámetros de red (4.1%) y de los coeficientes de expansión térmica, dan lugar a tensiones estructurales internas que se traducen en la aparición de dislocaciones de consecuencias altamente contraproducentes para los dispositivos electrónicos, y que suponen el mayor inconveniente de estas heterouniones¹⁰. La aparición de dominios en antifase separados por planos (fronteras de antifases) constituyen igualmente un importante problema en estas heterouniones.

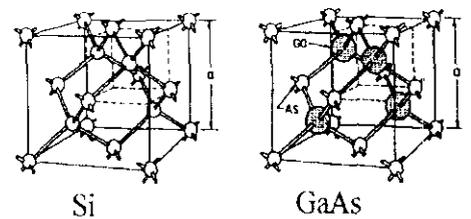


Figura III.16

Esquema de la celda unitaria de la red de Si (diamante) y de GaAs (cinblendado).

La técnica más empleada para el crecimiento epitaxial de GaAs sobre Si es el "molecular beam epitaxy" (MBE)¹¹ (fig.III.17). El sustrato de Si se encuentra en una cámara de ultra-alto vacío, a una temperatura entre 200 y 300°C, con el fin de que los átomos de Ga y As, que llegan a él procedentes de sendos hornos de efusión, tengan suficiente movilidad para poder migrar hacia sus respectivas posiciones cristalográficas. Las velocidades típicas de crecimiento están en torno a 1 monocapa/s. y su control depende de la temperatura de los hornos de efusión (velocidades de flujo). Mediante difracción de un

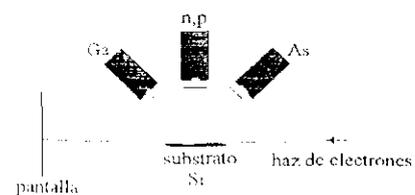


Figura III.17

Representación esquemática de crecimiento epitaxial de GaAs sobre Si por MBE.

haz de electrones de alta energía que incide sobre la muestra (RHEED) se puede seguir "in situ" el

crecimiento epitáxico.

Formación de fronteras de antifases. Debido a la naturaleza heteropolar del GaAs, su crecimiento sobre Si (homopolar) puede dar lugar a la formación de dominios en antifase, es decir, dominios consecutivos en la red de GaAs en los que se intercambian las posiciones de los átomos de As y Ga¹¹²⁻¹¹⁶. Los planos que separan a estos dominios ("fronteras de antifases", APB) constituyen defectos cristalográficos bidimensionales de tipo "inversión", donde coexisten enlaces homopolares Ga-Ga y As-As. Su formación durante el crecimiento epitaxial se atribuye a la presencia de escalones monoatómicos en la superficie del Si, capaces de producir simultáneamente un desplazamiento ($a_0/4$) y giro de 90° en un dominio de la red del GaAs respecto del dominio que crece sobre el siguiente escalón. Cuando la APB se produce sobre los planos (112) o (110) se la denomina frontera estequiométrica, por alternarse en ella los enlaces Ga-Ga y As-As; sin embargo, cuando se forma sobre otros planos cristalográficos, como el (100), los enlaces As-As y Ga-Ga se colocan respectivamente a ambos lados de la APB, con lo que se generan dos planos con una alta densidad de carga (fig.III.18). Especialmente en este segundo caso, las APB pueden constituir un serio problema para la utilización de GaAs/Si en dispositivos optoelectrónicos.

La formación de APBs no es posible cuando los escalones de la superficie del sustrato son diatómicos ($a_0/2$), ya que éstos no producen cambio de dominio¹¹³. La formación de escalones $a_0/2$ en la superficie de Si está termodinámicamente favorecida, y su número parece aumentar cuando se produce una leve desorientación del sustrato con respecto de la dirección [001], mediante giro sobre el eje [110], o por un precalentamiento a 700° . Sin embargo, no siempre es posible la total supresión de APBs, lo que hace necesario conocer en qué medida éstas afectan a las propiedades opto-electrónicas del material. Por ejemplo, medidas por EBIC y catodoluminiscencia han revelado que las fronteras de antifases introducen un continuo de estados en la banda prohibida, causantes de procesos de recombinación no radiativa y de la disminución de la longitud de difusión de los portadores minoritarios¹¹⁷. Tales resultados han sido confirmados en esta tesis mediante la obtención de imágenes fotoelectroquímicas del material²⁸.

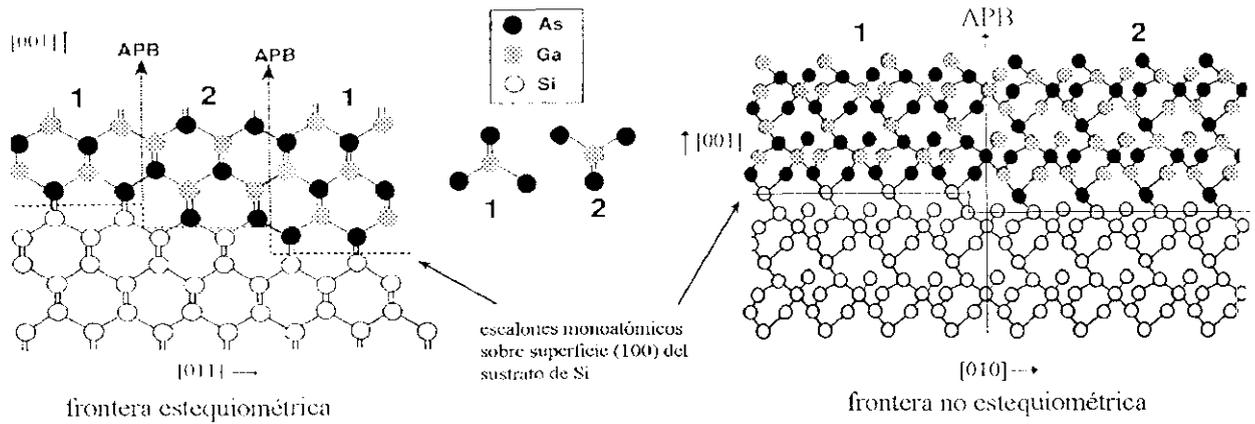


Figura III.19

Esquema de la generación de fronteras de antifases (APB) sobre los planos (110) y (100) de GaAs crecido epitaxialmente sobre Si.

Diagrama de bandas de la heterounión GaAs/Si en contacto con un electrolito^{35,112}. El modelo más aceptado para describir la interfase GaAs/Si es el de Shockley-Anderson, según el cual existe una transición brusca al pasar de la estructura de bandas del GaAs a la del Si. Una estimación de la diferencia de energía entre las bandas de conducción ("offset") de ambos materiales a partir de la diferencia de afinidades electrónicas (χ) conduce a un valor del orden de 0.02eV, aunque este valor puede variar debido a la presencia de dobles capas eléctricas en la heterounión. El contacto con el electrolito introduce una nueva interfase, tal como se indica en el diagrama de la

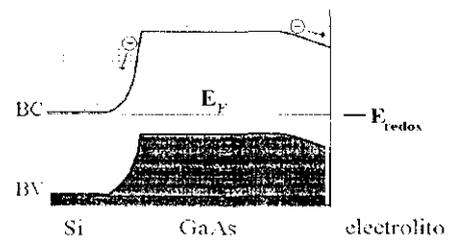


Figura III.18

Diagrama de energías de las interfases Si/GaAs electrolito.

fig.III.19. A partir de este diagrama se deduce que la transferencia de electrones desde la banda de conducción del GaAs al electrolito está siempre impedida por el campo eléctrico reinante en una de las dos interfases. Esta es la razón de que no se observen corrientes faradáicas de reducción cuando este material actúa como electrodo en una CFE.

IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES

IV.1 Calcogenuros laminares de metales de transición (MoSe₂ y WSe₂)

IV.1.1 Descripción de los fotoelectrodos

Se han estudiado dos muestras monocristalinas de diferentes procedencias, ambas crecidas por transporte en fase de vapor, utilizando SeCl₄ como agente de transporte: el monocristal de n-MoSe₂ ($N_D = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) fue cedido por el Prof. F. Levy (EPFL, Suiza), mientras que, el de n-WSe₂ ($N_D = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) fue cedido por el Prof. R. Tenne (Instituto Weizmann, Israel). Los dos monocristales fueron montados de la forma que se describe en cap.III.1 para ser estudiados por medio del SMSC dentro de una CFE. Como par redox para las mediciones fotoelectroquímicas se utilizó I/I₃⁻ ($E_{\text{redox}} = 0.229 \text{ V vs. SCE}$), por inhibir la fotocorrosión del material^{97,98,127,128}. Todos los potenciales se referirán al electrodo de calomelanos saturado (SCE) ($E_{\text{redox}}(\text{SCE}) = 0.240 \text{ vs. NHE}$).

A lo largo de este trabajo se ha observado que el comportamiento de estos materiales varía drásticamente en función de la historia previa de su superficie. Es por ello que, antes de pasar a la descripción de los resultados, describiremos los tres tipos de superficie utilizados, a cada uno de los cuales se asocia un comportamiento fotoelectroquímico diferente: 1) Superficie no modificada intencionadamente tras el proceso de crecimiento del monocristal, que denominaremos superficie DC (fig.IV.1). La mayor parte de esta superficie está constituida por zonas con una alta densidad de escalones orientados en la misma dirección (zona 2); también presenta algunas terrazas de 100-500 μm^2 , asociadas a escalones que surgen de dislocaciones no basales de tipo helicoidal¹²⁵ (zona 1), y, en menor extensión, zonas suaves aparentemente libres de defectos superficiales (zona 3). La fig.IV.2 muestra la misma superficie fotocorroida localmente mediante SMSC, iluminando 45 minutos con un "spot" luminoso de 140 μm de diámetro (lámpara halógena), bajo polarización a 0.45V (SCE) en KOH, 0.1M. 2) Superficie envejecida tras varias horas de trabajo en la CFE (EN). La imagen óptica de la superficie envejecida del monocristal

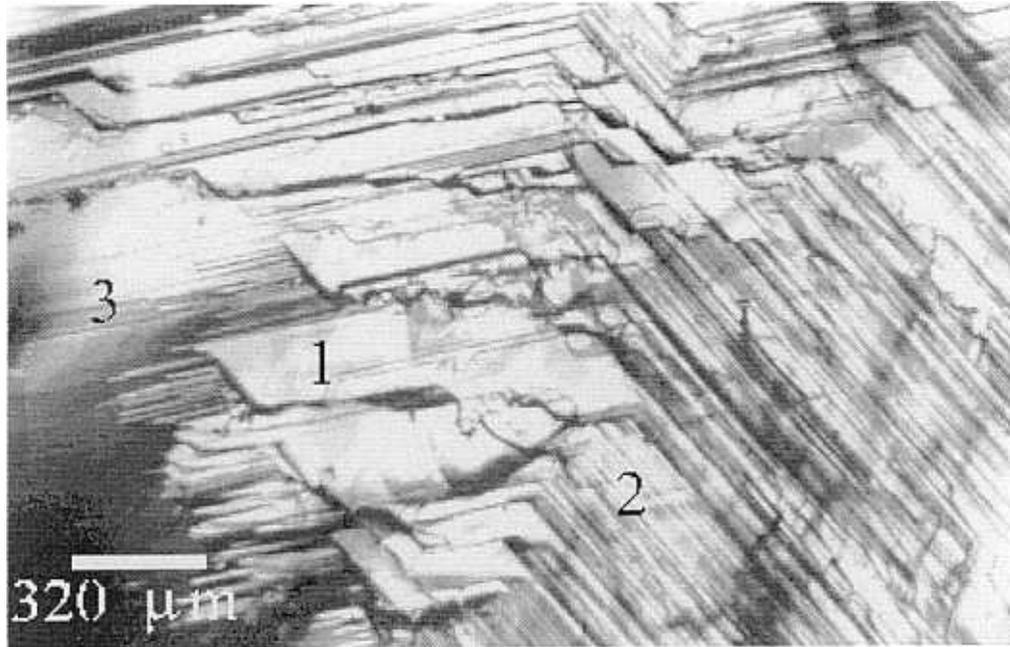


Figura IV.1

Imagen óptica de la superficie de MoSe₂, no modificada (DC), resultante del proceso de crecimiento del monocristal

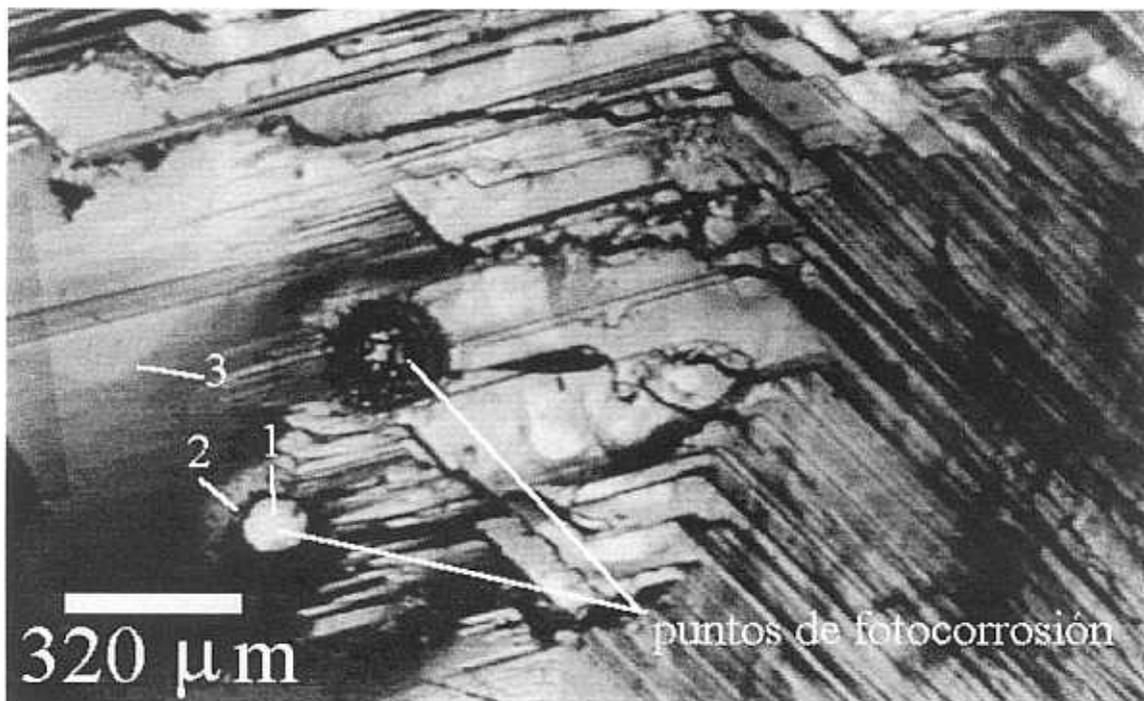


Figura IV.2

Superficie DC mostrada en fig.IV. fotocorroida localmente en dos puntos por medio del SMSC.

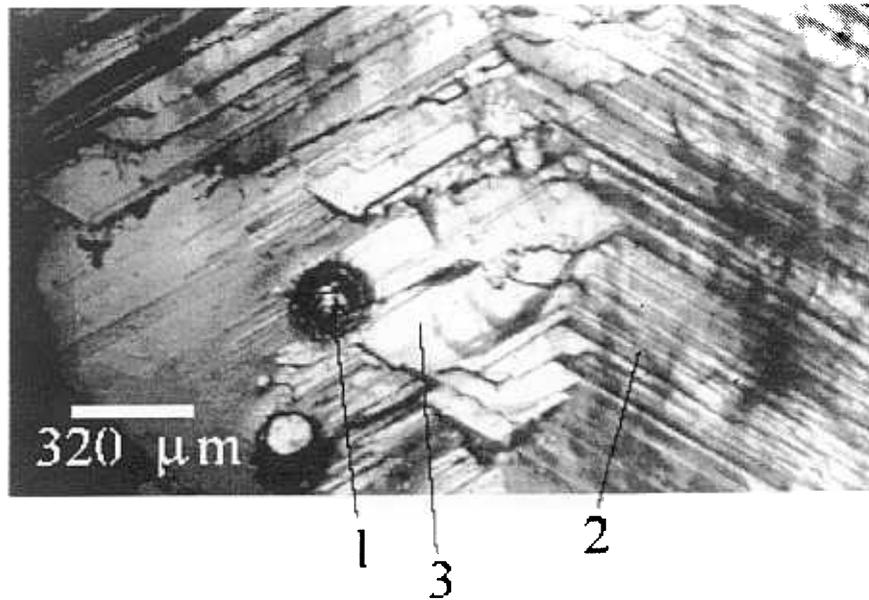


Figura IV.3

Imagen óptica de la superficie envejecida (EN) de MoSe₂ (misma zona que figs.IV.1 y IV.2).

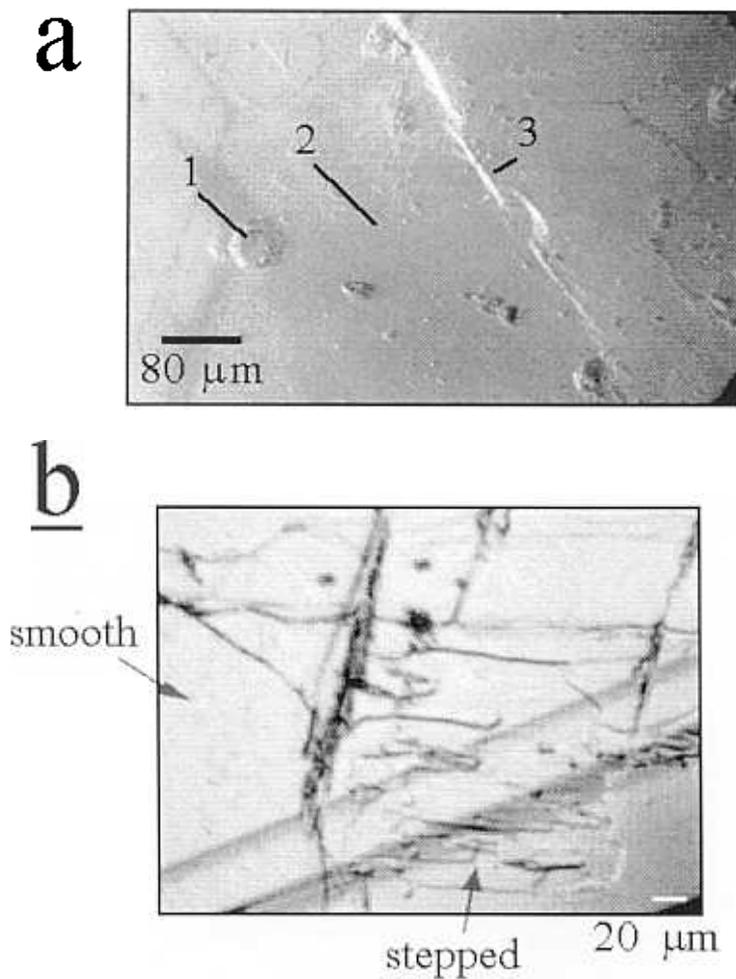


Figura IV.4

Superficie envejecida (EN) de WSe₂. En la zona mostrada en **a** pueden observarse una figura hexagonal de fotocorrosión (1), junto con áreas suaves libres de defectos (2) y un escalón de exfoliación (3). En **b**, la superficie muestra una topografía escalonada irregular ("stepped") junto con áreas suaves libres de defectos ("smooth").

de MoSe_2 (fig.IV.3) no refleja cambio significativo con respecto a la de la superficie DC, a excepción de la aparición de algunos pequeños puntos de corrosión. La fig.IV.4 muestra dos zonas de la superficie del monocristal de WS_2 igualmente envejecida: en fig.IV.4a se aprecian una figura hexagonal (1), producto de una fotocorrosión localizada, áreas aparentemente libres de defectos (2), y un escalón producido por exfoliación (3); en la zona mostrada en fig.IV.4b se distinguen áreas suaves ("smooth") y áreas escalonadas ("stepped").

3) Superficie recién exfoliada (RE). La superficie RE del monocristal de MoSe_2 (fig.IV.5) presenta un nuevo aspecto, con zonas suaves, libres de defectos, y otras de rugosidad variable (escalones, grietas, deformaciones...etc.) consecuencia de una exfoliación irregular. Este tipo de superficie muestra un brillo especular superior al de la superficie DC y EN

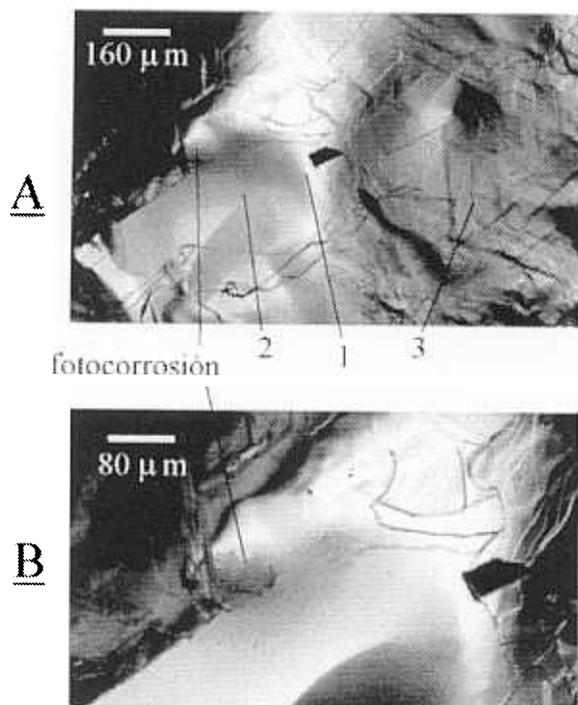


Figura IV.5

a) Vista general de la superficie de MoSe_2 recién exfoliada (RE). b) Detalle de la misma superficie

La resistividad de las muestras ($\rho = 1 - 5 \Omega \text{ cm}$) pudo ser estimada a partir de ec.II.3, tomando $\mu_n = 10 - 50 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ como valor típico para la movilidad de los portadores mayoritarios en la dirección perpendicular a las láminas¹⁰² y suponiendo que los centros donadores están completamente ionizados (ec.II.6).

IV.1.2 Medidas de fotocorriente

Voltamogramas generales.- En la fig.IV.6 se muestran los voltamogramas en oscuridad (___) y bajo iluminación (----) correspondientes a las tres superficies descritas (DC, EN, RE) para la muestra de n-MoSc₂. En los voltamogramas en oscuridad se observa un pico catódico más o menos acusado, correspondiente a la reducción de I₃⁻ ($\text{I}_3^- + e^- \rightarrow \text{I} + 2\text{I}^-$), situado a -0.400 V (SCE) para la superficie RE, y a 0.050 V y 0.170 V para las superficies DC y EN, respectivamente. En cambio, la reacción de oxidación de I⁻ en la oscuridad ($\text{I}^- \rightarrow \text{I} + e^-$) no refleja variaciones claras de unas superficies a otras, y da lugar, en los tres casos, a un rápido incremento de la corriente a partir de 0.200 V. Por su parte, las diferencias que se aprecian en los voltamogramas bajo iluminación conciernen principalmente al voltaje al que aparece la fotocorriente (V_{on}): 0.0 V para RE y 0.150 V para DC (apenas se aprecia fotoefecto para la superficie EN). Estos resultados se resumen en la tabla IV.1

TABLA IV.1

tipo de superficie	reducción de I ₃ ⁻ (V vs. SCE)	V _{on} de fotocorriente (V vs. SCE)
DC	-0.400	0.000
EN	0.050	0.150
RE	0.170	-

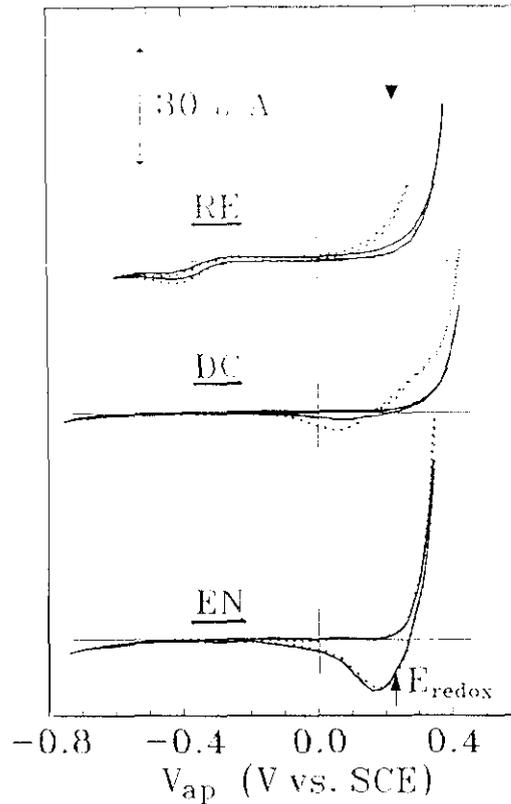


Figura IV.6

Voltamogramas generales en oscuridad (—) y bajo iluminación (- - -) correspondientes al monocristal de n-MoSe₂ con tres diferentes morfologías superficiales: recién exfoliada (RE), después de crecer (DC) y envejecida (EN). El electrolito es I⁻ (0.2M), I₃⁻ (0.001M); velocidad de barrido $v=10\text{mV/s}$; iluminación con lámpara halógena de 50W.

Voltamogramas localizados.- Las figs. IV.7-IV.10 muestran voltamogramas localizados de fotocorriente, bajo iluminación con luz láser modulada (He-Ne, $r = 10 \mu\text{m}$, 70 Hz) sobre diversos puntos de la superficie, con objeto de detectar posibles diferencias de unas zonas a otras. Estas diferencias se manifiestan principalmente en el valor de V_{on} y en el valor máximo que alcanza la fotocorriente. Para la superficie DC de n-MoSe₂ los valores de V_{on} más catódicos se obtienen sobre las figuras de fotocorrosión (-0.100 V) y sobre las mesetas suaves de la superficie (-0.050 V); en cambio, al aplicar potenciales suficientemente anódicos ($> 0.300 \text{ V}$) la fotocorriente alcanza valores máximos muy parecidos en todas las zonas. Las medidas localizadas llevadas a cabo sobre la superficie EN de n-MoSe₂ (fig. IV.8a) muestran en general un desplazamiento anódico de V_{on} con respecto a los que se observaban

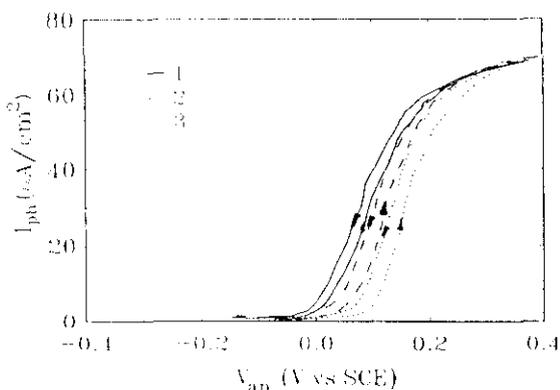


Figura IV.7

Voltamogramas de fotocorriente modulada localizados sobre los puntos marcados en fig.IV.1, correspondiente a la superficie DC de n-MoSe₂.

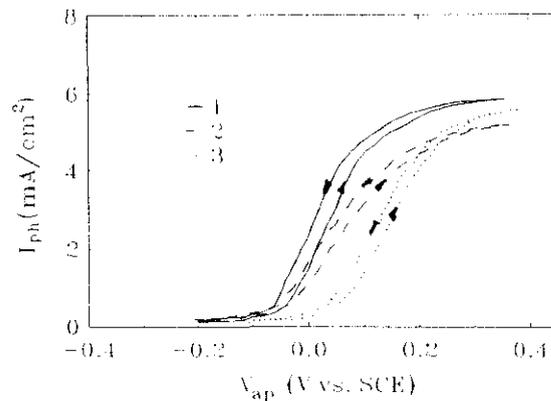


Figura IV.8

Voltamogramas de fotocorriente modulada correspondientes a la superficie DC de n-MoSe₂ de la fig.IV.2.

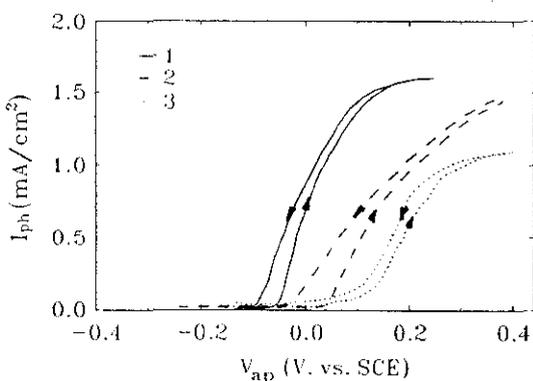


Figura IV.9a

Voltamogramas de fotocorriente modulada correspondientes a la superficie EN, localizados sobre los puntos marcados en fig.IV.3.

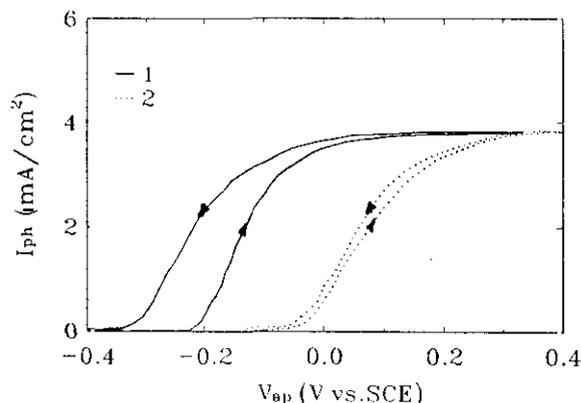


Figura IV.9b

Voltamogramas de fotocorriente modulada correspondientes a la superficie EN de n-WSe₂ de la fig.IV.4a.

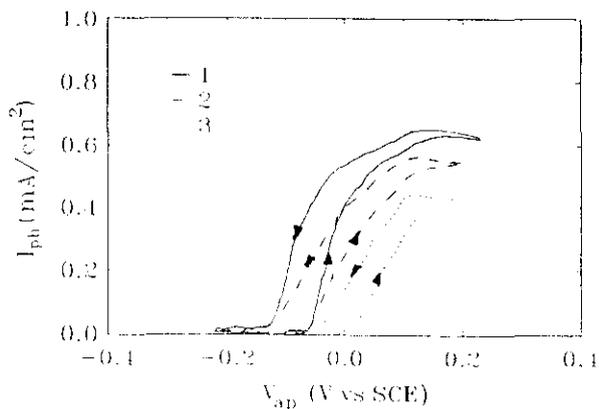


Figura IV.10

Voltamogramas de fotocorriente modulada, correspondientes a diferentes zonas de la superficie RE de n-MoSe₂ mostrada en fig.IV.5.

Condiciones experimentales para los voltamogramas localizados (figs.IV.7-IV.10)

Iluminación con láser He-Ne;
 radio del "spot" $r_s = 5\mu\text{m}$;
 frecuencia de modulación: $f = 40\text{Hz}$
 $v = 10\text{mV/s}$
 electrolito: KI 0.2M pH 6

para la superficie DC, a excepción del círculo producido por fotocorrosión en la parte superior de la imagen, cuya respuesta no parece haber sido afectada por el proceso de envejecimiento. También se observan desplazamientos de V_{on} en los voltamogramas tomados sobre la superficie EN de n-WSe₂ (fig IV.8b). Finalmente, los voltamogramas localizados correspondientes a la superficie RE de n-MoSe₂ (fig.IV.9) muestran los valores de V_{on} más catódicos observados en este material (-0.200 V), así como importantes diferencias del valor máximo de la fotocorriente de unas zonas a otras.

Espectros de fotocorriente.- Con el fin de determinar la naturaleza de las transiciones ópticas y la anchura de la banda prohibida de estos materiales se realizaron medidas de fotocorriente frente a λ . Como se observa en la fig.IV.11, la aplicación de la ec.III.3 a los datos experimentales conduce a una relación lineal en la zona de bajas energías, tomando $n = 2$, de lo que se desprende que el borde fundamental de absorción de ambos materiales está asociado a una transición indirecta. Los valores de E_g , obtenidos por extrapolación del tramo recto, son de 1.30 eV y 1.29 eV para MoSe₂ y WSe₂, respectivamente.

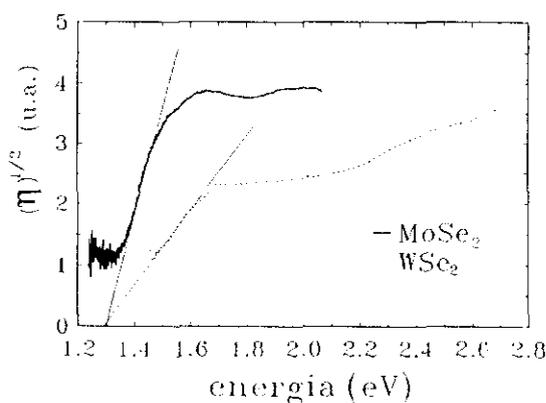


Figura IV.11

Representación de $(\eta)^2$ vs. $h\nu$ (ec.III.3) correspondiente a los espectros de fotocorriente de los monocristales de n-MoSe₂ (—) y n-WSe₂ (---). V_{ap} = 0.0V vs. SCE, electrolito I (0.2M) pH 6, iluminación de toda la superficie con lámpara halógena (50W), frecuencia de modulación = 70Hz.

Transitorios de fotocorriente bajo iluminación total de la superficie.- Con objeto de obtener información acerca de los procesos cinéticos que intervienen en la reacción de fotooxidación del I, se efectuaron medidas de fotocorriente transitoria (fig.IV.12a) bajo iluminación total de la superficie EN de n-MoSe₂ (fig.IV.3), con una resolución temporal máxima de 0.1 s. Para $V_{ap} < 0.0$ V (SCE) no se observa fotocorriente estacionaria y los transitorios instantáneos anódico y catódico, obtenidos al dar y cortar la iluminación, respectivamente, poseen idéntica magnitud y forma. Esta fotorrespuesta transitoria, cuyo

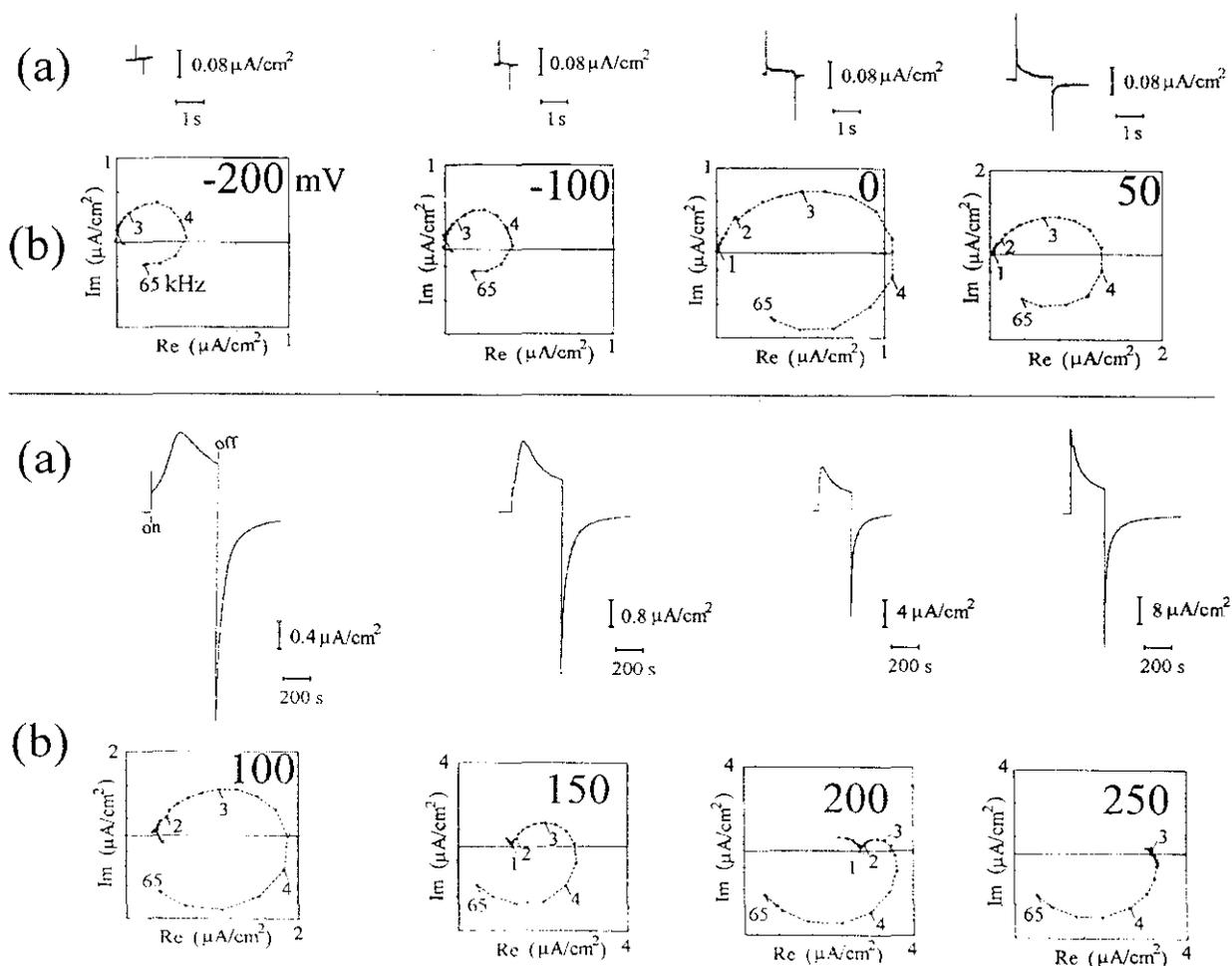


Figura IV.12

Dependencia con el potencial aplicado en el rango $-200 < V_{ap} < 250$ mV vs. SCE de: a) transitorios de fotocorriente; b) representación en el plano complejo de la respuesta de fotocorriente (espectro IMPS). Iluminación global con láser de He-Ne. Electrolito 0.2M KI.

significado se explicó en el cap.III.1.4, aumentan a medida que aumenta el potencial externo de polarización, al tiempo que comienza a aparecer fotocorriente estacionaria (faradámica) para $V_{ap} > 0$ V. Para $V_{ap} \geq 0.1$ V (SCE) la forma de los transitorios anódico y catódico experimenta los siguientes cambios: 1) aparece un máximo de fotocorriente, cada vez a tiempos menores, a medida que V_{ap} se hace más positivo; se observa la misma tendencia al aumentar la intensidad luminosa; 2) la magnitud del transitorio catódico aumenta con respecto a la del anódico, al tiempo que se hace más lento y pasa a seguir una dependencia temporal del tipo $t^{-1/2}$. En experimentos llevados a cabo con electrodo rotatorio de WSe_2 se ha observado que el transitorio catódico disminuye e incluso llega a desaparecer al aumentar la velocidad de giro¹²⁹.

Transitorios de fotocorriente bajo iluminación localizada.- La fig.IV.13 muestra transitorios localizados para $V_{ap} = 0.175$ V (SCE), correspondientes a las zonas fotoatacada y suave de la superficie EN de n-MoSe₂ (zonas 1 y 3 de la fig.IV.3). Su

forma es parecida a la de los transitorios generales de la fig.IV.12b, si bien se observa un lento aumento de la fotocorriente hasta alcanzar un valor máximo (I_{max}), siempre superior al del transitorio inicial "instantáneo" (I_0), y un posterior, lento decrecimiento de la fotocorriente, que termina en el valor estacionario (I_{st}). Es de destacar que la intensidad de la fotocorriente es 50 veces superior sobre la zona fotocorroída que sobre la no fotocorroída, y, a su vez, el cociente (I_{max}/I_0) es 10 veces superior en la región fotocorroída.

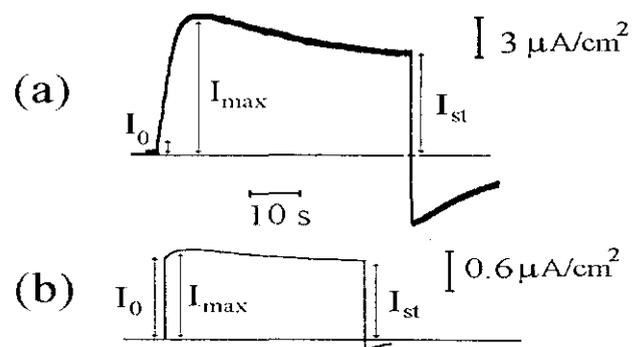


Figura IV.13

Transitorios de fotocorriente localizados sobre la superficie de n-MoSe₂ de fig.IV.3a correspondientes a: (a) círculo de corrosión rugoso (zona 1), y (b) meseta de topología suave (zona 3). $V_{ap} = 0.175$ V vs SCE; $r_0 = 50$ μ m; iluminación con lámpara halógena.

Medidas de IMPS bajo iluminación total de la superficie.- La fig.IV.12b muestra los espectros

IMPS obtenidos bajo idénticas condiciones experimentales a las utilizadas en las medidas de fotocorriente transitoria. Puede observarse que para $V_{ap} < 0.05$ V la recombinación superficial de portadores fotogenerados es total, lo que se traduce en ausencia de fotocorriente estacionaria. Para valores más positivos la fotocorriente aumenta progresivamente hasta $V_{ap} = 0.25$ V, donde desaparece el semicírculo de recombinación ($I_{pc} = I_{sc}$). Paralelamente a la aparición del máximo de fotocorriente para $V_{ap} = 0.10$ V en el correspondiente espectro IMPS, se observa la aparición de una señal a muy baja frecuencia (< 10 Hz), asociada a un nuevo semicírculo en el cuadrante superior, distinto al semicírculo de recombinación.

Medidas de IMPS bajo iluminación localizada.- Las figs. IV.14 y IV.15 muestran los resultados de IMPS obtenidos sobre las mismas zonas (1, y 3) de la superficie EN de n-MoSe₂ que dieron lugar a los transitorios de la fig. IV.13. Con ánimo comparativo, se han incluido los resultados correspondientes

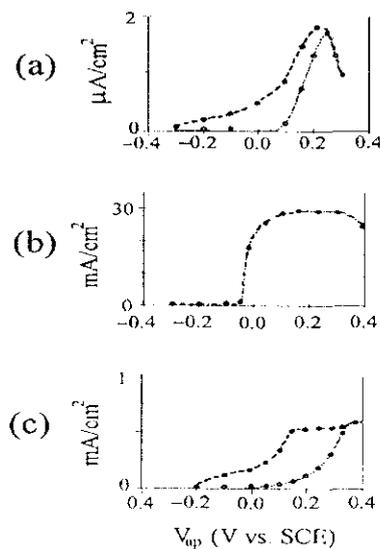


Figura IV.14

Dependencia con el potencial aplicado (V_{ap}) de los valores de I_a (---) e I_{sc} (.....) obtenidos a partir de los espectros IMPS correspondientes a la superficie de n-MoSe₂ EN (fig. IV.3a) para: a) iluminación global (tomados de la fig. IV.11b); b) iluminación local de la zona 1; c) iluminación local de la zona 3. Los espectros IMPS correspondientes a b) y c) fueron obtenidos bajo iluminación local ($r_0 = 32 \mu\text{m}$) con láser He-Ne

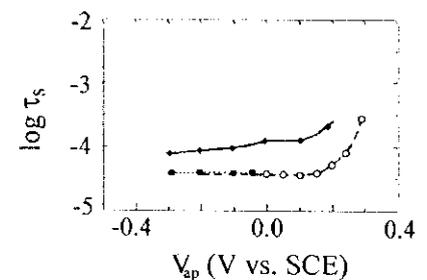


Figura IV.15

Dependencia con el potencial aplicado (V_{ap}) del tiempo de relajación de estados superficiales (τ_s), obtenido a partir de las medidas de IMPS ($\tau_s = 1/\omega_{max}$), para iluminación global de la superficie de n-MoSe₂ (○) e iluminación localizada de las zonas 1 (●) y 3 (---) de la fig. IV.3a.

a las medidas IMPS realizadas bajo iluminación total de la superficie (fig.IV.12b). Por lo que se refiere a la dependencia de I_{dc} e I_{ac} con el potencial aplicado, se observa una clara diferencia entre ambas zonas 1 y 3. Conviene destacar el cambio brusco de comportamiento de la zona 1 fotocorroida (ver fig.IV.14b) en torno a $V_{ap} = -0.05$ V, que pasa de recombinación superficial total ($I_{dc} = 0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) a ausencia total de recombinación ($I_{dc} = I_{ac}$). Un resultado análogo se observa en la dependencia con V_{ap} del tiempo de relajación de los estados superficiales, τ_s , de la fig.IV.15. Las medidas de IMPS correspondientes a la superficie EN de n-WSe₂ se muestran en la fig.IV.16 a dos potenciales diferentes, ambas localizadas sobre dos puntos de diferente topología de la fig.IV.4b.

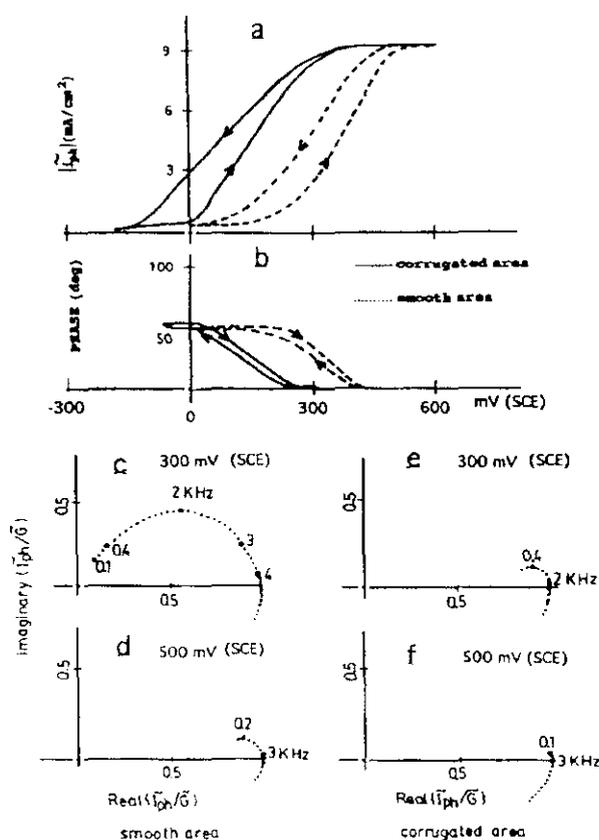


Figura IV.16

Voltamogramas de fotocorriente y espectros de IMPS obtenidos sobre las zonas suave "smooth area" y escalonada "corrugated area" de la superficie de n-WSe₂ (fig.IV.4b). a y b muestran la evolución del módulo y la fase del vector fotocorriente (I_{ph}) con V_{ap} , respectivamente ($f = 70$ Hz). c-f representan los espectros de IMPS obtenidos sobre las mismas zonas, para valores de V_{ap} de 300 y 500 mV. El electrolito de contacto es 0.2M KI (pH 6). Iluminación con láser de diodo (780nm, 5mW), $r_0 = 10 \mu\text{m}$.

IV.1.3 Medidas de electrorreflectancia

Espectros generales.- Las figs. IV.17 y IV.18 muestran los espectros de EER de las muestras de n-MoSe₂ y n-WSe₂, respectivamente, para valores del potencial aplicado (V_{ap}) de -0.6 V y 0.3 V (SCE). La estructura de mayor amplitud (entre 1.5 y 1.8 eV) corresponde al excitón A^{103,150}.

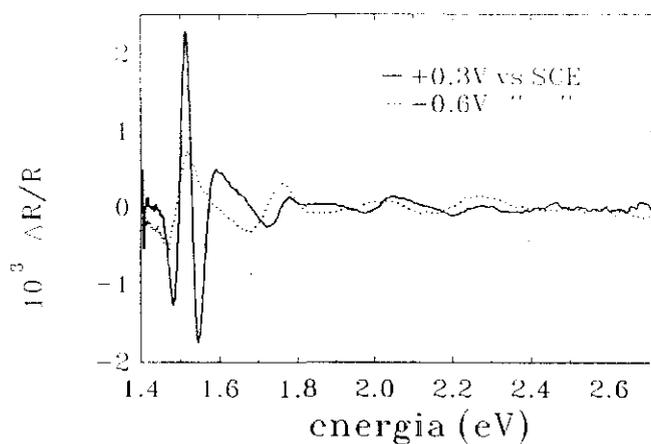


Figura IV.17

Espectros de EER de n-MoSe₂ obtenidos a dos potenciales aplicados (V_{ap}) diferentes: (—) 0.3V y (- - -) -0.6V vs. SCE. V_{ac} = 200mV rms, f =200Hz, iluminación defocalizada con lámpara halógena (50W). Electrolito KI (0.2M).

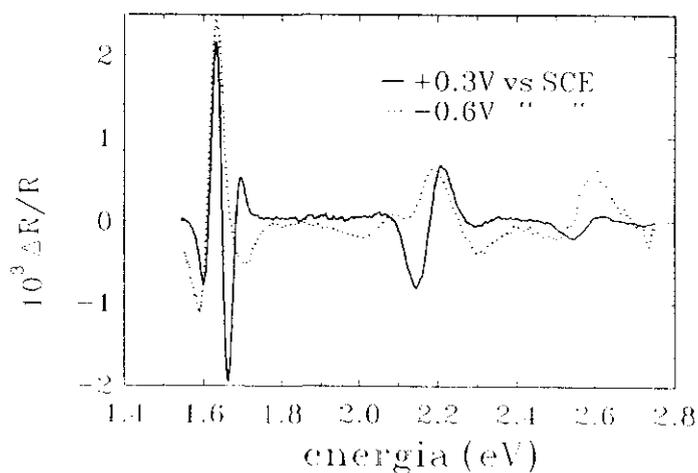


Figura IV.18

Espectros de EER de n-WSe₂ para V_{ap} = 0.3V (—) y V_{ap} = -0.6V vs. SCE (- - -). Restantes condiciones experimentales como en la fig.IV.17.

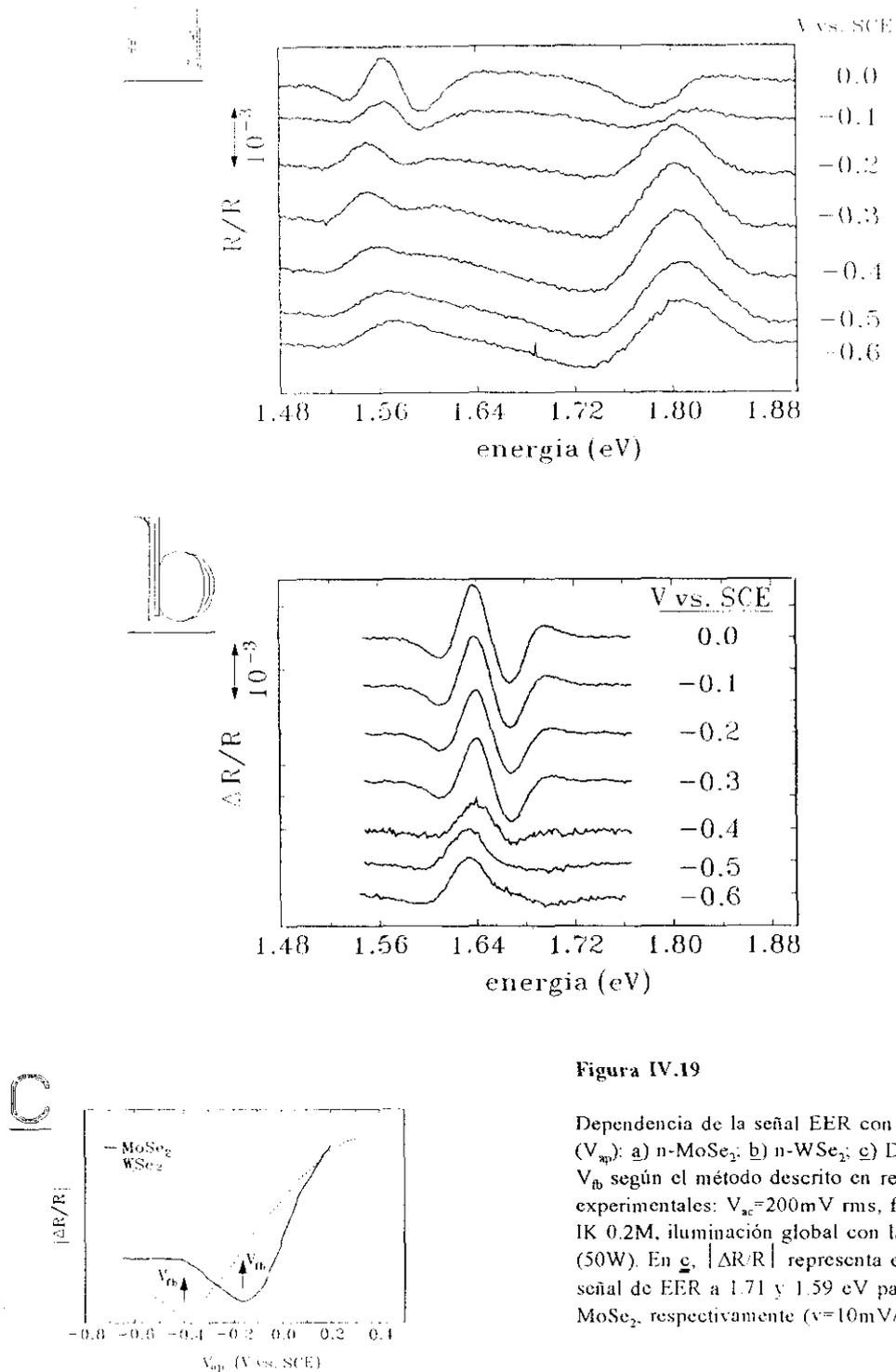


Figura IV.19

Dependencia de la señal EER con el voltaje aplicado (V_{ap}): a) n-MoSe₂; b) n-WSe₂; c) Determinación de V_{fb} según el método descrito en ref.118. Condiciones experimentales: $V_{ac}=200\text{mV rms}$, $f=200\text{Hz}$, electrolito $1\text{K } 0.2\text{M}$, iluminación global con lámpara halógena (50W). En c, $|\Delta R/R|$ representa el módulo de la señal de EER a 1.71 y 1.59 eV para n-WSe₂ y n-MoSe₂, respectivamente ($v=10\text{mV/s}$).

De su dependencia con V_{ap} puede extraerse el valor de V_{fb}^{118} , tal y como se muestra en la fig.IV.19a-c ($V_{fb} = -0.150\text{ V}$ para n-MoSe₂, y $V_{fb} = -0.400\text{ V vs. SCE}$ para n-WSe₂).

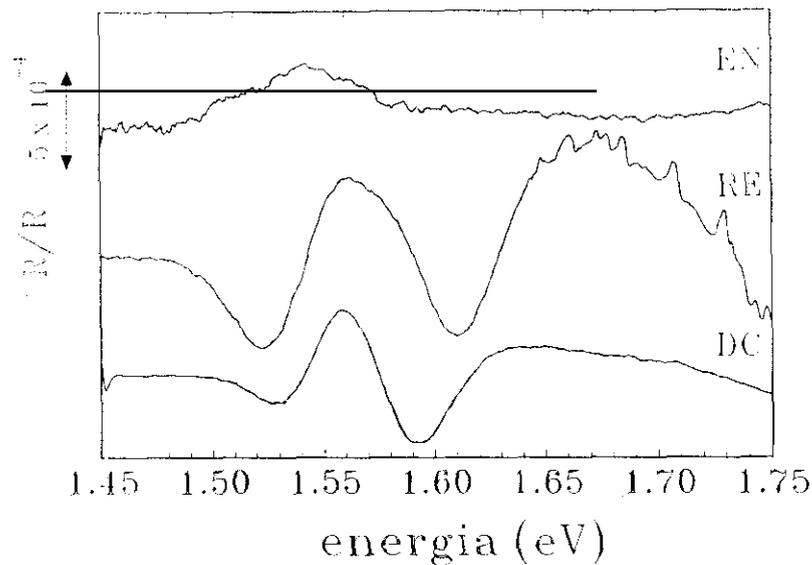


Figura IV.20

Espectros de EER correspondientes a los tres tipos de superficie (EN, RE y DC) de la muestra de n-MoSe₂. Condiciones experimentales: $V_{ac}=200\text{mV rms}$, $f=200\text{Hz}$, electrolito 1K 0.2M, iluminación global con lámpara halógena (50W).

La fig.IV.20 muestra la variación de la forma de la señal de EER con el tipo de superficie para la muestra de n-MoSe₂ (DC, EN y RE); las diferencias residen principalmente en la intensidad y en la forma de la señal. Para la superficie EN la señal es más débil y tan sólo presenta un pico. Las superficies RE y DC, por el contrario, presentan una señal más intensa y compleja.

Espectros localizados. - La fig.IV.21a muestra los espectros localizados de EER sobre tres zonas diferentes de la superficie no modificada (DC) de n-MoSe₂ (ver fig.IV.1). Puede observarse que la señal es más intensa en las mesetas que en otras zonas. También hay diferencias de intensidad en la superficie recién exfoliada (RE) del mismo fotoelectrodo, tal como muestra la fig.IV.21b. En cambio, para la muestra de n-WSe₂, la fig.IV.21c refleja una clara influencia de la topografía sobre la posición de la señal de EER correspondiente a la transición excitónica (E_{ex}). En general E_{ex} es mayor en las zonas suaves de la superficie que en las rugosas.

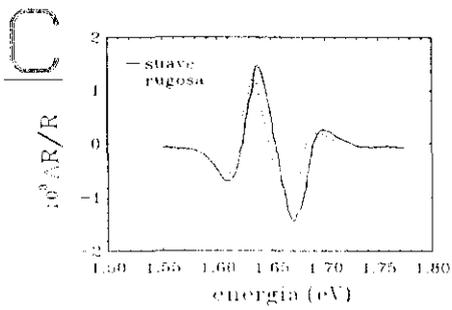
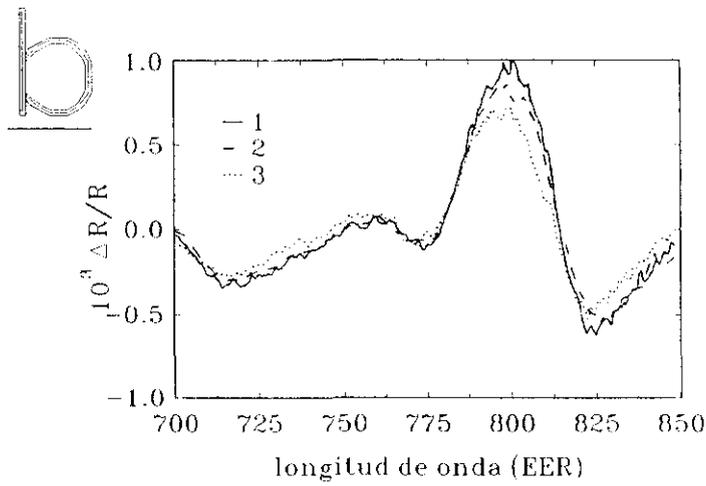
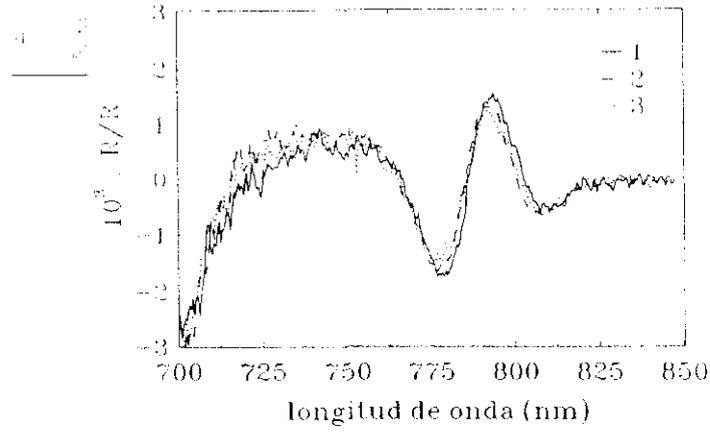


Figura IV.21

Espectros localizados de EER correspondientes a: a) tres zonas diferentes (fig.IV.1) de la superficie no modificada (DC) de n-MoSe₂, V_{ap}=0.1V; b) tres zonas de la superficie recién exfoliada (RF) (fig.IV.5), V_{ap}--0.1V c) dos zonas de la muestra de n-WSe₂ (fig.IV.4a), V_{ap}=-0.3V. Otras condiciones experimentales: V_{ac}=150mV rms; f 180Hz; electrolito KI 2.0M, pH6; radio del "spot", 40µm.

Voltamogramas de EER.- Las figs.IV.22a y b muestran los voltamogramas de EER correspondientes a zonas rugosas y suaves de las superficies de n-MoSe₂ y n-WSe₂, respectivamente. Puede observarse que sobre la superficie EN de n-WSe₂, el valor de V_{fb} es ~150 mV más positivo en las zonas suaves que en las rugosas. Tales diferencias son inapreciables en la superficie DC de n-MoSe₂, donde V_{fb} es siempre igual al medido macroscópicamente ($V_{fb} = -0.150$ V).

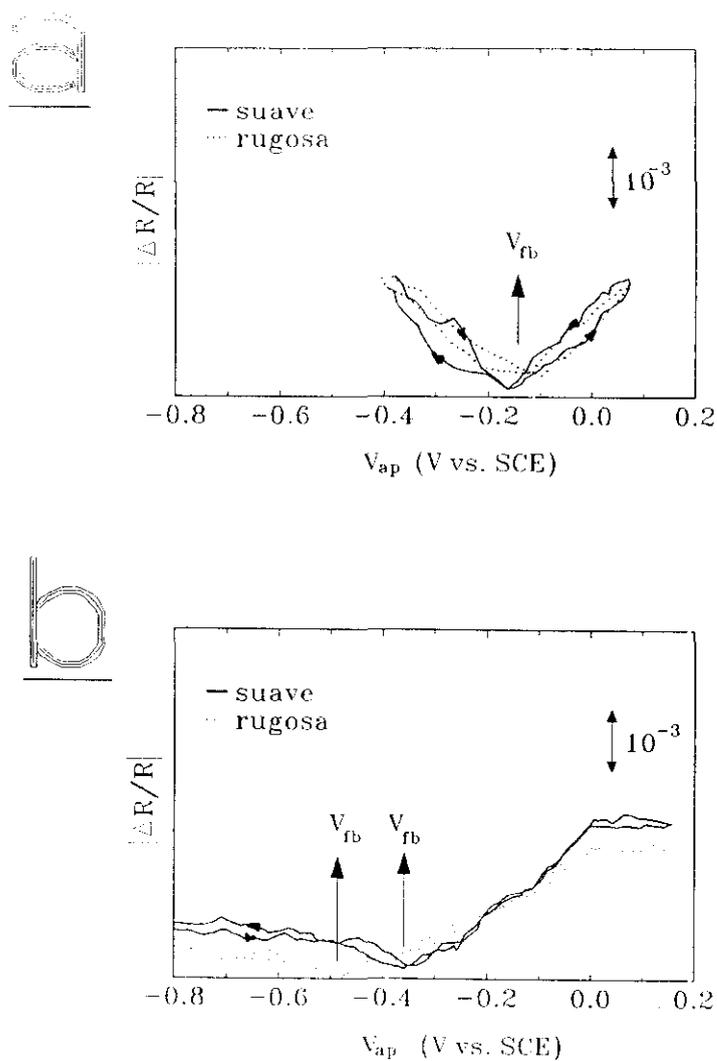


Figura IV.22

Voltamograms de EER localizados correspondientes a: a) zonas suave (—) y rugosa (---) de la superficie DC de n-MoSe₂ (fig.IV.2); b) zonas suave (—) y rugosa (---) de la superficie EN de n-WSe₂ (fig.IV.4b). $v = 10$ mV/s. En a) se tomó el módulo de la señal de EER a 1.59 eV, mientras que en b) se tomó a 1.71 eV. Otras condiciones experimentales como en la fig.IV.21.

IV.1.4 Imágenes de efectos fotoinducidos

Imágenes de fotocorriente.- Las imágenes de las figs.IV.23-IV.27 muestran la influencia de la morfología superficial sobre la respuesta de fotocorriente en ambas muestras de n-MoSe₂ y n-WSe₂. Los voltamogramas localizados de las figs.IV.7-IV.10 muestran cómo las variaciones del valor de V_{on} son responsables del contraste de las imágenes de fotocorriente obtenidas a bajo "band bending". En el caso de la superficie DC de n-MoSe₂ (fig.IV.23), la fotocorriente es mayor en las terrazas asociadas a dislocaciones no basales que en otras zonas; sin embargo, la imagen de fotocorriente de la fig.IV.24 muestra que el fotoataque localizado produce un aumento significativo de la señal sobre las zonas fotocorroidas. El envejecimiento de la superficie produce un nuevo cambio en la distribución de la fotocorriente sobre la superficie de n-MoSe₂ (fig.IV.25), siendo la señal mucho mayor en las zonas rugosas que en las suaves. La fig.IV.26 muestra la imagen de fotocorriente correspondiente a la muestra EN de n-WSe₂, bajo polarización a -0.20 V (SCE). En ella se observa un comportamiento análogo al de la superficie EN de n-MoSe₂, es decir, la señal de fotocorriente es considerablemente más intensa en las zonas escalonadas, como el hexágono de fotocorrosión y el escalón de exfoliación,

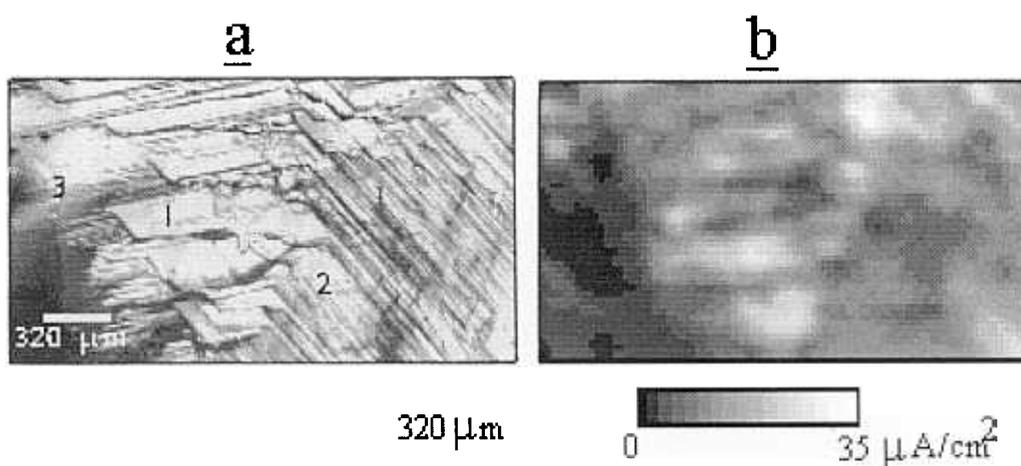


Figura IV.23

Imagen óptica (a) y de fotocorriente modulada (b), correspondiente a la superficie DC de n-MoSe₂. $V_{ap}=70\text{mV}$ vs. SCE; electrolito KI 0.2M pH6; iluminación a través del objetivo 40X, con luz monocromática ($\lambda=780\text{nm}$) de lámpara halógena modulada a $f=70\text{Hz}$; radio del "spot" $r_0=100\mu\text{m}$. Barrido por pasos ($\delta x=\delta y=25\mu\text{m}$) sobre un área de $2.2\times 1.1\text{mm}^2$. Número total de "pixels" $N=4140$. Los voltamogramas localizados correspondientes se muestran en la fig.IV.7.

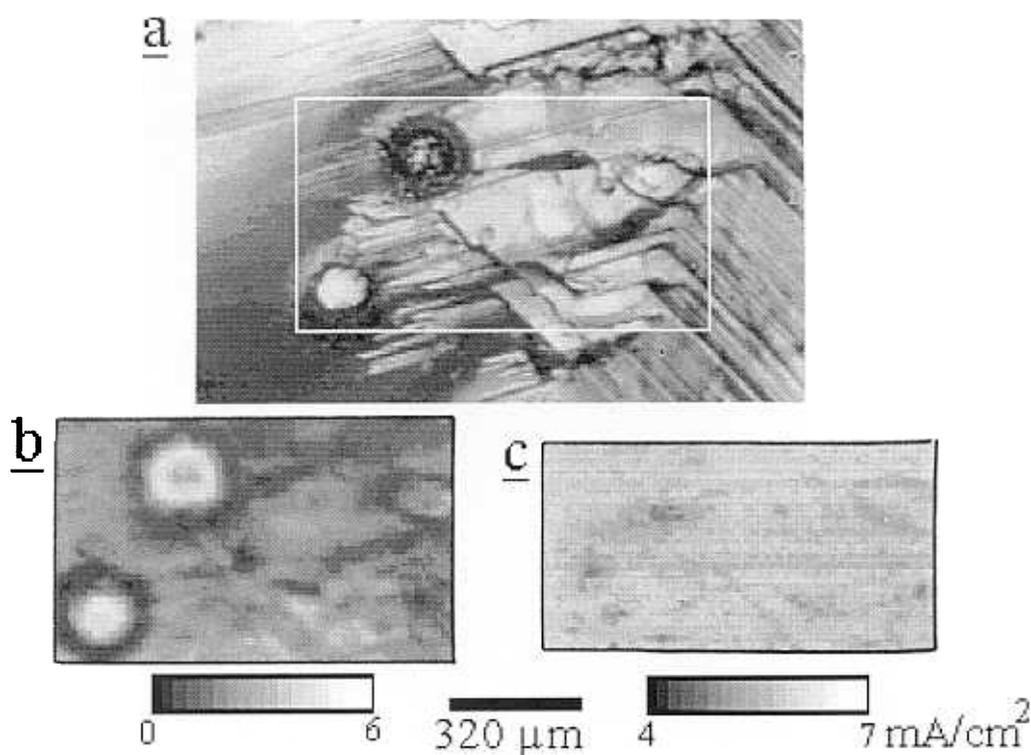


Figura IV.24

Imagen óptica mostrando zonas fotoatacadas (a) e imágenes de fotocorriente bajo polarización a $V_{ap}=70\text{mV}$ (b) y $V_{ap}=400\text{mV}$ vs. SCE (c), correspondientes a la superficie DC de n-MoSe₂ sobre la que se han llevado a cabo dos fotoataques localizados; electrolito KI 0.2M pH6; iluminación a través del objetivo 5X, con láser de diodo ($\lambda=780\text{nm}$, 5mW) modulado a $f=70\text{Hz}$; $r_p=20\text{ }\mu\text{m}$. Barrido por pasos ($\delta x=\delta y=10\text{ }\mu\text{m}$) sobre un área de $990\times 600\text{ }\mu\text{m}^2$. N=5940 pix. Ver los correspondientes voltamogramas localizados en la fig.IV.8.

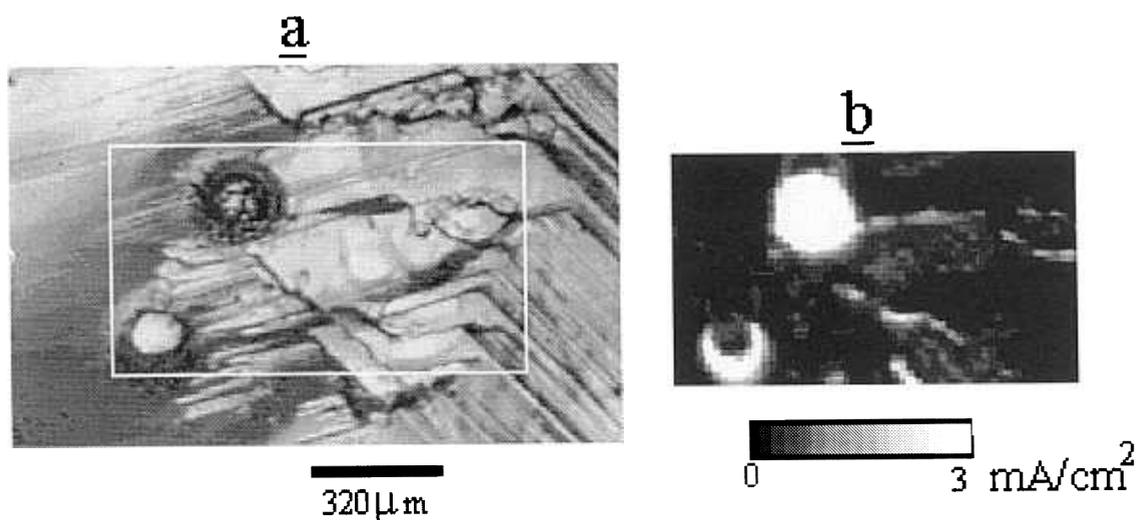


Figura IV.25

Imágenes óptica (a) y de fotocorriente modulada bajo polarización a $V_{ap}=70\text{mV}$ (b), correspondientes a la superficie envejecida (EN) de n-MoSe₂; electrolito KI 0.2M pH6; iluminación a través del objetivo 5X, con láser de diodo ($\lambda=780\text{nm}$, 5mW) modulado a $f=70\text{Hz}$; $r_p=20\text{ }\mu\text{m}$. Barrido por pasos ($\delta x=\delta y=10\text{ }\mu\text{m}$) sobre un área de $990\times 600\text{ }\mu\text{m}^2$. Número total de "pixels" N=6018. Voltamogramas localizados correspondientes en la fig.9a.

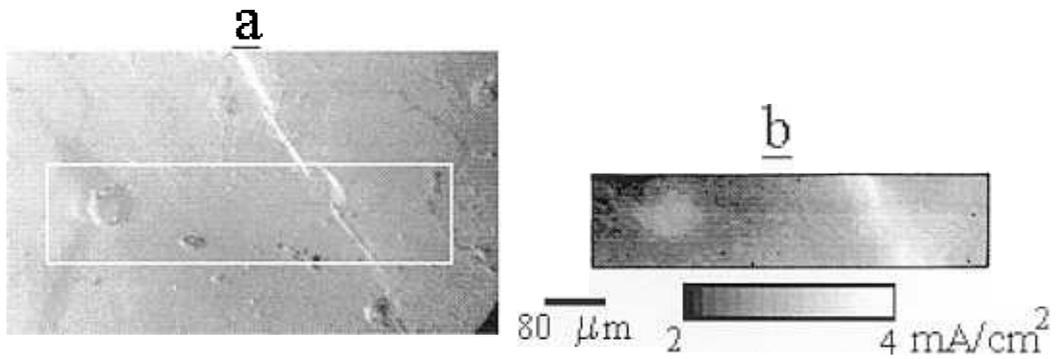


Figura IV.26

Imágenes óptica (a) y de fotocorriente modulada bajo polarización a $V_{ap}=200\text{mV}$ (b), correspondientes a la superficie envejecida (EN) de $n\text{-WSe}_2$; electrolito KI 0.2M pH6; iluminación a través del objetivo 20X, con láser He-Ne ($\lambda=632.8\text{nm}$, 10mW) modulado a $f=1\text{kHz}$; $r_0=5\mu\text{m}$. Barrido por pasos ($\delta x=\delta y=5\mu\text{m}$) sobre un área de $550\times 130\mu\text{m}^2$. Número total de "pixels" $N=4416$. Voltamogramas localizados correspondientes en la fig.IV.9b.

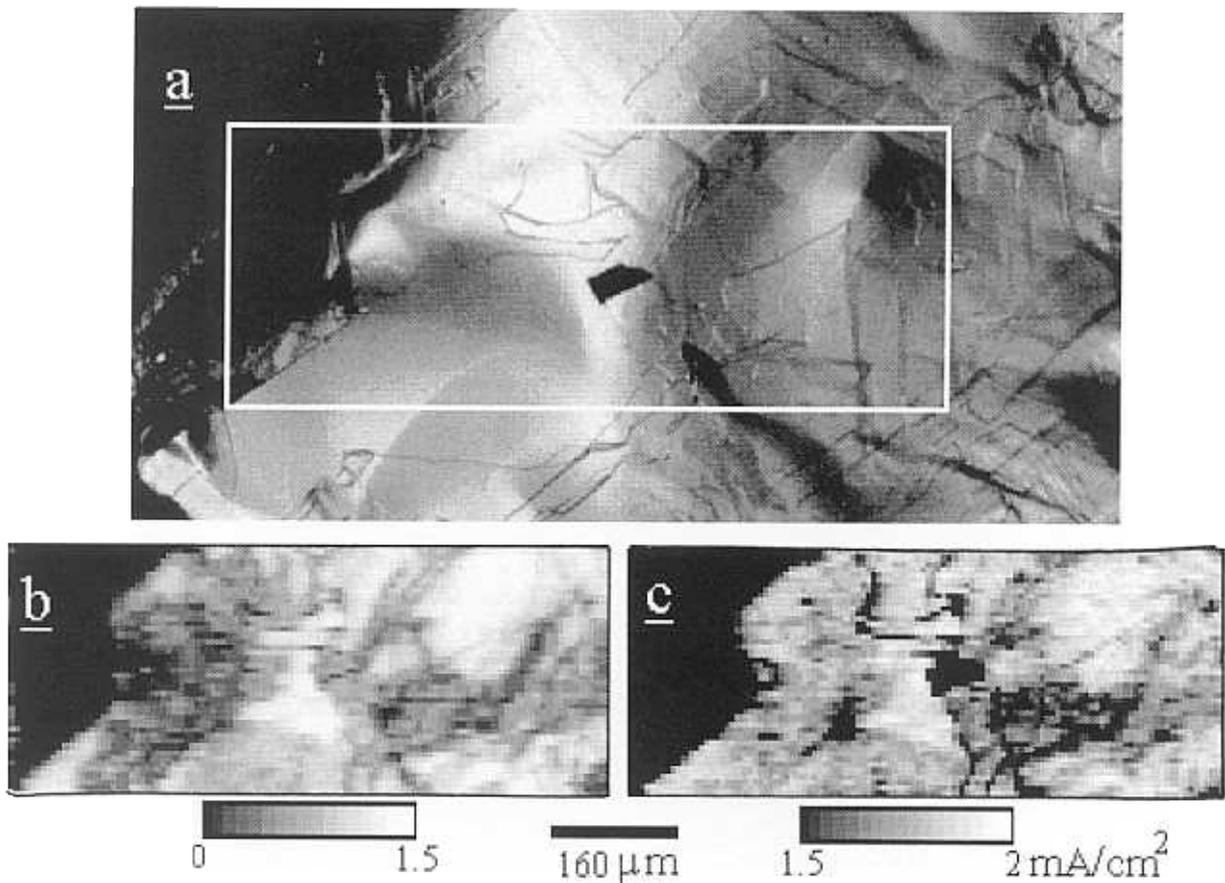


Figura IV.27

Imágenes óptica (a) y de fotocorriente bajo polarización a $V_{ap}=0\text{mV}$ (b) y $V_{ap}=175\text{mV vs. SCE}$ (c), correspondientes a la superficie RE de $n\text{-MoSe}_2$; electrolito KI 0.2M pH6; iluminación a través del objetivo 10X, con láser de He-Ne ($\lambda=632.8\text{nm}$, 10mW, $\Phi_0\approx 6\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) modulado a $f=38\text{Hz}$; $r_0=10\mu\text{m}$. Barrido continuo (2.9 pix./s) sobre un área de $880\times 340\mu\text{m}^2$. $N=4884$ pixels. Voltamogramas localizados correspondientes en la fig.IV.10.

que en las zonas suaves. Finalmente, en la superficie recién exfoliada (RE) la fotocorriente está repartida de forma muy irregular (fig.IV.27), no encontrándose una relación clara entre fotorrespuesta y topografía.

Imágenes de recombinación superficial de cargas.- La técnica IMPS permite obtener imágenes relativas a la distribución del tiempo de relajación de los estados superficiales en la interfase SC/EL⁶¹. En efecto, sobre la muestra de n-WSe₂ (fig.IV.28a) se tomaron imágenes de fotocorriente a dos frecuencias de modulación diferentes, 70 Hz y 3000 Hz. Las imágenes bajo iluminación modulada a 70 Hz correspondientes a la parte real ($Re(I_{ph})$) y la parte imaginaria ($Im(I_{ph})$) de la fotocorriente se muestran en figs.IV.28b y IV.28c, respectivamente, mientras que la imagen de la parte real de la fotocorriente a 3000 Hz se muestra en la fig.IV.28d; ésta última es reflejo de la distribución local del flujo de fotones (G) hacia la superficie²⁷. De acuerdo con la teoría expuesta en el capítulo III.1.5, la recombinación superficial de cargas fotogeneradas da lugar a un semicírculo en la representación del plano complejo de la fotocorriente modulada. En aquellos casos en que la transferencia de portadores minoritarios al electrolito ocurre preferencialmente por mediación de estados superficiales, la fotocorriente viene representada por un vector I_{ph} en el plano complejo, cuyas partes real e imaginaria vienen dadas por las expresiones^{61d}:

$$Re\left(\frac{I_{ph}}{G}\right) = 1 - \frac{\beta \tau_s}{\omega^2 \tau_s^2 + 1} \quad (IV.1)$$

$$Im\left(\frac{I_{ph}}{G}\right) = \frac{\beta \omega \tau_s^2}{\omega^2 \tau_s^2 + 1} \quad (IV.2)$$

donde

$$\tau_s = \frac{1}{n_s k_r + k_t [X]} \quad (IV.3)$$

representa el tiempo de relajación de los huecos atrapados en la superficie del SC. Combinando las

ecuaciones IV.2 y IV.3 llegamos a una expresión de τ_s en función de parámetros experimentales

$$\omega\tau_s = \frac{\text{Im}(I_{ph})}{G - \text{Re}(I_{ph})} \quad (\text{IV.4})$$

La imagen de fig.IV.28e fue obtenida mediante aplicación de la ec.IV.4 a las imágenes de $\text{Re}(I_{ph})$ (fig.IV.28b), $\text{Im}(I_{ph})$ (fig.IV.28c) y G (fig.IV.28d). En ella puede observarse que τ_s es considerablemente mayor en las zonas rugosas (con defectos superficiales) que en las zonas suaves (libres de defectos). Tal resultado puede explicarse en base a las medidas localizadas de la dependencia con el potencial aplicado del vector I_{ph} y de los espectros IMPS de ambas zonas, defectuosa y no defectuosa, mostrados en la fig.IV.16.

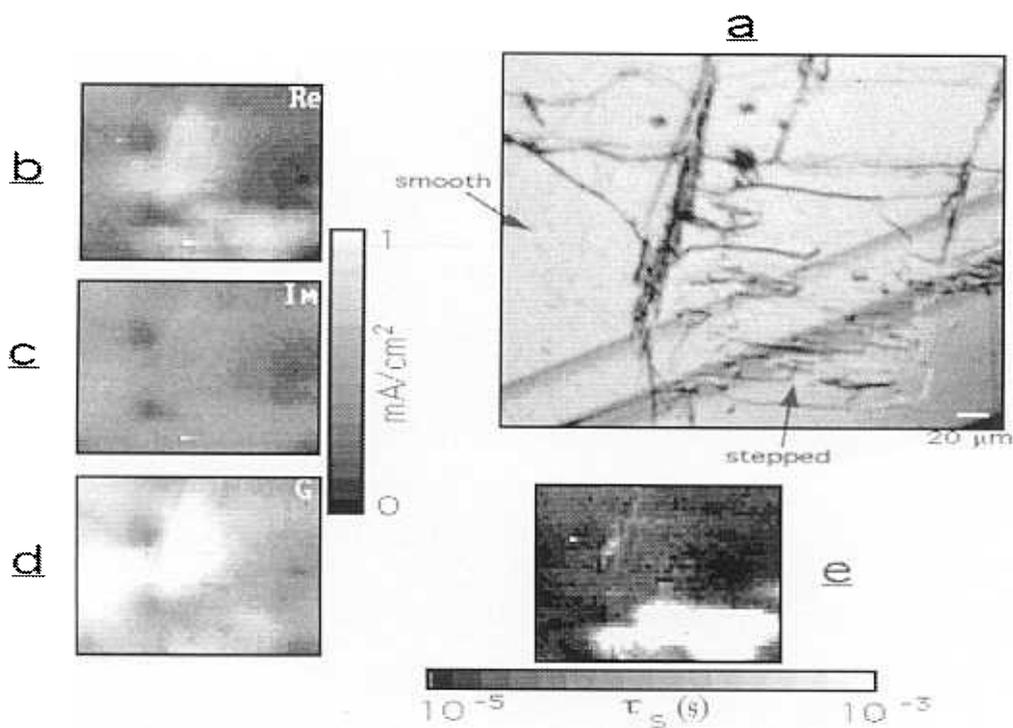


Figura IV.28

a) Imagen óptica de n-WSe₂ (EN); b) y c) imágenes de las componentes real e imaginaria de la fotocorriente ($\text{Re}(I_{ph})$ y $\text{Im}(I_{ph})$, respect.) bajo una frecuencia de modulación $f=70\text{Hz}$; c) imagen de fotocorriente a $f=3\text{kHz}$, donde $\text{Im}(I_{ph})=0$, representante, según la teoría IMPS, del flujo de huecos fotogenerados (G); e) imagen del tiempo de relajación, τ_s , de los huecos atrapados sobre estados superficiales, obtenida a partir de b, c y d aplicando la ec.IV.4. $V_{ap}=350\text{ mV vs. SCE}$; electrolito KI 0.2M, pH6; iluminación con láser de diodo ($\lambda=780\text{nm}$, 5mW), con $r_0=3\mu\text{m}$. Barrido por pasos ($\delta x=\delta y=4\mu\text{m}$) sobre un área de $275 \times 200 \mu\text{m}^2$. $N=2200\text{pix}$. Ver las correspondientes medidas localizadas en la fig.IV.16.

Imágenes de EER.- La imagen de fig.IV.29 muestra las variaciones de intensidad de la señal de EER correspondiente a la superficie DC de n-MoSe₂. Esta imagen guarda bastante similitud con la imagen de fotocorriente de la misma superficie (fig.IV.23), localizándose en ambas las señales más intensas sobre las mesetas suaves de la superficie. La imagen de EER correspondiente a la superficie RE de la misma muestra aparece en la fig.IV.30. En este caso la intensidad de la señal de EER se distribuye más homogéneamente que antes de exfoliar la superficie (fig.IV.29), dando lugar a un menor contraste en la imagen

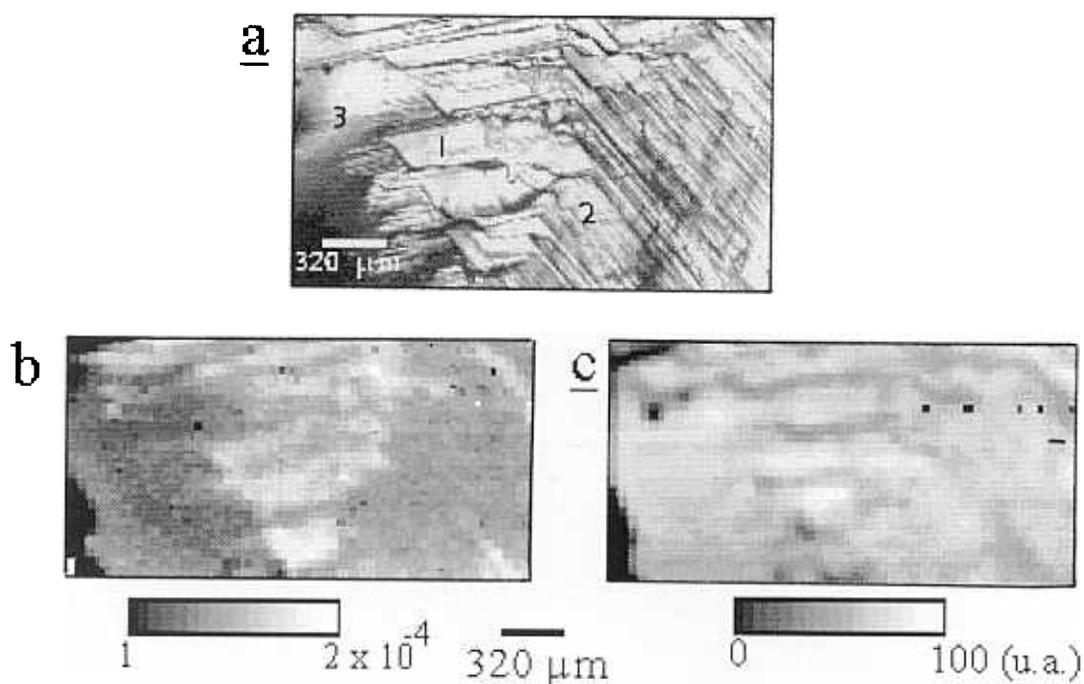


Figura IV.29

Imágenes óptica (a), de EER (b) y de reflectividad (c), de la superficie no modificada (DC) de n-MoSe₂. $V_{ap}=100$ mV vs. SCE. $V_{ac}=200$ mV rms. $\lambda=778$ nm. $f=180$ Hz. electrolito KI 0.2M pH6, iluminación con lámpara halógena (50W), $r_0=80$ μ m. Barrido por pasos ($\delta x=\delta y=25$ μ m). Área de barrido 2250×1150 μ m². $N=4140$ pix. Los correspondientes espectros localizados aparecen en la fig.IV.21a.

La fig.IV.31 muestra una imagen de la amplitud de la señal de EER de la muestra de n-WSe₂. En este caso, se seleccionó $\lambda=751$ nm con el fin de poder detectar cambios en la posición de la señal. Cabe destacar una acusada relación entre contraste y topología, correspondiendo los tonos oscuros a las zonas suaves (libres de defectos) de la superficie, donde se produce un desplazamiento de la señal hacia longitudes de onda menores (altas energías) (fig.IV.21c), y los tonos claros a zonas rugosas.

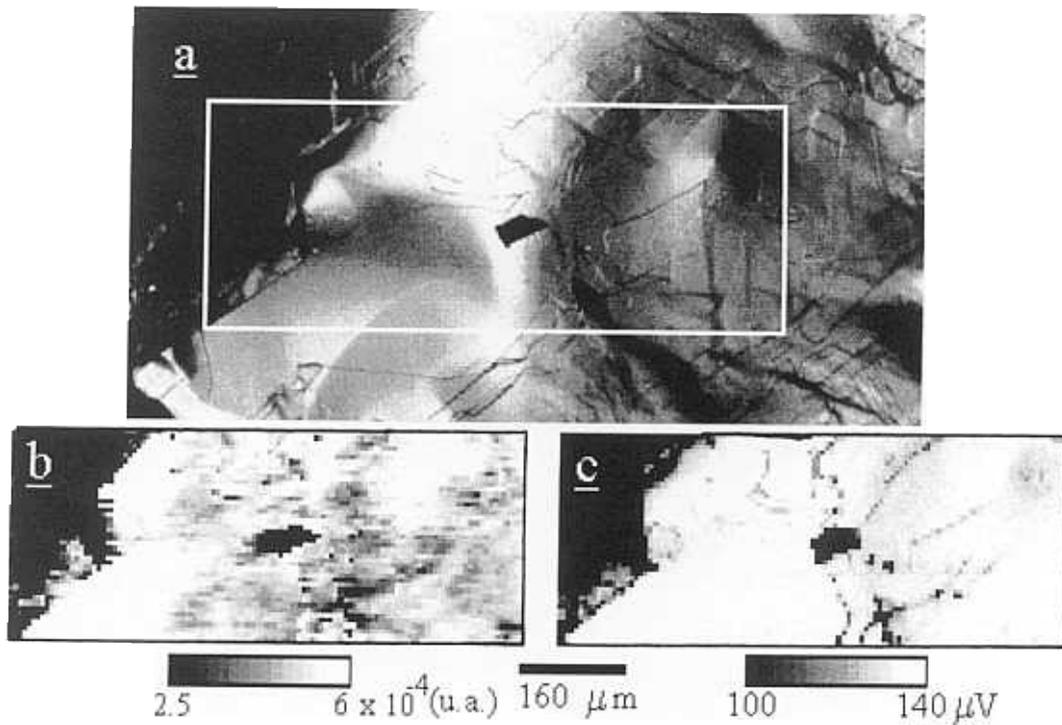


Figura IV.30

Imágenes óptica (a), de EER (b) y de reflectividad (c), correspondientes a la superficie recién exfoliada (RE) de n-MoSe₂. $V_{ap}=0$ mV vs. SCE. $V_{ac}=200$ mV rms. $\lambda=780$ nm (láser de diodo). $f=180$ Hz. electrolito KI 0.2M pH6. $r_0=10 \mu\text{m}$. Barrido continuo (2.9 pix. s). Área de barrido $880 \times 340 \mu\text{m}^2$. $N=4884$ "pixels".

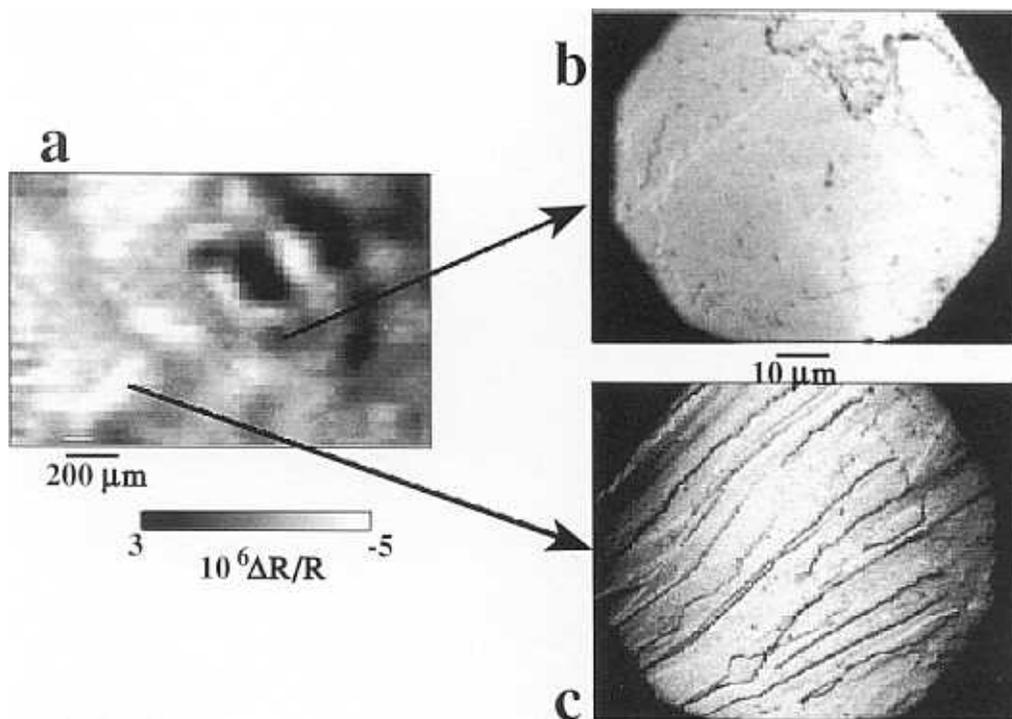


Figura IV.31

a) Imagen de EER de la superficie de n-WSe₂ en contacto con KI 2.0M (pH 6), obtenida mediante barrido por pasos ($\delta x = \delta y = 50 \mu\text{m}$) con "spot" de $80 \mu\text{m}$ de radio: $V_{ap} = -0.3$ V vs. SCE. $V_{ac} = 200$ mV rms. $f = 180$ Hz. $\lambda = 751$ nm (1.65 eV). b) y c) son imágenes ópticas correspondientes a las zonas marcadas en a.

Comparación de varias imágenes correspondientes a diferentes efectos fotoinducidos sobre la misma superficie

La fig.IV.32 muestra una serie de imágenes tomadas sobre la superficie de n-MoSe₂ recién exfoliada (RE) de la fig.IV.5. Además de la imagen óptica (A), se incluyen la imagen de reflectividad (B); dos imágenes de fotocorriente obtenidas bajo polarización a 0.070 V (C), y 0.200 V (SCE) (D); una imagen de EER a 780 nm (E) y una imagen de fotovoltaje modulado (F).

La imagen de TV (fig.IV.32A) tomada con el microscopio óptico bajo contraste de interferencia diferencial (Nomarski DIC), refleja las diferencias de reflectividad de la superficie, asociadas parcialmente a diferencias de orientación originadas por la presencia de escalones, grietas ó deformaciones de la superficie⁶⁵. Sobre la zona de coordenadas (1.5, 1.5) se llevó a cabo un proceso de fotocorrosión local, bajo iluminación durante 3 minutos con un "spot" luminoso de 10 mm de radio (He-Ne, 5W/cm²) y polarización externa a 0.3V (SCE), con el fotoelectrodo en contacto con 0.1M NaOH. Como cabía esperar, la imagen de reflectividad (fig.IV.32B), obtenida con luz de longitud de onda $\lambda = 780$ nm, es muy parecida a la imagen óptica. El correspondiente histograma (fig.IV.33B) muestra que las máximas diferencias de reflectividad son del orden de un 15%.

La imagen de fotocorriente tomada a bajo band bending (fig.IV.32C) muestra poca relación con la topología de la muestra. Las zonas más oscuras corresponden al área fotocorroida de coordenadas (1.5, 1.5) y alrededores (2, 1.5), así como a diversas zonas rugosas de coordenadas (5,2) y (6.5, 1.5) que surgen al exfoliar la muestra. Por el contrario, las señales más intensas (brillantes) aparecen asociadas a zonas suaves, sin defectos, de coordenadas (3, 2) y (3, 3), y a otras zonas de topografía algo más accidentada, de coordenadas (6, 0.5), (4.5, 0.5) y (6, 3). En la imagen de fotocorriente a alto band bending (fig.IV.32D) se observan menores diferencias de contraste que en la imagen anterior (ver también el correspondiente histograma en fig.IV.33) así como disminuciones de intensidad localizadas en una zona muy rugosa de la superficie (5,2) y sobre una línea de

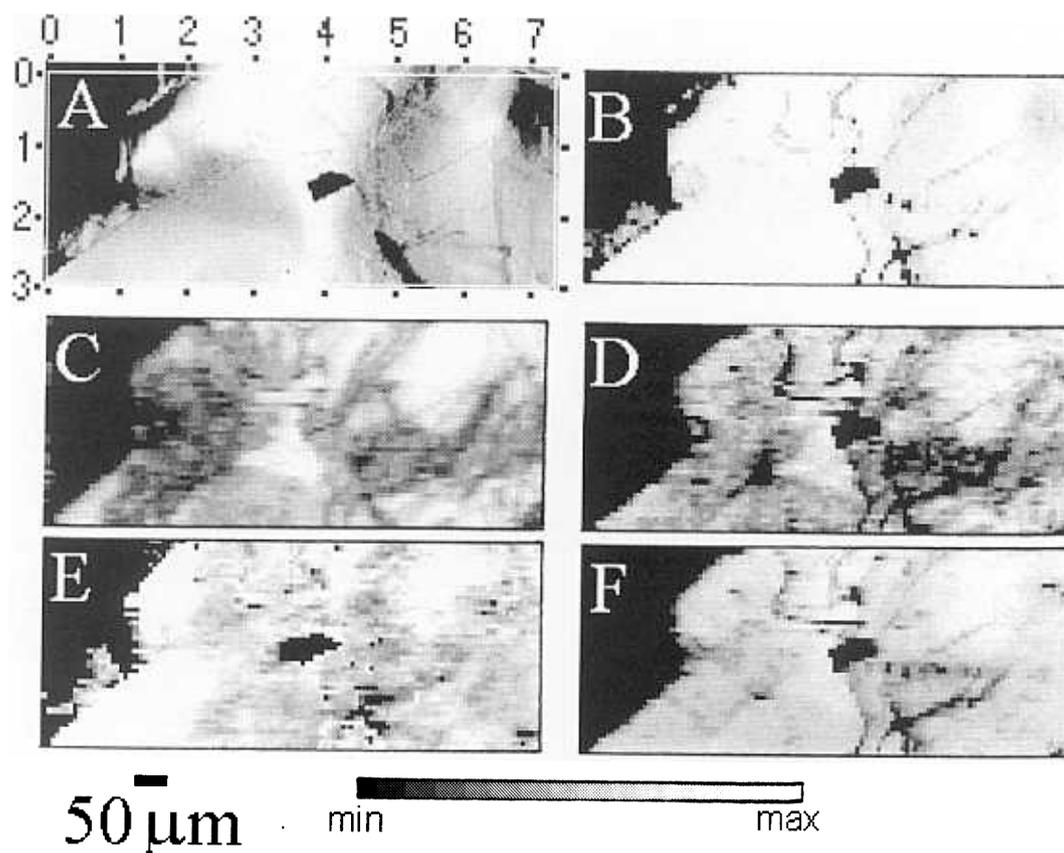


Figura IV.32

Varias imágenes tomadas sobre la superficie recién exfoliada (RE) de n-MoSe₂, correspondientes a diferentes fotoefectos: **A**) óptica; **B**) reflectividad; **C**) y **D**) fotocorriente modulada bajo polarización a $V_{ap}=0\text{mV}$ y $V_{ap}=200\text{mV}$ vs. SCE, respectivamente; **E**) señal de EER a $\lambda=780\text{nm}$; **F**) fotovoltaje modulado bajo condiciones de circuito abierto. En la obtención de las imágenes **B**, **C**, **D** y **E** se utilizó el láser He-Ne ($\lambda=632.8\text{nm}$, 10mW , $\Phi_0\approx 6\text{mW}/\text{cm}^2$) modulado a $f=38\text{Hz}$. La imagen **E** fue obtenida bajo polarización a $V_{ap}=0\text{mV}$ vs. SCE, $V_{ac}=200\text{mV}$ rms, $\lambda=780\text{nm}$ (láser de diodo), $f=180\text{Hz}$. En todos los casos el electrolito utilizado fue KI 0.2M pH6 e iluminación a través del objetivo 10X con $r_0=10\mu\text{m}$. El barrido fue continuo (2.9 pix./s) sobre un área de $880\times 340\mu\text{m}^2$, con un número total de "pixels" $N=4884$. Los límites para la escala de grises de cada imagen se muestran en los correspondientes histogramas de la fig.IV.32. Las correspondientes medidas localizadas se muestran en las figs. IV.10 y IV.21b.

deformación de la zona suave (3, 2), asociada probablemente a una dislocación no basal.

La imagen de fotovoltaje modulado (fig.IV.32F) fue obtenida bajo condiciones de circuito abierto y baja intensidad luminosa, con el fin de obtener valores de fotovoltaje inferiores a 26 mV. Esta imagen guarda bastante similitud con la de fotocorriente a alto band bending (fig.IV.32D), observándose en general poco contraste, salvo sobre la dislocación no basal que deforma la superficie suave.

La imagen de electrorreflectancia de electrolito (fig.IV.32E) fue obtenida con el láser de diodo de 780 nm. y refleja diferencias de intensidad de la señal de EER (fig.IV.21b). Las zonas oscuras de coordenadas (5, 2), (5, 0) y (7, 3) coinciden con zonas también oscuras de la imagen de fotocorriente a bajo "band bending". En cambio, otras zonas, como las de coordenadas (1.5, 1.5), (1.5, 2) y (2, 1.5), cercanas a la posición donde se llevó a cabo la fotocorrosión superficial, muestran una alta intensidad.

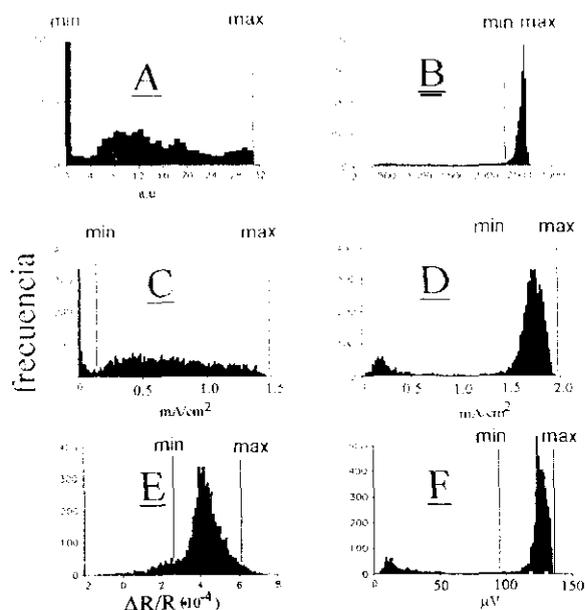


Figura IV.33

Histogramas correspondientes a las imágenes de la fig.IV.32 mostrando los límites min y max utilizados en la confección de las correspondientes escalas de grises.

IV.2 Sistema Si/GaAs/electrolito

IV.2.1 Descripción de los fotoelectrodos

La oblea de GaAs fue crecida epitaxialmente (Centro Nacional de Microelectrónica, CSIC Madrid) sobre sustrato de Si (001), tipo-n, desorientado 2° hacia la dirección [110]. Previamente a la deposición de GaAs, el sustrato de Si fue calentado en una precámara durante 20 min. a 850°C, con el fin de desorber la capa pasivante de SiO_x, y posteriormente a 780°C en la cámara de crecimiento. Una primera lámina de 200 nm de espesor, consistente en GaAs dopado con Be ($p \approx 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), fue crecida manteniendo el sustrato a una temperatura $T_s = 300^\circ\text{C}$, mediante la técnica "atomic layer molecular beam epitaxy" (ALMBE)^{115,116}. Sobre esta primera lámina se realizó el crecimiento por MBE ($T_s = 580^\circ\text{C}$) de una segunda lámina de GaAs no dopado de 1 μm de espesor. Por medio de RHEED se vio que el material presentaba dos dominios monocristalinos, girado 90° uno respecto del otro, separados por una zona en la que se detectó mezcla de ambos dominios, lo que supone la presencia de una alta densidad de fronteras de antifases (APBs) en la misma. Fuera de la cámara de ultraalto

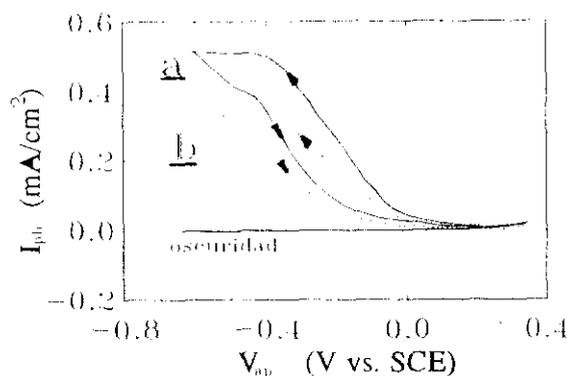


Figura IV.34

Voltamogramas de fotocorriente modulada obtenidos bajo iluminación localizada sobre las zonas libres de defectos (a) y con alta densidad de APBs (b) de la oblea de GaAs crecido epitaxialmente sobre Si. Electrolito: Cp_2Fe 0.05M, NaClO_4 0.2M, en CH_3CN . Iluminación con láser He-Ne (632,8nm), con "spot" de $150\mu\text{m}$ de radio; $f=1\text{kHz}$, $v=10\text{mV/s}$.

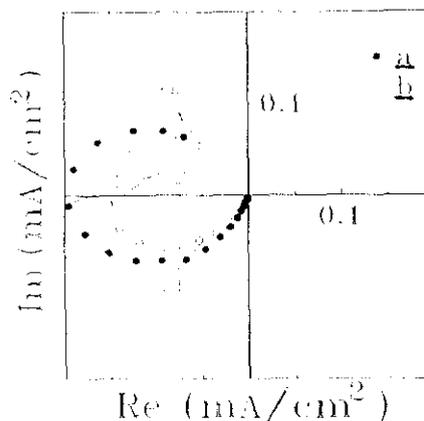


Figura IV.35

Espectros IMPS en el rango de frecuencias 1-15000Hz, localizados sobre las zonas a y b. Electrolito y condiciones de iluminación igual que en la fig.IV.33. $V_{ap}=-0.8\text{V}$ vs. SCE. Las medidas correspondientes a 0.1, 1.2 y 15kHz están indicadas.

vacío, la zona con mezcla de dominios se revelaba a simple vista como un anillo rugoso, quedando dentro y fuera del mismo dos zonas con un sólo dominio. Mediante ataque químico con KOH fundido, se pudo confirmar que ambos monodominios estaban en antifase. Un trozo significativo de esta oblea, incluyendo zonas con y sin defectos, fue montado como electrodo de la CFE para ser estudiado mediante el SMSC. Como electrolito se utilizó NaClO_4 0.2M, $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+$ 0.05M en CH_3CN (donde $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+$ corresponde al par ferroceno/ferrocenium ($E_{\text{redox}} = 0.307\text{V}$ vs SCE), por su alto poder fotoestabilizador.

IV.2.2 Medidas de fotocorriente y electrorreflectancia

Los voltamogramas de fotocorriente modulada de la fig.IV.34 muestran que V_{on} posee el mismo valor (0.2 V vs. SCE) en las zonas con un sólo dominio (a) que en aquellas ricas en APBs (b); el progresivo aumento de la fotocorriente bajo polarización catódica del electrodo pone de manifiesto el carácter tipo p del GaAs. La principal diferencia entre las zonas (a) y (b) es la mayor fotorrespuesta de las primeras a alto "band bending" ($V_{ap} < -0.4\text{V}$), cuya eficiencia es casi un 40% superior a la de la zona con alta densidad de APBs (zona b). En la fig.IV.35 se muestra el espectro IMPS bajo

polarización del electrodo a -0.8 V vs SCE. Destaca la ausencia de corriente estacionaria en toda la muestra a muy bajas frecuencias; por el contrario, a frecuencias altas la fotorrespuesta es mayor en las zonas con un solo dominio (a).

En cuanto a las medidas de EER, la fig.IV.36 muestra una clara diferencia en la intensidad y estructura del espectro de unas zonas a otras. Sin embargo, la posición de la señal, localizada en ambos casos en la zona de energías correspondiente al borde fundamental de absorción, aparentemente permanece invariable. Tampoco se observa variación significativa del valor de E_g (1.415 eV) obtenido a partir de los espectros de fotocorriente (fig.IV.37).

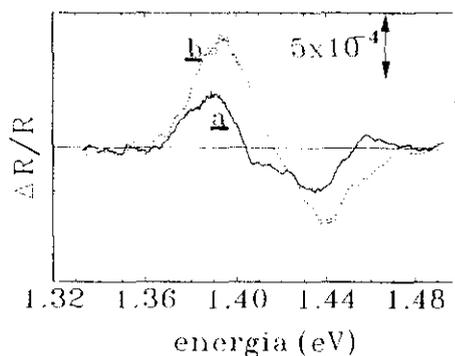


Figura IV.36

Espectros de EER localizados sobre las zonas a y b de GaAs crecido epitaxialmente sobre Si. Iluminación con lámpara halógena (50W), diámetro del "spot" $150\mu\text{m}$. $V_{ap} = -0.1\text{V}$ vs. SCE. $V_{ac} = 200\text{mV rms}$, $f = 200\text{Hz}$.

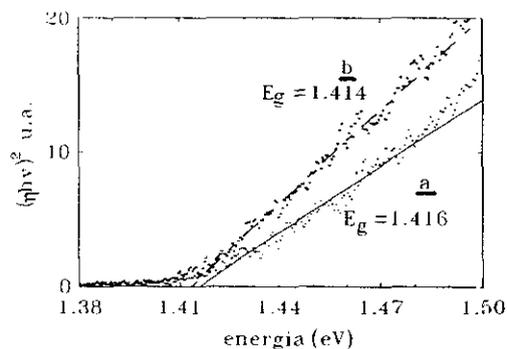


Figura IV.37

Representación de los espectros de fotocorriente correspondientes a las zonas a y b de GaAs crecido sobre Si aplicando la ec.III.3 para $n=1/2$ (transición directa). $V_{ap} = -0.3\text{V}$ vs. SCE. $f = 300\text{Hz}$, otras condiciones como en fig.IV.33. Se indican los valores de E_g obtenidos para cada zona.

IV.2.3 Imágenes de efectos fotoinducidos

La fig.IV.38 muestra las imágenes ópticas (A) correspondientes a la zona libre de defectos (a) y rica en APBs (b), junto con las imágenes de: fotocorriente (B), fotovoltaje (C) y EER (D). Como más significativo de estas imágenes conviene hacer notar que tanto la señal de fotocorriente como la de fotovoltaje es más intensa en la zona libre de defectos que en aquella rica en APBs. Este comportamiento se invierte en la imagen de EER.

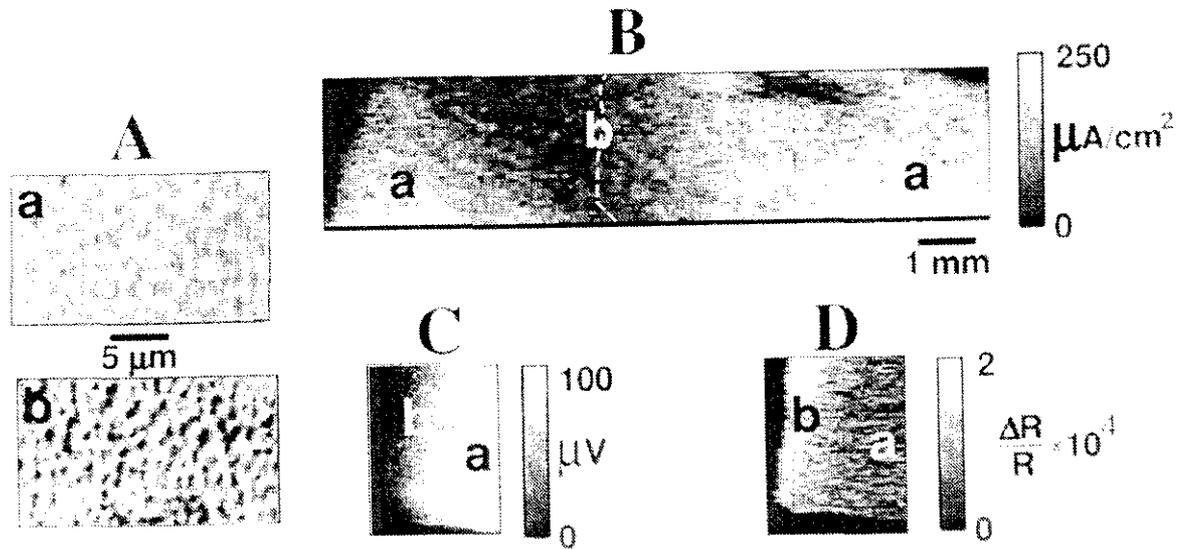


Figura IV.38

Imágenes obtenidas sobre la superficie de GaAs crecido epitaxialmente sobre Si. **A)** Imágenes ópticas de zonas suaves, libres de APBs (**a**), y rugosas, con alta densidad de APBs (**b**). **B)** Imagen de fotocorriente modulada, bajo un potencial aplicado $V_{ap} = -0.4$ V vs. SCE. Iluminación con láser He-Ne ($\Phi_0 = 2 \mu W$) con "spot" de $60 \mu m$ de radio, $f = 500$ Hz. Barrido por pasos 65×65 ($\delta x = \delta y = 50 \mu m$) sobre un área de 11.5×2.7 mm. Número de "pixels" $N = 7410$. **C)** Imagen de fotovoltaje bajo circuito abierto e idénticas condiciones de iluminación que **B**. **D)** Imagen de EER a $V_{ap} = -0.3$ V vs. SCE $\lambda = 890$ nm, $V_{ac} = 300$ mV rms, $f = 180$ Hz. **C)** y **D)** fueron obtenidas mediante barrido continuo (0.8 pix./s) sobre el área marcada en **B)** mediante trazos.

V. DISCUSION

V.1 Calcogenuros laminares de metales de transición

V.1.1 Propiedades macroscópicas del semiconductor y de su interfase con el electrolito

La posición de las bandas del SC respecto de los niveles del electrolito permite predecir y explicar algunos aspectos del comportamiento fotoelectroquímico de la interfase SC-EL^{10,11,131}. Esta determinación se hace a partir de las medidas del potencial de banda plana (fig.IV.19c) y de la anchura de la banda prohibida (fig.IV.11), una vez conocida la densidad de donadores (N_D) del semiconductor. La fig.V.1 muestra los diagramas de niveles energéticos correspondientes a las interfases n-MoSe₂/I₃⁻ y n-WSe₂/I₃⁻ calculados a partir de los parámetros medidos. Los valores de E_g obtenidos a partir de los espectros de fotocorriente de la fig.IV.11 son sensiblemente mayores que los que aparecen en la bibliografía, como se muestra en la tabla V.1:

TABLA V.1: Valores de E_g (eV) de n-MoSe₂ y n-WSe₂ según diferentes autores.

material	esta Tesis (1)	ref.134 (2)	ref.133 (1)	ref.135 (2)	ref.136 (1)
MoSe ₂	1.30	1.122	1.06	1.09	1.09
WSe ₂	1.29	1.219	1.16	-	1.20

(1) obtenidos a partir de espectros de eficiencia cuántica (ec.III.3)

(2) obtenidos a partir de medidas del coeficiente de absorción

No es de extrañar la amplia dispersión de valores de E_g , ya que se trata de materiales en los que la estructura electrónica está influenciada en gran medida por circunstancias particulares relacionadas con el origen, densidad de dislocaciones e impurezas, presencia de defectos superficiales, etc.^{134,136}

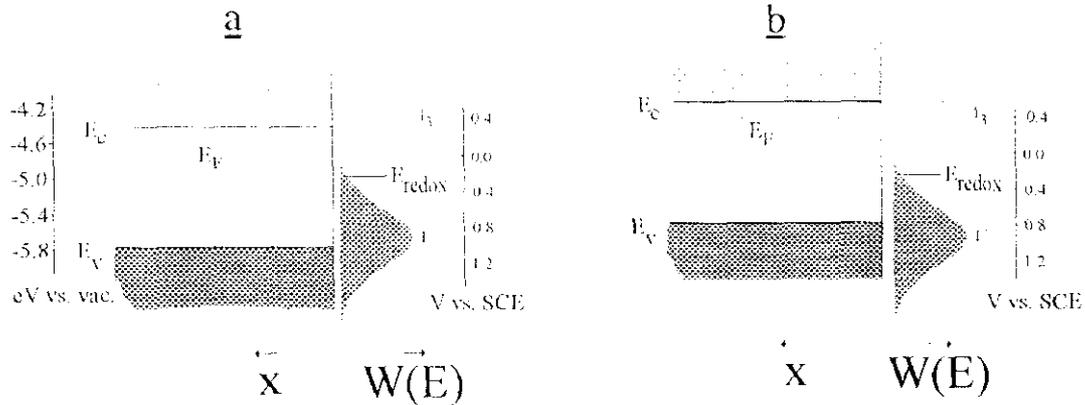


Figura V.1

Diagramas de niveles energéticos de las interfases n-MoSe₂-I/I₃⁻ (a), y n-WSe₂-I/I₃⁻ (b), tomando $N_D=3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, $N_C=2.5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ (ref.132b), $E_{\text{redox}}=0.229 \text{V vs. SCE}$, $\lambda=0.7 \text{eV}$ (ref.10), $V_b=-0.150 \text{V}$ para n-MoSe₂ y $V_b=-0.400 \text{V vs. SCE}$ para n-WSe₂; $E_g=1.30 \text{eV}$ para ambos. La escala de energías de la izquierda se ha confeccionado en base a la ec.II.14. La correspondencia con los valores teóricos calculados para las afinidades electrónicas ($\chi=4.55 \text{eV}$ y $\chi=4.65 \text{eV}$ para n-MoSe₂ y n-WSe₂, respectivamente¹⁵⁸) es aceptable.

Transiciones directas.- Algunas transiciones directas de mayor energía que el gap, indirecto, quedan reflejadas en los espectros de EER de fig.IV.17 y fig.IV.18. Las señales correspondientes a la transición directa de menor energía se muestran en la fig.V.2, junto con los espectros calculados a partir de la ecuación de Aspnes (ec.II.43). El acuerdo existente entre ambos es escaso, lo que se atribuye a la naturaleza excitónica de estas transiciones, cuya energía puede obtenerse mediante aplicación de la teoría de Blosssey para excitones Wannier⁸⁴. Según dicha teoría, el primer corte de la señal de EER con el eje de energías, por debajo del borde de absorción, corresponde al estado fundamental del excitón (E_{ex}) ($n = 1$ en ec.II.10), siempre que el campo eléctrico en la zona de carga espacial del semiconductor sea pequeño comparado con el campo eléctrico interno del excitón (E_i); asumiendo un valor de $R = 50 \text{meV}$ para el WSe₂, y 67meV para el MoSe₂¹³⁷, y utilizando la expresión:

$$E_i = \frac{R}{qa_B} \quad (\text{V.1})$$

donde a_B ($\sim 15 \text{ \AA}$) es el radio de Böhrr del excitón, se obtiene un valor E_i de $3.3 \times 10^5 \text{ V cm}^{-1}$ y $4.5 \times 10^5 \text{ V cm}^{-1}$ para el n-WSe₂ y n-MoSe₂, respectivamente. La existencia de excitones parece justificada teniendo en cuenta que el campo eléctrico en la ZCE bajo condiciones de empobrecimiento es al menos un orden de magnitud inferior a E_i ($E_S \sim 10^4 \text{ eV cm}^{-1}$). Aplicando ec.II.10 a los resultados de la fig.V.2 se obtienen los valores de la energía de las transiciones directas:

$$E_g(\text{MoSe}_2) = 1.61 \text{ eV} \quad (\text{V.2})$$

$$E_g(\text{WSe}_2) = 1.67 \text{ eV} \quad (\text{V.3})$$

Estos valores son parecidos a los obtenidos experimentalmente por otros autores^{102,138}.

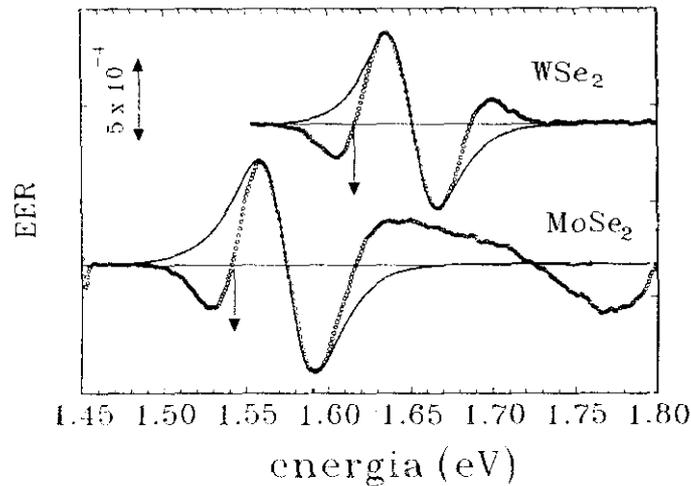


Figura V.2

Espcetros de EPR experimentales (---) y calculados según (ec.II.43) (___) correspondientes a n-WSe₂ y n-MoSe₂. Las condiciones experimentales son las de las figs.IV.17 y IV.18. Las flechas indican la energía correspondiente al estado fundamental de la transición excitónica ($n=1$ en ec.II.10) según la teoría de Blossey (ref.84). Los resultados del cálculo son:

material	C (u.a.)	E_g (eV)	Γ (eV)	Θ (grad)
WSe ₂	3.3	1.650	0.031	140
MoSe ₂	5.5	1.575	0.035	133

V.1.2 Influencia de la morfología superficial sobre las imágenes de fotocorriente y electrorreflectancia

Interpretación de los voltamogramas generales. Los voltamogramas en la oscuridad de la fig.IV.6 reflejan los procesos faradaicos en que intervienen los portadores mayoritarios del SC. Un dato relevante es la posición del pico de reducción del I_3^- generado durante el barrido anódico (tabla IV.1). Tanto en el caso de la superficie no tratada (DC) como de la envejecida (EN), la reacción de reducción de I_3^- tiene lugar a potenciales más anódicos que el potencial de banda plana ($V_{fb} = -0.150$ V), por tanto bajo condiciones de empobrecimiento de portadores mayoritarios en la superficie del SC. Este hecho se explica a partir del diagrama de niveles de energía de la fig.V.1, mediante la invocación de estados superficiales cercanos al borde inferior de la banda de conducción, los cuales hacen posible el paso de electrones a las especies I_3^- del electrolito al producir una variación del potencial de la capa de Helmholtz (V_H) y un desplazamiento simultáneo de la posición de las bandas del SC hacia energías menores (potenciales más positivos), lo que hace disminuir el campo eléctrico en la ZCE ("Fermi level pinning")^{141,148,149}. Por el contrario, en el caso de la superficie recién exfoliada (RE), la reducción de I_3^- tiene lugar a $V_{ap} = -0.400$ V, ($< V_{fb}$), es decir bajo condiciones de acumulación de portadores mayoritarios en la ZCE. Por otro lado, la corriente en oscuridad bajo polarización inversa ($V_{ap} > V_{fb}$) observada en los tres tipos de superficie (fig.IV.6) a un potencial próximo a E_{redox} ($= 0.229$ V), es debida a la oxidación del I. Esta corriente no suele observarse en muestras de tipo-n del mismo material^{118,132a}, y debe atribuirse a un comportamiento anómalo debido a la existencia de estados electrónicos más o menos discretos en la banda prohibida, posiblemente asociados a defectos en el volumen del cristal (p.e. dislocaciones), a través de los cuales es posible el paso de los electrones de las especies reducidas (I) a la banda de conducción del SC¹⁰.

Los voltamogramas de fotocorriente de la misma figura (fig.IV.6) reflejan diferencias significativas en el comportamiento de los tres tipos de superficie. Por ejemplo, el valor del potencial de aparición de fotocorriente (V_{on}), que determina la facilidad de conversión de energía luminosa en

energía eléctrica¹³³ es más positivo que V_{on} , lo que para un SC tipo-n podría indicar bien la presencia de estados superficiales, capaces de facilitar la recombinación de portadores y el desplazamiento de las bandas del SC hacia potenciales positivos (Fermi level pinning), o bien que la transferencia de huecos al electrolito está cinéticamente impedida, lo que favorece su acumulación y recombinación superficial. Los datos de la fig.IV.6 indican que la superficie envejecida (EN) tiene el peor comportamiento fotoelectroquímico ($V_{on} - V_{redox} \approx 0$), seguido de la superficie tipo DC ($V_{on} = 0.150$ V), y de la superficie RE, cuyo V_{on} está muy próximo a V_{fb} ($V_{on} = 0$ V).

Interpretación de las imágenes de fotocorriente y electrorreflectancia. El contraste de las imágenes de fotocorriente modulada de la superficie DC (fig.IV.22) es debido a diferencias locales de V_{on} , tal y como muestran los voltamogramas localizados de la fig.IV.7. Por su parte, el contraste de la imagen de EER, obtenida sobre la misma superficie DC (fig.IV.29), es debido a diferencias de intensidad de la señal, como indican los correspondientes espectros localizados (fig.IV.21a). Así pues, a partir de las imágenes de fotocorriente se infiere que los valores más negativos de V_{on} se localizan sobre las terrazas suaves (libres de defectos) de la superficie (zona 1 de la fig.IV.1); al mismo tiempo, la intensidad de la señal de EER es más alta en estas mismas zonas, como refleja la imagen de EER, de donde se concluye que tanto la cinética de transferencia de huecos como la eficiencia de modulación del campo eléctrico, se encuentran más favorecidos en las zonas suaves. Por el contrario, sobre las zonas 2 y 3 (fig.IV.29a) se observa una disminución de ambos fotoefectos, lo que se atribuye a un desplazamiento de V_{on} hacia valores más positivos y a una menor intensidad de la señal de EER, efectos ambos asociados a la presencia de estados superficiales que disminuyen la eficiencia de modulación del campo eléctrico ("Fermi level pinning") y facilitan la recombinación de los portadores fotogenerados. La parte superior del área barrida muestra zonas de baja fotocorriente y alta intensidad de EER, lo que refleja la ausencia de "Fermi level pinning", y una cinética lenta de transferencia de huecos al electrolito.

El efecto que la fotocorrosión produce sobre la fotorrespuesta consiste, básicamente, en un desplazamiento de V_{on} hacia potenciales más negativos (figs. IV.8 y IV.24b), indicando que la superficie fotocorroida está mejor capacitada para la transferencia de huecos al electrolito, hecho que ya ha sido puesto de manifiesto en los trabajos de Tenne y otros¹⁵⁰⁻¹⁵⁶. Sin embargo, el efecto beneficioso sobre el área fotocorroida persiste únicamente si la superficie es escalonada, como se muestra en la imagen de fotocorriente tomada sobre la superficie EN del MoSe₂ (fig. IV.25), donde aparece un cambio muy acusado de la distribución de la fotorrespuesta (compárese con fig. IV.24b), la cual es ahora más intensa en las zonas escalonadas asociadas a las figuras de fotocorrosión o dislocaciones helicoidales no basales. Análogo efecto se observa en la imagen de la fig. IV.26, correspondiente a la superficie envejecida (EN) de n-WSe₂. El desplazamiento de V_{on} hacia potenciales positivos (hasta 0.300 V), que tiene lugar tanto en las zonas de topografía suave como en las rugosas, sin escalones bien definidos, es sin duda debido al envejecimiento de la superficie.

La fig. V.3 muestra esquemáticamente el efecto de envejecimiento sobre la estructura del material. En efecto, el funcionamiento de la CFE produce una corrosión (foto-)electroquímica que da lugar a una pérdida de cristalinidad de la superficie de vdW (fig. V.3A). En la superficie de vdW envejecida, la interacción de las especies electroactiva de la disolución (I_3^-) con los átomos metálicos del SC, cuyos orbitales dz^2 forman la parte superior de la banda de valencia¹⁰⁶, queda desfavorecida (fig. V.3B); ello hace que los huecos fotogenerados se acumulen y recombinen al llegar a la superficie del SC, sin que tenga lugar su transferencia al electrolito. Por el contrario, dicha interacción está favorecida sobre los escalones de la superficie, donde los orbitales dz^2 del Mo pueden interactuar directamente con las especies del electrolito¹⁵⁷. Es por esto que dichos escalones siguen dando una alta señal de fotocorriente, aun después del envejecimiento, como muestra la imagen de la fig. IV.25.

La superficie recién exfoliada (RE) es la que presenta un mejor comportamiento, como se desprende de las imágenes de la fig. IV.27 y de los correspondientes voltamogramas de fotocorriente

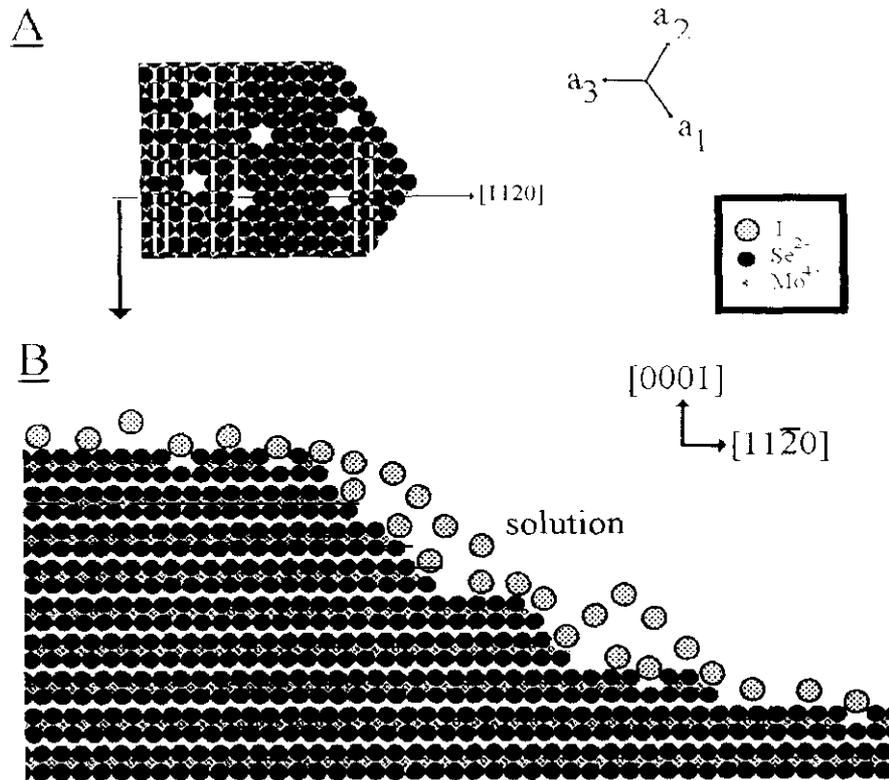


Figura V.3

Esquema estructural del WSe₂, mostrando: A) Superficie de vdW envejevida (EN), con gran densidad de vacantes de Se. B) Interacción de los átomos de F del electrolito con los átomos metálicos que emergen en los escalones de la superficie.

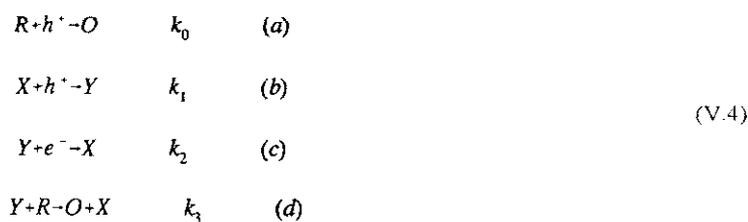
de la fig.IV.10. En algunas zonas de esta superficie, V_{on} llega a tomar valores muy próximos a V_{fb} . Además, la mayor pendiente en las curvas I_{ph} vs. V_{ap} sugiere una mayor habilidad de esta superficie para la conversión de la energía luminosa en energía eléctrica. También se observan diferencias de V_{on} de unas zonas a otras, que pueden alcanzar valores de hasta 0.150V. En el capítulo V.1.5, se analiza con mayor detalle el comportamiento de esta superficie, en base a la interpretación conjunta de imágenes de diferentes fotoefectos.

V.1.3 Cinética de la fotooxidación del I. Efecto autocatalítico localizado

Es generalmente aceptado que los defectos superficiales sobre los planos de van der Waals (001) del MoSe₂ y WSe₂ son inhibidores de la reacción de fotooxidación de I, principalmente por dos motivos: 1) por introducir niveles de energía en la banda prohibida del SC, lo que favorece la

recombinación superficial de cargas fotogeneradas^{108,109,132, 2)} por favorecer la reducción de las especies fotogeneradas (I_3^-), dando lugar a un comportamiento cuasimetálico del fotoelectrodo^{122,111,142}. Por el contrario, los escalones de la superficie de vdW son sitios donde se favorece la quimisorción del I_3^- , dando lugar a un aumento local del campo eléctrico, asociado al desplazamiento hacia potenciales negativos del potencial de banda plana (V_{fb}), consecuencia del aumento de carga negativa superficial^{118,121,143}. En este caso particular, la presencia de escalones sobre la superficie de vdW del SC favorece la transferencia de carga al electrolito, y, por tanto, produce una mejora en su fotorrespuesta a bajo "band bending". En estudio localizado de la cinética de oxidación del I^- puede llevar a un mejor entendimiento de la influencia que los defectos superficiales tienen sobre el comportamiento fotoelectroquímico de estos materiales.

Modelo cinético. La interpretación de los datos obtenidos a partir de los espectros IMPS de la fig.IV.12b requiere el empleo de un modelo cinético simple, que tenga en cuenta la competitividad entre la reacción de transferencia de carga y de recombinación superficial⁸³. Considerando que se trata de un SC tipo-n, donde la transferencia de carga puede tener lugar vía la banda de valencia o vía estados superficiales, el esquema cinético a emplear podría ser el siguiente:



donde $k_0=k_0'[R]$, $k_1=k_1'[X]$, $k_2=k_2'[n_s]$ y $k_3=k_3'[R]$ pueden ser tratadas como constantes cinéticas de pseudoprimer orden (unidades s^{-1}), cuyo significado se esquematiza en la fig.V.4. La medida de la fotocorriente equivale a la suma de flujos de huecos y electrones en la ZCE del SC. En el estado estacionario (c.e.), la eficiencia cuántica Φ puede definirse como la razón entre el flujo de huecos

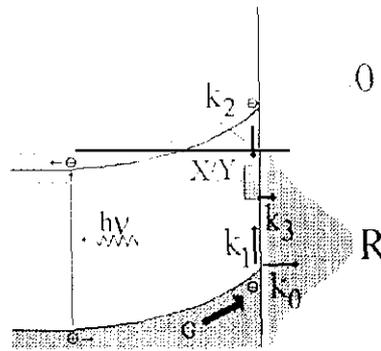


Figura V.4

Representación gráfica del esquema cinético descrito en las ecs.V.4.

hacia la superficie y la fotocorriente; su valor es función de las constantes cinéticas de los procesos descritos en las ecs.V.4:

$$\frac{dp}{dt} = G - k_0 p - k_1 p \quad \rightarrow \quad p = \frac{G}{k_0 + k_1} \quad (e.e.) \quad (V.5)$$

$$\frac{dn}{dt} = k_2 Y \quad (V.6)$$

$$\frac{dY}{dt} = k_1 p - k_2 Y - k_3 Y \quad \rightarrow \quad Y = \frac{k_1 G}{(k_0 + k_1)(k_2 + k_3)} \quad (e.e.) \quad (V.7)$$

$$\eta = \frac{1}{G} \left(-\frac{dn}{dt} \right) = 1 - \frac{k_1 k_2}{(k_0 + k_1)(k_2 + k_3)} \quad (e.e.) \quad (V.8)$$

donde el segundo término en la ec.V.8 se debe al flujo de electrones hacia la superficie en el estado estacionario (e.e.). La ec.V.8 puede simplificarse en los dos casos siguientes:

- A: Cuando la transferencia de carga ocurre exclusivamente vía estados superficiales ($k_0 \approx 0$), en cuyo caso la eficiencia cuántica en el estado estacionario sería:

$$\eta = \frac{k_3}{k_2 + k_3} \quad (V.9)$$

- B: Cuando la transferencia ocurre vía la banda de valencia ($k_3 \approx 0$), en cuyo caso:

$$\eta = \frac{k_0}{k_0 + k_1} \quad (\text{V.10})$$

El valor de η en el estado estacionario viene dada por el punto de corte a baja frecuencia del espectro IMPS. El desfase entre la corriente de electrones, debida a la recombinación superficial, y la de huecos, da lugar al semicírculo superior en el diagrama IMPS (fig.III.8). Puede demostrarse que la frecuencia correspondiente al máximo de dicho semicírculo equivale a⁸¹:

$$\begin{aligned} \omega_{\max} &= k_2 + k_3 & \text{caso } \underline{A} \\ \omega_{\max} &= k_2 & \text{caso } \underline{B} \end{aligned} \quad (\text{V.11})$$

En el caso B existen tres parámetros desconocidos (k_0 , k_1 , k_2), por lo que la medida de IMPS no da información cuantitativa acerca de la reacción de transferencia de carga.

El modelo cinético expuesto permite la interpretación de los datos obtenidos a partir de los espectros IMPS de la fig.IV.12b. Para potenciales aplicados entre -0.2 V y 0.05 V existe total recombinación de los huecos fotogenerados ($I_{DC} = 0$), y la constante cinética del proceso de recombinación (k_2) domina sobre la correspondiente al proceso de transferencia de carga (k_3) ($k_2 \gg k_3$). Por tanto, el valor de la frecuencia correspondiente al máximo del semicírculo IMPS (ω_{\max}) proporciona el valor de k_2 :

$$k_2 \equiv \omega_{\max} = \sigma v_{th} n_s \quad (\text{V.12})$$

donde σ ($\approx 10^{-16}$ cm²) es la sección eficaz de captura de los estados superficiales, v_{th} ($\approx 10^7$ cm/s) es la velocidad térmica de los electrones en la banda de conducción, y n_s es la concentración de electrones en la superficie del SC ($n_s = N_D \exp\{-q\phi_s/kT\}$). Esto implica que k_2 debe disminuir por un factor 10 por cada 59 meV de aumento del "band bending". No obstante, los datos experimentales de la fig.IV.12b reflejan una disminución de k_2 mucho menor (fig.IV.15), de donde se desprende que gran parte del potencial aplicado al fotoelectrodo cae en la capa de Helmhöltz, o, lo que es lo mismo, que

tiene lugar un fenómeno de "Fermi level pinning" (cap.II.3).

Para potenciales aplicados superiores a 0.05 V el espectro IMPS de la fig.IV.12b refleja el paso de fotocorriente faradaica ($I_{ox} \neq 0$), de forma que, según ec.V.11 (caso A), es $\omega_{max} = k_2 + k_3$. Considerando el espectro IMPS correspondiente a $V_{ap} = 0.150$ V, donde $\eta = 0.5$, y aplicando las ecs.V.9 y V.11, resulta:

$$k_2 = k_3 = 1.5 \times 10^3 \text{ s}^{-1} \quad (\text{V.13})$$

Combinando las ecs.II.6, II.19, V.12 y V.13 se puede estimar un valor de $\phi_s = 0.250$ V, próximo al que se obtiene aplicando directamente la ec.II.28 ($\phi_s = V_{ap} - V_{fb} = 0.300$ V). Esto implica que el paso de fotocorriente faradaica destruye el efecto de "Fermi level pinning" presente entre -0.2V y 0.05V, volviendo las bandas a la posición original de la fig.V.1.

Respecto de la constante de transferencia de carga al electrolito (k_3), por analogía con la constante de recombinación, podemos escribir:

$$k_3 = \sigma' v_{th} n_{red} \quad (\text{V.14})$$

donde v_{th} ($\approx 10^4 \text{ cm s}^{-1}$) es ahora la velocidad térmica de los iones en disolución y n_{red} ($\approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) es su concentración; $\sigma' = \sigma \exp\{-E_{act}/kT\}$ contiene una energía de activación de Boltzmann (E_{act}) para el proceso de transferencia del hueco al electrolito. A partir de las ecuaciones V.13 y V.14 se estima un valor $\sigma' \approx 10^{-21} \text{ cm}^2$, que es varios órdenes de magnitud inferior al que debería corresponder a una sección eficaz ($\approx 10^{-16} \text{ cm}^2$), y una energía de activación:

$$E_{act} = 0.3 \text{ eV} \quad (\text{V.15})$$

Este valor de E_{act} es inferior al que corresponde, según el modelo de Gerischer de la transferencia de carga, a una transferencia de huecos desde la banda de valencia del SC ($E_s = E_{vg}$) a los niveles llenos de las especies reducidas disueltas ($E_{red} = -qE_{redox} - \lambda$)¹¹⁰:

$$E_{act} = \frac{|E_S - E_{red}|^2}{4\lambda} \quad (V.16)$$

lo que puede interpretarse como que la transferencia de huecos al electrolito tiene lugar a través de estados superficiales, situados en torno a 0.5 V (SCE) con una menor energía de activación. Este razonamiento es válido únicamente si se considera la fotooxidación del poliyoduro como una reacción de transferencia simple.

Efecto autocatalítico. La forma simétrica de los transitorios en el rango de potenciales entre -0.200 V y 0.050 V (fig.IV.12a) indica la existencia de total recombinación de portadores fotogenerados. Para $V_{ap} > 0.100$ V cambia la forma del transitorio al mismo tiempo que aparece la fotocorriente faradaica. Este aumento de fotorrespuesta, ligado a la presencia de I_3^- como producto de la reacción de fotorreducción de I_2 , implica un aumento de la velocidad de reacción de transferencia (efecto autocatalítico). Tal fenómeno de autocatálisis podría estar asociado a la presencia de I_3^- fotogenerado en la interfase, en una cantidad que puede estimarse por medio de la deconvolución de la fotocorriente anódica experimental (I_{exp}) y la corriente catódica (I_{cat}), medidas bajo iluminación y en oscuridad, respectivamente. La fig.V.5

muestra el método utilizado para calcular la fotocorriente anódica (I_{an}) asociada a la transferencia de huecos al electrolito, a partir de una serie de transitorios consecutivos, obtenidos bajo polarización constante y tiempo de iluminación variable. Este cálculo permite decir que la fotocorriente total anódica (I_{an}) alcanza la saturación después del paso de $\sim 12 \mu C/cm^2$, carga asociada al I_3^- fotogenerado, antes de producirse el efecto autocatalítico. Al mismo

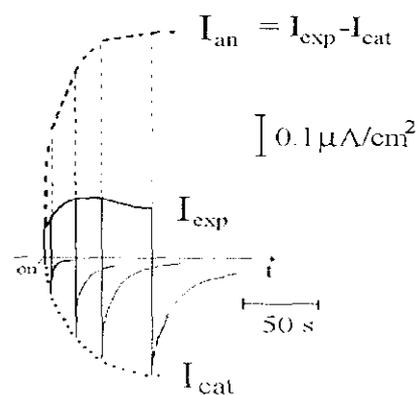


Figura V.5

Evolución de la fotocorriente total (I_{an}) obtenida a partir de los valores medidos de I_{exp} e I_{cat} en cinco transitorios consecutivos bajo diferentes tiempos de iluminación. $V_{ap} = 0.1V$. Otras condiciones experimentales como en fig.IV.12a.

tiempo, puede estimarse la concentración de I_3^- en la disolución, cerca del electrodo, mediante la aplicación de la ecuación de Cottrell³⁸ al transitorio catódico:

$$I(t) = \frac{nFAD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \tag{V.17}$$

donde n ($= 1$) es el número de electrones que se intercambian en la reacción, F es la constante de Faraday, A el área electroactiva, D el coeficiente de difusión del I_3^- , C la concentración de I_3^- en la disolución y t el tiempo. Por tanto, considerando que se trata de un proceso de reducción reversible, limitado por la difusión de las especies fotogeneradas I_3^- , y tomando para el coeficiente de difusión

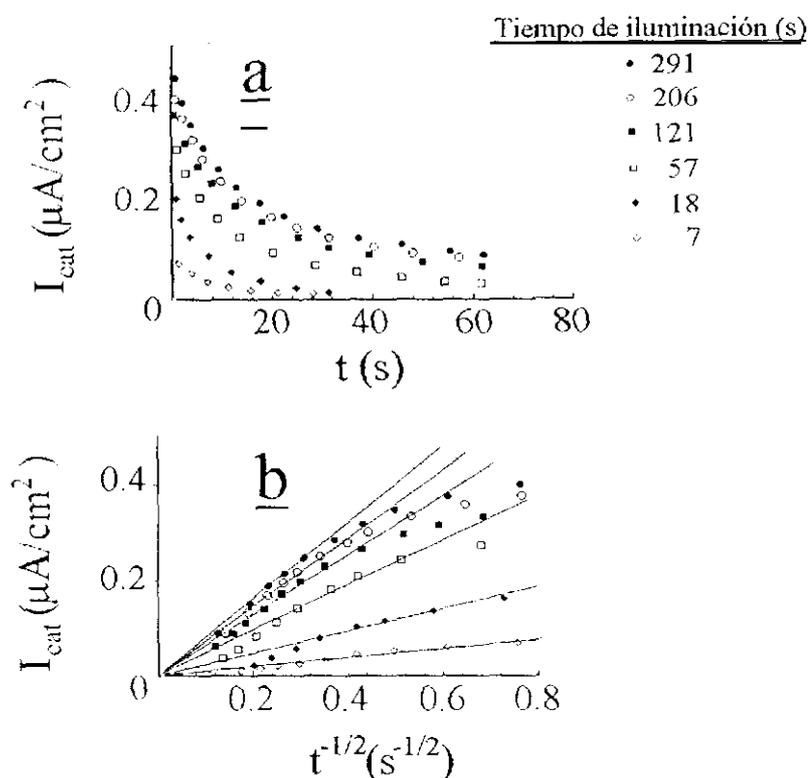


Figura V.6

a) Dependencia temporal de la intensidad de la corriente catódica para varios transitorios consecutivos análogos a los de la fig.V.5, para diferentes tiempos de iluminación. $V_{ap} = 0.1V$ vs. SCE; otras condiciones experimentales como en la fig.IV.12a.
 b) Representación de Cottrell de los transitorios en a), de donde se calculan las siguientes concentraciones de I_3^- :

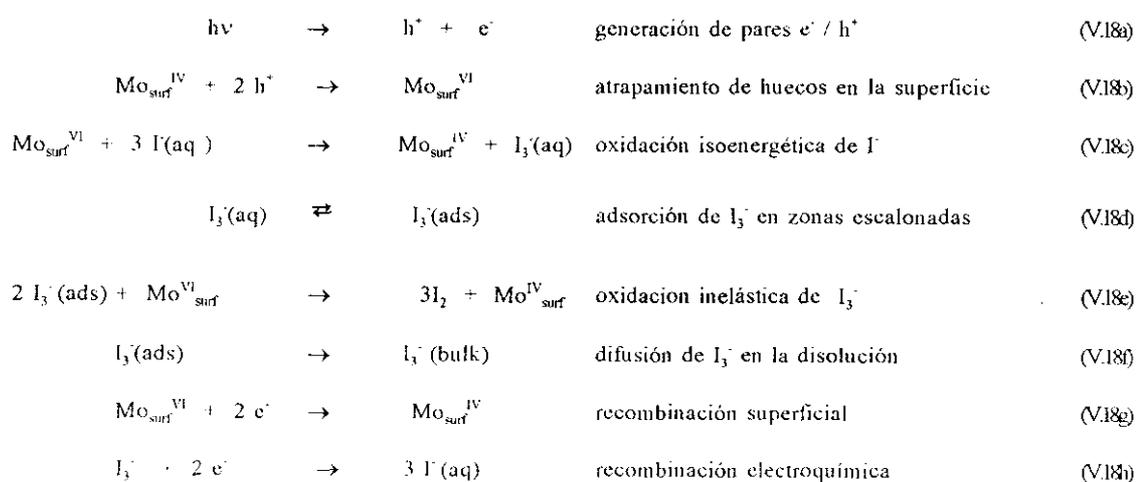
t (s)	7	20	60	120	200	290
$[I_3^-]$ ($10^{-6}M$)	0.25	0.7	1.5	1.8	2.1	2.3

un valor $D \approx 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, puede estimarse una concentración de I_3^- en la disolución del orden de 10^{-6} M (fig.V.6), en equilibrio con los $12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ de carga equivalente de I_3^- que ha de quimisorberse para que tenga lugar el proceso autocatalítico de fotooxidación de ioduro. Este valor de $[I_3^-]$ en disolución es cuatro órdenes de magnitud inferior al obtenido por Turner y Parkinson¹⁴³ en el caso de adsorción de una monocapa de I_3^- ($\approx 80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) sobre la superficie de van der Waals (vdW) del WSe_2 . La discrepancia entre nuestros valores y los de Turner y Parkinson hace suponer que, en nuestro caso, el poliyoduro se quimisorbe preferencialmente sobre los defectos superficiales (escalones), con los que interacciona fuertemente, mientras que en el caso de una superficie de vdW, libre de defectos, como es el caso de Turner y Parkinson, la interacción es mucho más débil y se necesitan altas concentraciones de I_3^- en disolución para que se adsorba una monocapa.

Localización del efecto autocatalítico. Las figs. IV.25a y b muestran sendas imágenes de fotocorriente, tomadas sobre las superficies envejecidas (EN) de n-MoSe₂ y n-WSe₂, respectivamente. El alto contraste que se observa entre las zonas escalonadas de la superficie, ya sean debidas a la topología propia del crecimiento del material o a los "pits" de fotocorrosión localizada, y el resto de la superficie indica que el efecto autocatalítico sólo tiene lugar sobre las primeras. Por otra parte, las medidas de IMPS tomadas sobre las zonas 1 y 3 (fig.IV.3), y analizadas en figs.IV.14 y IV.15, corroboran estos resultados. En efecto, sobre el punto 1, con una gran rugosidad (fig.IV.14b), tanto I_{DC} como I_{AC} aumentan repentinamente en un rango de pocos milivoltios ($V_{\text{ap}} \sim 0.05 \text{ V}$), al mismo tiempo que desaparece la recombinación superficial (i.e. $I_{\text{DC}} = I_{\text{AC}}$), lo que impide seguir la evolución de $\omega_{\text{max}} (= 1/\tau_s)$ en esta zona (fig.IV.15). Por el contrario, en el punto 3, el comportamiento es muy diferente, con marcado efecto de "Fermi level pinning" en casi todo el rango de potenciales (fig.IV.14c y fig.IV.15). Análoga información se desprende de los transitorios localizados mostrados en la fig.IV.13, donde el efecto autocatalítico queda reflejado en el cociente I_{max}/I_0 , diez veces superior sobre el punto 1 (fig.IV.13a) que sobre el punto 3 (fig.IV.13b).

El aumento de "band bending", consecuencia de la quimisorción preferencial del I_3^- sobre las zonas escalonadas, queda reflejado en los voltamogramas de EER de la fig.IV.22b, donde se observa un desplazamiento de V_{th} de ~ 150 mV hacia potenciales negativos sobre las zonas rugosas de la superficie EN de n-WSe₂ (fig.IV.4). Este aumento de "band bending" es más evidente en la imagen de la fig.IV.28e, donde se observa el efecto de los escalones (defectos superficiales) del electrodo de WSe₂ (EN) sobre el tiempo de relajación de los estados superficiales asociados, obtenido mediante medidas de IMPS ($\tau_s = 1/\omega_{max}$).

Mecanismos de reacción. En base al modelo cinético general de la ec.V.4 puede proponerse el siguiente esquema cinético para la reacción de fotooxidación de I^- sobre una superficie envejecida (EN) del n-MoSe₂.



Los huecos fotogenerados tras las absorción de fotones (ec.V.18a) migran hacia la superficie, donde son capturados por los orbitales Mo ($5dz^2$) (ec.V.18b) que conforman la parte superior de la banda de valencia del semiconductor¹⁰⁶. Esta etapa refleja la separación inicial de cargas en el SC, dando lugar al transitorio inicial rápido (ver en fig.IV.12a). La transferencia isoenergética de carga desde las especies superficiales de Mo^{VI} (Mo_{surf}^{VI}) a los iones I^- de la disolución queda representada por la ec.V.18c. Las especies fotogeneradas I_3^- participan en un proceso de adsorción/desorción sobre los

escalones superficiales (cc.V.18d), dando lugar a un incremento de "band bending" proporcionando una vía más eficaz para la transferencia de huecos al electrolito (cc.V.18e) (fenómeno de autocatálisis). Parte del I_3^- se difunde hacia el seno de la disolución, lo que hace aumentar su concentración en la cercanías de la superficie del electrodo. Finalmente, la recombinación de portadores fotogenerados es posible a través de dos vías: 1) directamente, con electrones de la banda de conducción (cc.V.18g), 2) electroquímicamente, mediante electroreducción de I_3^- sobre los defectos de la superficie (cc.V.18h). Esta segunda vía es responsable del transitorio catódico lento de la fig.V.5.

El efecto autocatalítico debido a la quimisorción de I_3^- puede, pues, considerarse resultado de dos fenómenos estrechamente relacionados entre sí: 1) el aumento local de "band bending" y, por tanto, la disminución de la constante de recombinación k_2 , como evidencian los voltamogramas de EER (fig.IV.22b) y la imagen de τ_s ($=1/\omega_{max}$) (fig.IV.28e); 2) el aumento de la constante de transferencia de carga k_3 (cc.V.18d), resultado de la disminución de la energía de activación (E_{act}) (ecs. V.14 y V.15). Ambos procesos se localizan sobre las zonas escalonadas de la superficie donde la quimisorción del I_3^- está más favorecida.

V.1.4 Influencia de la topología sobre la posición de los espectros de EER del n-WSe₂

El elevado carácter anisotrópico del WSe₂ afecta a la energía de los estados excitónicos (E_{ex}) según que ésta se mida en dirección perpendicular (\perp) o paralela (\parallel) al eje c de la red. Este hecho se desprende de los experimentos de electromodulación llevados a cabo sobre numerosos materiales laminares¹¹¹. Para el caso de la superficie envejecida (EN) de la muestra de n-WSe₂ estudiada aquí, se observa experimentalmente una variación de la posición de la señal de EER en función de la rugosidad de la superficie, lo que indica una variación de la energía de la transición excitónica asociada a ella (cc.II.10). Así, puede observarse en las figs.IV.21 y IV.31 que E_{ex} se desplaza hacia energías menores en las zonas rugosas de la superficie. El desplazamiento medio de E_{ex} , observado a partir de los espectros de EER localizados, oscila entre 8 y 12 meV. Tal desplazamiento puede

atribuirse a que en las zonas suaves el plano expuesto al electrolito es preferencialmente el perpendicular al eje c , mientras que en las rugosas hay una mayor contribución de otros planos. De acuerdo con la ec.II.10, la energía del excitón depende de su energía de enlace ($R = \mu^+ q^2 / (4\pi\hbar^2 \kappa^2 \epsilon_0^2)$) y de la anchura de la banda prohibida del material (E_g). Los dos parámetros del material que intervienen en la expresión de R (μ^+ y κ) varían en función de la dirección cristalográfica; así, en la tabla V.2 se dan los valores para las dos direcciones, perpendicular y paralela a \underline{c} , del MoS_2 , material análogo al WSe_2 (no se han encontrado valores para éste).

TABLA V.2 Valores de diferentes parámetros del MoS_2 , según la dirección cristalográfica.

dirección respecto del eje c	cte. dieléctrica (κ) (ref.145)	masa reducida (μ^+) (10^{-33} kg) (ref.159)	radio de Böhr (a_B) (Å) (ref.159)
paralela (=)	4.2	6.55	24.5
perpendicular (\perp)	12.7	12.6	38.5

Según los datos de la tabla V.2, es $R^{\perp} \approx 5R^{\parallel}$, por lo que cabría esperar que $E_{ex}^{\perp} > E_{ex}^{\parallel}$, y, por tanto, que la señal de EER de las zonas rugosas (mayor contribución \perp) estuviese desplazada hacia mayores energías respecto de las zonas suaves (\parallel), contrariamente a lo que se observa experimentalmente (fig.IV.21). Por consiguiente, parece necesario atribuir la variación de E_{ex} a una variación de E_g , mayor en las zonas suaves que en las rugosas. Variaciones de E_g han sido ya observadas por Kam y Parkinson a partir de medidas macroscópicas de espectros de fotocorriente sobre muestras de n- MoSe_2 con diferente rugosidad¹³⁶.

V.1.5 Estudio comparativo de imágenes de diferentes efectos fotoinducidos sobre una misma superficie de n-MoSe₂

Imágenes de fotocorriente, fotovoltaje y EER, tomadas sobre una misma superficie, como las que se muestran en la fig.IV.32, pueden aportar información complementaria acerca del SC y de la interfase SC/EL.

Imágenes de fotocorriente.- Reflejan variaciones locales de la velocidad de la reacción fotoelectroquímica, (i.e. de la velocidad de transferencia de portadores fotogenerados al electrolito). Las condiciones potencioestáticas impuestas a la CFE permiten controlar la etapa limitante de la reacción, bien sea el flujo de huecos hacia la superficie del SC, bien la transferencia de huecos al electrolito. Es por ello que la expresión general de la fotocorriente (ec.II.37) incluye tanto parámetros cinéticos (i.e., constantes de transferencia (k_t) y de recombinación (k_r)) como parámetros del SC (α , L_p , N_D) y de la interfase (n_{ss} , ϕ_s). En base a la ec.II.37, puede decirse que la imagen de fotocorriente de fig.IV.32D, tomada bajo condiciones de alto "band bending", para las cuales:

$$k_r(n_s+n_{ss}) \ll k_t C_{red} \quad \Rightarrow \quad I_{ph} = G \quad (V.18)$$

muestra variaciones del flujo de portadores minoritarios hacia la superficie. (G , según ec.II.36), el cual disminuye en aquellas zonas donde la cristalinidad del material es baja, tal como la de coordenadas (5, 2), o donde existen dislocaciones, zona de coordenadas (3, 2). debido a un aumento de la recombinación de portadores fotogenerados¹⁴⁸.

Por el contrario, para explicar la imagen de la fig.IV.32C, tomada a un potencial cercano al de banda plana (V_m) (bajo "band bending"), es necesario considerar la expresión general de la fotocorriente (ec.II.37). En ella aparecen en tonos más oscuros aquellas zonas donde la transferencia de huecos al electrolito está menos favorecida, tales como las proximidades a la zona fotocorroida, de coordenadas (1.5, 1.5), (1.5, 2) y (2, 1.5), y otras de topografía irregular, como las de coordenadas (5, 0), (5, 2) y (7, 3). Acerca de la naturaleza de estas diferencias de fotocorriente, en principio no

puede saberse si son de origen cinético (valor de la constante k_1), o debidas a variaciones en la concentración de centros de recombinación superficial.

Imagen de fotovoltaje.- La imagen de fotovoltaje modulado tomada bajo condiciones de baja intensidad luminosa, para las que $V_{ph} \ll kT/q$, refleja variaciones del flujo de huecos hacia la superficie (G) dado por ec.11.36 (fig. IV.32E). Así se desprende de la ec.11.40, suponiendo que el valor de la corriente de intercambio (j_0) no varía al iluminar la superficie, lo cual parece justificado al examinar las expresiones de las tres corrientes que contribuyen a j_0 ³⁵:

corriente de termoemisión:

$$j_{te} \propto \exp\left[-\frac{E_C - qE_{redox}}{kT}\right] \exp\left[-\frac{qV_{ph}}{kT}\right] \quad (V.19)$$

corriente de tunneling:

$$j_{tu} \propto \exp\left[-\frac{E_C - qE_{redox}}{E_{00}}\right] \text{ donde } E_{00} = \left(\frac{q\hbar}{2}\right) \left(\frac{N_D}{\mu^* \kappa \epsilon_0}\right)^{1/2} \quad (V.20)$$

corriente a través de estados superficiales:

$$j_{ss} \propto N_D \exp\left[-\frac{q\phi_s}{kT}\right] \quad (V.21)$$

En el estado estacionario, bajo condiciones de circuito abierto, cuando $\phi_s = E_{redox} - V_{fb} = 370$ mV, variaciones de ϕ_s (y/o de E_C/q) en torno a ~ 1 mV, producidas al iluminar el fotoelectrodo, introducen variaciones relativas en j_{te} y j_{ss} muy inferiores al 1%, mientras que j_{tu} tan sólo se vería afectado en un 0.7% (tomando como valor de la masa reducida $\mu^* = 0.36m_0$)¹⁰². Por tanto, la imagen de fotovoltaje modulado debe mostrar únicamente variaciones relativas de G (ec.11.40), razón por la cual la imagen de fig. IV.32E guarda una estrecha relación con la de fotocorriente a alto "band bending" (fig. IV.32D), donde sólo se reflejan variaciones de los parámetros característicos del SC (α , L_p , N_D).

Imagen de EER.- Finalmente, el contraste de la imagen de EER de la fig. IV.32E refleja

diferencias de intensidad de la señal de EER debido a variaciones de la eficiencia de modulación del campo eléctrico, como consecuencia de la existencia de "Fermi level pinning" más o menos acusado. La existencia de estados superficiales de energía E_{ss} , capaces de cargarse y descargarse eléctricamente cuando $E_f \approx E_{ss}$, produce una absorción total o parcial del potencial de modulación (V_{ac}) en la capa de Helmhöltz. En este caso, la intensidad de la señal de EER viene dada por la expresión⁸⁷:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{2qN_D}{\kappa\epsilon_0} L(h\omega) \left(V_{ac} - \frac{qN_{ss}}{C_H} \right) \quad (V.22)$$

donde N_{ss} es la densidad de estados superficiales, V_{ac} es la amplitud del voltaje alterno aplicado y $L(h\omega)$ es una función que describe la forma de tercera derivada del espectro. Sobre las zonas oscuras de la imagen, de coordenadas (5, 2), (5, 0) y (7, 3), es apreciable el efecto de "Fermi level pinning", dando lugar a una reducción de la fotocorriente a bajo "band bending" (fig.IV.32C). Sin embargo, en las zonas claras de la imagen de EER, donde la modulación de potencial se aplica eficazmente, no existe correspondencia con la imagen de fotocorriente a bajo "band bending", donde la señal es débil (zonas oscuras). En estas zonas, que corresponden al área fotoatacada y sus alrededores, de coordenadas (1.5, 1.5), (1.5, 2), (2, 1.5), la transferencia de huecos al electrolito está impedida aun en ausencia de "Fermi level pinning". Tal hecho podría atribuirse a que el débil fotoataque efectuado sobre estas zonas solo produce un deterioro de la superficie del material (pérdida de cristalinidad y cambio de composición química), sin llegar a disolverlo como ocurría en el caso del fotoataque energético, lo que acarrea una pérdida de sus propiedades fotoelectroquímicas.

La interpretación de las imágenes de efectos fotoinducidos requiere considerar una serie de factores, que resumimos en la tabla V.3. Las imágenes óptica y de reflectividad dan máxima información sobre la topografía del SC; la imagen de fotocorriente a bajo "band bending" ($I_{ph} (\downarrow b-b)$) refleja principalmente cambios en las propiedades superficiales del fotoelectrodo (ϕ_s , N_{ss}), así como en la cinética de transferencia y recombinación en la interfase SC/electrolito (k_p , k_r); la imagen de fotocorriente a alto "band bending" ($I_{ph} (\uparrow b-b)$), al igual que la de fotovoltaje modulado

($V_{ph} \approx 25mV$), están mayormente afectadas por las propiedades de volumen del SC (α , L_p , N_D); finalmente la imagen de EER, cuando ésta refleja cambios en la intensidad de la señal, y no en su forma o posición (cap.V.1.4), refleja principalmente variaciones en las propiedades de la interfase SC/electrolito, incluyendo la presencia de estados superficiales.

TABLA V.3. Información suministrada por los distintos tipos de imágenes de efectos fotoinducidos.

Tipo de información

<u>tipo de imagen</u>	Topografía	Reflectividad superficial	Parámetros del SC (α , L_p , N_D)	Interfase con el EL (ϕ_s , N_{SS})	Constantes cinéticas (k_{et} , k_{rec})
óptica	* * *	* * *	-	-	-
R	* *	* * *	-	-	-
I_{ph} (\downarrow b-b)	*	(norm.)	*	* * *	* * *
I_{ph} (\uparrow b-b)	*	(norm.)	* * *	*	*
V_{ph}	*	(norm.)	* * *	-	-
EER	*	-	**	* * *	-

V.2 Efecto de las fronteras de antifase sobre el comportamiento fotoelectroquímico del sistema Si/GaAs/electrolito

La aplicación del SMSC al sistema Si/GaAs/electrolito permite extraer valiosa información acerca de sus propiedades, como es el papel que juegan las APBs, presentes en la red del GaAs, sobre su fotorrespuesta. Según se muestra en la fig.III.10, el crecimiento epitaxial del fotoelectrodo (GaAs) sobre otro semiconductor (Si) ha introducido una heterounión adicional (Si/GaAs), además de la interfase GaAs/electrolito.

Puede verse en los voltamogramas localizados de la fig.IV.34, que la presencia de APBs (zona **b**) no altera el valor del potencial V_{on} (≈ 0.250 V), el cual puede tomarse como un valor aproximado del potencial de banda plana (V_m) de la interfase GaAs/Cp₂Fe, CH₃CN. Por el contrario, el espectro IMPS (fig.IV.35), obtenido bajo condiciones de alto "band bending" ($\phi_s = V_{ap} - V_m = 1$ V) refleja ausencia de fotocorriente a baja frecuencia ($I_{ph}(\omega = 0) = 0$), lo que indica bloqueo total del paso de electrones hacia el electrolito. Esto se explica a través del diagrama de energía de la fig.III.19, donde puede verse que el paso de electrones a través del fotoelectrodo está siempre impedido por una de las dos interfases, independientemente de cuales sean las condiciones potencioestáticas impuestas a la CFE. No ocurre lo mismo con el paso de huecos, y así se observa corriente de oxidación para $V_{ap} > 0.05$ V en el voltamograma en la oscuridad de la fig.IV.34.

Teniendo en cuenta la ausencia de variación de V_{on} de unas zonas a otras, las diferencias en la repuesta de fotocorriente modulada de la fig.IV.34 se atribuyen a la presencia de APBs en la red del GaAs, las cuales producen una disminución en la longitud de difusión (L_n) de los portadores de carga¹¹⁷. Esto queda reflejado en la imagen de fotocorriente de la fig.IV.35B, donde la zona oscura, de menor respuesta, coincide con la zona más defectuosa (zona **b**). Según la ec.II.40, la imagen de fotovoltaje modulado puede ser interpretada en el mismo sentido, i.e., como una disminución en el número de portadores minoritarios en las zonas defectuosas.

Las medidas de EER también reflejan variaciones en las propiedades del GaAs debido a la presencia de APBs, que se manifiestan como cambios de forma e intensidad del espectro de la fig.IV.36. En la fig.V.7 se compara el espectro experimental de EER con el calculado a partir de la ec.II.43, tomando $n = 5/2$. Ello permite estimar el valor de los parámetros que determinan su forma y su posición (tabla al pie de la figura). Aunque los datos experimentales no se ajustan bien al modelo de Aspnes, sí pueden extraerse algunas conclusiones de los resultados de dicho cálculo: 1) el valor de E_g no se ve afectado por la presencia de APBs, en coincidencia con lo que muestran los

espectros de fotocorriente de la fig.IV.37, 2) la intensidad de la señal de EER aumenta por un factor 3 en la zona defectuosa (b) respecto de la zona libre de defectos (a), algo también reflejado en la imagen de EER de la fig.IV.38D. Tales hechos se explican sobre la base de que bajo idénticas condiciones de modulación del campo eléctrico, las variaciones de intensidad de la señal de EER de unas zonas a otras se deben a variaciones en la intensidad del campo eléctrico en la ZCE del SC:

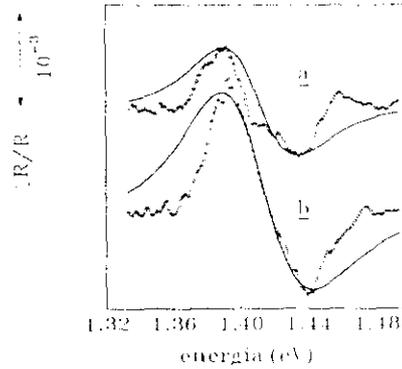


Figura V.7

Espectros de EER experimentales (....) y calculados según la ec.II.43 (—), correspondientes a las zonas sin (a) y con APBs (b) de la muestra de GaAs crecido epitaxialmente sobre Si. El ajuste teórico de los espectros conduce a los siguientes parámetros:

zona	C (u.a.)	E _g (eV)	Γ (eV)	Θ(grad)
a	3.3	1.409	0.045	145
b	10	1.409	0.055	155

$$E_{sc} = -\frac{d\phi_{sc}}{dx} = -\left[\frac{2qN_A\phi_{sc}}{\kappa\epsilon_0}\right]^{1/2} \tag{V.23}$$

donde N_A es la densidad de centros aceptores. Por tanto, un aumento de la señal de EER en las zonas ricas en APBs podría indicar una mayor incorporación de impurezas, que jugarían el papel de centros aceptores. Por su parte, la variación de la forma del espectro, reflejada en las diferencias de los valores de los parámetros Θ y Γ (fase y anchura de la señal, respectivamente), es más difícil de interpretar, y podría reflejar cambios en las tensiones laterales a que está sometida la red del GaAs debido a la presencia de defectos¹¹⁶.

VI. CONCLUSIONES

La técnica aquí desarrollada, que hemos denominado "scanning microscope for semiconductors characterization" (SMSC), nos ha permitido obtener información acerca de la interfase semiconductor-electrolito con resolución lateral micrométrica, a través de medidas localizadas de efectos fotoinducidos (fotocorriente, fotovoltaje y electrorreflectancia) en una célula fotoelectroquímica en la que el semiconductor actúa como fotoelectrodo. Las imágenes digitales construidas a partir de dichas medidas, interpretadas en base a las ecuaciones matemáticas que describen los fotoefectos, ponen de manifiesto la existencia de heterogeneidades en las propiedades del semiconductor.

Las imágenes de fotocorriente ofrecen información acerca de aquellas propiedades del semiconductor que varían en función de las condiciones potencioestáticas impuestas en la célula fotoelectroquímica (V_{ap}), relacionadas, por una parte, con la cinética de la reacción de transferencia de los portadores minoritarios fotogenerados al electrolito, y, por otra, con las propiedades de volumen del semiconductor ($N_{A,D}$, α , $L_{n,p}$), que a su vez fijan el flujo de portadores minoritarios hacia la superficie. Así, bajo condiciones potencioestáticas de alto empobrecimiento en la zona de carga espacial del semiconductor, se favorece la transferencia de los portadores minoritarios fotogenerados al electrolito, en detrimento de su recombinación superficial con los portadores mayoritarios, quedando las propiedades de volumen del semiconductor como principal fuente de contraste de la imagen de fotocorriente.

Por otro lado, las imágenes de fotovoltaje modulado a baja intensidad de iluminación, reflejan cambios en las propiedades de volumen del semiconductor. Finalmente, las imágenes de electrorreflectancia, cuyo contraste se debe a variaciones de intensidad de la señal de EER, reflejan variaciones en la energía de la transición óptica fundamental, de la intensidad del campo eléctrico, o bien de la eficiencia de modulación en la zona de carga espacial del semiconductor, ésta última está directamente relacionada con el efecto conocido como "Fermi level pinning" asociado a la presencia de

estados superficiales.

Dos sistemas han sido objeto de estudio por medio del SMSC: la interfase CLMT - I/I_0 , (donde CLMT = n-WSe₂ ó n-MoSe₂ monocristalinos), y la interfase GaAs/Si - Cp₂Fe, CH₃CN.

Calcogenuros laminares de metales de transición (CLMT)

La marcada anisotropía de los calcogenuros laminares se pone de manifiesto en su fotorrespuesta, tanto a nivel macroscópico como microscópico. A nivel microscópico, la relación que existe entre la fotorrespuesta y la topología del material varía con el tiempo debido al proceso de corrosión electroquímica (envejecimiento electroquímico) que sufre el semiconductor al trabajar como fotoelectrodo. Este fenómeno comienza a observarse después del paso de unos 100C/cm², y produce una disminución más o menos generalizada de la fotocorriente, junto con un desplazamiento positivo del voltaje V_{on} de aparición de la fotocorriente.

Con monocristales recién exfoliados, que muestran una superficie de van der Waals (vdW) virgen, se observa que V_{on} coincide aproximadamente con el potencial de banda plana (V_{fb}), no existiendo una clara correspondencia entre la topología del semiconductor y la imagen de fotocorriente tomada a bajo "band bending" (la magnitud de la señal no guarda relación con el grado de rugosidad de la superficie). Con superficies de vdW "envejecidas", generadas tras trabajar el semiconductor durante algunas horas como fotoelectrodo, se observa una mayor relación entre fotorrespuesta y topografía, existiendo una mayor intensidad de la fotocorriente en las zonas escalonadas de la superficie. Ello se debe a que el proceso de envejecimiento afecta principalmente a la topografía las zonas suaves de la superficie de vdW y poco o nada a la de las zonas escalonadas.

La anisotropía del material también influye en la cinética de la reacción de fotooxidación del I₂. Así, para la superficie envejecida se ha observado que dicha reacción se ve afectada por un efecto

autocatalítico localizado sobre los escalones superficiales. Este efecto se debe a la quimisorción del I_2^+ fotogenerado, preferentemente sobre los escalones emergentes en la superficie de vdW, en los que la interacción con los átomos metálicos del semiconductor es más favorable, lo que da lugar a un aumento local del campo eléctrico en la zona de carga espacial del semiconductor y a una disminución de la energía de activación de la reacción de transferencia de portadores minoritarios al electrolito.

Mediante el SMSC puede modificarse localmente la superficie del fotoelectrodo por medio de fotoataques llevados a cabo con iluminación localizada. Este proceso mejora la fotorrespuesta del semiconductor en los casos en que se produce completa fotocorrosión de la superficie iluminada, con afloración de la superficie subyacente. Dicho aumento de fotorrespuesta es más duradero cuando la zona fotoatacada es inicialmente rugosa, al verse menos afectada por el posterior envejecimiento electroquímico.

La anisotropía óptica del n-WSe₂ se traduce en una dependencia de la energía de la transición excitónica (E_i) con la topografía del semiconductor, de forma que E_i es unos 10 meV menor en las zonas rugosas de la superficie que en las suaves. Una valoración cuantitativa de estos desplazamientos es posible a través de la variación en la posición de la señal de EER.

Las dislocaciones helicoidales no basales, presentes en gran medida en la muestra monocristalina de MoSe₂, introducen centros de recombinación en el seno del semiconductor, que se revelan, tanto en las imágenes de fotocorriente a alto "band bending" como en las de fotovoltaje modulado, como una disminución de la fotoseñal, asociada a una disminución de la longitud de difusión de los portadores minoritarios.

En cuanto a las características generales de los materiales utilizados, n-WSe₂ y n-MoSe₂, se encuentran diferencias acusadas del potencial de banda plana ($V_{fb} = -0.400$ V vs SCE para n-WSe₂, y V_{fb}

= -0.150 V vs SCE para n-MoSe₂). Ambos materiales muestran idéntico valor de la energía de la transición óptica fundamental de menor energía, de carácter indirecto, ($E_g = 1.30$ eV), a través de los espectros de fotocorriente. Sin embargo las transiciones ópticas directas de menor energía, reflejadas en los espectros de EER, varían sensiblemente de uno a otro semiconductor (1.61 y 1.67 eV para n-MoSe₂ y n-WSe₂ respectivamente).

Crecimiento epitaxial de GaAs sobre Si

Las fronteras de antifases (APBs) presentes en cristales de GaAs crecidos epitaxialmente sobre Si, generan centros de recombinación en el seno del GaAs, produciendo una disminución del 20 al 30% en el flujo de portadores minoritarios fotogenerados hacia la superficie (G). La disminución de G en las zonas con presencia de APBs produce una disminución de la intensidad en las imágenes de fotocorriente y fotovoltaje. Por otro lado, el aumento de intensidad registrado en la imagen de EER sobre las mismas zonas se atribuye a una mayor incorporación de impurezas aceptoras.

APENDICE: SIMBOLOS Y ACRONIMOS

a	radio del ion en disolución
a_0	parámetro de red
A	area del fotoelectrodo
APB	frontera de antifases
BC, BV	banda de conducción y banda de valencia
C_{ox}, C_{red}	concentración de la especie oxidada (ox) y de la especie reducida (red)
C_{SC}	capacidad de la zona de carga espacial del semiconductor
C_H	capacidad de la doble capa de Helmholtz
C_m	capacidad residual debida a los aparatos de medida
C_{SS}	capacidad de los estados superficiales
C_{G-C}	capacidad de la región de Gouy-Chapman del electrolito
C_T	capacidad total
CFE	célula fotoelectroquímica
d_H	anchura de la doble capa de Helmholtz
e^-	electrón
E	energía de la radiación
E_{act}	energía de activación para la transferencia de carga
E_C, E_V	energía del borde inferior de la banda de conducción (C) y del superior de la banda de valencia (V)
E_{cr}	intensidad del campo eléctrico capaz de disociar los excitones
E_{ex}	energía de un nivel excitónico del semiconductor
E_F	energía del nivel de Fermi
E_g	anchura de la banda prohibida del semiconductor
E_i	intensidad del campo eléctrico interno del excitón

E_{ox}, E_{red}	energía más probable de los niveles electrónicos de las especies de la disolución, que intervienen en la reacción electroquímica, según que se encuentren vacíos (ox) o llenos (red)
E_{redox}	potencial redox
E_{redox}^0	potencial normal de electrodo del par redox
$E_{redox}^{0'}$	potencial formal de electrodo del par redox
E_{sc}	intensidad del campo eléctrico en la zona de carga espacial del semiconductor
E_{ss}	energía de los estados superficiales del semiconductor
E_t	nivel energético genérico que interviene en la reacción electroquímica
EL	electrolito
EER	electrorreflectancia de electrolito
[exp]	matriz de datos experimentales
f	ocupación electrónica de los estados superficiales
F	constante de Faraday (96484 C mol^{-1})
G	flujo de portadores fotogenerados hacia la superficie del semiconductor
ΔG	incremento de energía libre
ΔG_{red}^*	energía libre de activación del proceso de reducción
h	constante de Planck ($6.626 \times 10^{-34} \text{ J-s}$) ($\hbar = h/2\pi$)
h^+	hueco
$h(x,y), H(u,v)$	función que delimita el área de barrido y transformada de Fourier de la misma
I_{ph}	intensidad de fotocorriente
IMPS	"intensity modulated photocurrent spectroscopy"
[im]	matriz de números binarios que forman la imagen
j	intensidad de la corriente faradaica en oscuridad
j_{BC}, j_{BV}	corrientes a través de las bandas de conducción (BC) y de valencia (BV)

$j_0, j_{0,BC}, j_{0,BV}$	corrientes de intercambio total (0), con la banda de conducción (0,BC) y con la banda de valencia (0,BV)
k	constante de Boltzmann ($1.380 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$)
k_t, k_r	constantes de velocidad de los procesos de transferencia de carga al electrolito (t) y de recombinación (r)
L, L_s, L_y	longitudes que definen el area de barrido
L_p, L_n	longitud de difusión de huecos (p) y electrones (n)
m	parámetro que designa el modelo adoptado para la transición electrónica
m_e^*, m_h^*	masas efectivas del electrón (e) y el hueco (h)
MBE	"molecular beam epitaxy"
n	número cuántico principal
n_b, n_s, n_{ss}	concentración de electrones en el seno del semiconductor (b), en la superficie (s) y en los estados superficiales (ss)
n_s^0	concentración de electrones en la oscuridad
N	número de medidas (pixels) en una imagen
N_A	número de Avogadro
N_A	densidad de centros aceptores
N_C, N_V, N_{SS}	densidad de estados electrónicos en las bandas de conducción (C), de valencia (V) y en los estados superficiales (ss)
N_D	densidad de centros donadores
NHE	electrodo normal de hidrógeno
Ox	especie oxidada
p_b, p_s, p_{ss}	concentración de huecos en el seno del semiconductor (b), en la superficie (s) y en los estados superficiales (ss)
p_b^0	concentración de huecos en la oscuridad
q	carga elemental ($1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$)

Q_{ss}	carga acumulada en los estados superficiales
$r(x,y), R(u,v)$	funciones que describen la distribución de un fotoefecto sobre la superficie, y su transformada de Fourier
r_0	radio del "spot" luminoso
R	energía de Rydberg
$\Delta R, R$	electrorreflectancia y reflectancia
R_m	resistencia de medida del potencióstato
R_{sol}	resistencia de la disolución
Red	especie reducida
SC	semiconductor
SMSC	"scanning microscope for semiconductors characterization"
SCE	electrodo saturado de calomelanos
T	temperatura absoluta
u_{max}	frecuencia máxima que limita la resolución espacial de una imagen
v	velocidad de barrido de las voltametrías
v_i	velocidad de reacción
V_{ac}	polarización alterna aplicada al fotoelectrodo en la célula fotoelectroquímica
V_{ap}	polarización continua aplicada al fotoelectrodo en la célula electroquímica
V_{dc}	voltaje continuo de salida en el amplificador "lock-in"
V_{fb}	potencial de banda plana
V_H	caída de potencial en la capa de Helmholtz
V_{max}	valor máximo en una señal alterna que mide el amplificador "lock-in"
V_{on}	potencial al que aparece fotocorriente
V_{ph}	fotovoltaje
[val]	matriz de valores enteros

W	anchura de la zona de carga espacial
W(E)	densidad de estados electronicos en el electrolito
z	carga que se transfiere en la reacción electroquímica
Z_{ph}	impedancia fotoelectroquímica
ZCE	zona de carga espacial del semiconductor
α	coeficiente de absorción del semiconductor
γ	coeficiente de transferencia de un proceso electródico
$\gamma_{ox}, \gamma_{red}$	coeficientes de actividad de las especies oxidada (ox) y reducida (red)
Γ	parámetro de anchura de la señal de electrorreflectancia
δ	profundidad de la zona de carga espacial del semiconductor para la cual $E_{sc}=E_{cr}$
$\delta x, \delta y$	tamaño del salto de la platina del microscopio en las direcciones \underline{x} e \underline{y}
ϵ	función dieléctrica
ϵ_0	permitividad del vacío ($8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$)
$\Delta\epsilon, \Delta\epsilon_i, \Delta\epsilon_r$	cambio en la función dieléctrica total, en su componente imaginaria (i) y en su componente real (r)
η	eficiencia cuántica
θ	desfase entre la señal alterna de medida y la referencia del amplificador "lock-in"
Θ	parámetro de fase de la señal de electrorreflectancia
κ	constante dieléctrica del semiconductor
ξ	probabilidad de transferencia en una reacción electródica elemental
κ_s, κ_{op}	constantes dieléctricas estática (s) y óptica (op) del electrolito
λ	energía de reorganización
μ_n, μ_p	movilidades de electrones (n) y huecos (p)
μ_e, μ_r	potenciales químico y electroquímico de los electrones

μ'	masa efectiva reducida de electrones y huecos ($=1/m_e' + 1/m_h'$)
ν	frecuencia de la radiación
σ	conductividad eléctrica
τ_{cel}, τ_m	ctes. de tiempo de la célula electroquímica (cel) y del sistema de medida (m)
τ_s	cte. de tiempo de la relajación de los estados superficiales
$\phi(x), \phi_s$	potencial eléctrico en la zona de carga espacial del semiconductor y en la superficie (s)
$\Delta\phi$	diferencia de potencial interno (de Galvani)
$\Phi_0, \Phi(x)$	flujo de fotones incidentes sobre la superficie (0) y absorbidos en el material
$\phi_0(x,y), \Phi_0(u,v)$	funciones que describen la forma gaussiana del "spot" luminoso y su transformada de Fourier
χ	afinidad electrónica del semiconductor
$\Delta\chi$	diferencia de potencial de dipolos
$\Delta\psi$	diferencia de potencial de Volta
Ψ	sobrepotencial ($= V_{ap} - E_{redox}$)
ω	frecuencia angular de modulación

VIII. REFERENCIAS

- 1.- E.Becquerel. Compt.Rend. Acad.Sci. Paris. 9, (1839),145
- 2.- W.H.Brattain, C.G.B.Garret. Bell System Techn. J. 34, (1955), 129
- 3.- J.F.Dewald, en "Surface Chemistry of Metals and Semiconductors". H.C.Gatos, ed. Wiley, N.Y.(1969), pag.205
- 4.- H.Gerischer. "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", Vol.1. pag.139 (Editado por P.Delahay y C.W.Tobias). Interscience, New York 1961
- 5.- R.Memming. J.Electrochem.Soc. 116, (1969), 785
- 6.- V.A.Myamlin, Y.V.Pleskov. "Electrochemistry of Semiconductors", Plenum Press, N.Y.(1967)
- 7.- A.Fujishima, K.Honda. Nature, 238, (1972), 37
- 8.- Veanse las revisiones bibliográficas:
 - a) M.D.Archer. J.Appl.Electrochem. 5, (1975), 17
 - b) A.J.Nozik. Ann.Rev.Phys.Chem. 29, (1978), 189
 - c) L.A.Harris, R.M.Wilson. Ann.Rev.Mater.Sci. 8, (1978), 199
- 9.- a) Varios autores en "Semiconductor Electrochemistry", ed.inv. L.M.Peter. Número especial de Electrochimica Acta 37, 1992.
 - b) P.A.Kohl y F.W.Ostermayer,Jr. Ann.Rev.Mater.Sci. 19, (1989), 379
 - c) M.M.Faktor, T.Ambridge, C.R.Elliot y J.C.Regnault, en "Current topics in Materials Science". Vol.6, Ed. E.Kaldis. North Holland Publ.Comp., 1980
 - d) U.Stimming. Electrochim.Acta. 31, (1989), 379
 - e) M.Schiavello (ed.), NATO ASI Series: "Photocatalysis and Environment, Trends and Applications" Series C: Mathematical and Physical Sciences, Vol.237, Kluwer, Dordrecht, 1988.
- 10.- a) S.R.Morrison. "Electrochemistry at Semiconductors and Oxidized Metal Electrodes". Plenum Press, New York,1980
 - b) S.R.Morrison. "The Chemical Physics of Surfaces". Plenum Press, New York, 1978
- 11.- Y.V.Pleskov y Y.Y.Gurevich. "Semiconductor Photoelectrochemistry".Consultants Bureau, 1986.
- 12.- "The Liquid-Solid Interface at High Resolution". Faraday Discussion 94, 1992.
- 13.- A.J.Bard, G.Denault, C.Lee, D.Mandler, D.Wipf. Acc.Chem.Res. 23, (1990), 357
- 14.- D.Mandler, A.J.Bard. J.Electrochem. Soc. 137, (1990), 2468
- 15.- F.H.Pollak, C.E.Okeke, P.E.Vauier, P.M.Racciah. J.Appl Phys. 49, (1978), 4216.
- 16.- F.H.Pollak, C.E.Okeke, P.E.Vauier, P.M.Racciah. J.Appl Phys. 50, (1979), 5375

- 17.- M.A.Butler, W.H.Smyrl. *Electrochem.Soc. Meeting. Montreal. 1982. Extended Abstract n°7.*
- 18.- M.A. Butler. *J.Electrochem.Soc.* 131, (1984), 2185
- 19.- M.R.Kozlowski, P.S.Tyler, W.H.Smyrl, R.T.Atanasoski. *Surf.Sci.* 194, (1988), 505
- 20.- G.Razzini, L.P.Bicelli, B.Serosati, P.Salvador, M.Pujadas, F.Decker. *J.Electrochem.Soc.* 135, (1988), 1934
- 21.- R.Peat, A.M.Riley, D.E.Williams, L.M.Peter. *J.Electrochem.Soc.* 136, (1989), 3352
- 22.- P.Carlsson, B.Holmström, H.Kita, K.Uosaki. *Surf.Sci.* 237, (1990), 280
- 23.- W.Kautek, N.Sorg, W.Paatsch. *Electrochim.Acta.* 36, (1991), 1803.
- 24.- A.di Paola, D.Shukla, U.Stimming. *Electrochim.Acta.* 36, (1991), 345
- 25.- Y.Yang, X.G.Chen, X.D.Zhuo, Z.G.Lin. *J.Electroanal.Chem.* 367, (1994), 255
- 26.- A.M.Chaparro, P.Salvador, B.Coll, M.González. *Surf.Sci.* 293, (1993), 160
- 27.- A.M.Chaparro, P.Salvador, A.Tabernerero, R.Navarro, B.Coll, V.Caselles. *Surf.Sci.* 295, (1993), 457
- 28.- A.M.Chaparro, P.Salvador, A.Mir, B.Coll, V.Caselles. *Institute of Physics Conference Series n°135, 1994*
- 29.- A.J.Bard, F-R.F.Fan, J.Kwak, O.Lev. *Anal. Chem.* 61, (1989), 12
- 30.- K.Uosaki, H.Kita. *J.Vac.Sci.Technol.A* 8, (1990), 520
- 31.- K.Sakawaki, K.Hinokuma, A.Fujishima. *J.Vac.Sci.Technol. B* 9, (1990), 944
- 32.- C.Liu, A.J.Bard. *Chem.Phys.Lett.* 174, (1990), 162
- 33.- J.C.Phillips. "Bonds and Bands in Semiconductors". Academic Press. 1973
- 34.- C.Kittel. "Introduction to Solid State Physics". Wiley, New York. 1976
- 35.- S.M.Sze. "Physics of Semiconductor Devices". John Wiley & Sons. 1981
- 36.- J.I.Pankove. "Optical Processes in Semiconductors". Dover Publications, New York. 1971
- 37.- D.F.Blossey. *Phys.Rev.B* 3, (1971),1382
- 38.- A.J.Bard. "Electrochemical Methods". John Wiley & Sons. 1980
- 39.- J.O'M Bockris y A.K.N.Reddy. "Modern Electrochemistry". Plenum Press, New York. 1970
- 40.- H.Reiss, A.Heller. *J.Phys.Chem.* 89, (1985), 4207
- 41.- H.Reiss. *J.Phys. Chem.* 89, (1985), 3783
- 42.- R.Dogonadze, A.M.Kuznesov, en "Progress in Surface Science". Vol.6. S.G.Davidson, ed., Pergamon Press (1975)
- 43.- V.G.Levich, en "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", vol.4, P.Delahay, ed. Interscience, New York. London (1966)
- 44.- R.Memming, F Möllers. *Ber.Bunsenges. Phys. Chem.* 76, (1972), 475
- 45.- W.Schokley, G.L.Pearson. *Phys.Rev.* 74, (1948), 232

- 46.- a) I.Tamm. *Physik. Z.Sowjetunion.* 1, (1933), 733
 b) W.Schokley. *Phys.Rev.* 56, (1939), 317
- 47.- R.M.Wilson en "Photoeffects at Semiconductors-Electrolyte Interfaces". ed.Arthur J.Nozik. ACS Symposium Series. 146. 1981
- 48.- a) J.N.Chazalviel. *J.Electrochem.Soc.* 129, (1982). 730
 b) K.Rajeshwar. *J.Electrochem.Soc.*, 129, (1982). 1003
- 49.- A.J.Bard, A.B.Bocarsly, F-R F. Fan, E.G.Walton, M.S.Wrighton. *J.Am.Chem.Soc.*,102, (1980). 3671
- 50.- R.L.V.Meirhaeghe, F.Cardon, W.P.Gomes. *J.Electroanal.Chem.*, 188, (1985), 287
- 51.- H.J.Lewerenz. *J.Electroanal.Chem.* 356, (1993), 121
- 52.- P.Allongue, H.Cachet. *J.Electroanal. Chem.* 176, (1984), 369
- 53.- P.Allongue, H.Cachet. *J.Electrochem. Soc.* 132, (1985), 45
- 54.- R.A.Marcus. *Ann. Rev. Phys. Chem.* 15, (1964), 155
- 55.- R.A.Marcus. *Electrochim.Acta*, 13, (1968), 995
- 56.- a) H.Gerischer. *Z.Phys.Chem.N.F.* 27, (1961), 48
 b) H.Gerischer. *J.Phys.Chem.* 95, (1991), 121
- 57.- C.D.Thurmond. *J.Electrochem.Soc.* 122, (1975), 1133
- 58.- W.W.Gärtner.*Phys.Rev.* 116, (1959), 84
- 59.- M.Cardona. "Modulation Spectroscopy". *Solid State Phys.Supp.* 11, Academic Press (1969)
- 60.- B.O.Seraphin. *Surf.Science.* 8, (1967), 399
- 61.- a) J.Lee, R.Peat, L.M.Peter. *J.Electroanal.Chem.* 165, (1984), 41
 b) L.M.Peter, J.Li, R.Peat. *J.Electroanal.Chem.* 165, (1984), 29
 c) L.M. Peter, en "Photocatalysis and the Environment", NATO ASI Ser. pag.243 (Ed. M.Schiavello) Kluwer, Dordrecht (1988)
 d) J.Li, L.M.Peter. *J.Electroanal.Chem.* 193, (1983), 27
- 62.- D.Vanmackelbergh, F.Cardon. *Semicond.Sci.Technol.* 3, (1988), 124
- 63.- J.Reichman, en "Photoeffects at Semiconductor-Electrolyte Interfaces". A.Nozik. ACS Symposium Ser., 146 (1980)
- 64.- D.E.Aspnes. *Surf.Science.* 37, (1973), 418
- 65.- J.M. Bennett. *Meas.Sci.Technol.* 3, (1992), 1119
- 66.- "A shoppers guide to lock-in amplifiers". EG&G PAR
- 67.- P.Salvador. *Solar Energy Mater.* 2, (1980). 413
- 68.- P.Lemasson, A.Etcheberry, J.Gautron. *Electrochim.Acta* 27. (1982), 607
- 69.- P.Salvador. *J.Appl.Phys.* 55, (1984), 2977

- 70.- R.S.Hutton, L.M.Peter. *Semicond.Sci.Technol.* 8, (1993), 1309
- 71.- J-N. Chazalviel. *Electrochim.Acta* 33, (1988), 461
- 72.- J.Gandía, M.Pujadas, P.Salvador. *J.Electroanal.Chem.* 244, (1988), 69
- 73.- M.L.González, A.M.Chaparro, P.Salvador. *J.Photochem.Photobiol. A:Chem.* 73, (1993), 221
- 74.- P.Salvador, C.Gutiérrez. *J.Electroanal.Chem.* 160, (1984), 117
- 75.- P.Salvador. *J.Phys.Chem.* 89, (1985), 3863
- 76.- L.M.Abrantes, L.M.Peter. *J.Electroanal.Chem.* 150, (1983), 593
- 77.- L.M.Peter, J.Li, R.Peat. *J.Electroanal.Chem.* 165, (1984), 29
- 78.- T.Pajkossy. *J.Electrochem.Soc.* 130, (1983), 632
- 79.- W.J.Albery, N.L.Dias, C.P.Wilde. *J.Electrochem.Soc.* 134, (1987), 601
- 80.- Southampton Electrochemistry Group. "Instrumental Methods in Electrochemistry". Ellis Horwood: Chichester 1985
- 81.- L.M.Peter. *Chem.Rev.* 90, (1990), 753
- 82.- a) A.Goosens, D.D.McDonald. *J.Electroanal.Chem.*, 352, (1993), 65
b) P.C.Pearson, D.D.McDonald. *Electrochim.Acta* 38, (1993), 1913
- 83.- W.J.Albery, P.N.Bartlett, C.P.Wilde. *J.Electrochem.Soc.* 134, (1987), 2486
- 84.- D.F.Blossey. *Phys.Rev.B.* 2, (1970), 3976
- 85.- a) V.A.Tyagai, V.N.Bondarenko, O.V.Snitko. *Soviet Physics-Semiconductors.* 5, (1971), 920
b) P.Lemasson, J.P.Dalbera, J.Gautron. *J.Appl.Phys.* 52, (1981), 6296
c) N.Bottka, D.K.Gaskill, R.S.Sillmon, R.Henry, R.Glosser. *J.of Electronic Mat.* 17, (1988), 161
d) J.Gandía, M.Pujadas, P.Salvador. *J.Electroanal.Chem.* 244, (1988), 69
- 86.- M.Tomkiewicz. *J.Electrochem.Soc.* 126, (1979), 1505
- 87.- P.Salvador. *Electrochim.Acta* 37, (1992), 957
- 88.- A.Hamnett, R.L.Lane, P.R.Trevellick, en "Comprehensive Chemical Kinetics" vol. 29. Elsevier Sci.Pub.B.V. (Amsterdam) 1989, pag. 385
- 89.- R.González y P.Wintz. "Digital Image Processing". Add.Wesley, 1977
- 90.- Hecht-Zajac. "Optica". Add.Wesley Iberoam. 1990
- 91.- S.Erickson, P.Carlson, B.Holmström, K.Uosaki. *J.Appl.Phys.* 60, (1991), 2324
- 92.- a) D.E.Williams, A.R.Kucernak, R.Peat. *Faraday Discuss.* 94, (1992), 369
b) D.E.Williams, A.R.Kucernak, R.Peat. *Electrochim.Acta* 38, (1993), 57
- 93.- A.R.Kucernak, R.Peat, D.Williams. *J.Electrochem.Soc.* 138, (1991), 1645
- 94.- L.Pauling. "The Chemical Bond". Oxford University Press. London. 1967
- 95.- R.C.Evans. "A Introduction to Crystal Chemistry". Cambridge University Press. 1966

- 96.- H.Tributsch. Z.Naturforsch.Teil A 32, (1977) 972
- 97.- H.Tributsch. J.Electrochem.Soc. 125, (1978), 1086
- 98.- H.Tributsch. Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 82, (1978), 169
- 99.- J.Gobrecht, H.Tributsch, H.Gerischer. J. Electrochem.Soc. 125, (1978), 2085
- 100.- J.Gobrecht, H.Gerischer, H.Tributsch. Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 82, (1978), 1331
- 101.- H.Tributsch, H.Gerischer, C.Clemen, E.Buecker. Ber.Bunsenges. Phys.Chem. 83, (1979), 655
- 102.- J.A.Wilson, A.D.Yoffe. Adv.Phys. 18 (1969) 193
- 103.- W.R.Kinnon en "Chemical Physics of Intercalation". NATO ASI Series, 172, 1987
- 104.- A.H.Thompson, F.J.diSalvo, en "Intercalation Chemistry", capt.18. Ed. M.S.Wittingham, A.J.Jacobson. Mat.Sciences Series. Ac.Press. London 1982
- 105.- a) W.Y.Liang, en "Physics and Chemistry of Electrons and Ions in Condensed Matter". Ed.J.V.Acrivos, N.F.Mott, A.D.Yoffe. NATO ASI Series, 130, 1984
b) W.Y.Liang. J.Phys.C 6, (1973), 551
- 106.- a) R.Coehoorn, C.Haas, R.A.de Groot. Phys.Rev.B. 35 (1987) 4862
b) R.Coehoorn, C.Haas, J.Dijkstra, C.J.F.Flipse, R.A.de Groot, A.Wold. Phys.Rev.B 35, (1987), 6195
- 107.- W.Kautek, H.Gerischer. Surf.Sci. 119 (1982) 46
- 108.- W.Kautek, H.Gerischer, H.Tributsch. Ber.Bunsenges.Chem.Phys. 83, (1979), 1000
- 109.- H.J.Lewerenz, A.Heller, F.J. DiSalvo. J.Am.Che.Soc. 102, (1980), 1877
- 110.- M.Kallergi, J.Aubel, S.Sundaram. J.Appl.Phys. 66 (1989) 4862
- 111.- A.C.Gossard, en "Treatise on Materials Science and Technology", vol 24. Academic Press.Inc. 1982
- 112.- H.Kroemer. Surf.Sci. 132 (1983) 543
- 113.- H.Kroemer. J.Vac.Sci. Technol.B 5 (1987) 1150
- 114.- K.Nauka, G.A.Reid, Z. Liliental-Weber. Appl.Phys.Lett. 56 (1990) 376
- 115.- F.Briones, L.González, A.Ruiz. Appl.Phys. A49 (1989) 729
- 116.- Y.González, L.González, F.Briones. J.Crys.Growth. 111 (1991) 120
- 117.- W.A.Harrison, E.A.Krant, J.R.Waldrop, R.W.Grant. Phys.Rev.B 18 (1978) 4402
- 118.- P.Salvador, M.Pujadas, G.Campet. Phys.Rev. B 38, (1988), 9881
- 119.- H.Gerischer, en ref. 63 (pag.1)
- 120.- H.J.Lewerenz, A.Heller, H.J.Leamy, S.D. Ferris, en ref.63. pag.17
- 121.- W.Kautek, J.Gobrecht, H.Gerischer. Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 84, (1980), 1034
- 122.- K.K.Kam, B.A.Parkinson. J.Phys.Chem. 86, (1982), 465
- 123.- S.Prybyla, W.S.Struve, B.A.Parkinson. J.Electrochem.Soc. 131, (1984), 1687

- 124.- H.J.Lewerenz, H.Gerischer, M.Lübke. *J.Electrochem.Soc.* 131, (1984), 100
- 125.- O.P.Bahl, E.L.Evans, J.M.Thomas. *Proc.Roy.Soc.A.* 306, (1968), 53
- 126.- M.Etman. *Electrochim.Acta* 35, (1990), 1195
- 127.- F-R. F.Fan, H.S.White, B.Wheeler, A.J.Bard. *J.Electrochem.Soc.* 127, (1980), 519
- 128.- H.Tributsch. *Solar Energy Materials* 1, (1979), 705
- 129.- J.G.Li, Ph.D. Thesis. Universidad de Southampton (1984)
- 130.- P.M.Amirtharaja, F.H.Pollak, A.Wold. *Solid-State Commun.* 41, (1982), 581
- 131.- W.P.Gomes, F.Cardon. *Prog.Surf.Sci.* 12, (1982), 155
- 132.- a) F-R.F.Fan, H.S.White, B.L.Wheeler, A.J.Bard. *J.Am.Chem.Soc.* 102, (1980), 5142
b) F-R.F.Fan, A.J.Bard. *J.Electrochem.Soc.* 128, (1981), 945
- 133.- W.Kautek, H.Gerischer, H.Tributsch. *J.Electrochem.Soc.* 127, (1980), 2471
- 134.- K.K.Kam, C-L. Chang, D.W.Lynch. *J.Phys. C: Solid State Phys.* 17, (1984), 4031
- 135.- A.M.Goldberg, A.R.Beal, F.A.Levy, E.A.Davis. *Philos.Mag.* 32, (1975), 367
- 136.- K.K.Kam, B.A.Parkinson. *J.Phys.Chem.* 86, (1982), 463
- 137.- A.R.Beal, J.C.Knights, W.Y.Liang. *J.Phys. C: Solid State Phys.* 5, (1972), 3540
- 138.- a) G.A.Scholz, H.Gerischer. *J.Electrochem.Soc.* 132, (1985), 1693
b) G.A.Scholz, H.Gerischer. *J.Electrochem.Soc.* 139, (1992), 165
- 139.- P.M.Amirtharaj, F.H.Pollack, A.Wold. *Solid State Comm.* 41, (1982), 581
- 140.- D.E.Aspnes, A.Frova. *Solid-State Commun.* 7, (1969), 155
- 141.- B.A. Parkinson, T.E.Furtak, D.Canfield, K-K.Kam, G.Kline. *Faraday Discuss.Chem.Soc.* 70, (1980), 233
- 142.- R.J.Castro, C.R.Cabrera. *J.Electrochem.Soc.* 139, (1992), 3385
- 143.- J.A.Turner, B.A.Parkinson. *J.Electroanal.Chem.* 150, (1988), 100
- 144.- J.Bordas, en: "Optical and Electrical Properties", Ed. P.A.Lee (Reidel, Dordrecht, 1976) pag.145
- 145.- A.R.Beal, W.Y.Liang. *J.Phys.C* 9, (1976), 2459
- 146.- M.Tomkiewicz, J.K.Lyden, R.P.Silberstein, F.H.Pollak, en ref. 63, pag.267
- 147.- R.P.Silberstein, F.H.Pollak, J.K.Lyden, M.Tomkiewicz. *Phys.Rev.B* 24, (1981), 406
- 148.- a) H.J.Lewerenz, S.D.Ferris, C.J.Doherty, H.J.Leamy. *J.Electrochem.Soc.* 129, (1982), 418
b) W.Kautek, G.Gerischer. *Electrochim.Acta.* 27, (1982), 1035
- 149.- G.Nagasubramaniam, B.L.Wheeler, A.J.Bard. *J.Electrochem.Soc.* 130, (1983), 1680
- 150.- R.Tenne, B.Theys, J.Rioux, C.Levy-Clement. *J.Appl. Phys.* 57, (1985), 141
- 151.- R.Tenne, W.Spahn, G.Calzaferri, A.Wold. *J.Electroanal.Chem.* 189, (1985), 247
- 152.- R.Tenne, A.Wold. *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* 90, (1986), 545

- 153.- D.Mahalu, A.Jakubowicz, A.Wold, R.Tenne. *Phys.Rev.B* 38, (1988), 1533
- 154.- A.Jakubowicz, D.Mahalu, M.Wolf, A.Wold, R.Tenne. *Phys.Rev.B* 40, (1989), 2992
- 155.- D.Mahalu, M.Reisach, W.Jaegermann, A.Wold, R.Tenne. *J.Phys.Chem.* 94, (1990), 8012
- 156.- M.A.Ryan, C.Levy-Clement, D.Mahalu, R.Tenne. *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* 94, (1990), 671
- 157.- S.H. Ahmed, H.Gerischer. *Electrochim.Acta.* 24, (1979), 705
- 158.- M.A.Butler, D.S.Ginley. *J.Electrochem.Soc.* 125, (1978), 228
- 159.- B.L.Evans, P.A.Young. *Proc.Roy.Soc. A* 284, (1965), 402