

Tesis de Posgrado

Películas delgadas de semiconductores en medios acuosos

Alcober, Carlos Santiago

1999

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias
Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Alcober, Carlos Santiago. (1999). Películas delgadas de semiconductores en medios acuosos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3170_Alcober.pdf

Cita tipo Chicago:

Alcober, Carlos Santiago. "Películas delgadas de semiconductores en medios acuosos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1999.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3170_Alcober.pdf



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
Y NATURALES

PELÍCULAS DELGADAS DE
SEMICONDUCTORES EN MEDIOS ACUOSOS

Autor:

Carlos Santiago Alcober

Director de Tesis:

Dra Sara Aldabe Bilmes

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física – INQUIMAE
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad de Buenos Aires

Tesis presentada para optar al título de
Doctor de la Universidad de Buenos Aires

-1999-

*¡ Ay, desesperanzados infelices!
¡La suerte de mi padre, cual sus hijos,
deberán compartir; también, cual ellos,
sin haber compartido la manzana;
también, cual ellos, sin gozar la ciencia
comprada a tanto precio! Mintió el árbol,
pues no sabemos nada. Prometía
el saber aunque al precio de la muerte...
Pero el saber al fin...; y sin embargo,
¿ qué es lo que sabe el hombre?*

Lord Byron, fragmento de "Caín"

*a Mariel y Lucia,
por ser mi sol.*

a mis padres.

Películas delgadas de semiconductores en medios acuosos

Resumen

En este trabajo se determinan las propiedades electrónicas de películas delgadas de CdS en contacto con un electrolito acuoso, para lo cual se desarrolló la técnica de conductancia superficial *in-situ* y se demostró su aplicabilidad para el estudio de otras películas semiconductoras.

Se desarrolló un modelo que describe la interfaz semiconductor policristalino / electrolito teniendo en cuenta explícitamente la presencia de barreras intergrano. Este modelo describe la interfaz de las películas delgadas de CdS y fue aplicado para la interpretación de los resultados experimentales.

A partir de los datos de espectroscopía de impedancia electroquímica, transmitancia modulada y conductancia superficial se determinó el potencial de banda plana, la densidad de portadores libres, la altura de barreras intergranos y su dependencia con el potencial.

Palabras clave

conductancia superficial, películas delgadas, interfaz semiconductor/electrolito, CdS.

Thin semiconductor films in aqueous electrolyte

Abstract

In this work, the electronic properties of thin CdS films in contact with an aqueous electrolyte are determined. For this purpose, *in-situ* surface conductance was developed and its usefulness shown for other thin semiconductor films. A microscopic model that takes explicitly into account intergrain barriers in the electronic properties of CdS films in contact with an electrolyte was developed, and used in the interpretation of the experimental results.

Using electrochemical impedance spectroscopy, modulated transmittance and surface conductance, the flat band potential, free electron density and intergrain barrier heights and its dependence on potential were determined.

Keywords

Surface conductance, polycrystalline semiconductors, semiconductor/electrolyte interface, thin films.

Índice General

Capítulo 1: <i>Introducción</i>	1
1.1 <i>Antecedentes</i>	1
1.2 <i>Objetivos del trabajo</i>	3
1.3 <i>Referencias</i>	5
Capítulo 2: <i>Materiales y Métodos</i>	7
2.1 <i>Introducción</i>	7
2.2 <i>Celdas y Electroodos</i>	7
2.3 <i>Preparación de las películas delgadas de CdS</i>	8
2.4 <i>Caracterización Morfológica</i>	10
2.5 <i>Espectroscopía Túnel</i>	12
2.6 <i>Espectroscopía de Impedancia Electroquímica</i>	13
2.7 <i>Transmitancia Modulada</i>	14
2.8 <i>Referencias</i>	15
Capítulo 3: <i>La interfaz semiconductor / electrolito</i>	17
3.1 <i>Introducción</i>	17
3.2 <i>Distribución en la interfaz semiconductor / electrolito</i>	17
3.3 <i>Capacidad de la región de carga espacial: Modelo Clásico</i>	22
3.4 <i>Densidad superficial de carga en la región de carga espacial</i>	23
3.4.1 <i>Aproximación Local y de Medio Continuo</i>	26
3.4.1.1 <i>$D_S(E) = 0$</i>	28
3.4.1.2 <i>Un único nivel trampa</i>	31
3.4.1.3 <i>Estados trampa uniformemente distribuidos</i>	34
3.4.2 <i>Densidad superficial de carga en presencia de barreras intergrano</i>	37
3.5 <i>Conclusiones</i>	47
3.6 <i>Referencias</i>	47

Capítulo 4: Conductancia Superficial	51
4.1 <i>Introducción</i>	51
4.2 <i>Fundamentos del método</i>	51
4.3 <i>Instrumentación</i>	53
4.4 <i>Resultados experimentales y de la aplicabilidad de la técnica</i>	56
4.4.1 <i>CdS</i>	56
4.4.2 <i>TiO₂</i>	62
4.5 <i>Conclusiones</i>	64
4.6 <i>Referencias</i>	65
Capítulo 5: La interfaz CdS / solución	69
5.1 <i>Introducción</i>	69
5.2 <i>La aproximación local</i>	70
5.3 <i>Análisis de datos</i>	75
5.4 <i>Espectroscopía de Impedancia Electroquímica</i>	79
5.5 <i>Discusión</i>	91
5.5.1 <i>Propiedades interfaciales</i>	91
5.5.2 <i>Propiedades Electrónicas</i>	95
5.5.3 <i>Conductancia Superficial en la región de acumulación</i>	96
5.5.4 <i>Efecto de los parámetros estructurales en los parámetros de ajuste electrónicos</i>	100
5.6 <i>Conclusiones</i>	101
5.7 <i>Referencias</i>	102
Capítulo 6: Películas delgadas de CdS modificadas por depósitos de Oro	107
6.1 <i>Introducción</i>	107
6.2 <i>Espectroscopía túnel</i>	108
6.3 <i>Conductancia Superficial</i>	117
6.4 <i>Conclusiones</i>	125
6.5 <i>Referencias</i>	126
Capítulo 7: Conclusiones	129

Capítulo 1

Introducción

1.1 Antecedentes

En las últimas tres décadas ha habido un interés creciente en el estudio y caracterización de las propiedades interfaciales y electrónicas de materiales semiconductores en contacto con electrolitos. Esto se debe fundamentalmente a las potenciales aplicaciones tecnológicas de la juntura semiconductor/electrolito en procesos de descontaminación de aguas y aire [1-5], celdas fotoelectroquímicas [6,7] y generación de energías alternativas [8].

Debido a que los procesos de transferencia de carga involucrados en estos sistemas dependen de las propiedades particulares de la interfaz semiconductor/electrolito, la caracterización y optimización de la misma es un campo sumamente activo en la fisicoquímica y electroquímica. Uno de los parámetros que más ha interesado determinar es el potencial de banda plana, U_{fb} , que determina la posición energética de las bandas en la superficie del sólido con respecto a los niveles de la solución. Esta posición energética de los niveles del sólido determina no solo que reacciones pueden tener lugar, sino también la velocidad con la que ocurrirán [9-11]. Este no es, sin embargo, el único factor que afecta la transferencia de carga a través de la interfaz. La presencia de estados superficiales (ya sea nativos o inducidos por adsorción de especies en solución) introduce nuevos niveles energéticos en la superficie. En algunos casos se ha visto que la presencia de estos estados superficiales, al actuar de intermediarios, favorece la transferencia de carga a través de la interfaz [12,13], mientras que en otros casos funcionan como centros de recombinación superficial.

Otro factor a tener en cuenta es la distribución de potencial en la interfaz. La fracción de potencial que tiene lugar dentro del semiconductor controla la densidad superficial de portadores y por lo tanto la velocidad de transferencia de carga [9,10]. Además provee también la fuerza impulsora para la separación de cargas en electrodos iluminados. Para semiconductores no muy dopados (*i.e.* $N_d < 10^{24} \text{ m}^{-3}$ en CdS), esta distribución de potencial está controlada tanto por la

densidad y distribución energética de los estados superficiales como por la adsorción específica de iones [15,16].

Aunque los factores enumerados anteriormente involucran a la interfaz, es necesario tener también en cuenta las propiedades electrónicas del seno del semiconductor. La presencia de estados en la banda prohibida controla la velocidad de recombinación de los pares electrón/hueco fotogenerados [17], y determinan finalmente la eficiencia cuántica de los procesos faradaicos. Además, para materiales policristalinos, es necesario tener en cuenta los mecanismos de transporte de carga dentro del propio material. En su trabajo sobre electrodos particulados, Södergren *et al.* [18] mostraron que es la difusión de portadores dentro del material la responsable de la separación de los pares electrón/hueco, contrariamente a lo que ocurre en un electrodo monocristalino, donde la separación de cargas tiene lugar por acción del campo eléctrico interno [15].

Una forma de controlar estas propiedades interfaciales es por modificaciones de la superficie del electrodo semiconductor. Esto ha permitido aumentar la eficiencia de generación de fotocorrientes en electrodos modificados por adsorción de moléculas orgánicas [8,19] y aumentar la velocidad de los procesos de transferencia de carga [20,21] y el fotopotencial en celdas fotoelectroquímicas con la superficie modificada por depósitos metálicos [22]. En este último caso, se encuentra que las propiedades interfaciales resultantes dependen de la morfología de estos depósitos.

La caracterización de estas propiedades se ha llevado a cabo utilizando técnicas estándar de electroquímica de metales y técnicas específicas desarrolladas para el estudio de estos sistemas. Entre las más usadas podemos citar: Espectroscopía de Impedancia Electroquímica para la determinación del potencial de banda plana [23] y caracterización de estados superficiales[21]; técnica de electrodo rotatorio en estudios de cinética de transferencia de carga [9,10,20], de fotocorrientes [24] y procesos de fotocorrosión [25]; Espectroscopía de Fotocorrientes de Intensidad Modulada (*IMPS*) en estudios de transferencia de carga y fotocorrosión [21,26]; Conductancia Superficial *in-situ* para la caracterización de la interfaz semiconductor monocristalino / solución para Ge y

Si [27-29]; Fotocapacitancia para la caracterización de estados superficiales [30]; y Reflectancia y Transmitancia Modulada para la determinación de U_{fb} y de la distribución del potencial interfacial [31,32].

Si bien la utilización de estas técnicas en la caracterización de la interfaz semiconductor/electrolito de electrodos monocristalinos ha sido exitosa, el análisis de los resultados cuando las mismas son usadas en electrodos policristalinos presenta serias dificultades. Esto se debe fundamentalmente, a que la descripción de la interfaz y de las propiedades electrónicas superficiales para estos materiales es sumamente compleja. Por este motivo es necesario contar con métodos y modelos que permitan caracterizar y describir esta interfaz en estos materiales. Esto es particularmente importante, ya que materiales policristalinos presentan la ventaja un área real mayor y un costo de producción menor, factores clave para su uso en posibles aplicaciones tecnológicas.

En general, las propiedades intrerfaciales y electrónicas de la superficie se describen usando el modelo de medio continuo [33,34]. Este modelo supone que las propiedades electrónicas están uniformemente distribuidas, aún aquellas con un alto grado de localización como son las asociadas a los bordes de grano. A pesar de esto, ha sido extensivamente usada para materiales policristalinos, si bien la interpretación de la información experimental involucra una serie de aproximaciones que no siempre se cumplen.

1.2 Objetivos del trabajo

El objetivo de este trabajo es la determinación de las propiedades interfaciales, electrónicas superficiales de películas delgadas de CdS en contacto con un electrolito acuoso, y el efecto que sobre estas tenga la presencia de depósitos superficiales metálicos. Para esto, se desarrolló la técnica de Conductancia Superficial *in-situ* para su uso en películas delgadas policristalinas de semiconductores de baja conductividad.

La presentación de este trabajo está organizada de la siguiente manera:

En el Capítulo 2 se describen los dispositivos experimentales usados y la síntesis de las películas delgadas de CdS.

En el Capítulo 3 se hace una recopilación de los modelos empleados para calcular el exceso superficial de portadores en electrodos monocristalinos y se extienden estos conceptos a materiales policristalinos con alta densidad de bordes de grano. Se presentan y discuten los resultados de cálculos numéricos del exceso superficial de portadores realizados para CdS, considerando en forma explícita las inhomogeneidades debidas a estos bordes de grano.

En el Capítulo 4 se describe en detalle la técnica de Conductancia Superficial desarrollada en este trabajo para su aplicación a películas delgadas de baja conductividad. Se realiza una descripción cualitativa de los resultados obtenidos por esta técnica para películas delgadas de CdS y TiO₂ y se discuten los alcances y limitaciones.

En el Capítulo 5 se presentan resultados de Conductancia Superficial, Espectroscopía de Impedancia Electroquímica y Transmitancia Modulada para películas de CdS y su interpretación con un modelo que tiene en cuenta los efectos de las barreras intergrano en las propiedades interfaciales y electrónicas de la superficie.

Finalmente, en el Capítulo 6 se analiza la interfaz de electrodos de película delgada de CdS modificados por depósitos de oro. Se presentan resultados de Conductancia Superficial y Espectroscopía de efecto Túnel *ex-situ*, a partir de los cuales se describe la estructura de la juntura CdS/Au/electrolito.

1.3 Referencias

- [1] P. V. Kamat, *Progress in Inorganic Chemistry*, **44**, (1997).
- [2] A. Heller, *Acc. Chem. Res.*, **28**, 503 (1995).
- [3] A. M. Braun, E. Oliveros, *Chem.. Rev.*, **93**, 671 (1993).
- [4] D. Bahnemann, J. Cunningham, M. A. Fox, E. Pelizzetti, P. Pichat, N. Serpone, en *Aquatic and Surface Photochemistry*, editores: G. Helz, R. Zepp y D. Crosby, CRC Press (1994).
- [5] R. Matthews, *J. Phys. Chem.*, **91**, 3328 (1987).
- [6] M. X. Tan, P. E. Laibinis, S. T. Nguyen, J. M. Kesselman, C. E. Stanton, N. S. Lewis, *Prog. Inorg. Chem.*, **41**, 21 (1994).
- [7] S. Y. Huang, G. Schlichthörl, A. J. Nozik, M. Grätzel, A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2576 (1997).
- [8] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
- [9] D. Meissner, R. Memming, *Electrochim. Acta*, **37**, 799 (1992).
- [10] R. Memming, *Topics in current chemistry*, **169**, 105 (1994).
- [11] K. Tubbesing, D. Meissner, R. Memming, *J. Electroanal. Chem.*, **214**, 685 (1986).
- [12] D. Vanmaekelbergh, *Electrochim. Acta*, **42**, 1135 (1997).
- [13] G. Oskam, D. Vanmaekelbergh, J. J. Kelly, *Electrochim. Acta*, **38**, 301 (1993).
- [14] D. J. Fermín, E. A. Ponomarev, L. M. Peter, en *Photoelectrochemistry*, editores: K. Rajeshwar, L. M. Peter, A. Fujishima, D. Meissner, M. Tomkiewich, The Electrochemical Society, New Jersey (1997).
- [15] Yu. VC. Pleskov, Yu. Ya. Gurevich, *Semiconductor Photoelectrochemistry*, Consultants Bureau, New York (1986).

- [16] S. R. Morrison, *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized metal Electrodes*, Plenum Press, New York (1980).
- [17] P. E. De Jongh, D. Vanmaekelbergh, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2716 (1997).
- [18] S. Södergren, A. Hagfeldt, J. Olsson, E.E. Lindquist, *J. Phys. Chem.*, **98**, 5552 (1994).
- [19] A. J. Frank, K. Honda, *J. Electroanal. Chem.*, **150**, 673 (1983).
- [20] A. Meier, I. Uhlendorf, D. Meissner, *Electrochim. Acta*, **40**, 1523 (1995).
- [21] J. Schefold, *J. Electroanal. Chem*, **341**, 111 (1992).
- [22] Y. Nakato, K. Ueda, H. Yano, H. Tsubomura, *J. Phys. Chem.*, **92**, 2316 (1988).
- [23] J. Schefold, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2862 (1992).
- [24] T. Watanabe, M. Nakao, A. Fujishima, K. Honda, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **84**, 74 (1980).
- [25] R. Memming, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **81**, 772 (1977).
- [26] A. R. De Wit, D. Vanmaekelbergh, J. J. Kelly, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2508 (1992).
- [27] W. H. Brattain, P. J. Boddy, *J. Electrochem. Soc*, **109**, 574 (1962).
- [28] P. J. Boddy, W. H. Brattain, *Surf. Sci.*, **3**, 348 (1965).
- [29] Tardella, J. N. Chazalviel, *Phys. Rev. B*, **32**, 2439 (1985).
- [30] Ph. Allongue, R. Tenne, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 261 (1991).
- [31] G. A. Scholz, H. Gerrisher, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1643 (1985).
- [32] G. A. Scholz, H. Gerrisher, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 165 (1992).
- [33] M. H. Dean, U. Stimming, *J. Electroanal. Chem*, **228**, 135 (1987).
- [34] M. H. Dean, U. Stimming, *J. Phys. Chem*, **93**, 8053 (1989).

Capítulo 2

Materiales y Métodos

2.1 Introducción

En este capítulo se describen los dispositivos experimentales y la síntesis y caracterización estructural de las películas delgadas de CdS usados en este trabajo. El dispositivo experimental y los fundamentos del método de conductancia superficial *in-situ* aplicado a películas delgadas semiconductoras se describen en el Capítulo 4, debido a la originalidad del mismo.

2.2 Celdas y Electrodo

Todas las mediciones electroquímicas se hicieron usando un potenciostato construido en el laboratorio en una configuración de tres electrodos y en una celda de vidrio estándar, excepto las de transmitancia modulada que se realizaron en una cubeta descartable de espectrofotómetro. En las mediciones de conductancia superficial y de espectroscopía de impedancia electroquímica se usó como contraelectrodo una chapa de platino de aproximadamente tres centímetros cuadrados. Para transmitancia modulada se empleó un alambre de platino de forma helicoidal. Los electrodos de referencia fueron de Hg/HgSO₄ (K₂SO₄ saturado) para trabajar en electrolitos soporte de pH neutro, o Hg/HgO (NaOH 0.1M) para electrolitos soporte alcalinos y se conectaron a la celda a través de una vaina externa. Todos los reactivos usados fueron de calidad *p.a.* o mejor, y en todos los casos se usó agua destilada y posteriormente filtrada con un sistema Milli-Q[®]. Los potenciales indicados en este trabajo están referidos al electrodo de Calomel Saturado (SCE). Además se trabajó siempre con las soluciones saturadas con nitrógeno y en una caja oscura para evitar la presencia de fotocorrientes.

2.3 Preparación de las películas delgadas de CdS

Las películas delgadas de CdS se depositaron por vía química sobre vidrios conductores (vidrio ITO marca Balzers[®], $200 \Omega \square$, $0.7 \times 1.4 \text{ cm}^2$). La síntesis se hizo por reacción de tiourea y $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ [1] en un reactor a temperatura controlada y bajo agitación vigorosa. Los substratos sobre los que se depositaron las películas delgadas se suspendieron dentro de la solución utilizando un conjunto de pinzas de acero inoxidable, lo que permitió preparar hasta seis muestras simultáneamente. Se optimizaron las condiciones de preparación y la síntesis finalmente se hizo en las siguientes condiciones:

- i) La temperatura del baño de agua se mantuvo a $66 \sim 72 \text{ }^\circ\text{C}$.
- ii) Se utilizaron soluciones recién preparadas, y el material de vidrio y los substratos se lavaron con agua. Los vidrios ITO se lavaron luego con acetona en una lavadora de ultrasonido (de 15 a 20 minutos) y se enjuagaron posteriormente con abundante agua. La limpieza cuidadosa del substrato fue fundamental para obtener películas homogéneas.
- iii) La solución se agitó a 900-1000 rpm. Esta agitación continua, que mantiene al substrato expuesto a solución fresca de reactivos contribuyó también de manera fundamental en la obtención de películas uniformes.

Para cada depósito, se mezclaron 25 ml de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 0.1M con 25 ml de tiourea 0.05M en un vaso de precipitado de 100 ml, se sumergieron los substratos y se llevó a la temperatura de trabajo. La reacción se inició agregando luego por goteo lento, 5ml de amoníaco concentrado, manteniendo siempre la solución bajo agitación vigorosa. Luego de diez minutos se retiraban los substratos, se los enjuagaba con abundante agua y se procedía a su posterior lavado con acetona en lavadora de ultrasonido durante por lo menos 15 minutos. Esto permitió remover pequeñas partículas que pudieran haber quedado levemente adheridas a las películas. Mediante este procedimiento se obtuvieron películas altamente adherentes y reflectivas de aproximadamente 60 nm de espesor. Las películas más gruesas se obtuvieron por depósitos sucesivos. En la mayoría de los casos, se

depositaron entre nueve y diez capas, obteniéndose películas de *c.a.* 400 nm de espesor. Este se estimó determinando el contenido de Cd^{2+} por espectroscopía de absorción atómica para un área conocida de película. Debido a la baja conductividad presentada por las muestras, esta se mejoró sometiendo a las mismas a un recocido posterior en aire a una temperatura de 200 °C. Las muestras así preparadas se almacenaron luego en desecador para su posterior uso.

Las modificaciones a las películas delgadas de CdS se realizaron electroquímicamente utilizando una configuración estándar de tres electrodos, a partir de una solución 10^{-4} M de $\text{H}(\text{AuCl}_4)$ en Na_2SO_4 0.1 M. Los depósitos se hicieron a potencial controlado (-0.6 V_{SCE}) y la solución se mantuvo bajo agitación vigorosa para eliminar problemas de control difusional. Una vez depositada la cantidad adecuada de oro, el electrodo se transfirió inmediatamente a la celda de medida. En los casos en que se realizó más de un depósito, se repitió esta operación luego de cada medida. La carga total depositada se obtuvo integrando las curvas I vs t . Se trabajó con cargas depositadas entre 0.1 y 1 C m^{-2} , equivalente a películas (supuestas uniformes) de 0.3 a 3 nm.

Para las mediciones de conductancia superficial, se removió químicamente parte del sustrato conductor [2], dejando dos áreas eléctricamente aisladas y separadas una distancia de aproximadamente 30 μm . Se deposita entonces la película de CdS, y se hacen contactos eléctricos con pintura de plata sobre los bordes de las áreas conductoras. En este montaje, el ITO proporciona los dos contactos eléctricos a la película de CdS, y la conductividad superficial se mide sobre la parte de la película depositada en la zona donde fue removido el sustrato conductor. Tanto los contactos de plata como los alambres que pudieran quedar expuestos fueron enmascarados con laca para galvanoplastia.

Para los experimentos de transmitancia modulada, las muestras fueron pegadas con resina epoxi (UHU[®] quickset) sobre un orificio de 5mm de diámetro en un lado de una cubeta descartable. Con este montaje, no fue necesario enmascarar las conexiones, debido a que quedaban cubiertas por la propia resina.

2.4 Caracterización morfológica

Las muestra se caracterizaron por difracción de rayos X rasantes (difractómetro Siemens con radiación Cu $K\alpha$) y por microscopía de efecto túnel (Nanoscope III Scanning Tunnel Microscope con punta de Pt-Ir) en modo de corriente constante bajo control del lazo de realimentación y para potenciales punta/muestra en el rango $-0.5 \sim 3$ volts. No se observó influencia apreciable del potencial punta/muestra para imágenes tomadas en la misma región. La Figura 2.1 muestra un difractograma de RX rasantes para una película de diez capas depositada sobre vidrio.

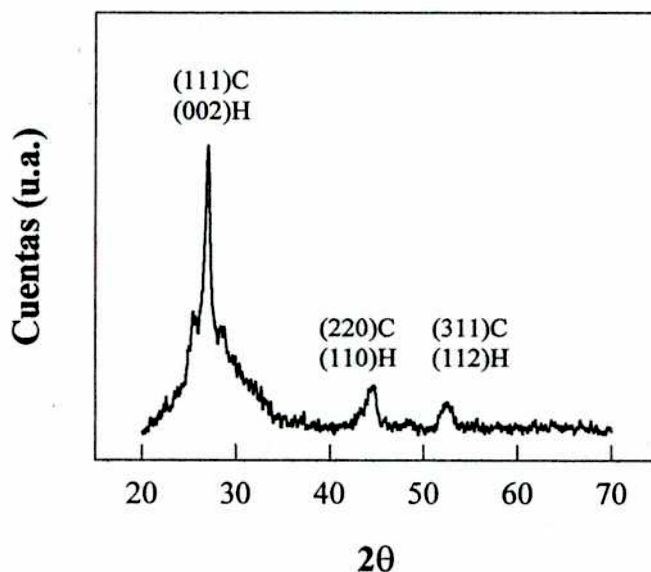


Figura 2.1: Difractograma de RX rasantes para película delgada de CdS sobre vidrio. C indica la fase cúbica y H la hexagonal

La Figura 2.1 muestra que las películas poseen un alto grado de cristalinidad, con un crecimiento preferencial en la dirección del plano (111) de la estructura cúbica o el (002) de la hexagonal. El ensanchamiento observado en el pico de $2\theta = 26.5^\circ$ se debe probablemente a la presencia de picos de baja intensidad en 24.8° y 28.2° (para la estructura hexagonal) y en 30.8° para la estructura cúbica. El

análisis del ancho de las líneas por el método de Scherrer indica un tamaño estimado de los dominios cristalinos de aproximadamente (20 ± 5) nm.

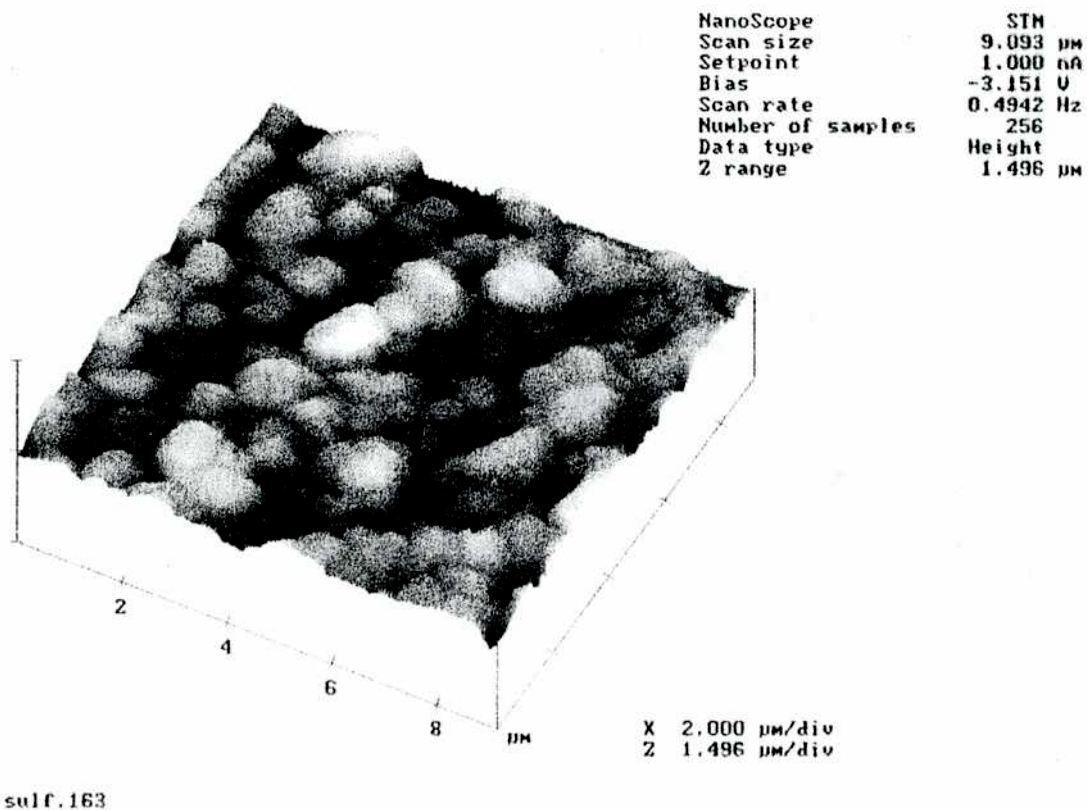


Figura 2.2: Imagen de microscopía túnel para una muestra de diez capas de CdS, para un campo de $9 \times 9 \mu\text{m}^2$. Se adquirió con $V(\text{punta/muestra}) = -3.15 \text{ V}$ e $I_{\text{set}} = -1 \text{ nA}$.

La Figura 2.2 muestra una imagen de microscopía túnel, representativa del total de las medidas. Se observa que la muestra presenta una superficie irregular, compuesta mayoritariamente por aglomerados de entre $0.5 \mu\text{m}$ y $1 \mu\text{m}$, y por algunos de hasta $2 \mu\text{m}$. Sin embargo, la altura promedio de los mismos no sobrepasa de $0.5 \mu\text{m}$. Imágenes obtenidas para campos más pequeños, tomadas sobre los aglomerados, muestran una superficie más homogénea, formada por núcleos de hasta 50 nm , Figura 2.3. Por integración del área real de la muestra se

obtuvo un factor de rugosidad R , definido como el cociente entre el área real y la geométrica, de *c.a.* 4.

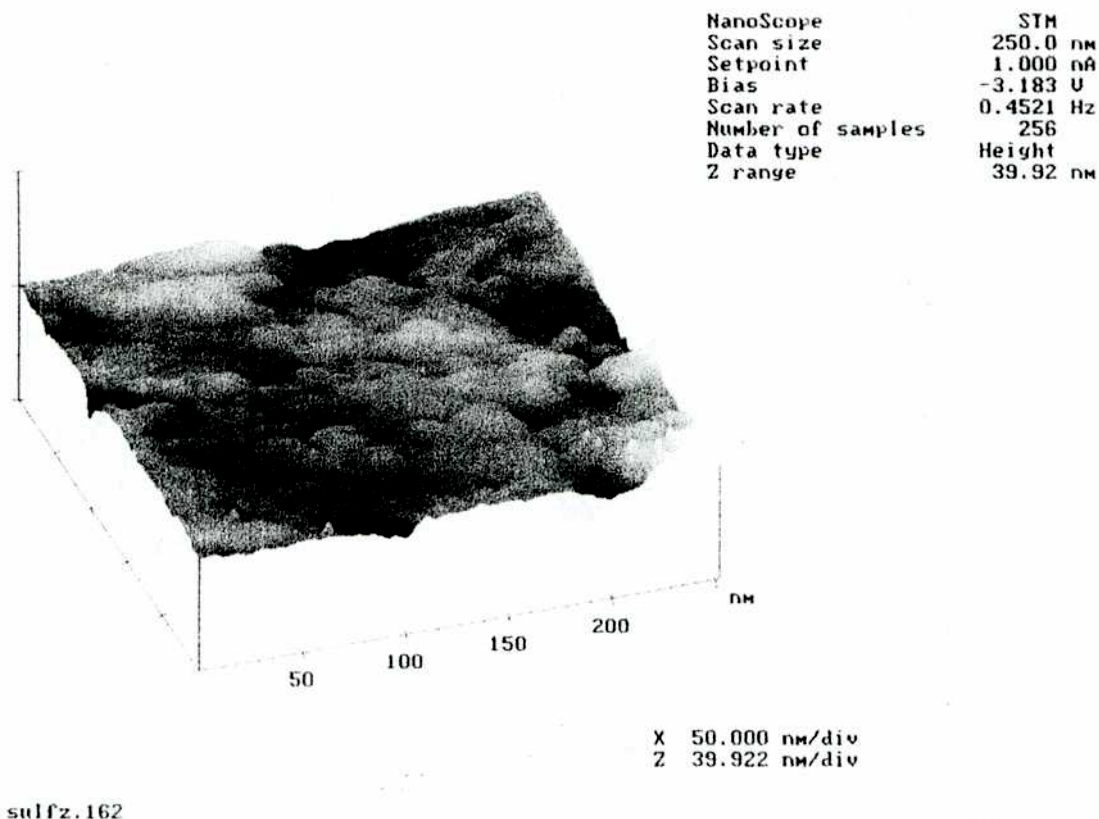


Figura 2.3: Imagen de microscopía túnel para una muestra de diez capas de CdS, para un campo de $250 \times 250 \text{ nm}^2$. Se adquirió con $V(\text{punta/muestra}) = -3.18 \text{ V}$ e $I_{\text{set}} = -1 \text{ nA}$.

2.5 Espectroscopía túnel (STM)

Las mediciones de espectroscopía túnel *ex-situ* se realizaron simultáneamente con la adquisición de las imágenes de microscopía túnel. Las mediciones se realizaron controlando la distancia punta / muestra ya sea variando el potencial V_{set} o la corriente I_{set} a lazo cerrado [3]. Las curvas I/V se adquieren abriendo el lazo de realimentación durante aproximadamente $100 \mu\text{S}$. Debido a que este tiempo es pequeño, la distancia punta/muestra no se modifica mientras se varía el potencial

aplicado. Se obtuvieron distintas distancias punta/muestra variando tanto V_{set} (a corriente túnel constante) como I_{set} (a potencial aplicado constante). Sin embargo, no fue posible realizar una calibración en alturas para ambos métodos de medición.

2.6 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Las mediciones se realizaron en el intervalo de frecuencias de 7 Hz a 3500 Hz con señal de excitación de 0.01 V rms. Las componentes en fase y en cuadratura de la corriente electroquímica se detectaron con un amplificador lock-in (Stanford Research SR530). La Figura 2.4 muestra un esquema simplificado del dispositivo experimental usado. Se realizaron dos tipos distintos de mediciones:

- i) Se trabajó a potencial fijo y se adquirieron los espectros de impedancia en el intervalo de frecuencia mencionado anteriormente.
- ii) Se trabajó a frecuencia fija y se barrió el potencial (de potenciales más positivos a más negativos) en forma discreta utilizando saltos del orden de 15 a 30 mV. Estos barridos se repitieron para cuatro a cinco frecuencias distintas. La información de impedancia en función de la frecuencia a cada potencial se obtuvo luego de cada uno de los barridos a frecuencia constante.

Se verificó que los resultados de impedancia electroquímica obtenidos con la misma muestra para ambas metodologías fueran coincidentes.

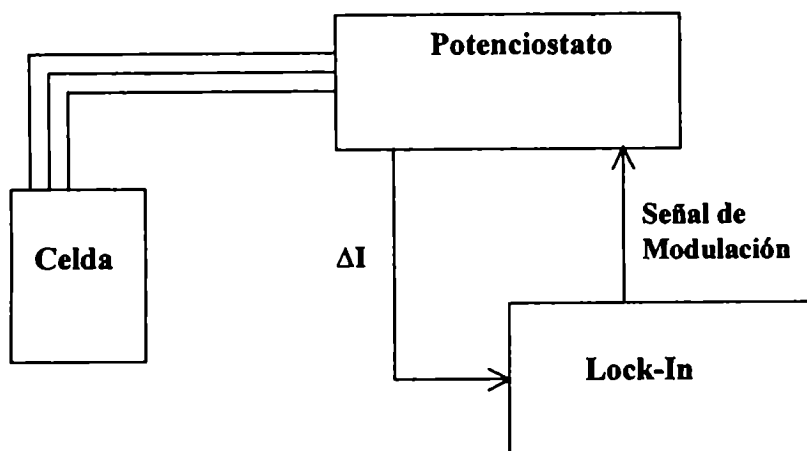


Figura 2.4: Arreglo experimental utilizado en las mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica.

2.7 Transmitancia Modulada.

Las mediciones de transmitancia modulada se realizaron utilizando un dispositivo experimental similar al usado en Ref. [4,5], Figura 2.5. Como fuente de excitación monocromática se utilizó una lámpara de xenón de 150W (Amko A1020 con fuente de alimentación LPS210 y equipada con filtro IR) con monocromador (Laseroptics). Se usó una lente entre el monocromador y la muestra para enfocar la rendija de salida del mismo sobre esta. La señal óptica se detectó con un fotodiodo de silicio (Silicon Sensor SSO-BL-100-2). Todo el sistema se montó sobre un banco óptico (Amko), excepto la cubeta con la muestra, que se fijó en su lugar utilizando una mordaza regulable sujeta a un pie. La presencia de luz espúrea se evitó conteniendo todo el sistema óptico en una caja oscura. Como excitación se utilizó luz en el rango de longitudes de onda de 500 a 520 nm, correspondientes al canto de absorción de CdS. La componente en fase y en cuadratura de la señal del fotodiodo se detectó utilizando un amplificador lock-in, con el fotodiodo conectado directamente a la entrada de corriente del mismo, mientras que la componente de continua de la señal de fotodiodo se midió utilizando una unidad Keithley 236.

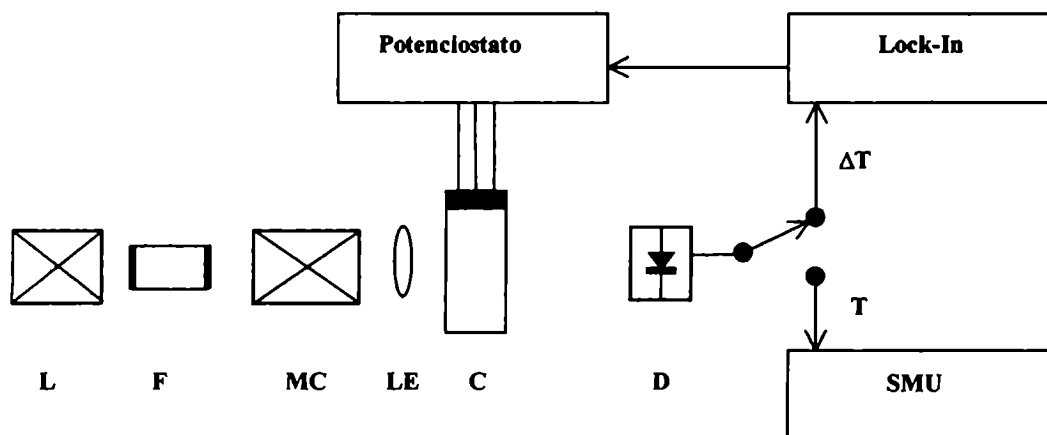


Figura 2.5: Arreglo experimental utilizado en las mediciones de Transmitancia Modulada. L: Lámpara de xenón, F: filtro IR, MC: monocromador, LE: lente de enfoque, C: cubeta, D: fotodiodo.

2.8 Referencias.

- [1] Y. Kaur, D. Pandya, K. Chopra, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 943 (1980).
- [2] Balzers, Product Information para los recubrimientos conductores BALTRACON[®].
- [3] R. M. Feenstra, en *Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods*, pag. 211, editor: R. J. Behm *et al.*, Kluwer Academic Publisher, The Netherlands (1985).
- [4] M. Pujadas, J. Gandia, P. Salvador, F. Decker, *J. Electroanal. Chem.*, **218**, 347 (1987).
- [5] J. Gandia, M. Pujadas, P. Salvador, *J. Electroanal. Chem.*, **244**, 69 (1988).

Capítulo 3

*La interfaz
Semiconductor/electrolito*

3.1 Introducción

La interfaz entre un electrolito y un semiconductor inmerso en el mismo presenta características equivalentes a las de una juntura Schottky metal/semiconductor [1-3], donde los portadores de carga son separados debido a la presencia de un campo eléctrico en la interfaz. Los procesos que tienen lugar en dicha interfaz están gobernados por la estructura electrónica del propio material y en particular de su superficie. La estructura electrónica del material está determinada no sólo por propiedades intrínsecas al mismo, sino también por la presencia de defectos, vacancias, bordes de grano, etc. [4]. De la misma manera, las propiedades electrónicas superficiales se ven modificadas por los mismos factores enumerados anteriormente (que ocurren ahora en la superficie) y también por la presencia de cargas y campos eléctricos superficiales que aparecen debido a la aplicación de una diferencia de potencial externo [2,3].

En este capítulo se describe la interfaz semiconductor/electrolito, y se hace una revisión de las expresiones usadas para calcular la densidad superficial de carga en materiales semiconductores monocristalinos. Además, se presentan resultados de cálculos numéricos de las propiedades electrónicas para CdS en los cuales se considera explícitamente la influencia de los bordes de grano.

3.2 Distribución de potencial en la interfaz semiconductor / electrolito

El contacto entre dos materiales disímiles produce un movimiento de cargas a través de la interfaz hasta que el sistema llega al equilibrio. Este proceso genera una redistribución de los portadores de carga a ambos lados de la interfaz [2,3,5] y para el caso particular de un semiconductor en contacto con un electrolito, esta redistribución de carga produce lo que se conoce como doble capa eléctrica. Dicha interfaz semiconductor/electrolito se puede visualizar como formada por dos planos cargados con cargas de igual magnitud y signos opuestos, cada uno

localizado en las fases en contacto [2,3]. Esta carga puede estar concentrada en una distancia de unas pocas distancias atómicas, o bien estar distribuida difusamente sobre una distancia que excede a la distancia interatómica en varios órdenes de magnitud.

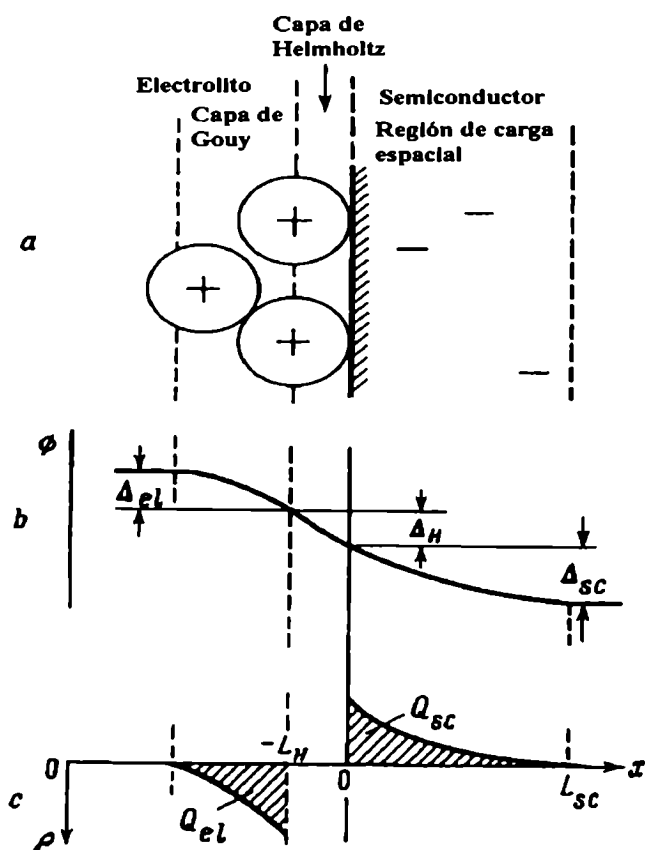


Figura 3.1: a) Esquema de la estructura de la doble capa, b) distribución de potencial y c) distribución de carga en la interfaz.

La Figura 3.1 muestra un esquema (no hecho a escala) de la distribución de carga y de potencial de Galvani, $\phi(e\ell/sc)$, en la interfaz semiconductor/electrolito. Esta doble capa eléctrica se puede dividir en tres regiones bien diferenciadas: la región de carga espacial en el semiconductor, la doble capa de Helmholtz y la región de carga espacial en la solución o capa de Gouy. El semiconductor se extiende para $x > 0$ con su superficie en $x = 0$, y la región de carga espacial se

extiende en $0 < x < L_{SC}$. La región de Helmholtz, o región iónica compacta, se encuentra adyacente a la superficie del sólido. En un modelo simple, está compuesta por iones y moléculas de solvente, con un espesor, L_H , del orden de dos a tres radios iónicos. La región de carga espacial en la solución, se produce debido a la redistribución de iones, y es adyacente a la capa de Helmholtz; su extensión es variable y depende de la concentración de iones en solución. Sin embargo, esta capa difusa sólo se desarrolla para electrolitos moderadamente diluidos.

Sobre esta base, el potencial de Galvani se puede escribir (ver figura 3.1) [2,3]:

$$(3.1) \quad \phi(\text{el/sc}) = \phi(\text{sc}) - \phi(\text{el}) = [\phi(-L_H) - \phi(-\infty)] + [\phi(0) - \phi(-L_H)] + [\phi(\infty) - \phi(0)]$$

donde $\phi(\text{sc})$ es el potencial en el seno del semiconductor y $\phi(\text{el})$ el potencial en el seno de la solución. El primer corchete en la ecuación 3.1 es la caída de potencial en la capa de Gouy, ϕ_{el} . El segundo término entre corchetes es la caída de potencial en la capa de Helmholtz, ϕ_H . El último término expresa la caída de potencial en la región de carga espacial del semiconductor, ϕ_{SC} .

Es necesario hacer aquí una aclaración. En la tradición electroquímica el sentido positivo para los potenciales es aquel para el cual la carga positiva del electrodo aumenta. Además, el potencial del electrodo de referencia, que se relaciona con el potencial del seno de la solución, $\phi(\text{el}) = \phi(-\infty)$, se toma como cero de la escala de potencial. Por otro lado, en la física de semiconductores, los potenciales están referidos al potencial en el seno del material, $\phi(\text{sc}) = \phi(\infty)$. Por lo tanto, un incremento de carga negativa en la superficie corresponde con un incremento positivo del potencial superficial. En adelante se hará uso de la convención física para la caída de potencial en el semiconductor, la que se denotará como V_S . La ecuación 3.1 queda entonces como:

$$(3.2) \quad \phi(\text{el/sc}) = \phi_{el} + \phi_H - V_S$$

Teniendo en cuenta la ecuación 3.2 y el hecho que para electrolitos moderadamente concentrados (concentración > 0.1M) la caída de potencial en la capa de Gouy es pequeña y constante [2,3,5], la variación de potencial interfacial es:

$$(3.3) \quad d\phi(eV/sc) = d\phi_H - dV_S$$

Además, debido a que la doble capa y la región de carga espacial se pueden representar como dos capacitores en serie [2,3,5], se obtiene para la variación de carga en cada una de estas regiones:

$$(3.4) \quad |dQ_H| = |dQ_{SC}|,$$

donde dQ_H es la carga acumulada en la capa de Helmholtz y dQ_{SC} es la carga en el semiconductor. Esta última está formada no solamente por los portadores libres y atrapados en el seno del semiconductor, sino por carga atrapada y localizada en estados superficiales, Q_{SS} :

$$(3.5) \quad Q_{SC} = -e n(V_S) + Q_{SS}(V_S),$$

con e la carga elemental y $n(V_S)$ el exceso superficial de portadores en el semiconductor. Teniendo en cuenta que $d\phi = (dQ/C)$, donde C es la capacidad interfacial correspondiente, se obtiene, luego de integrar la ecuación 3.5, y tomando como referencia de la escala de potenciales aquel para el que $V_S = 0$ (potencial de banda plana, U_{fb}):

$$(3.6) \quad U - U_{fb} = -\frac{e n(V_S)}{C_H} + \frac{Q_{SS}(V_S) - Q_{SS}(V_S = 0)}{C_H} - V_S$$

donde U es el potencial aplicado, medido con respecto a una referencia adecuada y C_H es la capacidad de la doble capa de Helmholtz. La ecuación 3.6 provee una relación explícita entre U y V_S .

Para el caso particular en que la carga en la región de carga espacial y en los estados superficiales sea muy pequeña, la ecuación anterior se reduce a:

$$(3.7) \quad U - U_{fb} = -V_S,$$

y toda la diferencia de potencial aplicado a la juntura semiconductor / electrolito tiene lugar en el semiconductor. Sin embargo, esto no ocurrirá cuando [2,3]:

- i) El semiconductor esté excesivamente dopado o degenerado. Para CdS, esto ocurre cuando la densidad de portadores libres es mayor que, aproximadamente, 10^{25} m^{-3} .
- ii) Exista una condición de carga superficial considerable. Esto ocurre cuando el nivel de Fermi en la superficie está cercano al borde de la banda de conducción (situación de acumulación) o al de la banda de valencia (situación de inversión).
- iii) La concentración de estados superficiales sea muy alta. En este caso, el cambio en el estado de carga de los mismos produce una redistribución de potencial en la interfaz. En particular, la carga de estos estados puede conducir a un aumento sustancial de la contribución de ϕ_H al potencial total aplicado $U - U_{fb}$.

Estos casos conducen a un comportamiento totalmente distinto de la interfaz cuando se los compara con el caso ideal. En este último, la posición energética de los bordes de banda en la superficie con respecto a los niveles energéticos del electrolito no varía (*pinning* de los bordes de banda en la superficie). Para los otros tres casos, la posición energética de los bordes de banda en la superficie se desplaza con respecto a los niveles energéticos del electrolito en una cantidad

$\Delta\phi_H$, y que es función del potencial aplicado U (*unpinning* de los bordes de banda o también *pinning* del nivel de Fermi).

3.3 Capacidad de la región de carga espacial: Modelo clásico

La capacidad diferencial para la región de carga espacial en el semiconductor, C_{SC} , expresada por unidad de área, es:

$$(6.1) \quad C_{SC} = e \frac{dn}{dV_s}$$

donde $n(V_s)$ es el exceso superficial de portadores, e incluye tanto a aquellos que están libres como los que están atrapados en estados localizados. Así, es posible describir la dependencia de C_{SC} con el potencial V_s si se conoce $n(V_s)$. Sin embargo, el uso de esta ecuación lleva implícitas una serie de suposiciones:

- i) Es posible despreciar la cinética de carga y descarga de los estados localizados.
- ii) No hay impedimentos en el transporte de los portadores en la región de carga espacial.
- iii) Se desprecian los efectos de inhomogeneidades (*i.e.* bordes de grano)

Sin embargo estas suposiciones no siempre se cumplen, fundamentalmente en materiales policristalinos. La cinética de carga y descarga de estados localizados presenta efectos apreciables a las frecuencias usuales de medición y la presencia de inhomogeneidades introduce desviaciones al comportamiento capacitivo ideal. A pesar de estas limitaciones, la medición de la capacidad de carga espacial sigue siendo una herramienta ampliamente usada en el estudio y caracterización de las propiedades interfaciales y electrónicas de electrodos semiconductores [2, 3].

En ausencia de estados en la banda prohibida, la capacidad de la región espacial para un semiconductor tipo n es [2,3]:

$$(6.2) \quad C_{SC} = \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_0 n_0 e}{2} \right)^{1/2} (U - U_{fb})^{-1/2}$$

con ϵ_r la constante dieléctrica relativa del semiconductor, ϵ_0 la permitividad del vacío, n_0 la densidad de portadores libres y e la carga del electrón. Sin embargo, la forma más usual de escribir la ecuación 6.2 es la representación de Mott-Schotky:

$$(6.3) \quad \frac{1}{C_{SC}^2} = \left(\frac{2}{\epsilon_r \epsilon_0 n_0 e} \right) (U - U_{fb}),$$

ecuación ampliamente usada para analizar la capacidad de la región de carga espacial en junturas de estado sólido y semiconductor/electrolito [2, 3].

3.4 Densidad superficial de carga en la región de carga espacial

La formación de una región de carga espacial y la caída de potencial eléctrico cerca de la superficie de un electrodo semiconductor genera un cambio en la energía potencial de los electrones dentro del mismo que depende de la distancia a la interfaz. Como consecuencia de esta energía potencial extra, la energía de las bandas del sólido en la adyacencia de la interfaz es distinta de la que posee en el seno del mismo [2,6,7]. La Figura 3.2 muestra un esquema simplificado de la estructura de bandas para la interfaz semiconductor tipo n / electrolito. En ésta, BC es la energía del fondo de la banda de conducción, BV la energía del tope de la banda de valencia y E_F el nivel de Fermi. Debido a que la carga de los electrones es negativa, esta energía potencial extra hace que las

bandas se curven hacia abajo si $V_S > 0$, y hacia arriba si $V_S < 0$. En el caso especial en que $V_S = 0$, las bandas permanecen planas hasta la superficie. El potencial U para el que se obtiene esta situación se llama potencial de banda plana, U_{fb} . Para este potencial, la energía de las bandas es la misma en todo el semiconductor. Para el caso particular de un semiconductor tipo n , cuando las bandas están curvadas hacia abajo, los electrones se acumulan en la adyacencia de la superficie, Figura 3.2a. En cambio, si las bandas están curvadas hacia arriba, los electrones son removidos de la región cercana a la superficie, Figura 3.2b, y las únicas cargas que permanecen en esta región son los estados donores ionizados.

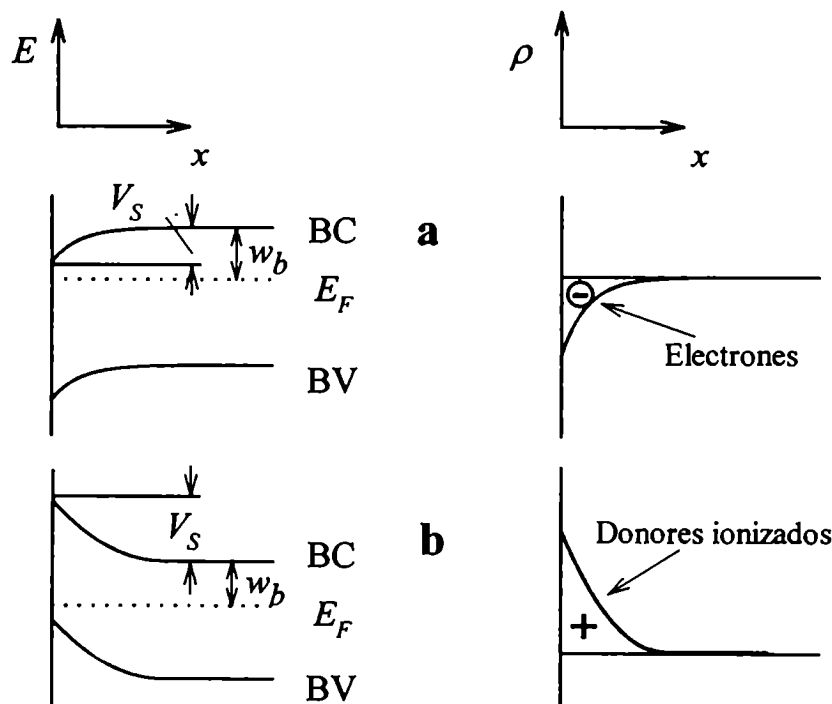


Figura 3.2: Curvatura de las bandas y densidad de carga en la cercanía de la superficie para un semiconductor tipo n . **a:** acumulación, $V_S > 0$; **b:** agotamiento, $V_S < 0$.

El cálculo de la distribución de potencial y del exceso superficial de carga para una juntura Schottky con un electrodo semiconductor monocristalino y

uniforme ha sido ampliamente tratado en la literatura [6-12]. Sin embargo, la extensión a materiales policristalinos o amorfos no es trivial debido a la naturaleza inhomogénea de los mismos, si bien existen trabajos donde esta problemática ha sido tratada [13,14].

Para un semiconductor policristalino, el potencial electrostático $V(\mathcal{F})$ está relacionado con la densidad de carga local, $\rho(\mathcal{F})$, a través de la ecuación de Poisson:

$$(3.8) \quad \nabla^2 V(\vec{r}) = -\frac{\rho(\vec{r})}{\epsilon_r \epsilon_0}$$

donde \mathcal{F} es el vector posición, ϵ_r es la constante dieléctrica relativa del semiconductor y ϵ_0 es la permitividad del vacío. Para un semiconductor tipo n , la densidad de carga local, $\rho(\mathcal{F})$, puede escribirse como:

$$(3.9) \quad \rho(\vec{r}) = e N_V(\vec{r}, V) + e N_S(\vec{r}, V) + e N_L(\vec{r}, V)$$

donde $e N_V(\mathcal{F}, V)$ es la densidad de carga en volumen localizada en estados donores o aceptores ionizados, y estados trampa ocupados. $e N_S(\mathcal{F}, V)$ es la densidad de carga superficial localizada en la interfaz entre cristalitas y se origina en discontinuidades cristalográficas y/o impurezas. Estos estados se comportan en general como trampas de portadores mayoritarios (neutros cuando están vacíos y cargados cuando están ocupados) y dan origen a barreras de potencial localizadas en dichas interfaces. Finalmente, $e N_L(\mathcal{F}, V)$ es la densidad en volumen de electrones libres, y se origina en la ionización de los estados donores o aceptores.

Estas tres contribuciones no son necesariamente independientes entre sí, ya que la presencia de barreras intergrano puede controlar, en parte, la carga de estados en la banda prohibida distribuidos en la propia cristalita. Debido a esto, la resolución de la ecuación 3.8 con la ecuación 3.9 involucra una serie de simplificaciones.

3.4.1 Aproximación Local y de Medio Continuo

Es posible resolver la ecuación de Poisson (ecuación 3.8) si se realizan las siguientes aproximaciones:

- i) La extensión de la región de carga espacial debida al potencial superficial, L_{SC} , es mucho mayor que el tamaño característico L de las cristalitas. Es posible entonces suponer que los estados electrónicos interfaciales entre cristalitas están uniformemente distribuidos dentro del semiconductor. Esta aproximación de ‘medio continuo’, ha sido usada para analizar la respuesta capacitiva de electrodos policristalinos de TiO_2 y de $Fe_xTi_{1-x}O_y$ [14,15] y espectros de impedancia de electrodos policristalinos de TiO_2 [16,17]. Sin embargo, la validez de esta aproximación no ha sido, en general, verificada.
- ii) La extensión de la región de carga espacial, L_{SC} , es menor que L . Esta se encuentra entonces contenida dentro de las cristalitas en contacto con el electrolito. Aquí los bordes de grano no afectan la distribución de potencial generada por el potencial V_S en la superficie del electrodo y el material policristalino, en lo que hace a la distribución de potencial debida a la barrera superficial, se comporta como un conjunto de múltiples electrodos monocristalinos. Esta aproximación fue utilizada para analizar la dependencia con el potencial de los espectros UV/Vis de electrodos policristalinos de ZnO y TiO_2 [18,19] y para modelar la juntura Cu_2S / CdS en dispositivos fotovoltaicos policristalinos [7].

Para longitudes de la región de carga espacial, L_{SC} , menores o mucho mayores que la distancia característica de los bordes de grano, L , la ecuación de Poisson es:

$$(3.10) \quad \frac{d^2V(x)}{dx^2} = - \frac{\rho}{\epsilon_r \epsilon_0}$$

Esta ecuación implica describir al semiconductor como un objeto plano semi infinito. Para $L_{SC} \gg L$, esta aproximación será válida siempre que la

extensión de la región de carga espacial sea menor que el espesor del electrodo. Para $L_{SC} < L$, esta aproximación será válida si las cristalitas no se apartan demasiado de una geometría cúbica, o para cristalitas esféricas, si el radio de curvatura de las mismas es mucho mayor que la extensión de la región de carga espacial. En la ecuación 3.10, la densidad de carga ρ es independiente de la posición, y para un semiconductor tipo n es:

$$(3.11) \rho = e\langle N_d \rangle - e2\pi^{-1/2} N_C F_{1/2}(v - w_b) + e \int_{EV}^{EC} \frac{\langle D_S(E) \rangle dE}{1 + (1/2) \exp((E - E_F)/kT)},$$

donde se hace uso de las variables adimensionales v y w_b (ver Figura 3.2),

$$v = eV / kT, \quad w_b = (E_F - E_C) / kT, \quad N_C = 2(2\pi(m_n^*kT/h^2))^{3/2},$$

y donde $\langle N_d \rangle$ es la densidad promedio de donores (los que se suponen completamente ionizados), E_F la energía del nivel de Fermi, EC la energía del fondo de la banda de conducción, EV la energía del tope de la banda de valencia, m_n^* la masa efectiva de los electrones,

$$(3.12) \quad F_{1/2}(y) \equiv \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2} dx}{1 + \exp(x - y)}$$

la integral $\frac{1}{2}$ de Fermi; e , k , T , y h tienen su significado usual.

En la ecuación 3.11, el primer término es la densidad de carga de los estados donores y el segundo término corresponde a la densidad de electrones libres en la banda de conducción, calculada suponiendo una densidad de estados parabólica

[6,8]. El tercer término tiene en cuenta la existencia de estados donores o estados trampa distribuidos en la banda prohibida, con densidad promedio $\langle D_S(E) \rangle$.

El significado de $\langle N_d \rangle$ y $\langle D_S(E) \rangle$ depende del caso límite que se considere. Para $L_{SC} \gg L$, $\langle N_d \rangle$ es la densidad de donores y $\langle D_S(E) \rangle$ es la densidad de estados en la banda prohibida, promediados en un volumen mucho mayor que el volumen característico de cada cristalita. Por lo tanto, en $\langle D_S(E) \rangle$ están incluidos no solamente los estados intrínsecos que pueda poseer cada cristalita en su interior, sino también aquellos originados por la existencia de bordes de grano. En cambio, para $L_{SC} < L$, $\langle N_d \rangle$ es la densidad de donores de cada una de las cristalitas y $\langle D_S(E) \rangle$ tiene en cuenta solamente estados en la banda prohibida contenidos en el seno de cada cristalita.

Sin embargo, el conocimiento de la densidad de carga superficial no alcanza para describir adecuadamente a algunas de las propiedades electrónicas superficiales. En particular, los fenómenos de transporte de carga dependen de la densidad de carga que se encuentra libre, por lo que es necesario calcularla.

En esta sección, se mostrarán expresiones para el exceso superficial de portadores, $n(V_S)$, y el exceso superficial de portadores libres, $n_L(V_S)$, para un semiconductor tipo n para las situaciones límite planteadas anteriormente. Esto se hará para tres densidades de estados en la banda prohibida: i) semiconductor con un solo estado donador totalmente ionizado ($\langle D_S(E) \rangle = 0$), ii) un estado trampa en la banda prohibida y un estado donador totalmente ionizado, y iii) una banda continua de estados trampa en la banda prohibida y un estado donador totalmente ionizado. Las densidades ii) y iii) fueron elegidas debido a que se ha encontrado que representan de manera adecuada las densidades de estados presentes en los bordes de grano de materiales policristalinos [1,4,6,21,22].

3.4.1.1 $D_S(E) = 0$.

En caso de un semiconductor no degenerado, tipo n , y con un solo estado donador con densidad $\langle N_d \rangle$ totalmente ionizado en la banda prohibida, la densidad de carga en el seno del material es:

$$(3.13) \quad \rho = e \langle N_d \rangle - e 2\pi^{-1/2} N_C F_{1/2}(v - w_b)$$

Si bien el semiconductor se supone no degenerado, se hace uso de la estadística de Fermi-Dirac (a través de $F_{1/2}$) para poder tener en cuenta posibles efectos de degeneración superficial. En este caso la densidad de portadores libres $\langle n_0 \rangle$ coincide con $\langle N_d \rangle$, y el valor de w_b se obtiene resolviendo la ecuación 3.13 en el seno del material, donde $\rho = 0$. Nótese que esta ecuación no depende explícitamente de la coordenada x , sino de manera implícita a través del potencial normalizado v . Esta es una consecuencia de haber supuesto una distribución espacialmente homogénea para los estados electrónicos.

El exceso superficial de portadores, $n(v_s)$, se obtiene integrando la ecuación de Poisson (ecuación 3.10) con las condiciones de contorno: $v = v_s$ en la superficie ($x = 0$) y $(dv/dx) = 0$ en el seno del material [6,12]:

$$(3.14) \quad n(v_s) = \pm (\epsilon_r \epsilon_0 kT \langle n_0 \rangle / e^2)^{1/2} F(w_b, v_s)$$

con

$$(3.15) \quad F(w_b, v_s) \equiv \sqrt{2} \left[\frac{4}{3} \pi^{-1/2} \exp(w_b) F_{3/2}(v_s - w_b) - v_s - 1 \right]^{1/2}$$

donde

$$(3.16) \quad F_{3/2}(y) \equiv \int_0^{\infty} \frac{x^{3/2} dx}{1 + \exp(x - y)}$$

es la integral 3/2 de Fermi. En las ecuaciones precedentes, los subíndices s y b refieren a valores en la superficie y en el seno del material respectivamente. En la ecuación 3.14, el signo más corresponde a la región de acumulación ($v_s > 0$, $n(v_s) > 0$), y el signo menos a la de agotamiento ($v_s < 0$, $n(v_s) < 0$). Debido a la ausencia de estados trampa, en este caso particular el exceso superficial de portadores coincide con el exceso superficial de portadores libres.

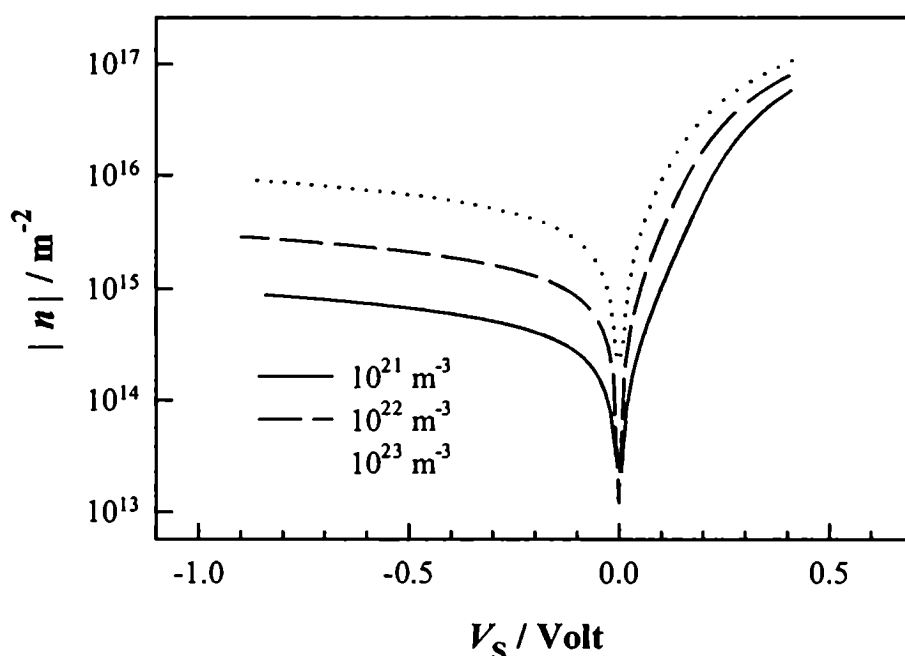


Figura 3.3: Exceso superficial de portadores de carga para un semiconductor tipo n en función del potencial superficial, para distintos valores de densidad de portadores libres $\langle n_0 \rangle$. Para los cálculos se utilizaron los parámetros correspondientes al CdS (Tabla 3.1)

La Figura 3.3 muestra una serie de curvas para el exceso superficial de portadores en función del potencial superficial, V_s , calculadas para distintas densidades de portadores libres, usando los parámetros de CdS [20] que se muestran en la Tabla 3.1. Como se observa en la figura, todas las curvas presentan una dependencia suave con el potencial superficial en la zona de agotamiento

($V_S < 0$). En esta región de potencial, el exceso superficial de portadores es negativo y se debe a la remoción total de portadores libres de la superficie, y la carga superficial está formada en su totalidad por los estados donores totalmente ionizados. En la región de acumulación ($V_S > 0$), el exceso superficial de portadores crece abruptamente (en forma exponencial) y luego más suavemente cuando la superficie comienza a estar degenerada ($EC < E_F$).

Tabla 3.1: Parámetros electrónicos para CdS.

E_{gap}	2.5 eV
m_e^*/m_e	0.27
m_h^*/m_h	0.07

3.4.1.2 Un único nivel trampa.

En este caso se tiene, además de un estado donador con densidad $\langle N_d \rangle$, estados trampa con densidad $\langle N_t \rangle$ y energía E_t dentro de la banda prohibida, para los cuales se supone que son neutros cuando están ocupados y que cada uno tiene capacidad para un solo electrón. Los estados trampa se originan en defectos dentro de cada dominio cristalino o en los bordes de grano. En ambos casos, y sobre la base de lo discutido anteriormente, se los considerará uniformemente distribuidos. Para este caso, la densidad de carga en el seno del material es:

(3.17)

$$\rho = e \langle N_d \rangle - e 2\pi^{-1/2} N_C F_{1/2}(v - w_b) + e \frac{\langle N_t \rangle}{1 + (1/2) \exp\{[(E_t - E_F)/kT] - v\}}$$

Contrariamente al caso anterior, la densidad de portadores libres no es la densidad de donores, debido a que parte de los electrones están atrapados en los estados trampa. La densidad de electrones libres se obtiene entonces resolviendo

la ecuación 3.17 en el seno del material, donde $\rho = 0$. El exceso superficial de portadores se calcula procediendo igual que en la sección anterior. Sin embargo, es preciso tener en cuenta que este exceso superficial incluye a portadores libres superficiales y a aquellos que se encuentran atrapados, y que por lo tanto deben ser descontados. Se obtiene así [2] el exceso superficial total de portadores,

$$(3.18) \quad n(v_s) = \pm \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_0 kT \langle n_0 \rangle}{e^2} \right)^{1/2} F(v_s)$$

con

$$(3.19) \quad F(v_s) = \sqrt{2} \left\{ \frac{4}{3} \pi^{-1/2} \exp(w_b) F_{3/2}(v_s - w_b) - \left(\frac{\langle N_d \rangle}{\langle n_0 \rangle} \right) v_s - 1 \right. \\ \left. - \left(\frac{\langle N_t \rangle}{\langle n_0 \rangle} \right) \ln \left[\frac{1 + 2 \exp(-(E_t - E_F)/kT)}{1 + 2 \exp(-(E_t - E_F)/kT + v_s)} \right] \right\}^{1/2}$$

y el exceso superficial de portadores libres, $n_L(v_s)$:

$$(3.20) \quad n_L(v_s) = \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_0 kT \langle n_0 \rangle}{e^2} \right)^{1/2} \left[\pm F(v_s) \right. \\ \left. - \int_{v_s}^0 \frac{\frac{\langle N_d \rangle}{\langle n_0 \rangle} - \frac{\langle N_t \rangle}{\langle n_0 \rangle} \left(\frac{1}{1 + (1/2) \exp((E_t - E_F)/kT - v)} \right) - 1}{\mp F(v)} dv \right]$$

En la ecuación 3.20, $F(v_s)$ representa la contribución de todos los portadores, mientras que el término integral descuenta a los portadores que están

ocupando estados trampa. Para niveles trampa muy profundos, la integral en la ecuación 3.20 es nula, y el semiconductor se comporta como en el caso "ideal", dado por las ecuaciones 3.14 y 3.15, excepto que la densidad de portadores libres no es igual a $\langle N_d \rangle$, sino a $\langle N_d \rangle - \langle N_t \rangle$.

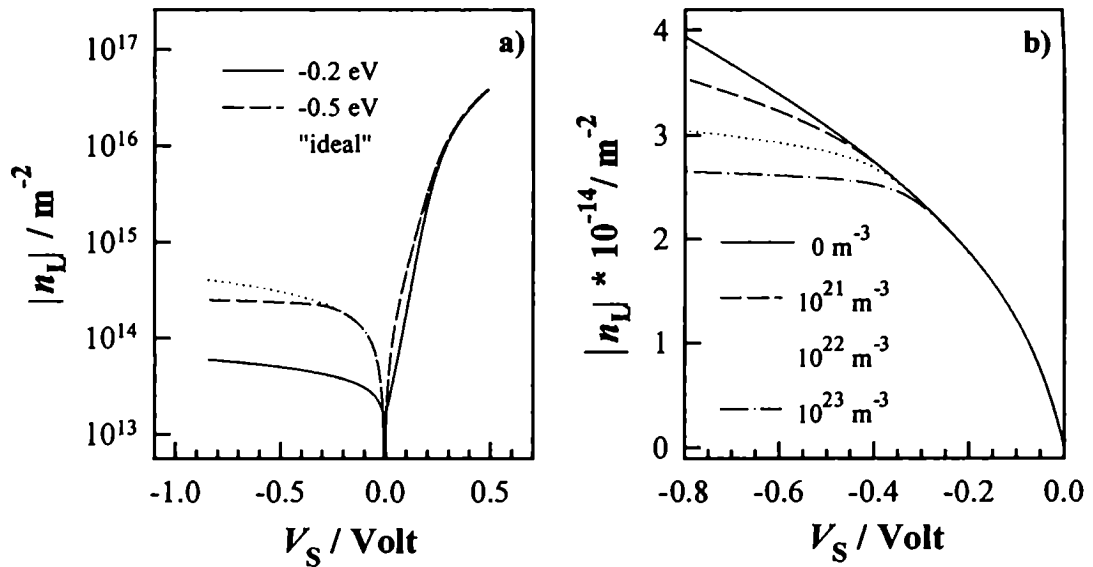


Figura 3.4: Exceso superficial de portadores libres para un semiconductor tipo n , en función del potencial superficial. a) para distintos valores de energía de estados trampa, E_t . b) para distintos valores de densidad de estados trampa, $\langle N_t \rangle$. Los restantes parámetros usados se indican en el texto. Para los cálculos se utilizaron los parámetros correspondientes de CdS (Tabla 3.1).

La Figura 3.4 muestra una serie de cálculos para el exceso superficial de portadores libres en función del potencial superficial. El caso $N_t = 0$ se incluyó como referencia. Se hicieron dos tipos distintos de cálculos: para la Figura 4a, se varió E_t en cada una de las curvas, y se mantuvo constante $\langle n_0 \rangle$ ($2.08 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$, $E_F = -0.2 \text{ eV}$ respecto de la banda de conducción) y $\langle N_d \rangle$ ($2.1 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$). $\langle N_t \rangle$ se ajustó en cada caso para mantener la electroneutralidad en el seno del material. Como se observa en la Figura 3.4a, el efecto de la presencia de los estados trampa es mucho mayor en la región de agotamiento que en la de acumulación, donde la

carga y descarga de estados localizados representa una fracción pequeña de la carga total involucrada. Además, el efecto de estos estados trampa es mayor cuanto más cerca del nivel de Fermi está la energía de los mismos. Para $E_t = -0.5$ eV, las diferencias con el caso $N_t = 0$ se notan recién a partir de potenciales superficiales para los cuales los niveles trampa tienen energía al menos igual a la del nivel de Fermi ($V_S \approx -0.3$ V en la Figura 3.4a).

Para la Figura 3.4b, se varió $\langle N_t \rangle$, y se mantuvo constante E_t (-0.5 eV con respecto al fondo de la banda de conducción) y $\langle n_0 \rangle$ ($2.08 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$, $E_F = -0.2$ eV respecto de la banda de conducción). $\langle N_d \rangle$ se ajustó en cada caso para mantener la electroneutralidad en el seno del material ($\langle N_d \rangle$ aumenta al aumentar $\langle N_t \rangle$). Como se observa dicha figura, para potenciales superficiales para los que hay estados trampa con energía igual a la energía del nivel de Fermi ($V_S \approx -0.3$ V), la variación de portadores libres con el potencial superficial es cada vez menor a medida que aumenta $\langle N_t \rangle$. Esto es debido a que los portadores libres representan una fracción cada vez menor de la carga total removida, debido al aumento de $\langle N_t \rangle$ y $\langle N_d \rangle$.

3.4.1.3 Estados trampa uniformemente distribuidos

En el caso de tener una banda de estados trampa ubicada entre el fondo de la banda de conducción y la mitad del ancho de banda prohibida, la densidad de carga dentro del semiconductor es:

(3.21)

$$\rho = e \langle N_d \rangle - e 2\pi^{-1/2} N_C F_{1/2}(v - w_b) + e \int_{E_t}^{EC} \frac{\langle N_t \rangle dE}{1 + (1/2) \exp(((E - E_F)/kT) - v)},$$

donde E_i es el nivel de Fermi intrínseco y se supone, igual que en el caso anterior, que los estados trampa son neutros cuando están ocupados y tienen capacidad para

un solo electrón. Sin embargo, no existen soluciones analíticas para el exceso superficial de portadores, $n(v_s)$, ni para el exceso superficial de portadores libres $n_L(v_s)$ cuando se utiliza la densidad de carga dada por la ecuación 3.21. Este inconveniente se puede subsanar si se aproxima la función de distribución de Fermi-Dirac para la ocupación de los estados en la banda prohibida por una función escalón. Esta aproximación es válida siempre que el nivel de Fermi se encuentre por debajo del fondo de la banda de conducción y por lo tanto, en este caso no se considerarán efectos de degeneración superficial, por lo que se utilizará la estadística de Maxwell-Boltzman para los electrones. Con estas consideraciones, la densidad de carga en el material es:

$$(3.22) \quad \rho = e \langle N_d \rangle - e N_C \exp(v - w_b) - e kT \langle N_t \rangle \left\{ \left(E_g/2 - E_C - E_F \right) / kT + v \right\}$$

Se obtiene así para el exceso total de portadores:

$$(3.23) \quad n(v_s) = \pm \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_0 kT \langle n_0 \rangle}{e^2} \right)^{1/2} F(v_s),$$

con

$$(3.24) \quad F(v_s) = \sqrt{2} \left[\exp(v_s) - v_s + \left(\frac{kT \langle N_t \rangle}{\langle n_0 \rangle} \right) v_s^2 - 1 \right]^{1/2}$$

y para el exceso superficial de portadores libres:

$$(3.25) \quad n_L(v_s) = \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_0 kT \langle n_0 \rangle}{e^2} \right)^{1/2} \left[\pm F(v) - \int_{v_s}^0 \frac{2 \left(\frac{kT \langle N_t \rangle}{\langle n_0 \rangle} \right)^v}{\mp F(v)} dv \right]$$

Al igual que en la ecuación 3.20, el primer término en el corchete representa la totalidad del exceso de portadores superficiales, y el segundo término el correspondiente a los portadores atrapados.

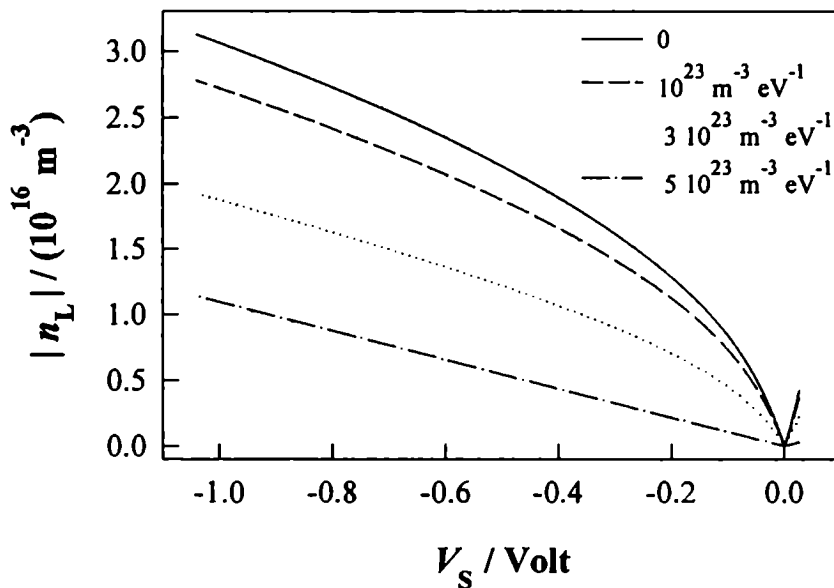


Figura 3.5: Exceso superficial de portadores libres para un semiconductor tipo n , en función del potencial superficial para distintas densidades de estados trampa en la banda prohibida. Para los cálculos se utilizaron los parámetros correspondientes de CdS (Tabla 3.1).

La Figura 3.5 muestra una serie de cálculos del exceso superficial de portadores libres en la región de agotamiento. Estos se hicieron variando la densidad de los estados trampa y manteniendo constante la densidad de donores $\langle N_d \rangle$. Se observa la misma tendencia que para el caso de una densidad

monoenergética de estados trampa; a medida que se aumenta la densidad de estados trampa, la variación del exceso superficial de portadores libres es menor. Es importante notar también que a medida que aumenta la densidad de estados trampa, la curvatura disminuye hasta que, para altas densidades de estados trampa, se observa una relación lineal entre el exceso superficial de portadores libres y el potencial superficial.

3.4.2 Densidad superficial de carga en presencia de barreras intergrano.

Para longitudes de la región de carga espacial, L_{SC} , del orden del tamaño característico de las cristalitas, L , las aproximaciones usadas anteriormente dejan de ser válidas. Por lo tanto, es necesario resolver la ecuación 3.10 teniendo en cuenta la dependencia con la posición de la densidad de carga. Esto se hizo para un sistema modelo unidimensional y uno bidimensional, en los cuales se supuso que la densidad de estados en la banda prohibida es nula (exceptuando estados trampa en la interfaz entre cristalitas) y donde las barreras entre cristalitas son debidas a carga atrapada en la interfaz. Si bien la carga en estos estados interfaciales puede depender del potencial de barrera [4,22,23], se supone que la misma es constante e independiente del mismo. Aunque esto le resta generalidad a los resultados que se mostrarán a continuación, el objetivo de la presente sección no es el análisis cuantitativo de la densidad de carga superficial en presencia de barreras intergrano, sino la discusión cualitativa de los efectos de la presencia de barreras intergrano en las propiedades electrónicas superficiales del semiconductor. Además, se supondrá que los portadores de carga obedecen la estadística de Maxwell-Boltzman, por lo que los posibles efectos de degeneración superficial no serán tenidos en cuenta. Basados en esto, la densidad de carga en el seno de cada cristalita es:

$$(3.26) \quad \rho = e [N_d - N_d \exp(v)]$$

Debido a que la distribución espacial de la carga interfacial entre cristalitas está representada por deltas de Dirac, es necesario hacer uso de la siguiente relación de vínculo entre cristalitas:

$$(3.27) \quad \left. \frac{dV}{dr_j} \right|_i - \left. \frac{dV}{dr_j} \right|_d = \frac{Q_S}{\epsilon_r \epsilon_0}$$

donde r_j es una coordenada perpendicular a la interfaz entre cristalitas, Q_S es la carga interfacial atrapada ($Q_S < 0$), y los subíndices i y d indican derivada a izquierda y a derecha de dicha interfaz.

Por simplicidad, se definió el parámetro α , relacionado con Q_S ,

$$(3.28) \quad \alpha = 1 - (2W/L)$$

donde L es el tamaño de las cristalitas (o el lado, para el caso bidimensional), W es el semi ancho de las barreras intergrano debidas a la carga atrapada Q_S [2,4],

$$(3.29) \quad W = \frac{Q_S}{4eN_d}$$

Por lo tanto, al fijar el valor de α se está fijando automáticamente el valor de Q_S , ya que los cálculos se hicieron manteniendo N_d y L constantes. Esta definición no es arbitraria, ya que α tiene un significado físico preciso, y es la fracción de cristalita no ocupada por barreras intergrano.

La Figura 3.6 muestra una serie de curvas calculadas para el exceso superficial de portadores libres para el caso unidimensional, con $L = 30$ nm, $N_d = 1.23 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$ y α en el rango 0.1 a 0.8. En dicha figura la línea llena indica el exceso superficial de portadores libres para un electrodo monocristalino calculados usando las ecuaciones 3.14 y 3.15 (ausencia de estados trampa en la

banda prohibida) con $N_d = n_0 = 1.23 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$. Estas condiciones fueron elegidas debido a que con estos valores de N_d y L , existe un intervalo de potencial superficial para el cual la región de carga espacial está confinada dentro de la primera cristalita. Los resultados mostrados en la Figura 3.6 indican claramente que hay una región de potencial para la cual el exceso superficial de carga coincide con el de un material monocristalino con la misma densidad de estados donores y coincide con aquella para la cual la región de carga espacial no se superpone con las barreras intergrano. Sin embargo, para potenciales superficiales mayores que un cierto potencial característico (que depende de la extensión W de las barreras), el exceso superficial de portadores libres se desvía marcadamente del calculado para un electrodo monocristalino. La Figura 3.7 muestra los perfiles de potencial dentro de las primeras cristalitas para distintos potenciales superficiales, con $\alpha = 0.2$. En esta figura, la interfaz semiconductor/electrolito está ubicada en $x = 0$ y los bordes de grano están indicados con líneas punteadas verticales. Se observa que para potenciales superficiales más negativos que aproximadamente -0.3V , la barrera superficial comienza a solapar con la barrera localizada en el primer borde de grano. Como puede observarse en la Figura 3.6, este potencial coincide con aquel para el cual la curva para $\alpha = 0.2$ se desvía del comportamiento monocristalino. Resultados similares se obtuvieron para condiciones geométricas iguales a las anteriores, pero para $N_d = 3 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$.

Cálculos similares fueron hechos para la misma configuración geométrica, pero usando una densidad de donores significativamente menor, y valores de α en el intervalo 0.2 a 0.6, Figura 3.8. En este caso, la línea continua es el exceso superficial de portadores libres, calculados utilizando el modelo monocristalino ideal con $N_d = 10^{23} \text{ m}^{-3}$. La región de carga espacial superficial se extiende en este caso sobre varias cristalitas, Figura 3.9, y por lo tanto la misma siempre interactúa con las barreras intergrano. Este es el origen de las desviaciones observadas en todo el intervalo de potencial, en la Figura 3.8.

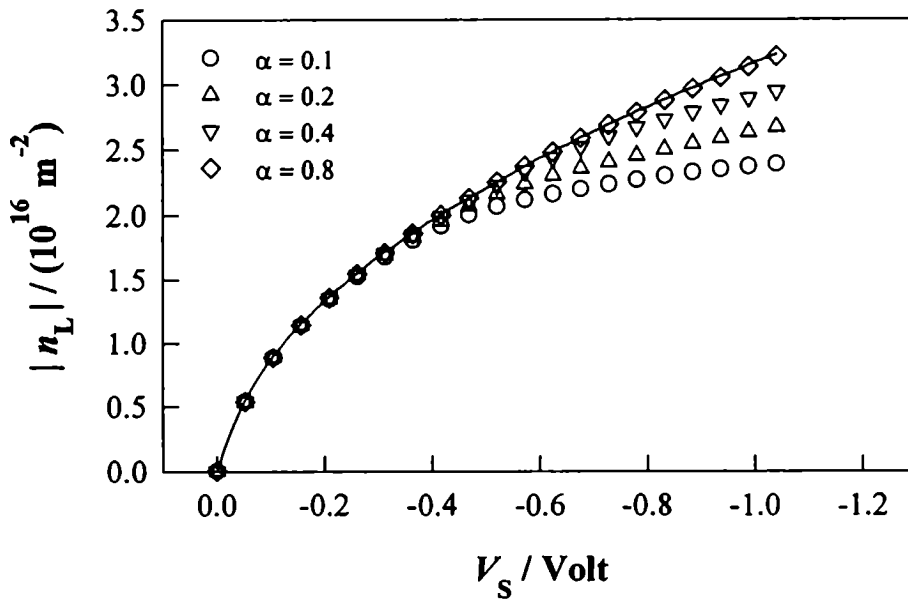


Figura 3.6: Exceso superficial de portadores libres para una cadena unidimensional de cristalitas. Estos fueron calculados con $N_d = 1.23 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$. La línea llena representa el exceso superficial de portadores libres calculados usando la ecuación 3.14 con la densidad de donores indicada. Para los cálculos se utilizaron los parámetros correspondientes de CdS (Tabla 3.1)

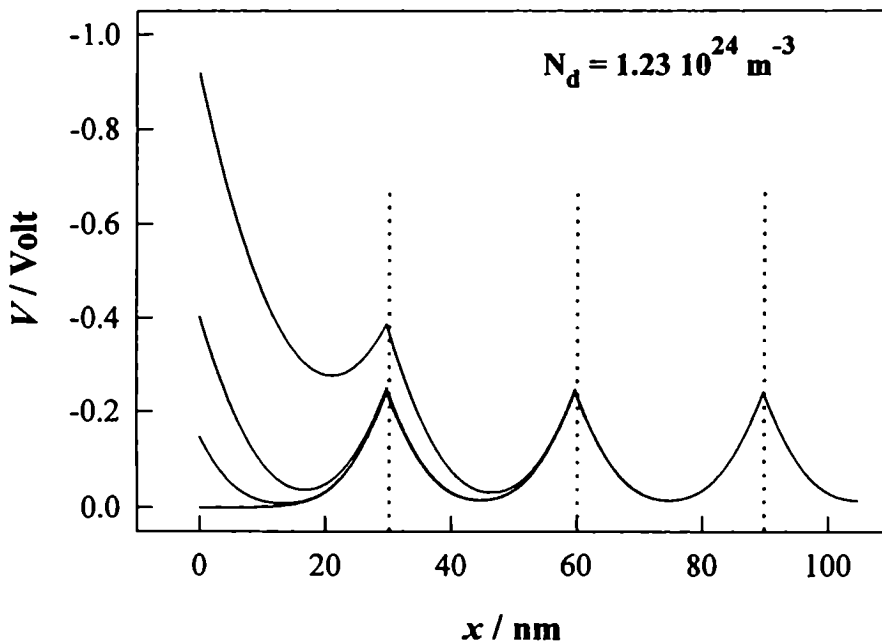


Figura 3.7: Perfiles de potencial calculados para $\alpha = 0.2$ y $N_d = 1.23 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$. Solo se muestran las primeras cristalitas. Para los cálculos se utilizaron los parámetros correspondientes de CdS (Tabla 3.1).

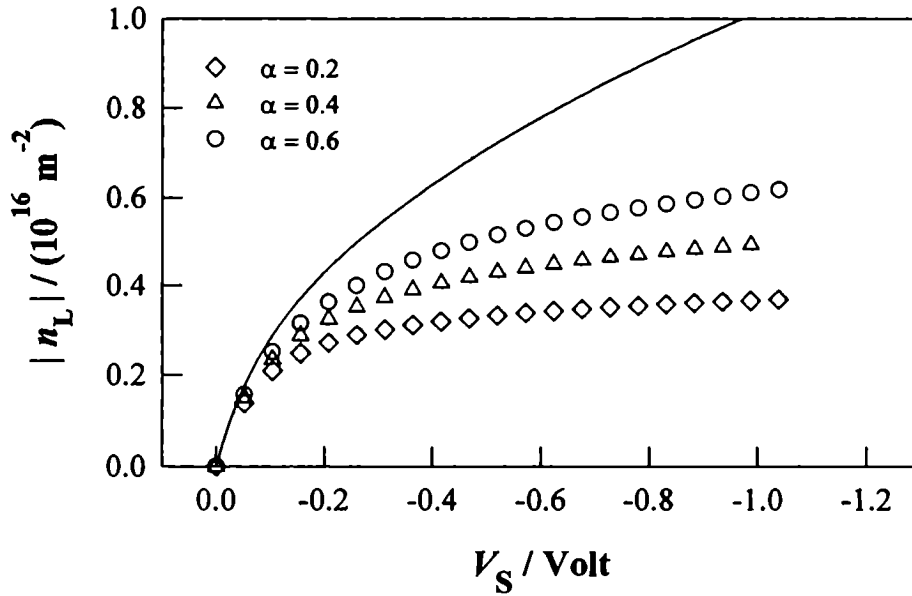


Figura 3.8: Exceso superficial de portadores libres para una cadena unidimensional de cristalitas. Estos fueron calculados con $N_d = 10^{23} \text{ m}^{-3}$. La línea llena representa el exceso superficial de portadores libres calculados usando la ecuación 3.14 con la densidad de donores indicada. Para los cálculos se utilizaron los parámetros correspondientes de CdS (Tabla 3.1).

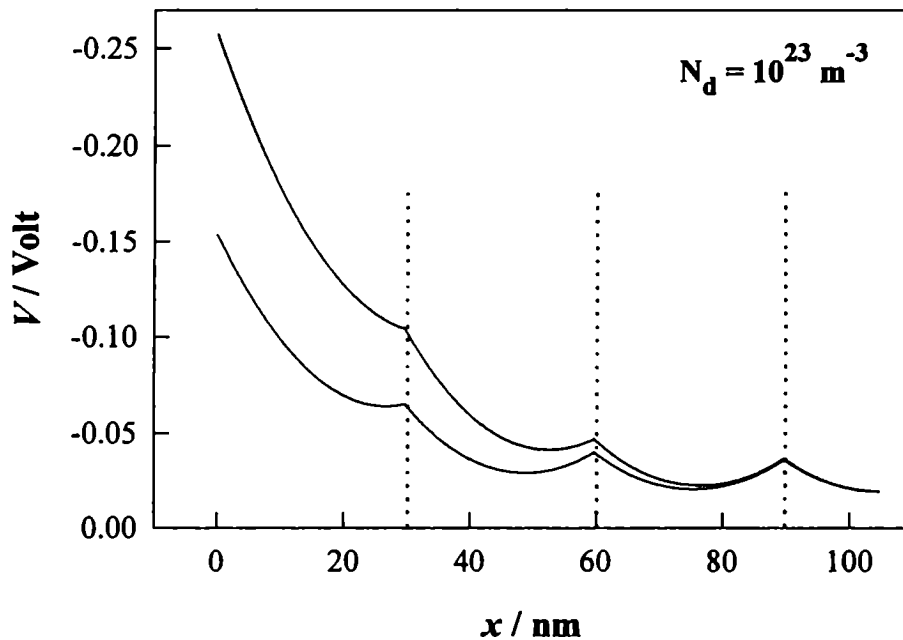


Figura 3.9: Perfiles de potencial calculados para $\alpha = 0.4$ y $N_d = 10^{23} \text{ m}^{-3}$. Solo se muestran las primeras cristalitas. Para los cálculos se utilizaron los parámetros correspondientes de CdS (Tabla 3.1).

Los resultados mostrados hasta ahora solo tienen en cuenta la interacción de la región de carga espacial superficial con barreras que son paralelas a la superficie. Sin embargo, es necesario tener en cuenta la posible interacción con barreras perpendiculares a la superficie. Para esto se resolvió la ecuación de Poisson para una cristalita bidimensional de lado $L = 60 \text{ nm}$, $N_d = 1.23 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$ y $\alpha = 0.5$. En estos cálculos se usó la densidad de carga y las condiciones de borde usadas en los cálculos numéricos presentados anteriormente, ecuaciones 3.26 y 3.27. Se computó primero el perfil de potencial superficial cuando no hay un potencial externo aplicado y se simuló la interacción del semiconductor con el electrolito suponiendo la presencia de una densidad de carga superficial debida a procesos de adsorción [3]. Para simular la aplicación de un potencial controlado externo a la interfaz semiconductor / electrolito, se le sumó un potencial V_0 constante (pero distinto en cada uno de los cálculos) al potencial superficial calculado anteriormente. Estos perfiles de potencial se usaron luego como condición de contorno para la cara de la cristalita en contacto con el electrolito. Debido a la carga atrapada en las caras de la cristalita perpendiculares a la que se encuentra en contacto con el electrolito, el potencial en la superficie no es constante, por lo que los valores de V_S a los que se hará referencia a continuación corresponden a aquellos en el centro de dicha cara. La Figura 3.10 muestra los perfiles de potencial calculados para $V_S = 0.073 \text{ V}$.

Las Figuras 3.11a a 3.11c muestran perfiles equipotenciales calculados para cuatro potenciales superficiales distintos, para los cuales la superficie de la cristalita se encuentra siempre en una situación de agotamiento. Se observa que el efecto de variar el potencial superficial es remover portadores libres de la zona neutra (zona comprendida dentro de la curva equipotencial $V = 0$). Además, el ancho en la dirección x de la zona neutra es constante. Así, la variación de carga debida a la barrera superficial será la de una cristalita que posee una longitud efectiva en la dirección x de αL . Para una situación tridimensional con cristalitas cúbicas, el área efectiva de la que se remueve carga es $(\alpha L)^2$.

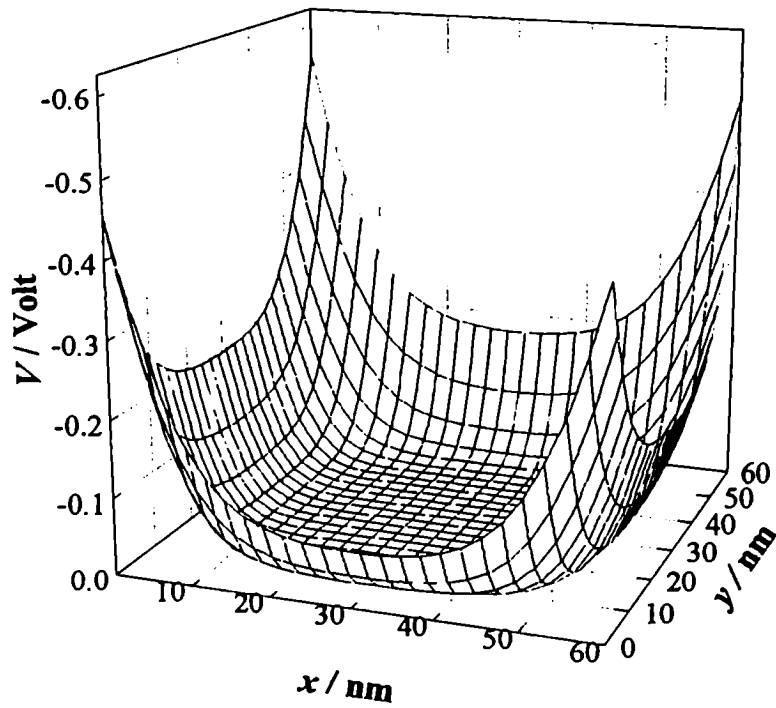


Figura 3.10: Perfiles de potencial calculados con $V_S = -0.073$ V. La interfaz semiconductor / electrolito está sobre la coordenada x . Para los cálculos se utilizaron los parámetros correspondientes de CdS (Tabla 3.1).

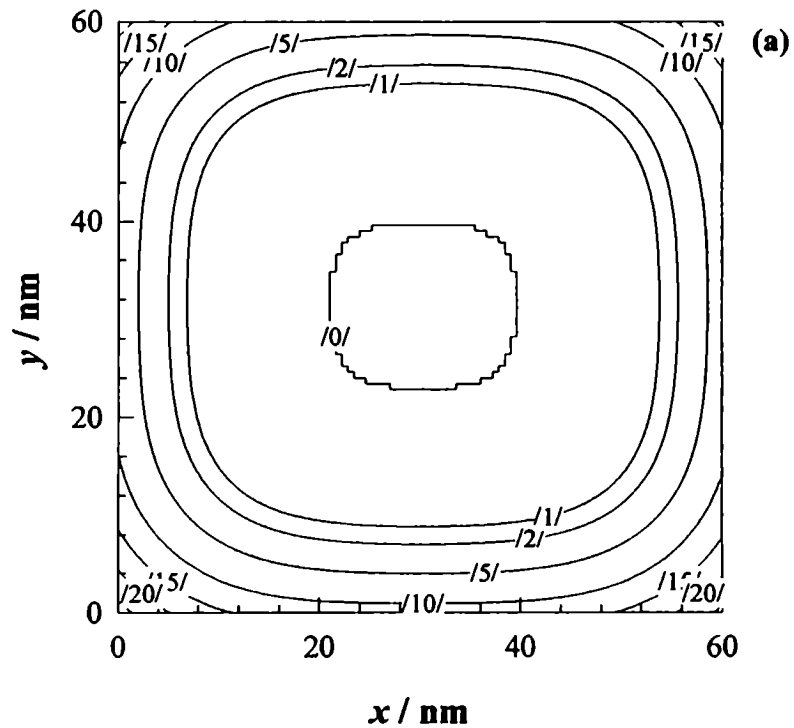


Figura 3.11

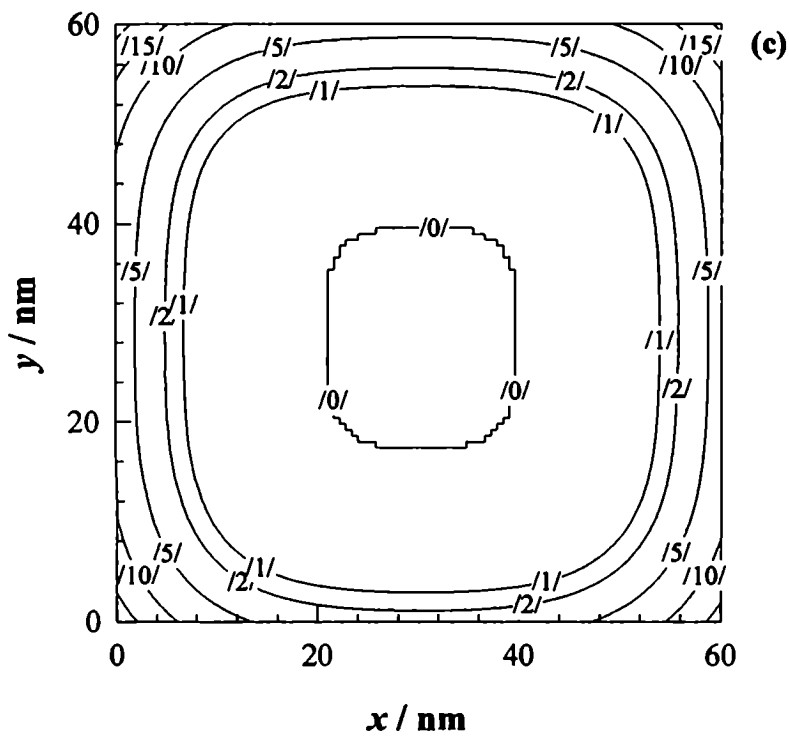
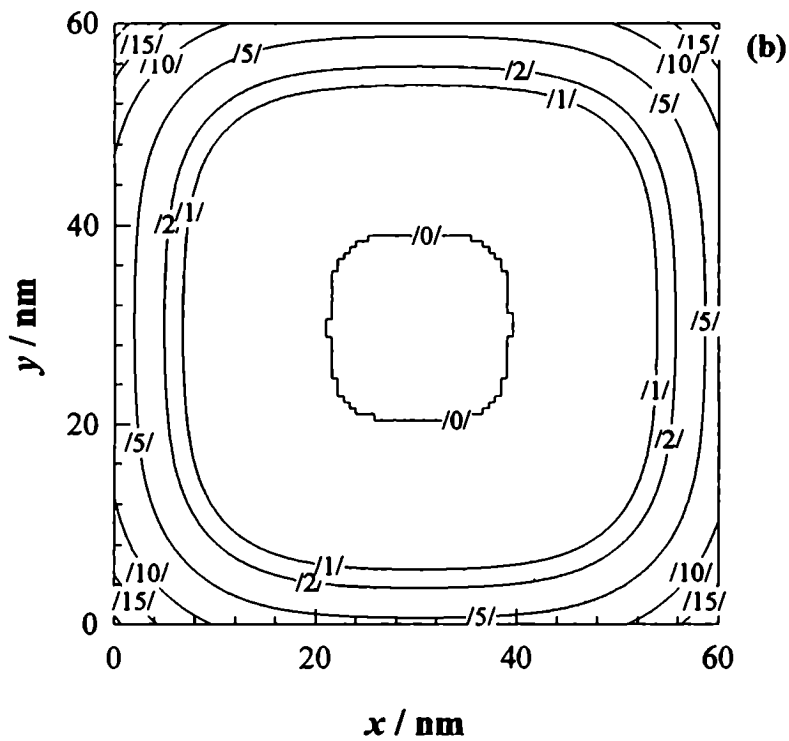


Figura 3.11 (cont.)

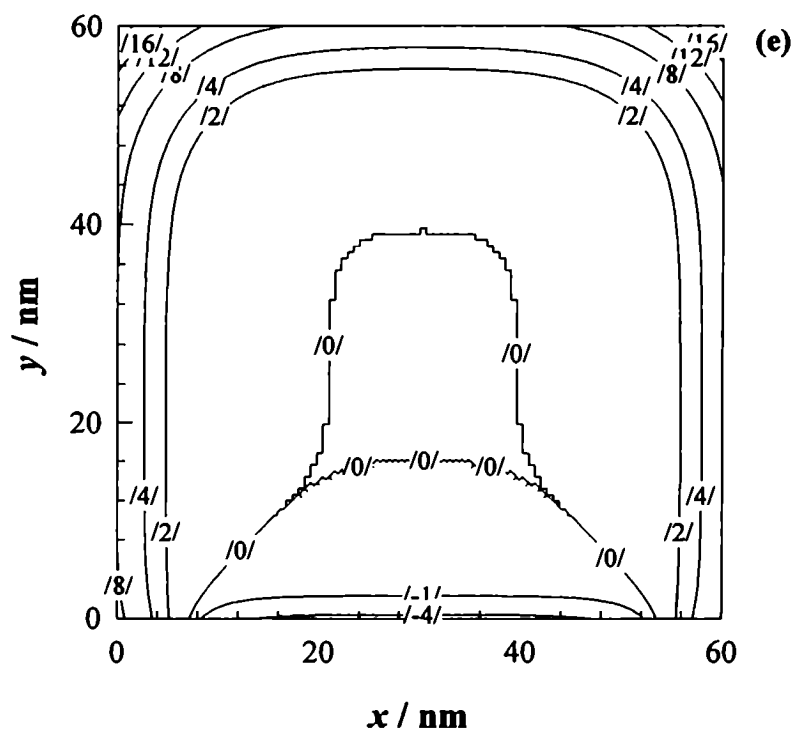
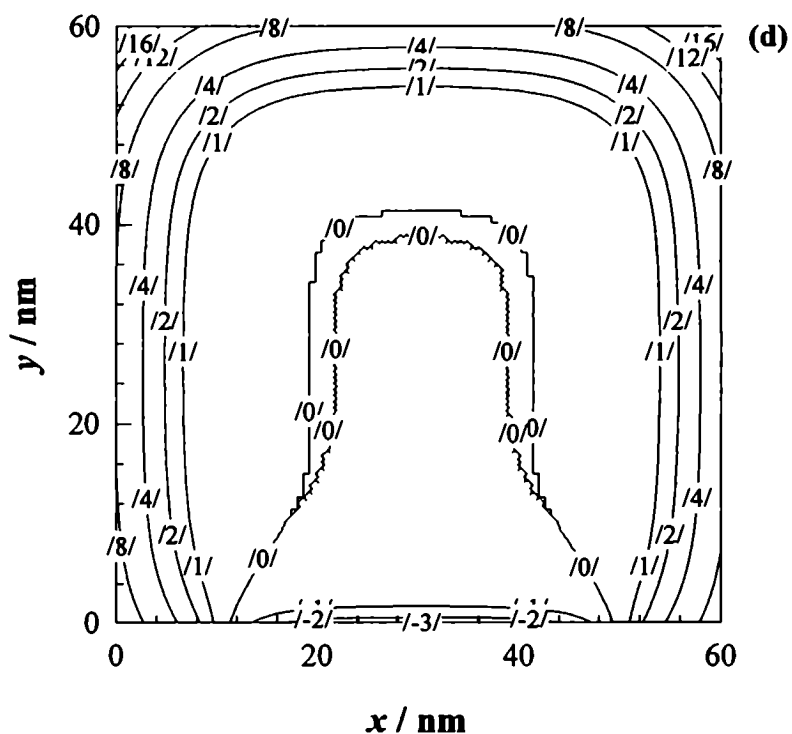


Figura 3.11 (cont): Perfiles equipotenciales calculados con: a) $V_S = -0.31$ V, b) $V_S = -0.16$ V, c) $V_S = -0.08$ V, d) $V_S = 0.075$ V, e) $V_S = 0.15$ V. Los valores de potencial en el gráfico se dan en unidades de (e/kT) ($e/kT = 0.025$ V a 300 K). Para los cálculos se utilizaron los parámetros correspondientes de CdS (Tabla 3.1).

Sin embargo, lo anterior no es válido para potenciales superficiales en los cuales parte de la superficie está en una situación de acumulación, Figuras 3.11d y 3.11e. Para esta situación, el ancho de la región de carga espacial superficial, αL , ya no es constante, se expande a medida que aumenta la acumulación de portadores en la superficie, debido al aumento de α en la superficie.

La Figura 3.12 muestra el exceso superficial de portadores libres para las situaciones mostradas anteriormente (indicados por símbolos en la figura). En la misma, la línea llena muestra el cálculo para αn_L , con $\alpha = 0.5$ y n_L calculado usando el modelo para un monocristal sin estados en la banda prohibida, con $N_d = 1.23 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$. En la misma se observa que en la región de potenciales correspondientes a agotamiento, la dependencia con el potencial para el exceso superficial de portadores es la predicha por el modelo simple de electrodo monocristalino sin estados en la banda prohibida, pero con un área efectiva α veces menor que la real, debido a la disminución del volumen efectivo por la presencia de barreras intergrano.

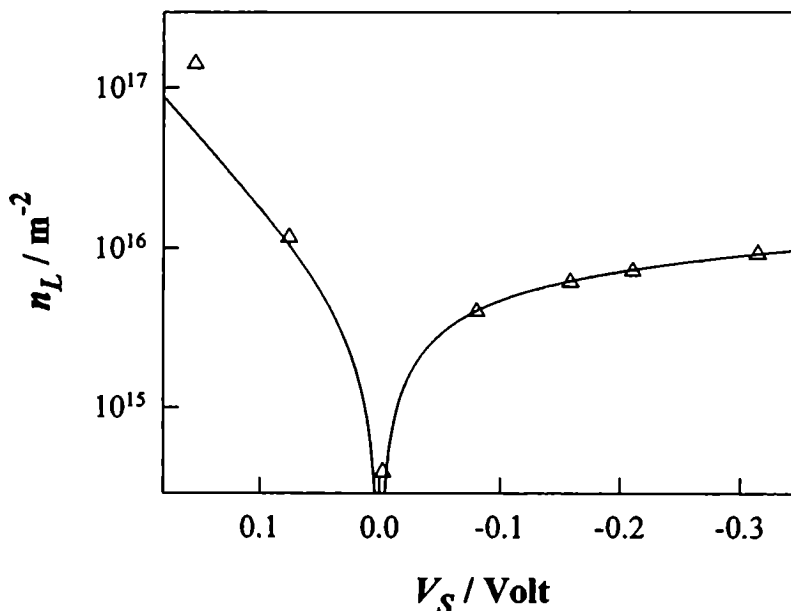


Figura 3.12: (Δ) Densidad superficial de carga calculada para una cristalita cuadrada y (—) αn_L , con n_L calculado para un monocristal sin estados en la banda prohibida. Para los cálculos se utilizaron los parámetros correspondientes de CdS (Tabla 3.1).

3.5 Conclusiones.

En este capítulo se presentaron resultados de cálculos numéricos para el exceso superficial de portadores libres para CdS policristalino unidimensional y bidimensional. Para el caso unidimensional se encontró que para L_{SC} pequeña comparada con L , el exceso superficial de portadores libres está determinado por la densidad de portadores libres n_0 y no por la densidad promedio $\langle n_0 \rangle$ en cada cristalita. En cambio, para L_{SC} comparable a L , la dependencia del exceso superficial de portadores libres para potenciales superficiales en la región de agotamiento se desvía marcadamente de la calculada usando el modelo ideal y por lo tanto la interacción de la barrera superficial con las barreras intergrano debe ser tomada en cuenta. Finalmente, para el cristalitas bidimensionales con $L_{SC} < L$, se encontró que el sistema presenta dos comportamientos distintos, dependiendo de la región de potencial superficial que se considere. Para potenciales en la región de agotamiento, hay una disminución del volumen efectivo debido a la presencia de las barreras intergrano perpendiculares al contacto semiconductor / electrolito. Por lo tanto, el exceso superficial de portadores por unidad de área de cristalita es αn_L , con n_L el correspondiente a un electrodo monocristalino. En cambio, para potenciales en la región de acumulación, la región de carga espacial se expande, α deja de ser constante, y el comportamiento se desvía del de un electrodo monocristalino.

3.6 Referencias.

- [1] E. H. Rhoderick, R. H. Williams, *Metal-Semiconductor Contacts*, Oxford University Press, Oxford (1988).
- [2] Yu. VC. Pleskov, Yu. Ya. Gurevich, *Semiconductor Photoelectrochemistry*, Consultants Bureau, New York (1986).

- [3] S. R. Morrison, *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized metal Electrodes*, Plenum Press, New York (1980).
- [4] *Poly-crystalline Semiconductors*, editor: G. Harbeke, Springer-Verlag, Berlin (1985).
- [5] E. Gileadi, *Electrode Kinetics*, VCH Publishers, New York (1993).
- [6] Manny, en *Surface Science Vol. I*, International Atomic Energy Agency, Vienna (1975).
- [7] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Son, new York (1981).
- [8] J. P. McKelvey, *Solid State and Semiconductor Physics*, Harper & Row, New York (1966).
- [9] V. O. Mowery, *J. Appl. Phys.*, **29**, 1753 (1958).
- [10] G. C. Dousmanis, R. C. Duncan Jr., *J. Appl. Phys.*, **12**, 1627 (1958).
- [11] R. Kingston, S. F. Neustadter, *J. Appl. Phys.*, **26**, 718 (1955).
- [12] R. Seiwatz, M. Green, *J. Appl. Phys.*, **29**, 1034 (1958).
- [13] M. H. Dean, U. Stimming, *J. Electroanal. Chem.*, **228**, 135 (1987).
- [14] M. H. Dean, U. Stimming, *J. Phys. Chem.*, **93**, 8053 (1989).
- [15] E. Lee, S. Pyun, *J. Appl. Electrochem.*, **22**, 156 (1992).
- [16] R. van de Krol, A. Goossens, J. Schoonman, *J. Electrochem.Soc.*, **144**, 1723 (1997).
- [17] M. Dolata, P. Kedzierzawski, J. Augustynski, *Electrochim. Acta*, **41**, 1287 (1996).
- [18] G. Rothemberger, D. Fitzmaurice, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.*, **96**, 5983 (1992).
- [19] Enright, D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem.*, **100**, 1027 (1996).

- [20] L. Solimar, D. Walsh, *Lectures on the Electrical Properties of Materials*, Oxford University Press, London (1995).
- [21] J. Y. W. Seto, *J. Appl. Phys.*, **46**, 5247 (1975).
- [22] G. Baccarani, B. Riccò, G. Spadini, *J. Appl. Phys.*, **49**, 5565 (1978).
- [23] P. Chattopadhyay, D. P. Haldar, S. Chakbarti, M. Ray, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **142**, 117 (1994).

Capítulo 4

Conductancia Superficial

4.1 Introducción

Uno de los objetivos de este trabajo ha sido implementar el método de medición de conductancia superficial *in-situ* para obtener información de la interfaz semiconductor / electrolito para películas delgadas semiconductoras. Si bien esta técnica ha sido usada para caracterizar la interfaz electrodo / solución y las propiedades electrónicas superficiales de películas delgadas metálicas [1,2] y de electrodos semiconductores monocristalinos [3-6], su aplicación al estudio de las propiedades interfaciales y electrónicas superficiales de películas delgadas semiconductoras policristalinas ha estado restringida a dispositivos de estado sólido [7-11]. El uso de esta técnica *in-situ* para estos materiales (en general altamente resistivos) impone severas restricciones ya que las corrientes medidas son extremadamente pequeñas y las corrientes faradaicas, aún de muy pequeña magnitud, interfieren con la medición. Esta interferencia se manifiesta como una corriente o un potencial espúreo (dependiendo de si la medición se realiza a potencial o a corriente constante) en la medida de conductancia, y genera además una distribución de potencial no deseada dentro del electrodo.

En este capítulo se describirán los fundamentos del método, el dispositivo experimental utilizado y la metodología empleada para descontar y estimar los efectos perturbadores debidos a la presencia de corrientes faradaicas. Finalmente, se hará una presentación preliminar de los resultados obtenidos para películas delgadas de CdS y de TiO₂ en electrolitos acuosos.

4.2 Fundamentos del método

Como se mencionó en el capítulo anterior, la presencia de una barrera de potencial superficial tiene como consecuencia la formación de una región de carga espacial en la superficie del electrodo. La conductancia, paralela a la superficie, de esta región de carga espacial es distinta a la de una región de espesor similar, pero ubicada en el interior del material. Esto se muestra en la Figura 4.1, para una

situación de agotamiento superficial. En este caso, debido a que la región de carga espacial ha sido agotada de portadores de carga, la corriente sólo puede circular por fuera de la misma. Se puede pensar, entonces, que un electrodo de película delgada está formado por dos conductancias en paralelo: una correspondiente al seno del material, y otra asociada a la región de carga espacial.

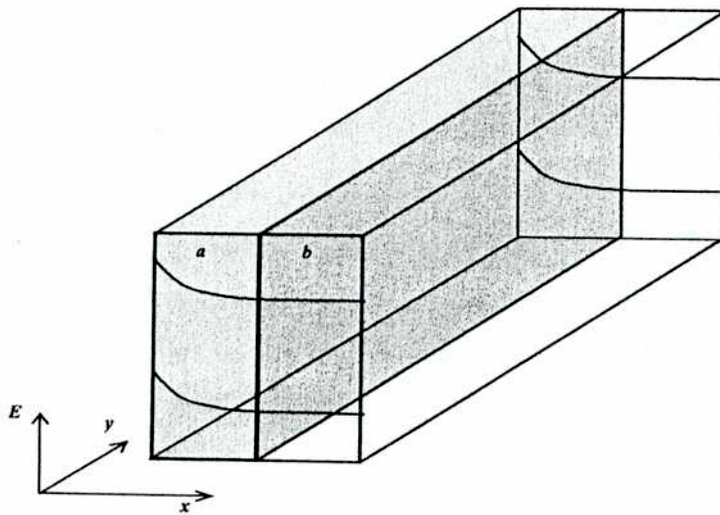


Figura 4.1: Corte trans-versal para una película delgada cuya superficie está agotada de portadores (región *a*), y por lo tanto el transporte de carga es en la región *b*.

Es posible escribir entonces la variación de conductancia superficial con el potencial de electrodo, $\sigma(U)$, referida a la condición de banda plana ($U = U_{fb}$), como [10]:

$$(4.1) \quad \Delta\sigma = \sigma(U) - \sigma_{fb} = e \mu_{\text{sup}}(U) n_L(U)$$

siendo σ_{fb} la conductancia superficial al potencial de banda plana,

$$(4.2) \quad \sigma_{fb} = e \mu n_0 d ,$$

$\mu_{\text{sup}}(U)$ es la movilidad de los portadores en la región de carga espacial, n_0 la densidad de portadores libres, μ la movilidad de los mismos en el seno del material y d el espesor de la película. El significado físico de los parámetros movilidad y densidad de portadores depende del modelo que se emplea. En la aproximación de medio continuo, la densidad de portadores libres representa el promedio sobre muchas cristalitas, que en adelante notaremos como $\langle n_0 \rangle$ y μ es una movilidad promedio, $\langle \mu \rangle$. En el Capítulo 3 se mostró que, en el marco de esta aproximación, el exceso superficial de portadores libres, n_L , depende de la densidad promedio de portadores libres, $\langle n_0 \rangle$. Por lo tanto, las ecuaciones 4.1 y 4.2 dependen de los mismos parámetros promedio. Para el caso particular en que la movilidad en la región de carga espacial sea igual a del seno del material, estas dos ecuaciones describen por completo la dependencia de σ con el potencial, siempre que se conozcan el potencial de banda plana y la densidad de estados en la banda prohibida. En la aproximación local, el exceso superficial de portadores depende de los valores locales de n_0 y de la densidad de estados en la banda prohibida. Además, la movilidad en la región de carga espacial también es un parámetro local y es necesario vincular los valores locales con los valores promedio de $\langle \mu \rangle$ y $\langle n_0 \rangle$ para describir la dependencia de σ con U .

4.3 Instrumentación

El esquema del arreglo experimental utilizado en las mediciones de conductancia superficial se muestra en la Figura 4.2. Para evitar la formación de posibles lazos de tierra, el terminal del electrodo de trabajo se conectó a tierra real. La celda electroquímica se mantuvo en una caja oscura, para evitar efectos fotocorrientes que pudieran perturbar la medición.

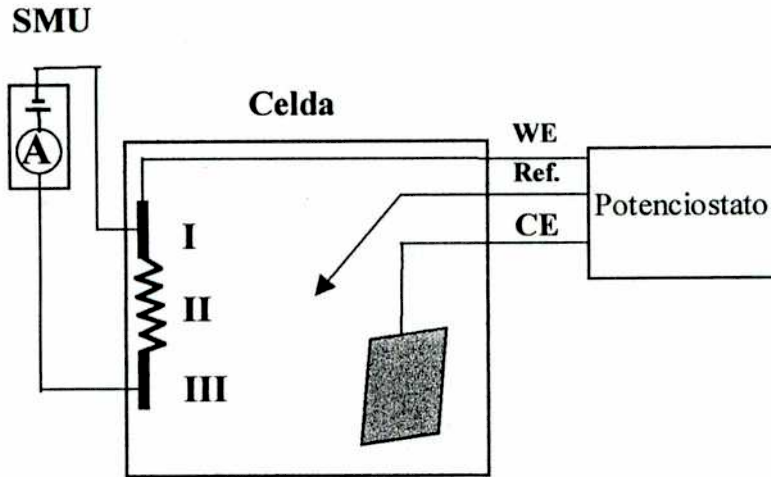


Figura 4.2: Esquema del dispositivo experimental de medición.

La resistencia de las muestras se midió con una unidad de medición (SMU) Keithley 236, en una configuración de dos terminales. El valor de la resistencia de la muestra se determinó aplicando una diferencia de potencial V_m entre sus extremos y midiendo la corriente I_m que circula a través de ella. Esta corriente fue medida a cada potencial de electrodo, U , controlado por el potenciostato, para polarizaciones aplicadas entre los contactos de la muestra (controlados por la fuente de tensión) $V_m = 0$ mV, +5mV (ó +10 mV) y -5 mV (ó -10 mV). Cada valor de I_m se adquiere un cierto tiempo Δt después de cambiar el potencial aplicado V_m , y unos tres minutos después de modificar U para asegurar que las medidas corresponden al sistema en estado estacionario. La corriente al potencial de polarización cero, $I_m(U, V_m = 0)$, se midió al principio y al final de la secuencia a U constante para corregir cualquier deriva en la corriente de base. En la mayoría de los casos se utilizó Δt entre 30 y 60 segundos (pero siempre el mismo durante la secuencia de medición). En todos los casos, las mediciones se realizaron desde potenciales más positivos a potenciales más negativos.

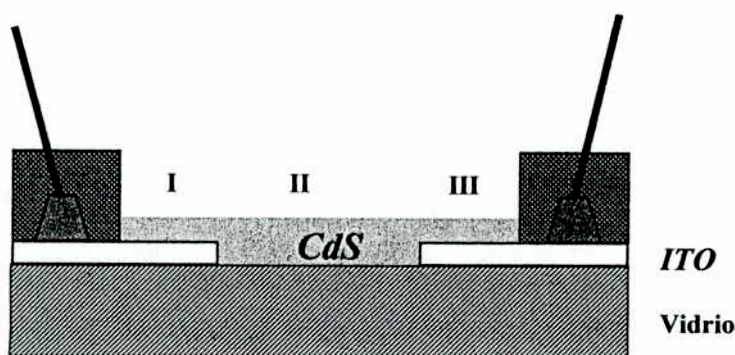


Figura 4.3: Diagrama esquemático (no a escala) del montaje de la muestra. El significado de las regiones I, II y III se explican en el texto.

La conductancia a cada potencial U , $(1/R)_S(U)$, se determina de la corriente medida a cada potencial y polarización V_m , $I_m(U, V_m)$. Debido a la geometría de la muestra (ver Figuras 4.2 y 4.3), hay tres zonas con comportamiento distinto:

- i) Dos zonas (I y III en la Figura 4.3) donde la película semiconductor está depositada sobre el sustrato conductor, y por lo tanto el potencial es constante en cada una de ellas.
- ii) La zona II, depositada directamente sobre el vidrio, sobre la cual se realizan las mediciones de conductancia superficial. La diferencia de potencial V_m está aplicada en los extremos de esta zona debido a que la resistencia del sustrato conductor es varios órdenes de magnitud menor que la resistencia de la película de CdS.

Así, la corriente medida, I_m , contiene dos contribuciones:

- i) La corriente I_s que circula por la muestra, $I_s = (1/R)_S V_m$.
- ii) Una contribución por corrientes faradaicas, I_f , que provienen de reacciones de transferencia de carga en las zonas II y III de la muestra. Esta contribución se debe a que estas corrientes faradaicas circulan por el instrumento de medida, ya que este posee una resistencia interna que es despreciable frente a la resistencia de la muestra. Además, debido a que el área de la zona III es mucho mayor que el área de la zona II, las corrientes faradaicas espúreas se pueden suponer formadas solamente por aquellas de la zona III.

La conductancia de la muestra al potencial U es:

(4.3)

$$\left(\frac{1}{R}\right)_s(U) = \left[\frac{I_m(U, +V_m) - I_m(U, -V_m)}{2V_m} \right] - \left[\frac{I_m(U + V_m, 0) - I_m(U - V_m, 0)}{2V_m} \right]$$

$I_m(U \pm V_m, 0)$ es la corriente al potencial $U \pm V_m$, calculada por interpolación de los valores de $I_m(U, 0)$. En esta ecuación, el segundo corchete tiene en cuenta la contribución de las corrientes faradaicas. Debido a que es deseable minimizar las contribuciones de las mismas a la corriente total medida, la zona III se enmascaró tanto como fue posible con laca para galvanoplastía. En lo que sigue, los resultados experimentales se expresarán como conductancia superficial, σ :

$$(4.4) \quad \sigma = (1/R)(U) l/w, \quad \text{y} \quad \sigma_{fb} = (1/R)(U_{fb}) l/w$$

con l la longitud de la muestra (región II en la Figura 4.3), w el ancho de la misma y σ_{fb} la conductancia superficial al potencial de banda plana.

4.4 Resultados experimentales y de la aplicabilidad de la técnica.

4.4.1 CdS

Los valores de conductancia, $(1/R)_s(U)$, se obtuvieron de los valores de $I_m(U, V_m)$ utilizando la ecuación 4.3. Si bien en principio esta ecuación permite descontar los efectos de las corrientes faradaicas en la medición de conductancia, la deriva en $I_m(U, 0)$, la resolución y el ruido instrumental también afectan a la

medición. En general, solo se tuvieron en cuenta aquellas mediciones que verificaban:

- a) $I_m(U, V_m) - I_m(U, -V_m)$ mayor que la deriva observada en $I_m(U, 0)$.
- b) $I_m(U, V_m) - I_m(U, -V_m)$ sea al menos igual a $I_m(U, 0)$.

En general, las correcciones a la conductancia medida, $(1/R)_S(U)$, debidas a la presencia de corrientes faradaicas no fueron en ningún caso mayores al diez por ciento de la misma. Esto puede observarse en la Figura 4.4, donde se grafica $I_m(U, \pm V_m)$ e $I_m(U, 0)$ en función del potencial de electrodo U , para dos muestras distintas, representativas del total de las medidas. Notar que para ambas muestras se cumplen los criterios enunciados anteriormente. Ambas, además, representan casos extremos en lo que hace a la influencia de las corrientes faradaicas en la medición. Mientras que para la muestra R29 la influencia de las mismas es despreciable ($I_m(U, V_m) - I_m(U, -V_m) \gg I_m(U, 0)$), la muestra R30 representa el límite opuesto en el que la influencia de las corrientes faradaicas debe ser tenida en cuenta.

Esto puede observarse con mayor detalle en la Figura 4.5, donde se grafica la conductancia medida, $(1/R)_S(U)$, calculada usando la ecuación 4.3, y la corrección debida a la influencia de las corrientes faradaicas, representada por el segundo corchete en dicha ecuación. Esta corrección es siempre al menos un orden de magnitud menor que $(1/R)$ para la muestra R29, mientras que para la muestra R30 esta corrección representa al menos el veinticinco por ciento del valor de $(1/R)$ para potenciales en la región de $-0.4 \text{ V}_{\text{SCE}}$. En particular, en todos los casos se observó que la corrección debida a corrientes faradaicas es máxima (en porcentaje) en la región de potencial en la que se observa un quiebre característico en las curvas $(1/R)$ vs U .

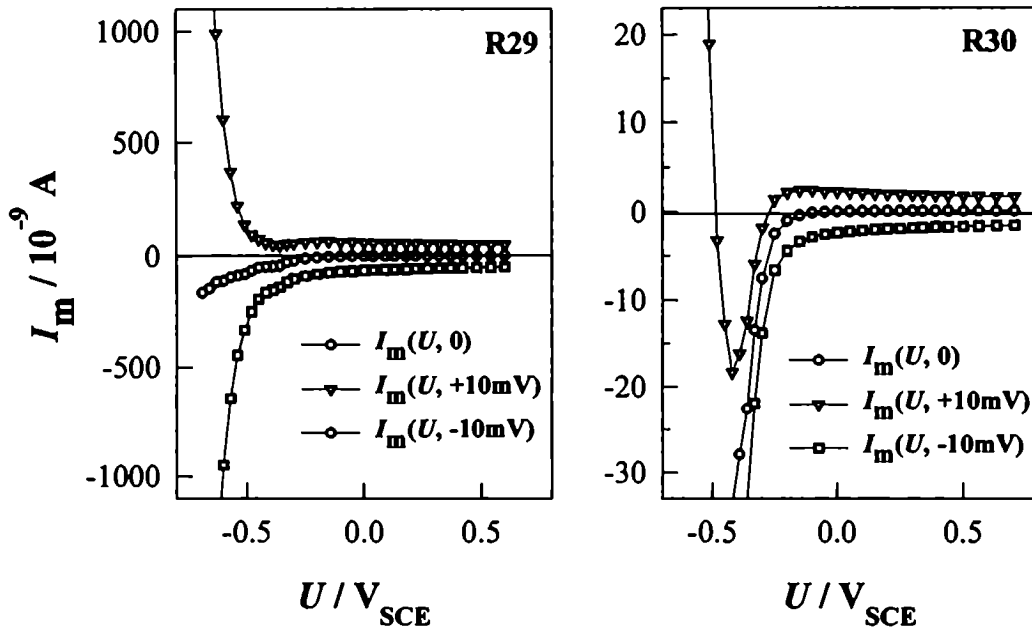


Figura 4.4: Corriente de medida I_m en función del potencial U , para diferentes películas delgadas de CdS en Na_2SO_4 0.1 M.

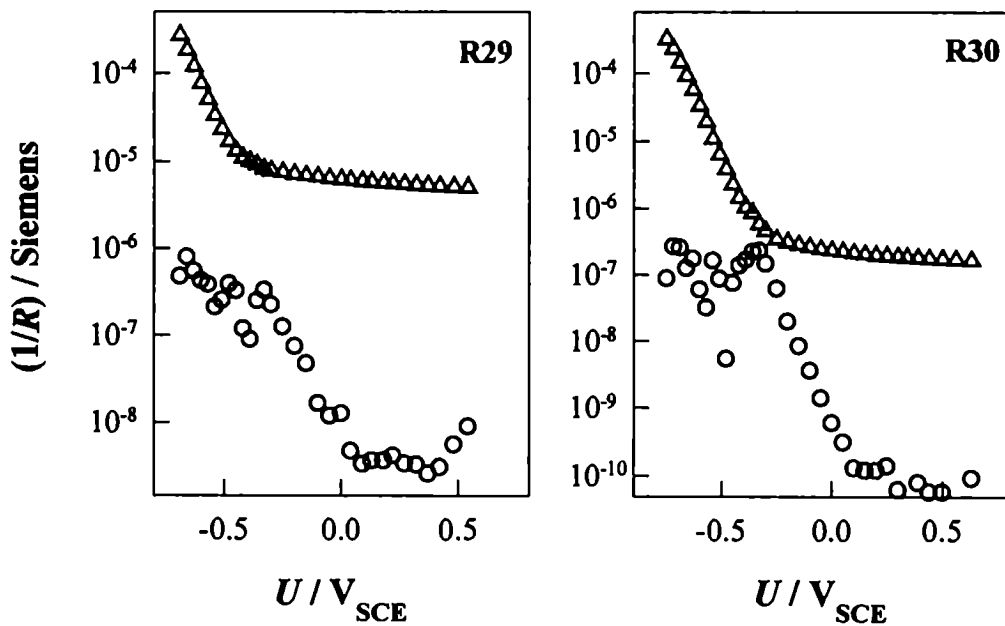


Figura 4.5: (Δ) Conductancia medida usando la ecuación 4.3, y (\circ) segundo término de la ecuación 4.3, para películas delgadas de CdS en Na_2SO_4 0.1 M.

La Figura 4.6 muestra cuatro gráficos representativos para la dependencia de la conductancia superficial con el potencial para películas delgadas de CdS en Na₂SO₄ 0.1 M. En todos ellos se observa que existe un potencial característico U^* (indicado en la figura con una flecha) a partir del cual se pueden definir dos regiones sobre la base de la dependencia de σ con U . Para $U > U^*$, la conductancia superficial presenta una dependencia suave con el potencial y para $U < U^*$, la conductancia superficial depende fuertemente con el potencial. Esta descripción cualitativa coincide con lo expuesto en el capítulo anterior para la dependencia de la densidad de carga superficial con el potencial, y permite asignar estos dos comportamientos a la formación de una región de agotamiento o acumulación respectivamente. El potencial característico, U^* , corresponde entonces al potencial de banda plana, U_{fb} . Sin embargo, no es posible determinarlo por la simple inspección de los gráficos.

Como primer paso en el análisis de los resultados experimentales de conductancia superficial se empleará la aproximación de medio continuo. Para un semiconductor tipo n sin estados trampa en la banda prohibida (o lo suficientemente profundos como para no presentar efectos de carga y descarga), la variación normalizada de conductancia superficial en la región de agotamiento (ver Capítulo 3), $\Delta\sigma/\sigma_{fb}$, es [12,13]:

$$(4.5) \frac{\sigma(U) - \sigma_{fb}}{\sigma_{fb}} = \frac{\Delta\sigma}{\sigma_{fb}} = \frac{n_L}{dn_0} = -(2\epsilon_r\epsilon_0/e\langle n_0\rangle d^2)^{1/2} (U - U_{fb} - e/kT)^{1/2}$$

En la ecuación anterior se supuso que la movilidad de los portadores de carga en la región de carga espacial es igual a la del seno del material. Además, se consideró que toda la caída de potencial ΔU aplicada ocurre en la región de carga espacial. Este punto se discutirá en detalle en el Capítulo 5.

La ecuación 4.5 se ajustó a los datos experimentales de conductividad superficial en la región de agotamiento, usando los datos de CdS de la Tabla 3.1. Como parámetros de ajuste se usaron $\langle n_0 \rangle$ y el potencial de banda plana, U_{fb} .

Conductancia Superficial

Para minimizar el número de los mismos, se utilizó para σ_{fb} el valor de conductancia superficial medida a U_{fb} .

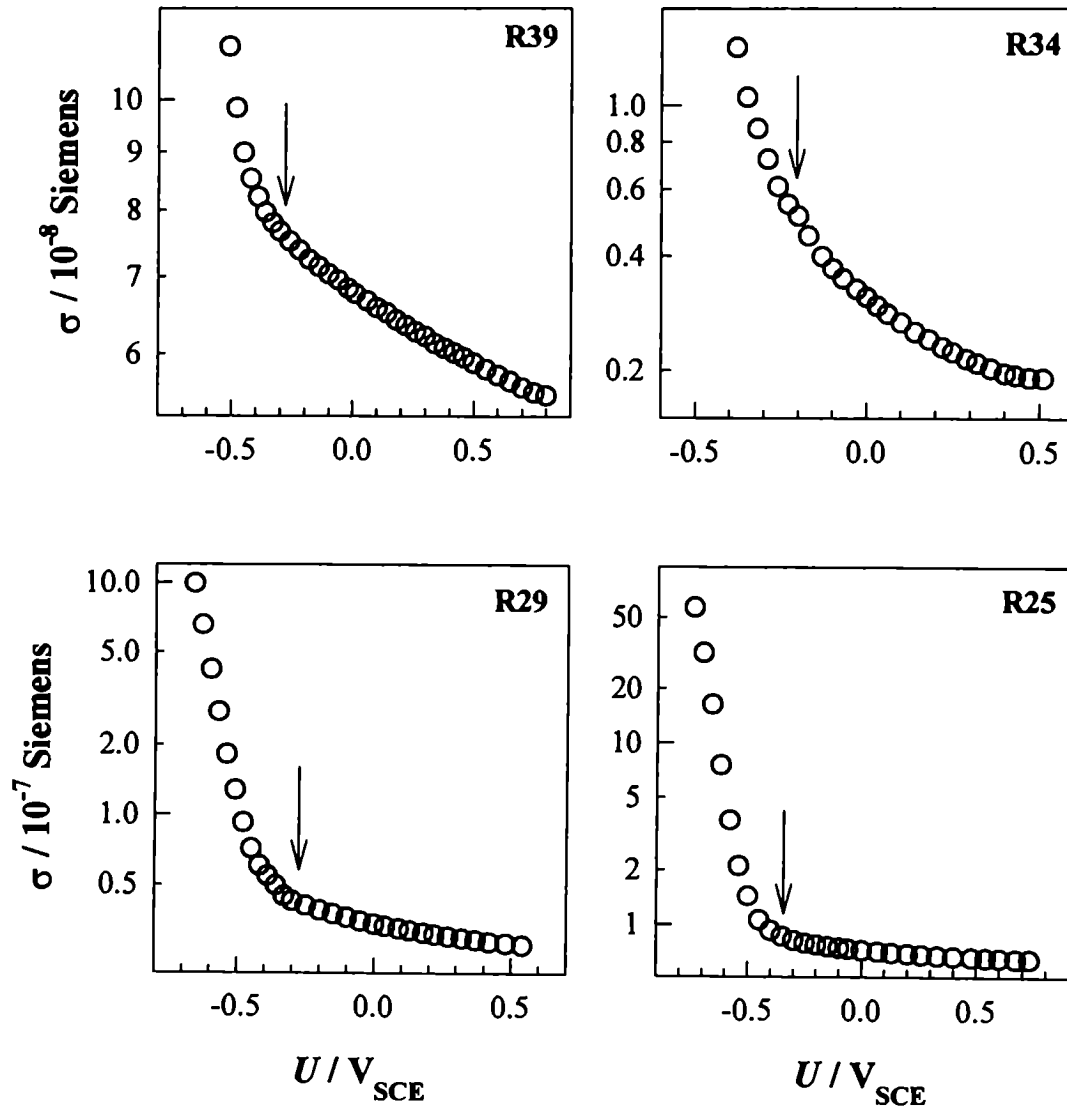


Figura 4.6: Conductancia superficial, σ , para cuatro muestras distintas de CdS en Na_2SO_4 0.1 M, representativas del total. Las flechas indican el potencial de banda plana, U_{fb} , aproximado.

La Figura 4.7 muestra la variación normalizada de conductancia superficial, $\Delta\sigma/\sigma_{fb}$, en función del potencial, junto con el mejor ajuste. Se observa que el modelo propuesto ajusta de manera satisfactoria los datos experimentales en la región de agotamiento. Esto muestra claramente que: i) no hay estados en la banda prohibida o los mismos son los suficientemente profundos como para no sufrir procesos de carga y descarga; y ii) en la región de agotamiento, $\langle\mu\rangle$ es constante e independiente del campo eléctrico superficial.

Los parámetros utilizados para cada una de las curvas mostradas se detallan en la Tabla 4.1. Para todas las muestras medidas, los valores hallados para U_{fb} se encuentran en el intervalo $-0.43 \sim -0.15$ V_{SCE}, que se encuentra dentro del publicado en literatura [14-27]. Además se obtuvieron valores para $\langle n_0 \rangle = 10^{22} \sim 10^{24}$ m⁻³. Estos se encuentran dentro del intervalo de 10^{20} a 10^{24} m⁻³ publicados para películas delgadas de CdS depositadas por vía química y electroquímica [28-33]. Estos resultados permiten estimar valores de $\langle\mu\rangle \approx 5 \cdot 10^{-7} \sim 5 \cdot 10^{-5}$ m⁻² V⁻¹ s⁻¹. Estos son varios órdenes de magnitud menores que el valor de 0.3 m⁻² V⁻¹ s⁻¹ medido para monocristales [34] e indican claramente la influencia de la estructura microcristalina de estos materiales en los procesos de transporte de carga.

Tabla 4.1: Valores de los parámetros de ajuste usados en la Figura 4.7.

	R15a	R28	R39	R33
$\langle n_0 \rangle$ (m ⁻³)	$2.0 \cdot 10^{22}$	$1.7 \cdot 10^{22}$	$5.6 \cdot 10^{22}$	$2.1 \cdot 10^{22}$
U_{fb} (V _{SCE})	-0.40	-0.32	-0.42	-0.36
σ_{fb} (S)	$8.3 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-1}$	$2.1 \cdot 10^{-1}$	$1.3 \cdot 10^{-1}$

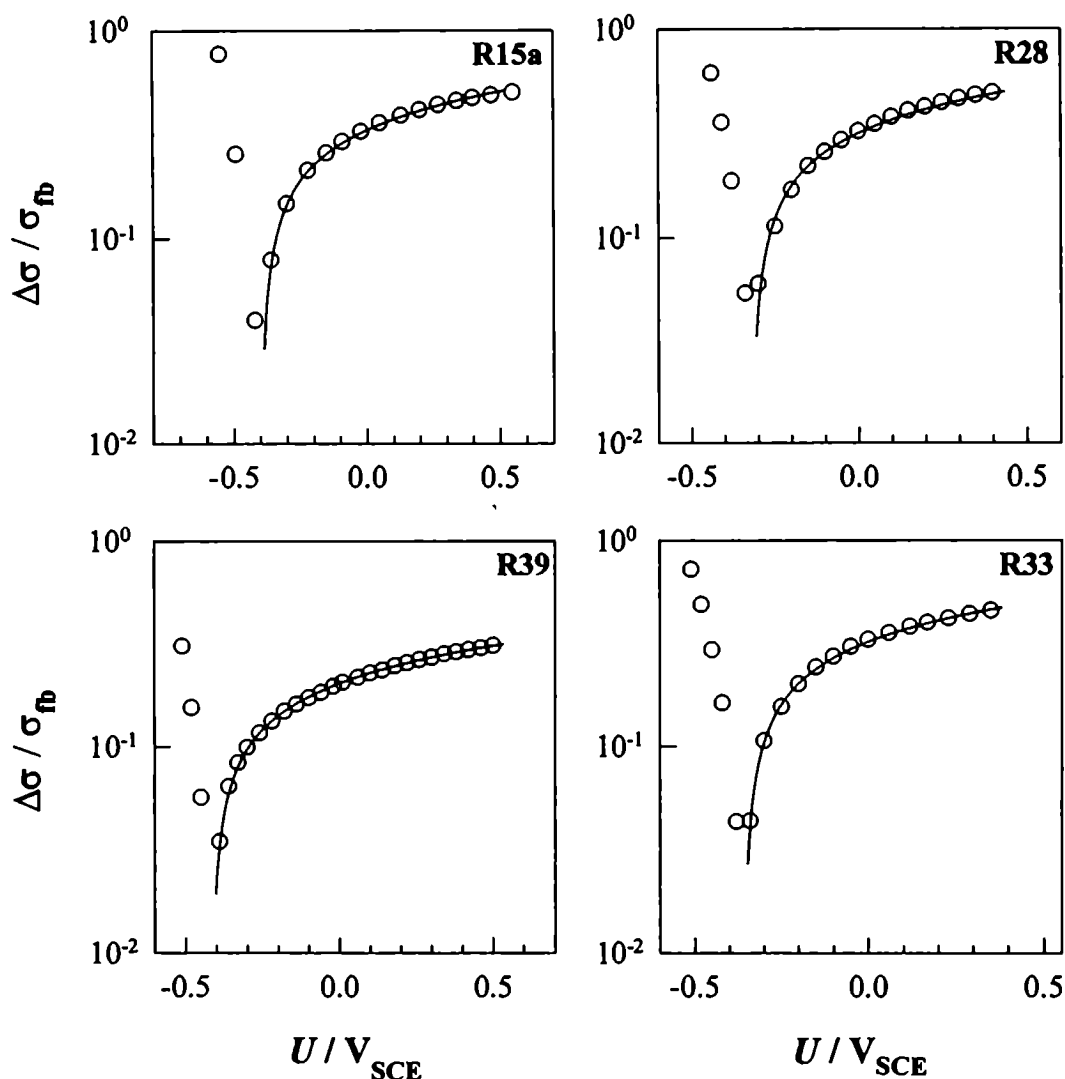


Figura 4.7: Variación normalizada de conductancia superficial para cuatro muestras distintas. (O) datos experimentales, (—) mejor ajuste usando la ecuación 4.4. Las muestras R15a, R28 y R39 medidas en Na_2SO_4 0.1 M, la R33 en NaOH 0.5 M.

4.4.2 TiO_2

Finalmente, se realizaron mediciones de conductancia superficial en películas delgadas de TiO_2 sintetizadas por técnicas de *sol-gel* y depositadas en el sustrato conductor por *spin coating* [35]. A diferencia de las películas de CdS , estas presentan muy baja cristalinidad, con espesores de *c.a.* 200 nm y dominios de *c.a.* 10 nm inmersos en una matriz amorfa. Poseen además una alta resistividad

al aire, del orden de $10^7 \Omega \text{ cm}^{-1}$. Debido a este hecho, y a que las corrientes faradaicas para esta muestra son sustancialmente más grandes que para CdS, no fue posible realizar mediciones de conductancia superficial para potenciales en la región de agotamiento. Sin embargo, estas no fueron un factor limitante para potenciales en la región de acumulación.

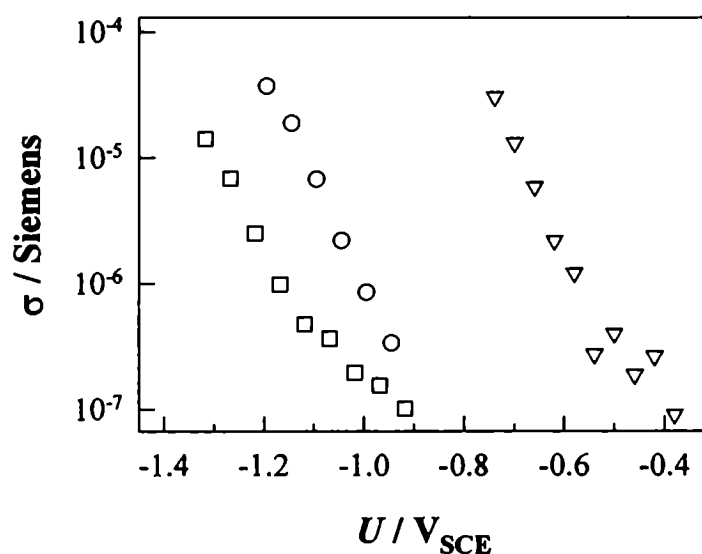


Figura 4.8: Conductancia superficial a distintos valores de pH para una película delgada de TiO_2 en NaClO_4 0.2 M. (∇) pH=3, (\circ) pH=9.8, (Δ) pH=12.8. El pH se ajustó con HClO_4 o NaOH .

La Figura 4.8 muestra curvas de conductancia superficial en función del potencial para una misma muestra a distintos pH, en la región de acumulación. Se observa que las mismas se desplazan hacia potenciales más negativos a medida que el pH de la solución aumenta. Esto se debe a que para óxidos metálicos, el potencial de banda plana está determinado por los procesos de adsorción de H^+ y OH^- . Así, a medida que aumenta el pH, y por lo tanto la concentración superficial de oxhidrilos, U_{fb} se hace progresivamente más negativo [35, 36].

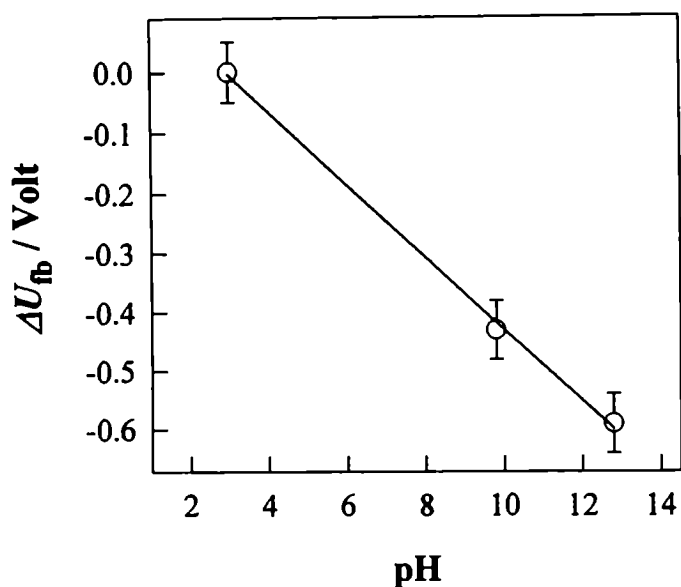


Figura 4.9: Corrimiento del potencial de banda plana para una película delgada de TiO_2 . Datos tomados de la Figura 4.8.

La Figura 4.9 muestra los corrimientos observados en función del pH, para las curvas de la Figura 4.8, de la que se obtiene una dependencia para U_{fb} de 58 mV/pH, en concordancia con el valor teórico de 60 mV/pH [37].

4.5 Conclusiones

En este capítulo se demostró que la técnica de conductancia superficial in-situ es una herramienta valiosa para la caracterización de la interfaz semiconductor/electrolito y de las propiedades electrónicas superficiales de películas delgadas de semiconductores de baja conductividad ($\kappa = 5 \cdot 10^{-3} \sim 1 \text{ S m}^{-1}$). Debido a que es una técnica de corriente continua, la misma es insensible a los efectos de la cinética de carga y descarga de estados localizados, los que son difíciles de modelar con las técnicas usuales de *a.c.*. Además, es una técnica sumamente sensible, y con la misma es posible detectar variaciones del orden del 1% para valores de conductancia superficial tan bajos como 10^{-9} siemens.

A partir de la aplicación de esta técnica para el estudio de películas delgadas de CdS y del análisis de los resultados con un modelo de medio continuo, se determinaron valores de U_{fb} en el intervalo $-0.43 \sim -0.15$ V_{SCE}, y de $\langle n_0 \rangle$ en el intervalo $10^{22} \sim 10^{24}$ m⁻³. Debido a que esta técnica permite medir en las regiones de agotamiento y acumulación, la determinación de U_{fb} no requiere de extrapolación alguna.

Al igual que con otras técnicas, la mayor restricción para la aplicación de la conductancia superficial al estudio de interfaces semiconductor/electrolito es la ocurrencia de procesos faradaicos, que aumentan el error en la determinación de $(1/R)_s(U)$.

A pesar de esto, la técnica es aplicable con algunas limitaciones a películas altamente resistivas ($\rho \sim 10^8$ Ωcm⁻¹) como las de TiO₂. En este caso, aún cuando sólo es posible analizar la región de acumulación, se obtuvo una dependencia lineal de U_{fb} con el pH, con una pendiente de 58 mV/pH, coincidente con lo medido por otros autores.

4.6 Referencias.

- [1] W. N. Hansen, *Surf. Sci.*, **101**, 109 (1980).
- [2] M. Romeo, R. I. Tucceri, D. Posadas, *Surf. Sci.*, **203**, 186 (1988).
- [3] W. H. Brattain, P. J. Boddy, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 574 (1962).
- [4] P. J. Boddy, W. H. Brattain, *Surf. Sci.*, **3**, 348 (1965).
- [5] A. Tardella, J. N. Chazalviel, *Phys. Rev. B*, **32**, 2439 (1985).
- [6] P. E. Laibinis, C. E. Stanton, N. S. Lewis, *J. Phys. Chem.*, **98**, 8765 (1994).
- [7] A. Waxman, V. E. Henrich, F. V. Shallcross, H. Borkan, P. K. Weimer, *J. Appl. Phys.*, **36**, 168 (1965).

- [8] A. Mercier, M. El Koosy, A. Le Glaunec, E. Le Tiran, *J. De Phys. Cl*, **43**, 369 (1982).
- [9] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Son, New York (1981).
- [10] A. Manny, en *Surface Science Vol. I*, International Atomic Energy Agency, Vienna (1975).
- [11] Y. N. Kumishima, M. Miyayama, H. Yanagida, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1334 (1996).
- [12] C. Alcober, S. A. Bilmes, *Chem. Phys. Lett.*, **256**, 431 (1996).
- [13] C. Alcober, S. A. Bilmes, en *Proceedings of the Symposium on Photoelectrochemistry*, pag. 192, editor: K. Rajeshwar, L. M. Peter, A. Fujishima, D. Meissner, M. Tomkiewich, The Electrochemical Society (1997).
- [14] V. A. Tyagai, G. Ya. Kolbasov, *Surf. Sci.*, **28**, 423 (1971).
- [15] T. Watanabe, A. Fujishima, K. Honda, *Chem. Lett.*, 897 (1974).
- [16] A. B. Ellis, S. W. Kaiser, J. M. Bolts, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2839 (1977).
- [17] D. S. Ginley, M. A. Butler, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1968 (1978).
- [18] J. H. Richardson, S. P. Perone, S. B. Deutscher, *J. Phys. Chem*, **85**, 341 (1981).
- [19] W. Gissler, J. McEvoy, M. Gratzel, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1733 (1982).
- [20] R. Dewitt, A. Kirsch-De Mesmaeker, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 1995 (1983).
- [21] T. Kobayashi, Y. Tanigushi, H. Yoneyama, H. Tamara, *J. Phys. Chem.*, **87**, 768 (1983).
- [22] J. H. Reeves, M. Cocivera, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 2042 (1984).

- [23] P. Bruzzoni, K. Juttner, *Electrochim. Acta*, **29**, 1665 (1984).
- [24] G. Hodes, *J. Photochem.*, **29**, 243 (1985).
- [25] M. F. Finlayson, B. L. Wheeler, N. Kakuta, K. N. Park, A. J. Bard, A. Campion, M. A. Fox, S. E. Webber, J. M. White, *J. Phys. Chem.*, **89**, 5676 (1985).
- [26] M. J. Natan, J. W. Thackeray, M. S. Wrighton, *J. Phys. Chem.*, **90**, 4089 (1986).
- [27] D. Meissner, R. Memming, B. Kastening, *J. Phys. Chem.*, **92**, 3476 (1988).
- [28] J. W. Orton, B. J. Goldsmith, M. J. Powell, J. A. Chapman, *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 557 (1980).
- [29] S. Y. Kim, D. S. Kim, B. T. Ahn, H. B. Im, *Thin Solid Films*, **229**, 227 (1993).
- [30] J. von Windheim, H. Wynands, M. Cocivera, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 3435 (1991).
- [31] S. Baranski, M. S. Bennett, W. R. Fawcett, *J. Appl. Phys.*, **54**, 6390 (1983).
- [32] Y. Y. Ma, R. H. Bube, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1430 (1977).
- [33] Wu, R. H. Bube, *J. Appl. Phys.*, **45**, 648 (1974).
- [34] L. Solimar, D. Walsh, *Lectures on the Electrical Properties of Materials*, Oxford University Press, London (1995).
- [35] P. A. Mandelbaum, S. A. Bilmes, A. E. Regazzoni, M. A. Blesa, *Solar Energy Mat and Sol. Cells.*, **65**, 75 (1999).
- [36] P. A. Mandelbaum, S. A. Bilmes, A. E. Regazzoni, M. A. Blesa, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 5505 (1999).
- [37] S. R. Morrison, *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized metal Electrodes*, Plenum Press, New York (1980).

Capítulo 5

La interfaz CdS/solución

5.1 Introducción

En el Capítulo 4 se mostró que la dependencia de $\Delta\sigma$ con U en la región de potenciales correspondientes a la región agotamiento se puede explicar utilizando un modelo de medio continuo en el cual la movilidad promedio, $\langle\mu\rangle$, no depende del potencial superficial y los estados en la banda prohibida, si los hay, son lo suficientemente profundos como para no presentar efectos de carga y descarga. Sin embargo, para que este modelo sea aplicable, es necesario verificar que los valores obtenidos para la extensión de la región de carga espacial, L_{SC} , sean mucho mayor que el tamaño característico L de las cristalitas.

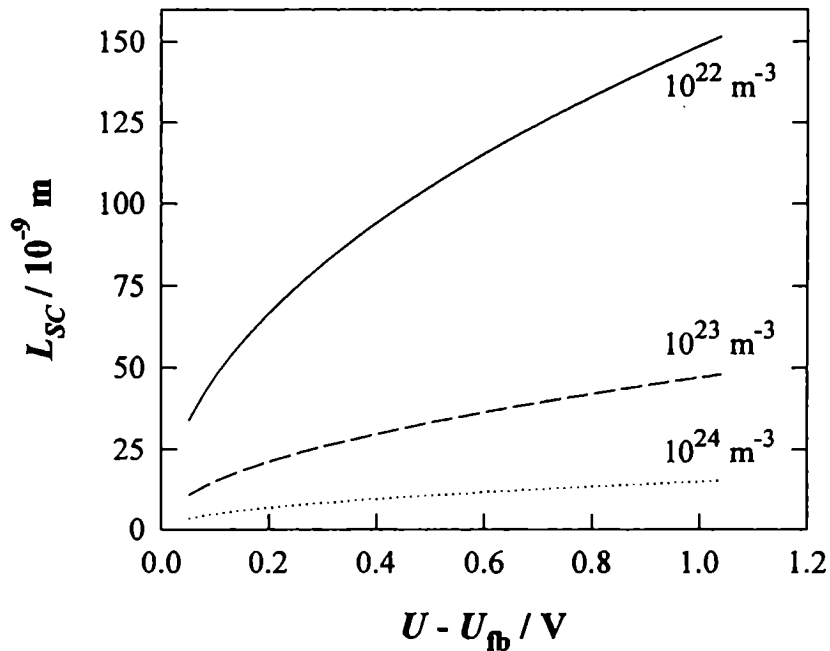


Figura 5.1: Extensión de la región de carga espacial, L_{SC} , en función del potencial aplicado en la región de agotamiento, para un semiconductor tipo n utilizando los parámetros de CdS. Las curvas corresponden a tres densidades promedio de portadores libres distintas. Se supone que la variación de potencial aplicado tiene lugar en la región de carga espacial.

La Figura 5.1 muestra la extensión de la región de carga espacial calculada para CdS en función del potencial aplicado [1], para valores de densidad de portadores promedio $\langle n_0 \rangle$, en el intervalo de los obtenidos en el capítulo anterior. Teniendo en cuenta que las películas usadas están formadas por dominios cristalinos de tamaño $L \approx 20$ nm y los valores de $\langle n_0 \rangle$ obtenidos en el Capítulo 4 (10^{22} a 10^{24} m⁻³), no se cumple que $L_{SC} \gg L$, y por lo tanto deberían observarse los efectos de la interacción entre la barrera superficial y las barreras intergrano. Esto no se observa en los resultados experimentales mostrados con anterioridad y permite concluir que la barrera superficial necesariamente debe estar contenida dentro de las cristalitas en contacto con el electrolito. Por lo tanto, $\Delta\sigma$ y σ_b no solo dependen de parámetros electrónicos promedio, sino también de los valores locales de éstos. Es necesario entonces tener un modelo microscópico que vincule los procesos de transporte de carga en materiales policristalinos con las propiedades electrónicas superficiales, para describir de manera completa la dependencia de $\Delta\sigma$ con el potencial U .

En este capítulo, se describirá un modelo microscópico que permite interpretar las propiedades electrónicas de la interfaz semiconductor/electrolito, teniendo en cuenta las propiedades electrónicas locales (*i.e.* densidad de portadores, barreras intergrano). El mismo se usará para interpretar la información obtenida de mediciones de conductancia superficial y espectroscopía de impedancia electroquímica para películas delgadas policristalinas de CdS.

5.2 La aproximación local

Los procesos de transporte de carga en semiconductores policristalinos han sido ampliamente estudiados, fundamentalmente para silicio [2-7], aunque también se han realizado estudios en CdS [8-12], InSb [13-14], CdSe [10,15], CdTe [10,15] y TiO₂ [17] entre otros. La mayoría de estos trabajos muestran que las propiedades de transporte de portadores están controladas por procesos de emisión termoiónica a través de barreras intergrano [5-8,13,15]. Debido a la alta densidad de estados trampa presente en los bordes de grano, la presencia de carga

atrapada (electrones en un material tipo n) en los mismos origina la aparición de barreras de potencial [18].

Seto [6] y posteriormente Baccarani [7] desarrollaron un modelo que permite describir las propiedades de transporte de carga para este tipo de materiales en función de los parámetros estructurales y electrónicos del mismo: tamaño de las cristalitas, densidad de donores y de estados en los bordes de grano. Este modelo considerara a la emisión termoiónica a través de las barreras intergrano como el mecanismo de transporte dominante, y ha sido aplicado con éxito para describir las propiedades de transporte de carga en distintos materiales policristalinos [5-7,15].

Para cristalitas de longitud L , la conductividad limitada por emisión termoiónica, κ_{th} , es [6,7]:

$$(5.1) \quad \kappa_{th} = \frac{e^2 \langle n_0 \rangle L}{(2\pi m_n^* kT)^{1/2}} \exp(-E_B/kT)$$

donde E_B es la altura de la barrera intergrano y $\langle n_0 \rangle$ es la densidad microscópica de portadores libres. Debido a que la movilidad dentro de cada cristalita es alta ($0.3 \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para CdS), es posible aproximar la conductividad total por la dada en la ecuación 5.1. En caso de existir un proceso túnel en serie con el de emisión termoiónica, la conductividad es [5]:

$$(5.2) \quad \kappa = \Xi \kappa_{th}$$

donde ahora κ es la conductividad microscópica, y Ξ la probabilidad de transmisión túnel.

Por lo tanto, es posible obtener la energía de las barreras intergrano, E_B , de un gráfico logarítmico de $(\kappa T^{1/2})$ en función de T^{-1} . La Figura 5.2 muestra uno de estos gráficos para una de las muestras de CdS utilizadas en este trabajo. La

medición de conductancia Σ se realizó en una cámara estanca a la que se le hizo vacío (10^{-6} Torr). Se obtuvo un valor para la altura de barrera de $E_B \approx 0.1$ eV.

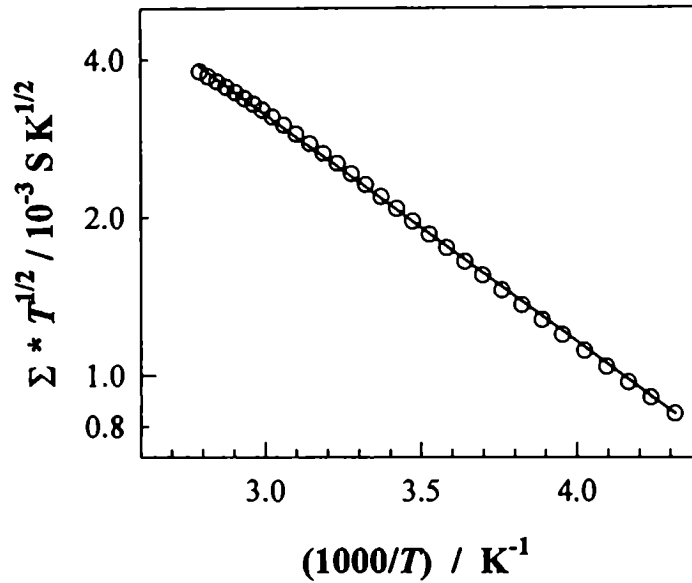


Figura 5.2: (O) Dependencia de la conductancia Σ con la temperatura para una de las muestras usadas en este trabajo. La medición se realizó barriendo la temperatura en sentido creciente. El barrido decreciente coincide con el mostrado. (—) Ajuste exponencial.

Las barreras intergrano no sólo controlan el transporte de portadores entre cristalitas sino que producen una disminución del volumen efectivo para el desplazamiento de los mismos, debido a las mismas originan la remoción de portadores en la región adyacente a los bordes de grano [19], Figura 5.3.

En esta figura, el parámetro α es:

$$(5.3) \quad \alpha = 1 - (2W/L),$$

con W el semiancho de las barreras intergrano. Finalmente, la altura de barrera intergrano en función de la fracción α es:

$$(5.4) \quad E_B = \frac{e^2 L^2 (1-\alpha)^2 \langle n_0 \rangle}{8 \epsilon_r \epsilon_0}$$

expresión que es válida cualquiera sea la distribución energética de los estados trampa en los bordes de grano.

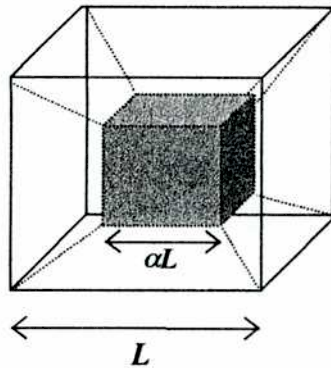


Figura 5.3: efecto de las barreras intergrano en el volumen efectivo para una cristalita cúbica de lado L . La zona libre de barreras es el cubo sombreado de lado αL .

Sin embargo, la descripción electrónica microscópica de los procesos de transporte no es suficiente para describir en forma completa a los mismos. Es también necesario tener una descripción morfológica de las cristalitas: forma, tamaño, área del contacto entre las mismas, etc. En particular, el área de contacto entre las cristalitas influye de forma marcada en las propiedades de transporte. La Figura 5.4 muestra dos sistemas de cristalitas que poseen el mismo tamaño L y las mismas propiedades electrónicas ($\langle n_0 \rangle$, W y E_B), pero tienen distinta área de contacto, con la de (a) mayor que la de (b). Si bien ambas poseen la misma conductividad microscópica, la conductividad aparente para ambos sistemas es distinta, siendo la de (a) mayor que la de (b), debido a la mayor área de contacto que posee (a). Esto produce, en un sistema tridimensional, una disminución extra del área transversal efectiva a través de la cual se mueven los portadores.

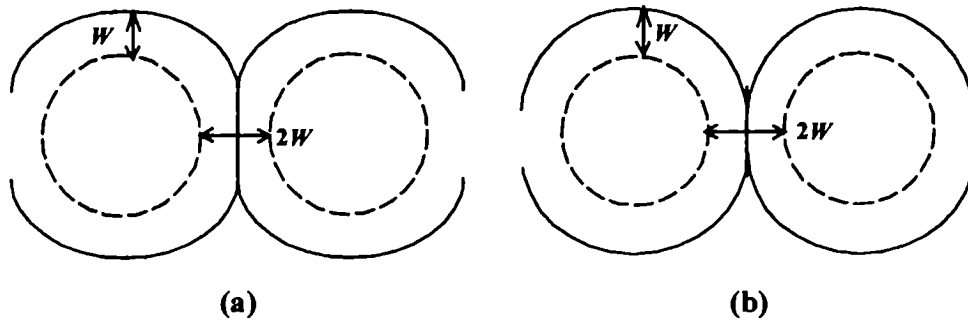


Figura 5.4: Representación esquemática del contacto entre dos cristalitas con distinta área de contacto entre las mismas.

Si bien es posible tener en cuenta los efectos de la disminución del área efectiva por la presencia de barreras intergrano, ecuaciones 5.1 a 5.4, no es posible cuantificar los efectos del área de contacto entre cristalitas debido a que estos no se conocen. En lo que sigue se aproximará a los electrodos policristalinos de CdS como películas planas de espesor $d = 400$ nm y formadas por cristalitas cúbicas de tamaño $L = 20$ nm.

Sobre la base de lo discutido anteriormente y los resultados de los cálculos numéricos presentados en el Capítulo 3, la conductancia superficial al potencial de banda plana es:

$$(5.5) \quad \sigma_{fb} = (1/R)(U_{fb}) l/w = \kappa d \alpha^2$$

donde κ es la conductividad microscópica dada por la ecuación 5.2; l , w y d son la longitud, ancho y espesor de las películas y α es el definido con anterioridad.

En la ecuación 5.5, α^2 tiene en cuenta que la sección eficaz real es menor debido a la presencia de las barreras intergrano. Además, se ha supuesto que para las cristalitas en contacto con el electrolito, las barreras intergrano son las mismas que para cristalitas dentro de cada aglomerado.

Sobre la base de lo anterior, la variación de conductancia superficial es:

$$(5.6) \quad \sigma(U) - \sigma_{fb} = [(1/R)(U) - (1/R)(U_{fb})] (l/w) = (\kappa \alpha / \langle n_0 \rangle) n_L(U)$$

En esta ecuación, $(\kappa / \langle n_0 \rangle)$ representa la movilidad microscópica en la región de carga espacial. Como se mostró en el Capítulo 4, la misma no depende del potencial superficial en la región de agotamiento. Esto es debido a que los portadores de carga se mueven por fuera de la región de carga espacial, que es donde el potencial superficial ejerce influencia. Sin embargo, no debe descartarse la posible dependencia de la movilidad con el potencial superficial para una situación de acumulación. Esto se debe a que en este caso, los portadores de carga se mueven ahora dentro de la región de carga espacial.

Con esta descripción microscópica es posible describir la conductancia superficial con solamente tres parámetros de ajuste: el potencial de banda plana U_{fb} , la densidad microscópica de portadores libres $\langle n_0 \rangle$, y la altura de las barreras intergrano E_B .

5.3 *Análisis de datos*

El modelo se ajustó a los datos experimentales usando las ecuaciones 5.1, 5.3, 5.4 y 5.5, con la densidad superficial de carga calculada usando las ecuaciones 3.6, 3.14 y 3.15 (ausencia de estados en la banda prohibida). Los ajustes se hicieron usando un tamaño de cristalita $L = 20$ nm, un espesor promedio $d = 400$ nm y los parámetros de CdS de la Tabla 3.1.

La relación entre la altura de barrera superficial, V_S , y el potencial de electrodo U se calculó haciendo uso de la ecuación 3.6, y usando para la capacidad de la doble capa de Helmholtz, C_H , un valor de 0.1 F/m^2 [20]. En el Capítulo 3 se mostró que la relación entre el potencial aplicado, U , y el potencial superficial, V_S , está dada por:

$$(5.7) \quad U - U_{fb} = -\frac{e n(V_S)}{C_H} + \frac{Q_{SS}(V_S) - Q_{SS}(V_S = 0)}{C_H} - V_S$$

Así, la descripción de la conductancia superficial en función del potencial aplicado requiere también del conocimiento de la densidad de estados superficiales. Estos presentarán un efecto apreciable cuando el segundo término de la derecha en la ecuación 5.7 sea comparable a V_S , o de manera equivalente, cuando la capacidad asociada con los mismos, C_{SS} , sea comparable a C_H . Esto marca una diferencia sustancial cuando se compara la técnica de Conductancia Superficial con la de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, en la que los estados superficiales se manifiestan cuando C_{SS} es comparable a la capacidad de la región de carga espacial, C_{SC} . Teniendo en cuenta que, en general, $C_H \gg C_{SC}$, excepto para potenciales en la región de acumulación, es evidente que la técnica de Conductancia Superficial es mucho menos sensible que la de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica a la presencia de estados superficiales.

Si bien no se posee información detallada de la densidad de estados superficiales para las muestras usadas, la información de las medidas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica realizadas en las mismas, y que se discutirán luego en este mismo capítulo, muestran que $C_H \gg C_{SS}$. Por lo tanto es posible no tener en cuenta el término que involucra a los estados superficiales en la ecuación 5.7. Es necesario destacar que esto no excluye la posible presencia de una alta densidad de estados superficiales profundos, los cuales al no sufrir efectos de carga y descarga, no son puestos de manifiesto en el intervalo de barreras superficiales utilizadas.

La Figura 5.5 muestra la variación de la conductancia superficial para películas delgadas de CdS en función del potencial para la región de agotamiento y la de acumulación, junto con el mejor ajuste. Notar que, aun usándose un modelo local, no es posible representar de manera adecuada la variación de conductancia superficial en la región de acumulación. Los valores de los parámetros de ajuste usados en esta figura se muestran en la Tabla 5.1.

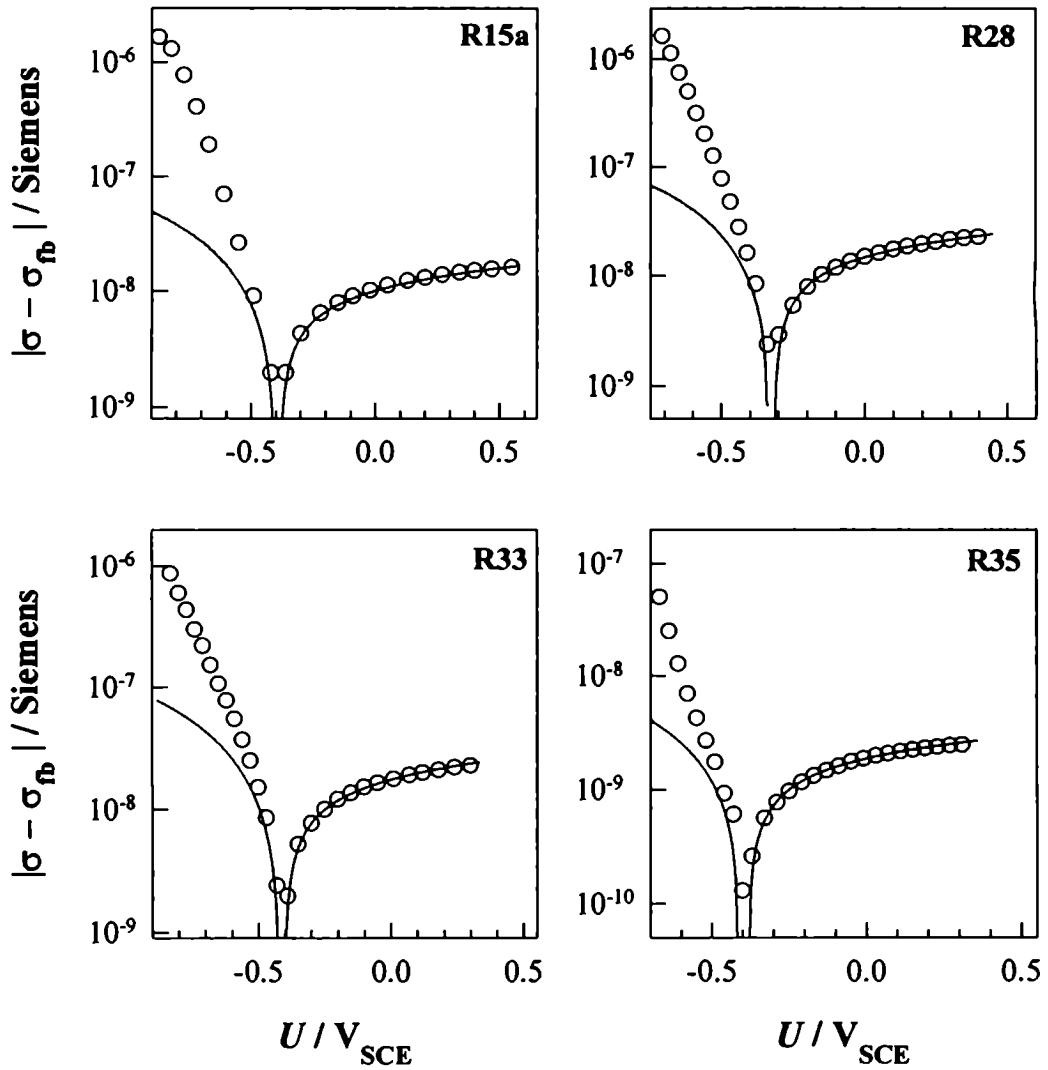


Figura 5.5: Variación de conductancia superficial para cuatro muestras distintas. (O) datos experimentales, (—) mejor ajuste usando las ecuaciones 5.1 a 5.6. R15a y R28 medidas en 0.1 M Na₂SO₄, R33 en 0.5 M NaOH y R35 en 0.1 M NaOH.

Tabla 5.1: Valores de los parámetros de ajuste utilizados en la Figura 5.5.

	R15a	R28	R33	R35
n_0 (m ⁻³)	$1.3 \cdot 10^{24}$	$1.2 \cdot 10^{24}$	$1.2 \cdot 10^{24}$	$2.2 \cdot 10^{24}$
U_{fb} (V _{SCE})	-0.39	-0.32	-0.38	-0.39
E_B (eV)	0.19	0.17	0.18	0.25

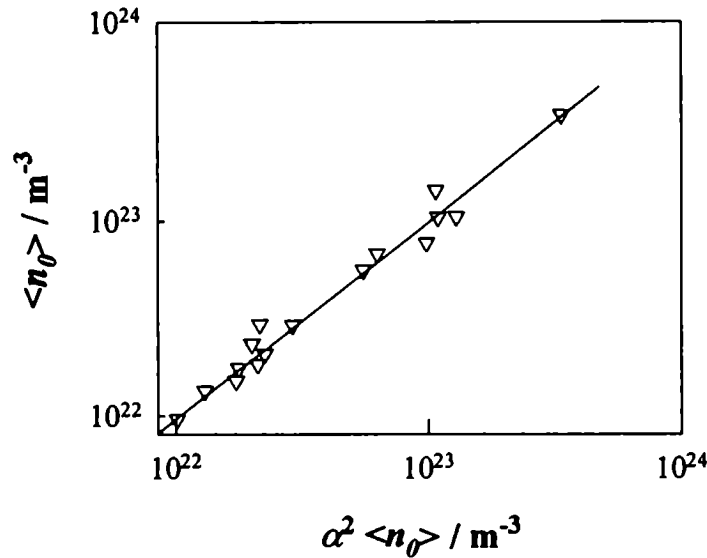


Figura 5.6: (∇) Correlación entre los valores de $\langle n_0 \rangle$ obtenidos con la aproximación de medio continuo y los de $\alpha^2 \langle n_0 \rangle$ obtenidos en la aproximación local para cada muestra medida. La recta solo indica tendencia, es de pendiente igual a uno y pasa por el origen.

Es interesante comparar los valores de los parámetros de ajuste obtenidos en este capítulo utilizando un modelo local con los obtenidos en el Capítulo 4 usando un modelo continuo. Los valores de U_{fb} obtenidos con el uso de los dos modelos son los mismos, debido a que se hizo uso en ambos casos, de la misma densidad de estados para el cálculo del exceso superficial de portadores. Sin embargo, los valores de $\langle n_0 \rangle$ difieren notablemente. Esto es una consecuencia directa de no tener en cuenta en la aproximación de medio continuo, los efectos de disminución de volumen efectivo originados por la presencia de barreras intergrano. Por simple inspección de la ecuación 4.5 y de las ecuaciones 3.14, 5.5 y 5.6 puede verse que en la aproximación de medio continuo $\Delta\sigma / \sigma_{fb}$ es proporcional a $\langle n_0 \rangle^{-1/2}$, mientras que en la aproximación local es proporcional a $(\alpha^2 \langle n_0 \rangle)^{-1/2}$. Por lo tanto, el uso de la aproximación de medio continuo introduce una estimación por defecto de los valores de $\langle n_0 \rangle$. La Figura 5.6 muestra la correlación entre los valores de $\langle n_0 \rangle$ obtenido utilizando la aproximación de medio continuo y $\alpha^2 \langle n_0 \rangle$ obtenido usando la aproximación local. La excelente correlación entre los valores

obtenidos usando ambas aproximaciones muestra claramente que la diferencia entre ambas se debe exclusivamente a que la aproximación de medio continuo no considera los efectos de exclusión debido a barreras intergrano.

5.4 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Se midió la capacidad de la región de carga espacial para las mismas interfaces en las que se realizaron mediciones de conductividad superficial. Los valores de capacidad se calcularon como:

$$(5.8) \quad C_{sc} = \frac{1}{\omega Z''}$$

donde ω es la frecuencia angular y Z'' la parte imaginaria de la impedancia electroquímica, y corresponde a la utilización de un circuito equivalente RC serie.

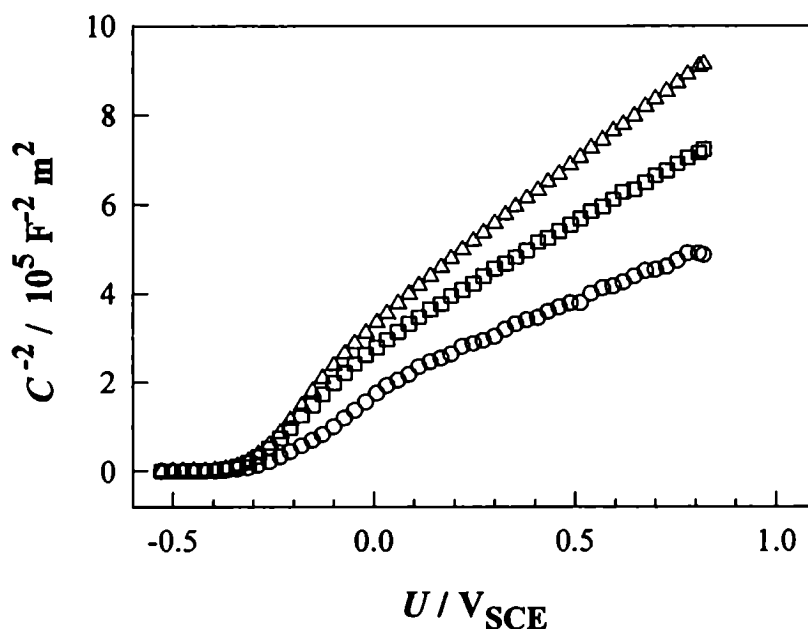


Figura 5.7: Graficos de Mott-Schottky para una película delgada de CdS en Na_2SO_4 0.1 M a distintas frecuencias. (Δ) 1022 Hz, (\square) 438 Hz y (\circ) 9.04 Hz.

La Figura 5.7 muestra los gráficos de Mott-Schottky a distintas frecuencias para una de las interfaces estudiadas, en el rango de frecuencias de 10 ~ 2000 Hz. Se observa que estos presentan una marcada curvatura, así como también una dispersión en frecuencia notoria. Usualmente, las desviaciones a la linealidad observadas en los gráficos de Mott-Schottky se asocian a: (i) agotamiento completo de la película [21], (ii) estados en la banda prohibida [22-27], (iii) contribución de estados superficiales a la capacidad medida. Es posible, sin embargo, descartar tanto el agotamiento total de la película como la presencia de estados en la banda prohibida, ya que los resultados de conductancia superficial presentados en este mismo capítulo muestran que la región de carga espacial se encuentra siempre confinada en las cristalitas en contacto con el electrolito y que, al menos en la región de potencial usada, no hay efectos de carga y descarga de estados en la banda prohibida.

Queda, finalmente, la posible contribución de estados superficiales a la capacidad medida. Si bien se encontró que es posible representar la capacidad medida como suma de la capacidad de la región de carga espacial (con densidad de estados nula en la banda prohibida) y una capacidad de estados superficiales adecuada, los parámetros de ajuste no solamente muestran una marcada dependencia con la frecuencia, sino que los valores obtenidos para la densidad de portadores libres $\langle n_0 \rangle$ y para el potencial de banda plana U_{fb} difieren de manera notable con los obtenidos en los ajustes de las mediciones de conductancia superficial y dependen de la frecuencia de medición usada. Estos valores diferían hasta dos órdenes de magnitud para $\langle n_0 \rangle$ y hasta 0.2V en U_{fb} con respecto a los obtenidos con conductancia superficial.

Para obtener mas información acerca de la estructura de la interfaz, se llevaron a cabo mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) en el intervalo de frecuencias de 5 ~ 3000 Hz. La Figura 5.8 muestra los diagramas de Bode, a tres potenciales distintos, para un electrodo de película delgada de CdS en Na₂SO₄ 0.1M, junto con el mejor ajuste utilizando el circuito equivalente de la Figura 5.9. En dicha figura, R es la resistencia serie (*i.e.*: resistencia del electrolito y de contacto entre la muestra y el sustrato) y CPE es un

elemento de fase constante. Esto significa que la representación clásica de la impedancia, $Z = R + (i\omega C)^{-1}$, es reemplazada por una expresión de la forma:

$$(5.9) \quad Z = R + (i\omega)^{-n} Q$$

donde R es la resistencia serie en el límite $\omega \rightarrow \infty$, y Q es una constante (con unidades $\Omega \text{ m}^2 \text{ s}^{-n}$) representativa del elemento de fase constante.

De igual forma se obtiene para la admitancia $Y=Z^{-1}$:

$$(5.10) \quad Y = \frac{1}{R} \frac{(i\omega)^n RQ^{-1}}{1 + (i\omega)^n RQ^{-1}}$$

Este tipo de comportamiento de la interfaz electrodo/electrolito ha sido presentado en numerosos trabajos, tanto para electrodos metálicos [28,29] como para electrodos semiconductores [30-33]. Si bien no hay una descripción microscópica rigurosa de este comportamiento, existen varios mecanismos propuestos para explicarlo. Uno de ellos es considerar el control difusional en la región de carga espacial: capacidad difusional de portadores minoritarios [30] o de portadores mayoritarios en materiales de baja movilidad [34]. Este último ha sido introducido por simulación, y es posible que no existan materiales monocristalinos reales con movilidad suficientemente baja como para observar este fenómeno [35]. La presencia de inhomogeneidades a escala microscópica también ha sido usada para explicar este comportamiento en electrodos metálicos [29] y en electrodos semiconductores rugosos o microestructurados [32,33]. Finalmente, un comportamiento similar observado en la respuesta en frecuencia de la conductividad en materiales policristalinos [36], se lo ha asociado a la formación de redes RC tridimensionales con constantes de tiempo dispersas. En nuestro caso, es razonable suponer que los procesos difusionales no son responsables del comportamiento observado debido a: i) el $E_g = 2.45\text{eV}$ de CdS es

suficientemente grande como para que la contribución de portadores minoritarios sea despreciable, y ii) debido a que la región de carga espacial está confinada en las cristalitas en contacto con el electrolito, la movilidad de los portadores mayoritarios en la misma corresponde aproximadamente al valor en monocristales ($3 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), por lo que no perturbará a la respuesta capacitiva de la región de carga espacial. Esto indica que el efecto observado se debe probablemente a inhomogeneidades locales, originada probablemente en una distribución de valores de capacidad entre las distintas cristalitas en contacto con el electrolito.

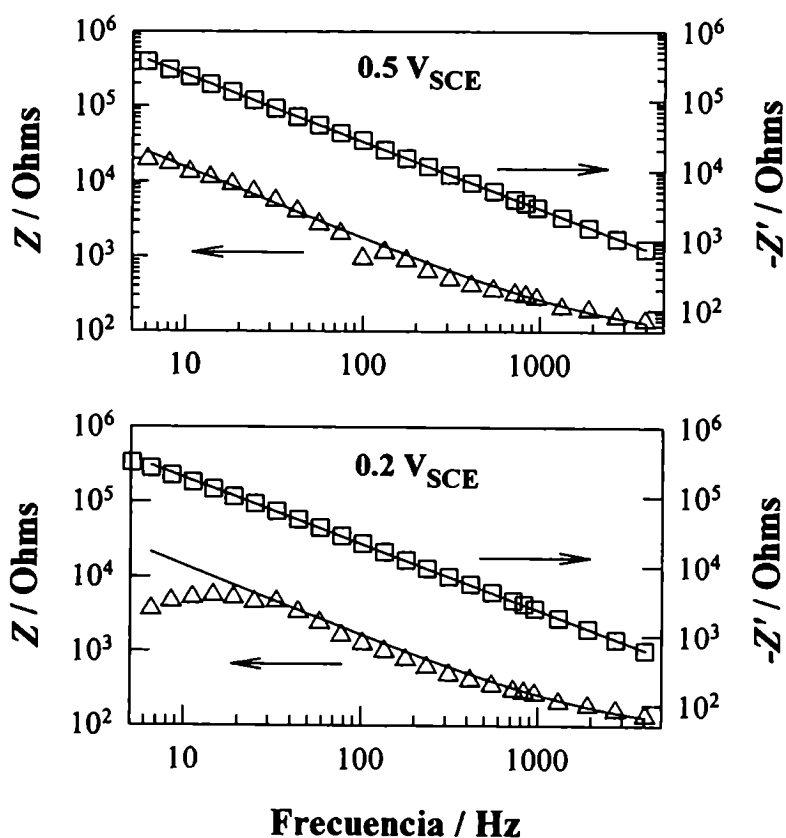


Figura 5.8

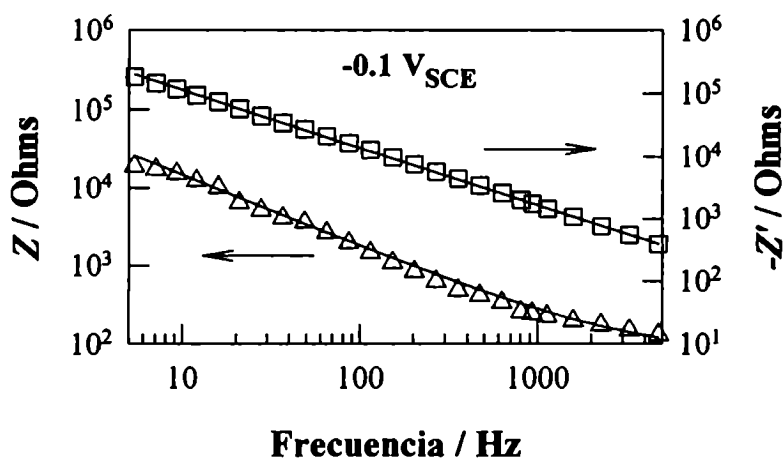


Figura 5.8 (cont): Impedancia electroquímica en función de la frecuencia para electrodos de película delgada de CdS en 0.1 M Na₂SO₄ a varios potenciales. Los símbolos corresponden a los datos experimentales y las líneas llenas al mejor ajuste con el circuito de la Figura 5.9. El área del electrodo es de 47 mm².

Si bien la descripción mostrada hasta ahora es puramente fenomenológica, es interesante notar la analogía entre las ecuaciones 5.9 y 5.10 con las desarrolladas por Cole y Cole [37] para materiales dieléctricos, donde también se observa este tipo de comportamiento. Es posible escribir la ecuación 5.9 de la siguiente manera:

$$(5.11) \quad Z = R_S + R_F \left[1 + (i \omega \tau_0)^{-n} \right]$$

donde $\tau_0 = R_F C$ es el tiempo de relajación, asociado a la existencia de la región de carga espacial, R_F es una resistencia característica del electrodo y R_S contiene las resistencias externas al electrodo (contacto al electrodo, solución, etc.). Comparando la ecuación 5.9 con la ecuación 5.11 y si se postula que el efecto observado se debe exclusivamente a una distribución de los valores de capacidad de la región de carga espacial, se obtiene [29]:

$$(5.12) \quad Q = R_F (\tau_0)^{-n} = C^{-n} R_F^{1-n}$$

Por lo tanto, el circuito equivalente ya no es mas un circuito RC serie, sino que se encuentra formado por una malla infinita de circuitos RC serie, como se muestra en la Figura 5.10, con una distribución en los valores de capacidad C .

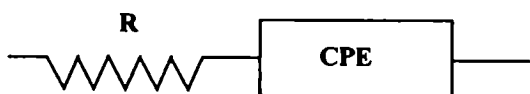


Figura 5.9: Circuito equivalente utilizado para el ajuste de los espectros de EIE. CPE es un elemento de fase constante y su significado se discute en el texto.

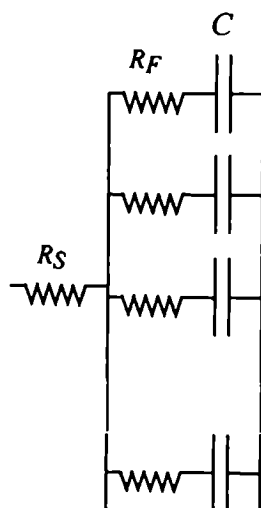


Figura 5.10: circuito equivalente para un sistema en el que hay dispersión en los valores de capacidad. C : capacidad interfacial, R_F : resistencia serie, R_S : resistencia de contacto y del electrolito.

La impedancia de la malla de la Figura 5.10 es:

$$(5.13) \quad Z = R_S + R_F \left[1 - \int_0^{\infty} \frac{1}{i\omega\tau} G(\tau) d\tau \right]$$

donde $\tau = R_F C$ y $G(\tau)$ es la función de distribución de τ , que depende del tipo de respuesta en frecuencia que posea la malla de la Figura 5.10. Para el caso particular de comportarse como un elemento de fase constante, la función de distribución $G(\tau)$ es [29]:

$$(5.14) \quad G(\tau) = \frac{1}{2\pi\tau} \frac{2 \operatorname{sen}[(1-n)\pi]}{\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^n + \left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^{-n} - 2 \cos[(1-n)\pi]}$$

La Figura 5.11 muestra gráficos de la función de distribución $G(\tau)$ en función de τ/τ_0 para distintos valores del parámetro n , donde se observa que el efecto de disminuir n es ensanchar la curva.

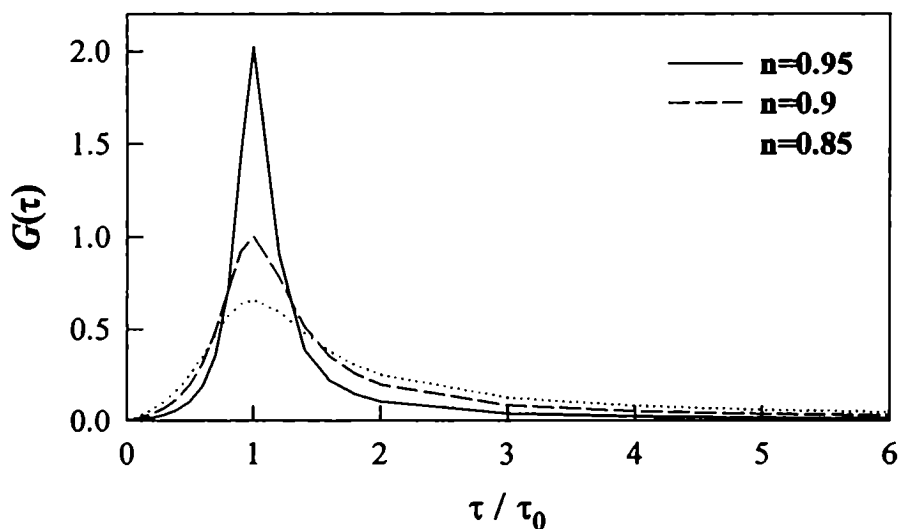


Figura 5.11: Gráficos de $G(\tau)$ para distintos valores de n , calculados usando la ecuación 5.14 con $\tau_0 = 1$.

Teniendo en cuenta los resultados de conductancia superficial presentados en este capítulo, es posible asignar un significado físico a C y R_F en las ecuaciones 5.11 y 5.12: C es la capacidad de la región de carga espacial, C_{SC} , de

cada una de las cristalitas en contacto con el electrolito, y R_F la resistencia transversal de la película (en la dirección x en la Figura 5.12). Este es un modelo sumamente sencillo, ya que supone que el movimiento de los portadores de carga en las mediciones de impedancia se realiza solamente en la dirección x , y no considera flujos de carga en las direcciones y y z . Sin embargo, como se mostrará mas adelante, este modelo es suficiente para explicar la dependencia de la impedancia electroquímica con la frecuencia y el potencial aplicado. Un posible origen de estas fluctuaciones en la capacidad de la región de carga espacial estaría asociado al hecho de que cada cristalita se comporta como un pequeño electrodo, esencialmente aislado de los demás por la presencia de las barreras intergrano. Así, las fluctuaciones del área expuesta de cada cristalita, junto con fluctuaciones en el potencial de banda plana para cada una de ellas originan en conjunto una distribución de capacidades en la superficie.

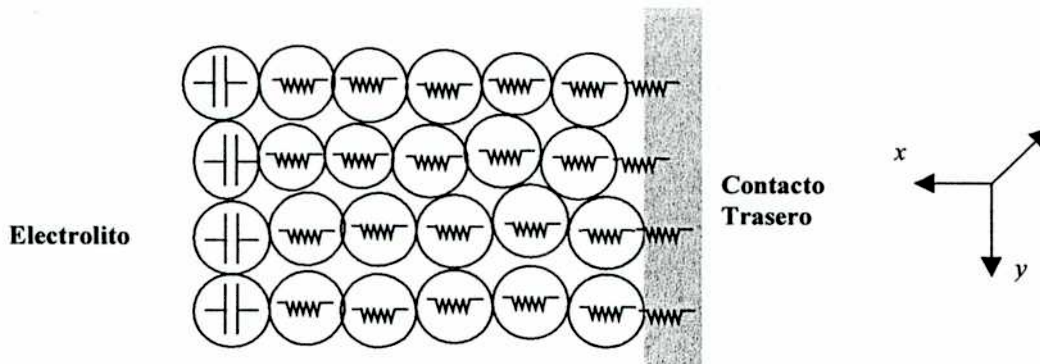


Figura 5.12: Modelo simplificado para la estructura de las películas delgadas.

Sobre la base de lo anterior, la ecuación 5.12 se puede reescribir:

$$(5.15) \quad Q = \left[Ra^2 \frac{e}{\sqrt{2}} \left(\frac{\langle n_0 \rangle \epsilon_r \epsilon_0}{kT} \right)^{1/2} \left(\frac{e(U - U_{fb})}{kT} - 1 \right)^{-1/2} \right]^{-n} R_F^{1-n}$$

donde R es un factor que tiene en cuenta la rugosidad superficial. Vale aquí el mismo argumento usado anteriormente para justificar la inclusión del parámetro α , y es que el área real del electrodo es (α^2 * área geométrica). Si bien la ecuación 5.15 depende de 6 parámetros (R , α , $\langle n_0 \rangle$, U_{fb} , R_F y n), el número de parámetros independientes es de solamente 4 (R , $\alpha^2 \langle n_0 \rangle^{1/2}$, U_{fb} , R_F y n). Sin embargo, la ecuación 5.15 solo tiene en cuenta la capacidad de la región de carga espacial, C_{SC} . En caso de haber una contribución a la capacidad debida a estados superficiales, se obtiene:

(5.16)

$$Q = \left(R\alpha^2 \frac{e}{\sqrt{2}} \left(\frac{\langle n_0 \rangle \epsilon_r \epsilon_0}{kT} \right)^{1/2} \left(\frac{e(U - U_{fb})}{kT} - 1 \right)^{-1/2} + R\alpha^2 C_{SS}(U) \right)^{-n} R_F^{1-n}$$

donde C_{SS} es la capacidad de los estados superficiales por unidad de área, que se suponen lo suficientemente rápidos como para seguir la señal de excitación.

La Figura 5.13 muestra los valores experimentales de Q en función del potencial de electrodo, para una película delgada de CdS en Na₂SO₄ 0.1M, junto con los valores calculados para los parámetros independientes usando la ecuación 5.16. Debido a que no existe un modelo microscópico para n , en esta ecuación se utilizaron los valores experimentales de este parámetro. Para los cálculos se usó el valor de $R = 4$ obtenido de las imágenes de microscopía de efecto túnel. Además se consideró que los estados superficiales pueden representarse por una banda de densidad uniforme, por lo que la capacidad asociada a los mismos es constante.

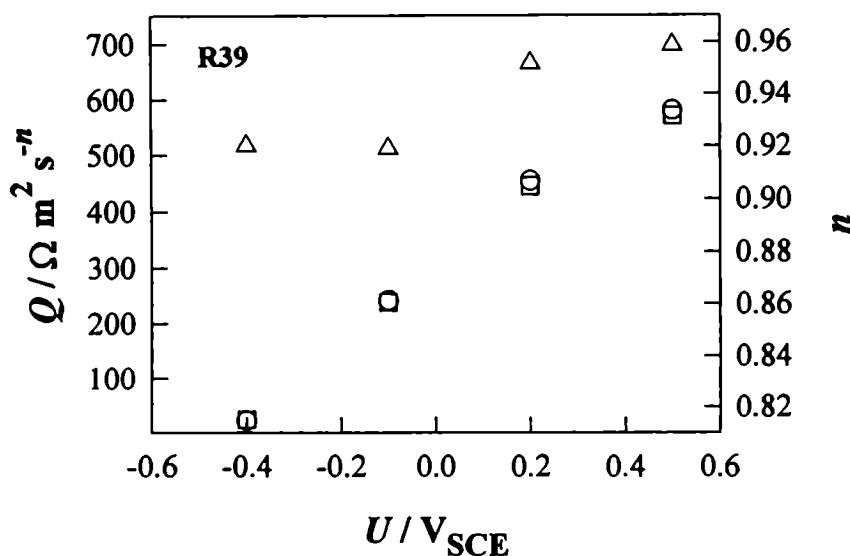


Figura 5.13: Valores experimentales de Q (\circ), y de n (Δ) en función del potencial U , para una muestra en 0.1 M Na_2SO_4 . (\square) Los valores de Q fueron calculados usando la ecuación 5.16 con los valores de los parámetros mostrados en la Tabla 5.2.

Resultados similares fueron obtenidos de experiencias de barrido de potencial a frecuencia constante (ver Capítulo 2), Figura 5.14. Notar que para una misma interfaz, ambos métodos dan los mismos parámetros de ajuste, Figuras 5.13 y 5.14a.

La Tabla 5.2 muestra los valores de los parámetros de ajuste usados en las Figuras 5.13 y 5.14, junto con los valores obtenidos para la misma interfaz en las mediciones de conductividad superficial. Para todas la muestras estudiadas se halló que los valores de U_{fb} obtenido por conductancia superficial y por EIE no difieren en más de ± 20 mV. Para el parámetro $\alpha^2 \langle n_0 \rangle^{1/2}$ los valores obtenidos por EIE son mayores y difieren en menos de un orden de magnitud con los obtenidos por conductancia superficial. Si bien no es posible separar α de $\langle n_0 \rangle$, los valores de $\alpha^2 \langle n_0 \rangle^{1/2}$ permiten estimar valores de $\langle n_0 \rangle \approx 2 \cdot 10^{24} m^{-3}$ y $\alpha \approx 0.27$ para la muestra R39 y de $\langle n_0 \rangle \approx 3 \cdot 10^{24} m^{-3}$ y $\alpha \approx 0.2$ para la muestra R28, similares a los obtenidos por conductancia superficial ($\langle n_0 \rangle \approx 2.3 \cdot 10^{24} m^{-3}$, $\alpha \approx 0.16$ y $\langle n_0 \rangle \approx 1.9 \cdot 10^{24} m^{-3}$, $\alpha \approx 0.1$ para la muestra R39 y R28 respectivamente).

Teniendo en cuenta las aproximaciones realizadas al derivar los modelos usados y la incerteza en los valores de los parámetros estructurales, es posible afirmar que el grado de concordancia obtenido entre ambos métodos es muy bueno.

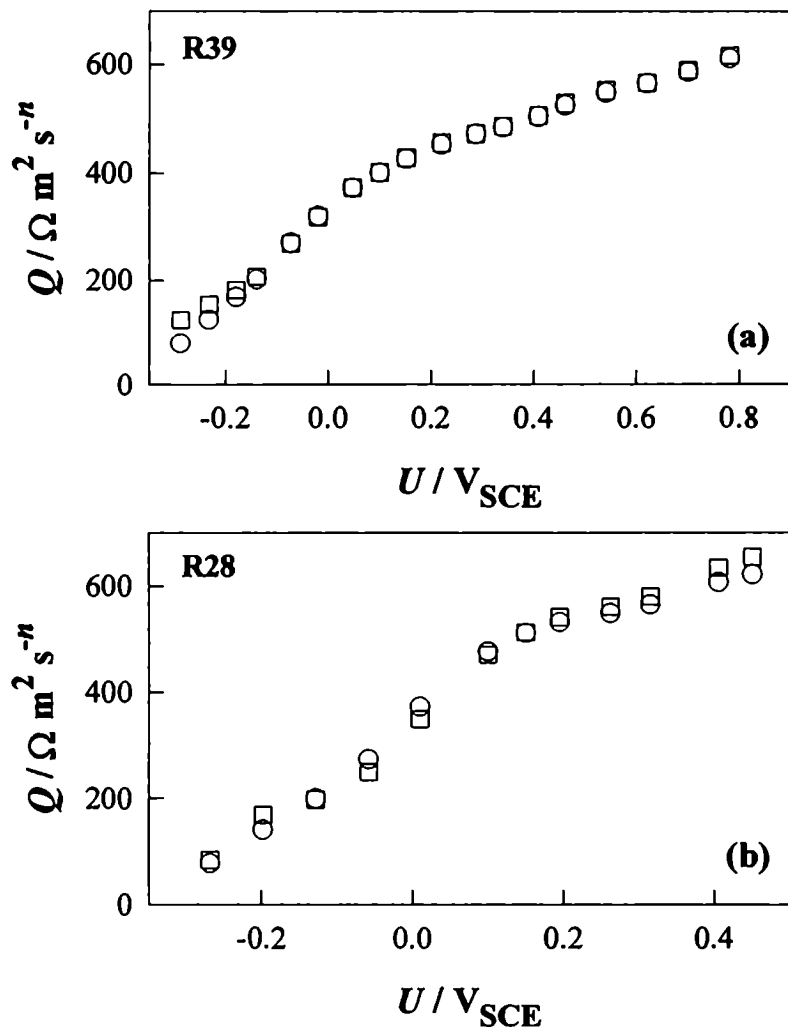


Figura 5.14: Valores experimentales (○) y calculados (□) de Q en función del potencial U , para dos interfaces distintas en Na_2SO_4 0.1 M. Los cálculos se hicieron usando la ecuación 5.16 con los valores de los parámetros mostrados en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2: Cuadro comparativo de los parámetros de ajuste de EIE y Conductancia Superficial para la misma interfaz.

		EIE	Conductividad Superficial
R39	$\alpha^2 < n_0 >^{1/2} (\text{m}^{-3/2})$	$1 \cdot 10^{11}$	$3.9 \cdot 10^{10}$
	$U_{fb} (\text{V}_{\text{SCE}})$	-0.43	-0.42
	$R_F (\Omega \text{ m}^2)$	$2.7 \cdot 10^{-2}$	—
	$C_{SS} (\text{F m}^{-2})$	$2.8 \cdot 10^{-5}$	—
R28	$\alpha^2 < n_0 >^{1/2} (\text{m}^{-3/2})$	$8.3 \cdot 10^{10}$	$1.3 \cdot 10^{10}$
	$U_{fb} (\text{V}_{\text{SCE}})$	-0.31	-0.32
	$R_F (\Omega \text{ m}^2)$	$2.7 \cdot 10^{-2}$	—
	$C_{SS} (\text{F m}^{-2})$	$5 \cdot 10^{-5}$	—

Una concordancia similar se obtiene para las otras interfaces en las que se realizaron mediciones de conductancia superficial y espectroscopía de impedancia electroquímica. Sin embargo, el valor de R_F obtenido excede notablemente el que debiera obtenerse si esta resistencia estuviera compuesta exclusivamente por la resistencia de la muestra. Esto se debe probablemente al hecho de que parte de R_F está formada por la resistencia de contacto con el sustrato conductor y es similar a los valores de resistencia del propio sustrato conductor.

Finalmente, para todas las muestras medidas se obtuvieron valores para C_{SS} en el intervalo $2 \cdot 10^{-5} \sim 5 \cdot 10^{-5} \text{ Fm}^{-2}$, que corresponden a una densidad de estados superficiales de $10^{14} \sim 3 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2} \text{ eV}^{-1}$. Estos valores de capacidad son mucho menores que 0.1 Fm^{-2} , correspondiente a la capacidad de Helmholtz, C_H , y por lo tanto no influyen significativamente en la distribución de potencial en la interfaz semiconductor / electrolito, hecho que ya fuera discutido en este mismo Capítulo. Así, en la región de potenciales correspondiente a agotamiento, es posible concluir que toda la variación de potencial aplicado ΔU ocurre totalmente en la región de carga espacial del semiconductor.

5.5 Discusión

5.5.1 Propiedades interfaciales

La Figura 5.15 muestra los valores de U_{fb} obtenido de las medidas de conductancia superficial para todas las muestras en función del número de lote de preparación. Estos resultados y los obtenidos por EIE fueron corroborados por mediciones de transmitancia modulada. La mayoría presentan un U_{fb} en la región de $(-0.3 \sim -0.45) V_{SCE}$, y unas pocas en aproximadamente $-0.15 V_{SCE}$. Como se mostró en el Capítulo 4, estos valores están dentro del intervalo de los informados en literatura $(-1.2 \sim -0.2 V_{SCE})$. Los mismos son, sin embargo, sustancialmente más positivos que el valor de $-1.2 V_{SCE}$, medido en electrodos monocristalinos de CdS con la superficie especialmente tratada para evitar la presencia de daños e impurezas [38].

Corrimientos de U_{fb} hacia valores más positivos (de hasta 1 V en algunos casos) han sido observados en electrodos monocristalinos de CdS con superficies dañadas o cubiertas parcialmente por azufre [38]. Debido a que el proceso utilizado en la preparación de las muestras no permite realizar ningún tipo de tratamiento de limpieza en la superficie, es altamente probable que la misma se encuentre contaminada con azufre (proveniente de la síntesis) y/o óxido de cadmio (originado en la síntesis o en el tratamiento térmico posterior). Así, los valores particularmente positivos observados para U_{fb} estarían originados por la presencia de estas impurezas en la superficie del electrodo.

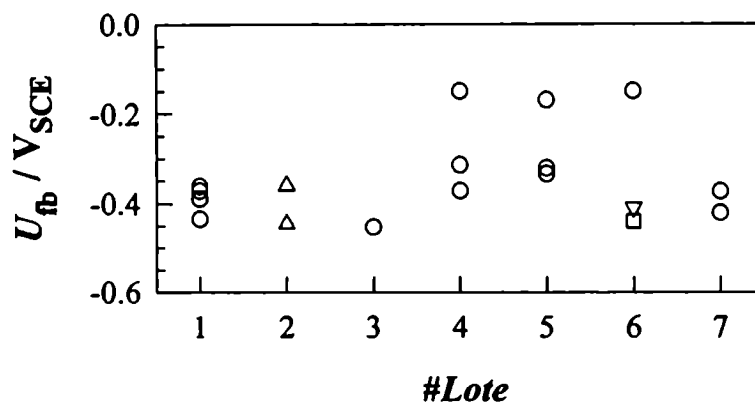


Figura 5.7: Potencial de banda plana para las muestras investigadas en función del lote en el que fueron preparadas. El color de los símbolos indica el electrolito soporte utilizado. (O) Na_2SO_4 0.1 M, (Δ) Na_2SO_4 0.1 M pH=11, (\square) NaOH 0.5 M, (∇) NaOH 0.1 M.

Para obtener mayor información sobre las propiedades de la interfaz semiconductor / electrolito, se midió la dependencia U_{fb} con la concentración de HS^- en solución, debido a que los procesos de adsorción dependen de forma marcada con el estado de la superficie. En general, la dependencia del potencial de banda plana debida a la adsorción de especies cargadas ha sido analizada utilizando el modelo de Morrison [39]. En este modelo, la actividad de las especies adsorbidas, $a_{X^{-z}(ads)}$, y la actividad de los sitios de adsorción, a_{sitio} , no dependen de la concentración de la especie X^z en solución. Se obtiene así para la variación del potencial de banda plana:

$$(5.17) \quad \frac{dU_{fb}}{d \log(a_{X^{-z}})} \cong \frac{2.303RT}{zF}$$

Este modelo predice un corrimiento del potencial de banda plana de 60mV / $\log(a_{X^{-z}})$ para especies monovalentes, y de 30mV / $\log(a_{X^{-z}})$ para especies

bivalentes. Esta relación se verifica para la adsorción de HS^- sobre monocristales de CdS [40,41].

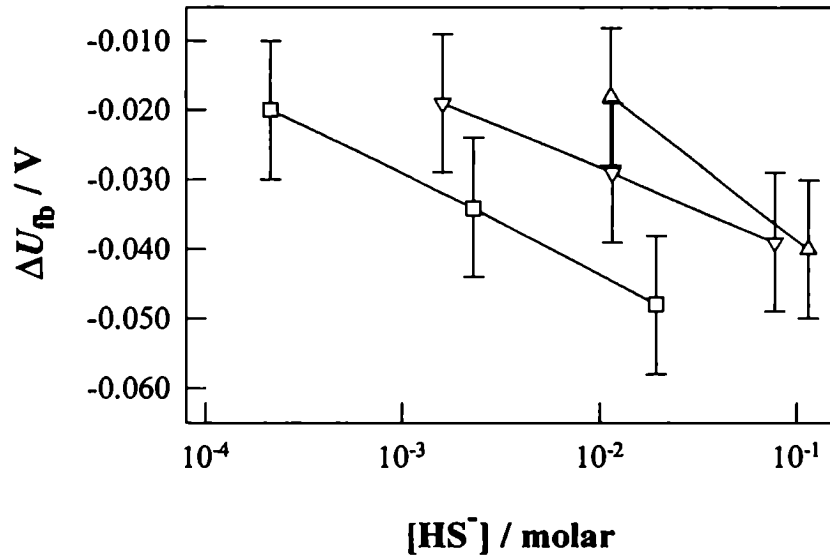


Figura 5.16: Corrimiento del potencial de banda plana en función de la concentración de HS^- utilizando distintas técnicas. (□) por EIE, (▽) por Conductancia Superficial, (Δ) por TM. Las mediciones fueron hechas en NaOH 0.5 M, excepto (Δ) en NaOH 0.1 M. En TM se usaron muestras de 200 nm de espesor. Se usaron muestras distintas para cada una de las técnicas.

La Figura 5.16 muestra el corrimiento del potencial de banda plana, ΔU_{fb} , en función de la concentración de HS^- , obtenidos usando técnicas de conductancia superficial, espectroscopia de impedancia electroquímica y transmitancia modulada (TM). En las mediciones de TM, se tomó como valor de U_{fb} aquel potencial para el que la señal en fase de $\Delta T/T$ cambia de signo [42-45]. La Figura 5.17 muestra la dependencia de $\Delta T/T$ en función del potencial U , para dos concentraciones distintas de HS^- .

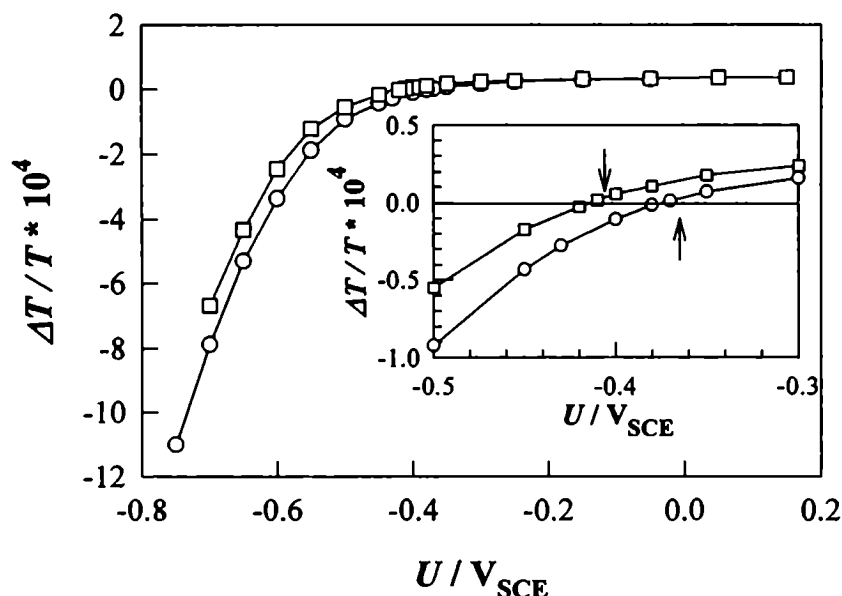


Figura 5.17: Señal de transmitancia modulada a 510 nm en función del potencial para (○) 0 M y (□) Na₂S 0.114 M en NaOH 0.1M. Señal de modulación: 100 mV rms a 79.5 Hz.

La variación de U_{fb} con $[HS^-]$ observada es mucho menor que el resultado usual de $60 \text{ mV} / \log[HS^-]$, e independiente de la técnica o la muestra usada. Las desviaciones observadas al comportamiento predicho por la aproximación de Morrison han sido tratadas por diversos autores, tanto desde el punto teórico como experimental. Licht [46] propuso un modelo para la variación del potencial de banda plana, donde la adsorción de especies cargadas está descrita por una isoterma de Frumkin,

$$(5.18) \quad \frac{a X^{-z(ads)}}{a_{sitio}} = \frac{\theta \exp(f\theta)}{(1-\theta)}$$

con θ el grado de cubrimiento y f un parámetros de interacción entre especies adsorbidas.

Hay dos situaciones límite de interés en este modelo. Si el número de sitios de adsorción es muy grande, se obtiene la expresión dada por la ecuación 5.17.

Sin embargo, si este es pequeño, la variación de U_{fb} depende ahora del número de sitios, del grado de ocupación θ de los mismos, y del parámetro de interacción f . Sobre la base de los valores obtenidos para la dependencia de U_{fb} con $[HS^-]$, es posible estimar que el número de sitios es del orden de $5 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$ [41]. Teniendo en cuenta que en teoría hay del orden de $10^{18} \sim 10^{19} \text{ m}^{-2}$ sitios de adsorción, solamente menos del uno por ciento estarían disponibles. Este marcado descenso en el número de sitios de adsorción indica claramente la presencia de impurezas en la superficie de los electrodos.

5.5.2 Propiedades Electrónicas

La Tabla 5.2 muestra el intervalo de valores de σ_{fb} y de los parámetros electrónicos obtenidos de los ajustes a las mediciones de conductancia superficial para las muestras medidas. Se incluyen en la misma, para comparación, el intervalo de valores para estos parámetros informados en bibliografía para películas delgadas policristalinas de CdS. En esta tabla, se aproximó la movilidad

macroscópica como $\langle \mu \rangle = \frac{\sigma_{fb}}{e \langle n_0 \rangle \alpha^2 d}$. Los valores obtenidos para $\langle n_0 \rangle$,

$\langle \mu \rangle$ y E_B están en el intervalo de los informados en bibliografía para películas delgadas de CdS obtenidas por electrodeposición, por depósito químico y por spray pirólisis.

Tabla 5.3: Intervalo de variación para los parámetros de ajuste obtenidos en este trabajo y los de bibliografía.

	Este trabajo	En bibliografía
$\langle n_0 \rangle (\text{m}^{-3})$	$10^{24} \sim 4 \cdot 10^{24}$	$10^{23} \sim 6 \cdot 10^{25}$ [47]
$\sigma_{fb} (\text{S})$	$1.8 \cdot 10^{-9} \sim 3.5 \cdot 10^{-7}$	---
$E_B (\text{eV})$	$0.17 \sim 0.29$	$0.07 \sim 0.45$ [8,48]
$\langle \mu \rangle (\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$	$10^{-5} \sim 10^{-3}$	$10^{-4} \sim 10^{-2}$ [8,10-12,48-50]

Los valores obtenidos para $\langle n_0 \rangle$ confirman la validez de la aplicación del modelo de medio local (ver Figura 5.1). Los mismos permiten estimar la posición del nivel de Fermi en el seno de cada cristalita en no más de 50 meV del fondo de la banda de conducción [51]. Sin embargo, es difícil estimar la densidad de donores $\langle N_d \rangle$, y los valores de $\langle n_0 \rangle$ indican solamente la cota mínima, debido a la posible presencia de estados trampa profundos en la banda prohibida.

Se observa una dispersión muy baja en $\langle n_0 \rangle$ para todas las muestras medidas. Este hecho muestra el alto grado de reproducibilidad de las propiedades electrónicas microscópicas para todas las muestras, aun proviniendo de lotes distintos. Esta pequeña dispersión está causada en parte por fluctuaciones en los valores microscópicos de $\langle n_0 \rangle$ entre muestras distintas y también a incertezas en los valores de los parámetros estructurales, L , d , el área de contacto entre cristalitas, y el factor de forma geométrico de las muestras.

Es interesante comparar la variación de los valores obtenidos para $\langle n_0 \rangle$ con los de σ_b . Estos últimos presentan un intervalo de valores cercano a los dos órdenes de magnitud. Por lo tanto, las diferencias en las propiedades de transporte de las muestras se debe exclusivamente a que las mismas poseen distintos valores de barreras intergrano.

Los valores de $\langle \mu \rangle$ mostrados en la Tabla 5.3 son mucho menores que el valor de $3 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ correspondiente a CdS monocristalino. Se ve así el efecto marcado que tienen las barreras intergrano en el control del transporte eléctrico en este tipo de materiales. Además, debido a que los valores de α también son pequeños ($\alpha = 0.1 \sim 0.3$ para las muestras medidas), la influencia de la disminución de volumen efectivo es importante.

5.5.3 Conductancia Superficial en la región de acumulación

En la Figura 5.5 se mostró que la variación de conductancia superficial calculada con el modelo propuesto en este capítulo no coincide con los resultados

experimentales para potenciales correspondientes a la región de acumulación. Esta desviación al modelo puede deberse a:

- i) La dependencia de la movilidad con el potencial superficial V_s .
- ii) Una estimación por defecto de la densidad de portadores libres.

La movilidad de portadores libres confinados en una región de carga espacial ha sido estudiada por numerosos autores, tanto desde el punto de vista teórico como experimental. Para electrodos monocristalinos tipo n se encuentra que la movilidad de los electrones en la región de acumulación es menor que en el seno del material, y disminuye a medida que aumenta la acumulación de portadores en la superficie. Estos resultados han sido explicados teniendo en cuenta efectos de confinamiento de los portadores de carga en la región de acumulación [52-54] o un aumento de la dispersión de Coulomb [55].

Para materiales policristalinos en estructuras tipo MOS (*Metal Oxide Semiconductor*), en cambio, se encuentra que la movilidad en la región de acumulación se incrementa al aumentar el grado de acumulación superficial, verificado para CdS [48], Si [56], InSb [13,14] y SnO₂ [57]. Este aumento de la movilidad ha sido explicado sobre la base de una disminución de las barreras intergrano debida a la aplicación de un campo eléctrico externo.

En el Capítulo 3 se mostró que la distribución de potencial en la superficie de la cristalita en contacto con el electrolito no es constante (Figura 3.10). La Figura 5.18a muestra un esquema de la distribución de potencial superficial para un potencial para el cual no se formó una región de acumulación en la superficie. En acumulación, parte de la superficie se encuentra en una situación de degeneración superficial, Figura 5.18b, debido a que el nivel de Fermi se encuentra muy cercano al fondo de la banda de conducción en el seno de la cristalita. Como se observa en esta figura, el efecto de esta acumulación superficial es disminuir la barrera efectiva que deben sobrepasar los portadores de carga, ya que la misma es ahora la diferencia de energía entre el tope de la barrera y el nivel de Fermi. A medida que aumenta la acumulación superficial, la barrera efectiva disminuye aún más, Figuras 5.18c y 5.18d.

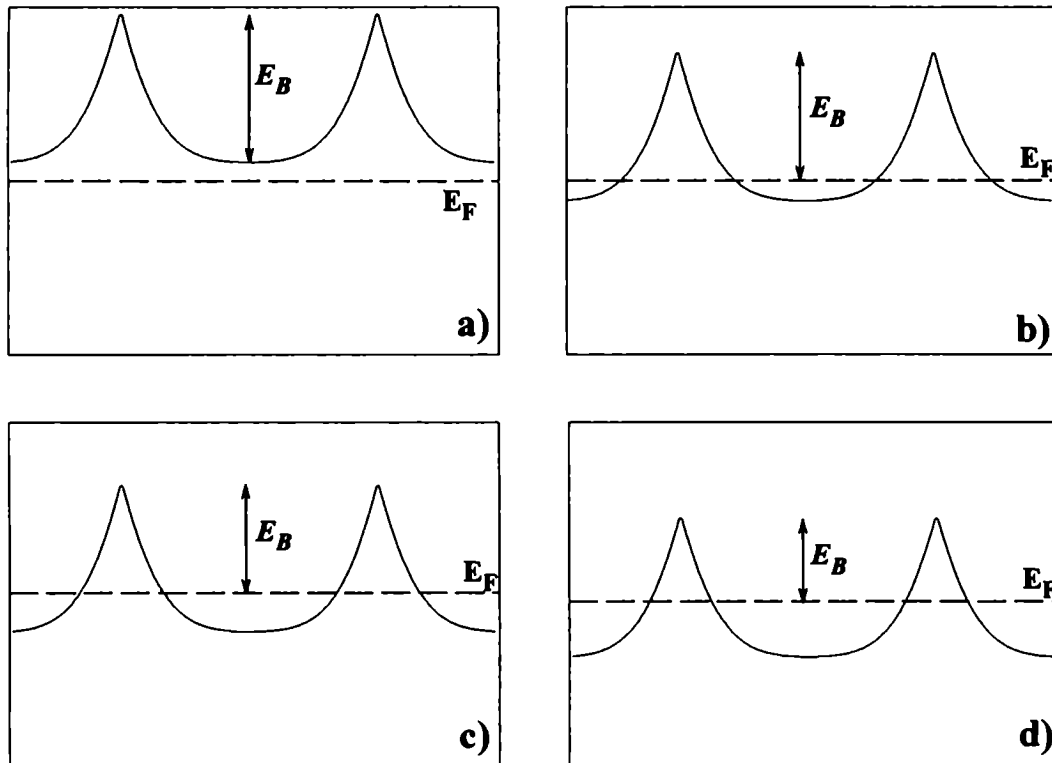


Figura 5.18: Diagrama esquemático donde se muestra el efecto de la acumulación superficial en las barreras intergrano en contacto con el electrolito. En la medición de conductancia superficial, los portadores paralelos al plano de la hoja. Las condiciones de cada una de las figuras se discute en el texto.

Por otro lado, debido a que la densidad de carga superficial no es constante en la superficie de la cristalita, la distribución de potencial en la interfaz semiconductor/electrolito tampoco lo es (ecuación 5.7), y las zonas de la superficie adyacentes a los bordes de grano están en una situación de agotamiento, mientras que el centro de la superficie lo está en una situación de acumulación. Esto hace que la variación de potencial superficial V_S sea mayor en la adyacencia a los bordes de grano que en el centro de la cristalita, con la consiguiente disminución de barreras intergrano a medida que el potencial aplicado se hace más negativo. La Figura 5.19 muestra una representación esquemática de dicho proceso, donde la acumulación superficial aumenta al ir de la curva (a) a la curva (d).

Además de la dependencia de la movilidad superficial con el potencial, es necesario tener en cuenta otros efectos. En el Capítulo 3 se presentaron resultados de cálculos numéricos en los que se mostró que la región de carga espacial se expande para potenciales superficiales en la región de acumulación. Esta expansión, que no es tenida en cuenta en el modelo, tienen como consecuencia una estimación por defecto del exceso superficial de portadores libres.

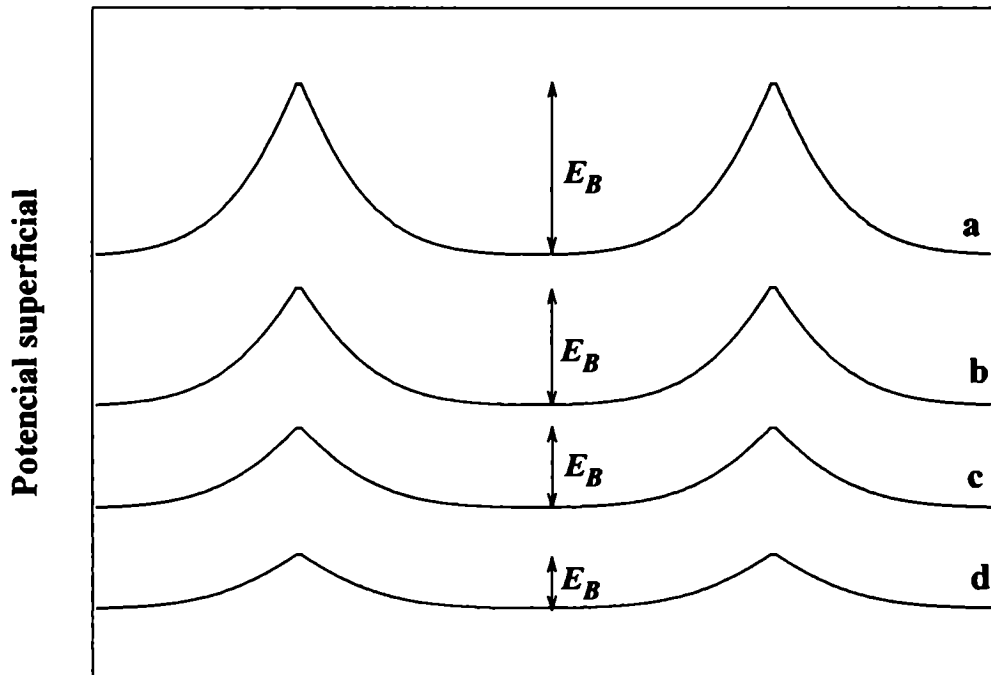


Figura 5.19: Diagrama esquemático donde se muestra el efecto de la distribución no homogénea de potencial en la interfaz semiconductor / electrolito en las barreras intergrano en contacto con el electrolito. En la medición de conductancia superficial, los portadores paralelos al plano de la hoja. Las condiciones de cada una de las figuras se discute en el texto.

Es posible asignar entonces las desviaciones observadas por aplicación del modelo a dos fenómenos que tienen lugar simultáneamente: i) dependencia con el potencial de las alturas de las barreras intergrano que son adyacentes al electrolito y ii) estimación por defecto del exceso superficial de portadores debida a la expansión de la región de carga espacial.

5.5.4 Efecto de los parámetros estructurales en los parámetros de ajuste electrónicos

Al principio de este capítulo se discutió brevemente los posibles efectos que la dispersión en los valores de los parámetros estructurales podría tener en los valores de los parámetros electrónicos obtenidos de los ajustes. La cuantificación de este efecto permite tener una idea mas precisa del efecto que tienen las variaciones en los valores de los parámetros estructurales sobre los parámetros de ajuste. Esto es sumamente importante ya que estos parámetros estructurales no siempre se conocen con precisión. Para esto se calcularon los valores de $\langle n_0 \rangle$ y E_B para otros valores de L , d y Ξ (coeficiente de transmisión túnel). En todos los casos se varió uno solo de los parámetros por vez, Tabla 5.4.

Tabla 5.4: Efecto de la variación de los parámetros estructurales en los parámetros de ajuste para la muestra R29.

	L = 20 nm d = 400 nm $\Xi = 1$	L = 30 nm d = 400 nm $\Xi = 1$	L = 20 nm d = 300 nm $\Xi = 1$	L = 20 nm d = 400 nm $\Xi = 0.1$
$\langle n_0 \rangle$ (m ⁻³)	2.2 10 ²⁴	1.1 10 ²⁴	2.4 10 ²⁴	1.6 10 ²⁴
E_B (eV)	0.19	0.2	0.2	0.13

Si bien se detalla lo obtenido para una sola de las muestras, resultados similares fueron obtenidos para las restantes. Un resultado sumamente interesante es la poca sensibilidad que presentan los valores de $\langle n_0 \rangle$. Esto muestra que es posible obtener información confiable de la densidad de portadores, aunque no se conozcan los parámetros estructurales. Mas aún, es posible no conocer de manera muy precisa los mecanismos de transporte, ya que la presencia de una barrera túnel no modifica de forma sustancial los resultados de $\langle n_0 \rangle$ ni los valores de movilidad. Si bien Ξ representa una probabilidad túnel, se obtienen resultados

equivalentes si se considera que Ξ tiene en cuenta también los efectos de la disminución del área real de contacto para cristalitas que no son cúbicas. Esto muestra la robustez del modelo usado, y le asigna un alto grado de confiabilidad a los valores obtenidos con el mismo.

5.6 Conclusiones

En este capítulo, la interfaz semiconductor/electrolito y las propiedades electrónicas superficiales de películas delgadas de CdS altamente heterogéneas, fueron analizadas usando un modelo microscópico que tiene en cuenta de manera explícita la presencia de barreras de potencial intergrano. Estas son causadas por carga atrapada en la interfaz entre cristalitas y dan origen a una limitación a la movilidad y a una disminución del volumen efectivo en el que los portadores de carga pueden moverse.

Mediante este modelo se obtuvieron parámetros del material a partir de los datos de conductancia superficial, Tabla 5.3. Los valores de la altura de las barreras intergrano ($E_B \approx 0.17 \sim 0.29$ eV) son similares a los obtenidos de experimentos de activación térmica de conductividad en vacío. Por otra parte, la movilidad de portadores ($\langle \mu \rangle \approx 10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) es menor que la correspondiente a CdS monocristalino, y muestra claramente las limitaciones al transporte de carga impuestas por las barreras intergrano. El análisis comparativo de los valores de $\langle n_0 \rangle$ obtenidos por aplicación de un modelo local y los obtenidos por aplicación de un modelo continuo (Capítulo 4) mostró que el modelo de medio continuo introduce una estimación por defecto de los mismos, debido a que la reducción de volumen debida a las barreras intergrano.

Las mediciones de conductancia superficial en la región de acumulación mostraron que hay una disminución de las barreras intergrano en contacto con el electrolito por efecto del potencial aplicado. Éste resultado es particularmente importante, ya que éste fenómeno no había sido observado hasta ahora en juntas semiconductor/electrolito.

La heterogeneidad del material origina una distribución de valores de capacidad entre las distintas cristalitas en contacto con el electrolito. En este caso, la interfaz se comporta como un elemento de fase constante que se determina por espectroscopía de impedancia electroquímica. Los parámetros obtenidos por ésta técnica (U_{fb} , $\alpha^2 \langle n_0 \rangle^{1/2}$) son similares a los obtenidos por conductancia superficial. En particular, los valores de U_{fb} obtenidos por ambos métodos para la misma interfaz difirieron en menos de 20 mV.

Se midió además la dependencia del potencial de banda plana con la adsorción de SH^- . La pequeña dependencia observada permitió concluir que el número de sitios de adsorción en la superficie es pequeño (c.a. $5 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$) debido a que la misma se encuentra parcialmente bloqueada por una capa de óxido o de azufre.

5.7 Referencias

- [1] Yu. VC. Pleskov, Yu. Ya. Gurevich, *Semiconductor Photoelectrochemistry*, Consultants Bureau, New York (1986).
- [2] K. Ghosh, A. Rose, H. P. Maruska, D. J. Eustace, T. Feng, *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 544 (1980).
- [3] H. P. Maruska, A. K. Ghosh, A. Rose, T. Feng, *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 381 (1980).
- [4] D. He, N. Okada, C. M. Fortman, I. Shimizu, *J. Appl. Phys.*, **76**, 4728 (1994).
- [5] Y. Wu, en *Proceedings 1982 Seoul International Symposium on the Physics of Semiconductors and its Applications*, pag 87, editores: S. H. Choh y S. K. Min, Julio 1982.
- [6] J. Y. W. Seto, *J. Appl. Phys.*, **46**, 5247 (1975).

- [7] G. Baccarani, B. Riccò, G. Spadini, *J. Appl. Phys.*, **49**, 5565 (1978).
- [8] J. W. Orton, B. J. Goldsmith, M. J. Powell, J. A. Chapman, *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 557 (1980).
- [9] S. Y. Kim, D. S. Kim, B. T. Ahn, H. B. Im, *Thin Solid Films*, **229**, 227 (1993).
- [10] J. von Windheim, H. Wynands, M. Cocivera, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 3435 (1991).
- [11] Y. Y. Ma, R. H. Bube, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1430 (1977).
- [12] C. Wu, R. H. Bube, *J. Appl. Phys.*, **45**, 648 (1974).
- [13] L. Dawar, A. D. Sen, H. K Dewan, O. P. Taneja, P. C. Mathur, *J. Appl. Phys.*, **53**, 3308 (1982).
- [14] C. Mathur, O. P. Taneja, K. V. Krishna, A. D. Sen, A. L. Dawar, *J. Appl. Phys.*, **51**, 2256 (1980).
- [15] H. Wynands, M. Cocivera, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2052 (1992).
- [16] N. Takahashi, K. Uosaki, H. Kita, S. Yamaguchi, *J. Appl. Phys.*, **60**, 2046 (1986).
- [17] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmid, F. Lévy, *J. Appl. Phys.*, **75**, 2042 (1994).
- [18] *Polycrystalline Semiconductors*, editor: G. Harbeke, Springer-Verlag, Berlin (1985).
- [19] H. C. De Graaff, en *Polycrystalline Semiconductors*, pag. 170, editor: G. Harbeke, Springer-Verlag, Berlin (1985).
- [20] J. C. Liu, C. P. Huang, *Langmuir*, **8**, 1851 (1992).
- [21] R. van de Krol, A. Goossens, J. Schoonman, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1723 (1997).

- [22] C. Da Fonseca, M. G. Ferreira, M. Da Cunha Belo, *Electrochim. Acta*, **39**, 2197 (1994).
- [23] F. Di Quarto, S. Piazza, S. Sunseri, *Electrochim. Acta*, **35**, 99 (1990).
- [24] E. Lee, S. Pyun, *J. Appl. Electrochem.*, **22**, 156 (1992).
- [25] M. H. Dean, U. Stimming, *J. Electroanal. Chem*, **228**, 135 (1987).
- [26] M. H. Dean, U. Stimming, *J. Phys. Chem*, **93**, 8053 (1989).
- [27] G. I. Roberts, C. R. Crowell, *Solid St. Electron.*, **16**, 29 (1973).
- [28] W. Scheider, *J. Phys. Chem.*, **79**, 127 (1975).
- [29] G. J. Brug, A. L. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.*, **176**, 275 (1984).
- [30] M. Tomkiewicz, *Electrochim. Acta*, **35**, 1631 (1990).
- [31] M. Dolata, P. Kedzierzawski, J. Augustynski, *Electrochim. Acta*, **41**, 1287 (1996).
- [32] A. Zaban, A. Meier, B. Gregg, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 7985 (1997).
- [33] R. van de Krol, A. Goossens, J. Schoonman, *J. Electrochem.Soc*, **144**, 1723 (1997).
- [34] P. Cañas, M. S. Lorenzo, R. Duo, A. Aldaz, *Appl. Surf. Sci.*, **29** , 249 (1987).
- [35] E. H. Rhoderick, R. H. Williams, *Metal-Semiconductor Contacts*, Oxford University Press, Oxford (1988).
- [36] Ya. Vinnikov, A. M. Meshkov, *Sov. Phys. Solid State*, **27**, 1159 (1985).
- [37] K. S. Cole, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **9**, 341 (1941).
- [38] D. Meissner, R. Memming, B. Kastening, *J. Phys. Chem.*, **92**, 3476 (1988).
- [39] S. R. Morrison, *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized metal Electrodes*, Plenum Press, New York (1980).

- [40] D. S. Ginley, M. A. Butler, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1968 (1978).
- [41] K. Uosaki, Y. Shigematsu, H. Kita, Y. Umezawa, R. Souda, *Anal. Chem.*, **61**, 1980 (1989).
- [42] D. E. Aspnes, *Surf. Sci.*, **37**, 418 (1973).
- [43] M. Pujadas, J. Gandia, P. Salvador, F. Decker, *J. Electroanal. Chem.*, **218**, 347 (1987).
- [44] J. Gandia, M. Pujadas, P. Salvador, *J. Electroanal. Chem.*, **244**, 69 (1988).
- [45] D. Tafalla, M. Pujadas, P. Salvador, *Surf. Sci.*, **215**, 190 (1989).
- [46] S. Licht, V. Marcu, *J. Electroanal. Chem.*, **210**, 197 (1986).
- [47] Ver referencias 28 a 33 del Capítulo 4.
- [48] A. Waxman, V. E. Henrich, F. V. Shallcross, H. Borkan, P. K. Weimer, *J. Appl. Phys.*, **36**, 168 (1965).
- [49] S. Y. Kim, D. S. Kim, B. T. Ahn, H. B. Im, *Thin Solid Films*, **229**, 227 (1993).
- [50] S. Baranski, M. S. Bennett, W. R. Fawcett, *J. Appl. Phys.*, **54**, 6390 (1983).
- [51] J. P. McKelvey, *Solid State and Semiconductor Physics*, Harper & Row, New York (1966).
- [52] J. R. Schieffer, *Phys. Rev.*, **97**, 641 (1955).
- [53] M. F. Millea, T. C. Hall, *Phys. Rev. Lett.*, **1**, 276 (1958).
- [54] A. Manny, en *Surface Science Vol. I*, International Atomic Energy Agency, Vienna (1975).
- [55] A. Tardella, J. N. Chazalviel, *Phys. Rev. B*, **32**, 2439 (1985).
- [56] A. Mercier, M. El Koosy, A. Le Glaunec, E. Le Tiran, *J. De Phys. Cl*, **43**, 369 (1982).
- [57] Y. N. Kumishima, M. Miyayama, H. Yanagida, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1334 (1996).

Capítulo 6

*Películas delgadas de CdS
modificadas por depósitos de Oro*

6.1 Introducción

En este capítulo se presentarán resultados de la caracterización de las propiedades interfaciales y electrónicas superficiales de películas delgadas de CdS modificadas con depósitos de Au. En particular, interesa obtener información del tipo de contacto que se forma en la interfaz Au/CdS y como se modifican las propiedades interfaciales (distribución de potencial y potencial de banda plana) para el sistema CdS(Au)/solución. Si bien se sabe que el depósito de Au por evaporación sobre CdS origina la formación de una barrera Schottky [1-4], esto no necesariamente ocurre cuando el depósito se hace electroquímicamente, debido a la posible formación de una capa altamente reactiva entre el Au y el CdS, hecho sobre el cual no se posee información. Se sabe además, que las propiedades interfaciales de electrodos modificados por metales dependen marcadamente de la morfología de los depósitos [5-7]. Si bien no fue posible en nuestro caso obtener información de la misma por técnicas de microscopía (STM), es posible estimar el tipo de depósitos que se forman. Para la electrodeposición de metales sobre un sustrato semiconductor se encuentra que es necesario sobrepasar una cierta densidad superficial de portadores, del orden de 10^{10} cm^{-2} , para que se realicen los depósitos [8]. Para semiconductores tipo n, esto tiene lugar para potenciales más negativos que el de banda plana (región de acumulación). En este trabajo se mostró que para las muestras de CdS usadas, la zona en contacto con el electrolito que es adyacente a los bordes de grano se encuentra siempre en una situación de agotamiento (aún para potenciales en la región de acumulación, ver Figuras 3.10 y 3.11). Es de esperarse entonces la formación de depósitos discontinuos, localizados preferentemente en la parte central de la cara de las cristalitas expuestas al electrolito.

En lo que sigue, se presentarán resultados de Espectroscopía de Efecto Túnel *ex-situ* y de Conductancia Superficial *in-situ* para películas delgadas de CdS modificadas por electrodeósitos de Au con el objetivo de caracterizar sus propiedades interfaciales y electrónicas superficiales.

6.2 Espectroscopía túnel

La Figura 6.1 muestra una serie de curvas corriente / potencial correspondientes a muestras sin depósitos de oro para distintas distancias punta / muestra. Las mismas muestran un comportamiento rectificador; para potenciales negativos la corriente crece exponencialmente, mientras que para potenciales positivos la misma es casi nula. En (a) la distancia punta/muestra se controló variando V_{set} (la distancia punta/muestra aumenta a medida que V_{set} se hace más negativo), mientras que en (b) esta distancia se controló variando I_{set} (la distancia punta/muestra aumenta a medida que I_{set} aumenta).

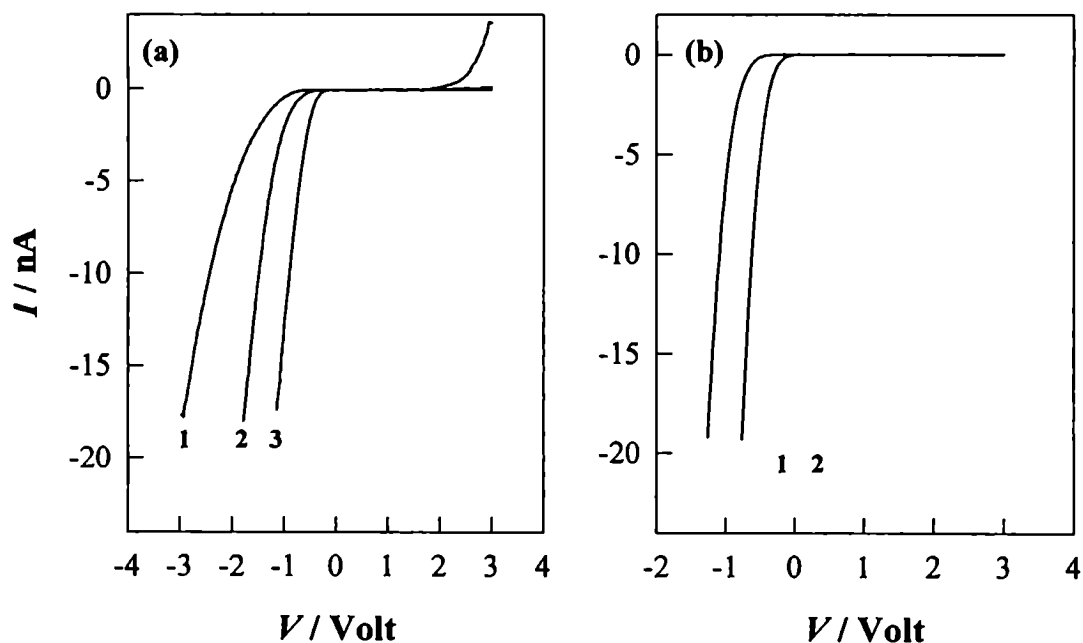


Figura 6.1: Curvas I/V para CdS para dos muestras distintas en aire. En (a) se usaron valores de V_{set} de: (1) $-1.4V$, (2) $-1.0V$, (3) $-0.6V$. Para (b) se usaron valores de I_{set} de: (1) 2 nA , (2) 20 nA .

Este tipo de comportamiento es típico de estructuras tipo *MIS* (*Metal Insulator Semiconductor*) y ha sido observada en la dependencia con el potencial

punta / muestra en microscopía túnel para Si [9], GaAs [10] y WS₂ [11] monocristalinos.

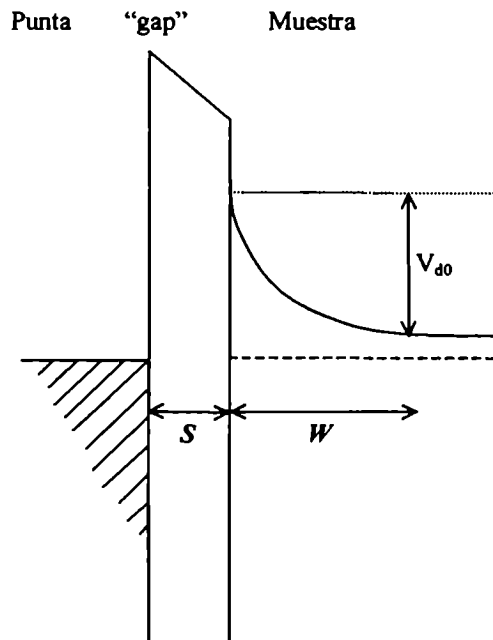


Figura 6.2: Diagrama esquemático de energía para la juntura punta/muestra en equilibrio. V_{d0} es la barrera del semiconductor y S la distancia punta muestra.

La Figura 6.2 muestra el diagrama de energía para la juntura punta/aire/CdS, en una aproximación semiinfinita. En la realidad, la configuración punta/aire/muestra en microscopía túnel se desvía de esta aproximación simple, lo que origina una distribución no homogénea de las líneas de campo eléctrico y una sección eficaz de contacto que dependen de la distancia punta / muestra [10]. Sin embargo se hará uso de esta aproximación debido a que solo se hará un análisis cualitativo de los resultados.

La conducción de portadores del electrodo semiconductor a la punta metálica involucra primero un proceso de emisión termoiónica a través de la barrera Schottky seguido luego por un proceso túnel desde la superficie del semiconductor a la punta. La dependencia de la corriente en función del potenciales punta / muestra es:

$$(6.1) \quad I = I_0 \left[\exp\left(\frac{e(V - IR_{\Omega})}{nkT}\right) - 1 \right]$$

$$(6.2) \quad I_0 = BA^* T^2 \exp\left(-A\chi^{1/2}S\right) \exp\left(-\frac{eV_{B0}}{kT}\right)$$

donde B es el área efectiva de contacto punta / muestra, A^* es la constante de Richardson, χ la barrera túnel, $A = 1.025 \text{ eV}^{-1/2} \text{ \AA}^{-1}$, n el factor de calidad de diodo, V y S el potencial y la distancia punta / muestra y el resto de las constantes tienen el significado usual. El término IR_{Ω} tiene en cuenta la caída de potencial óhmico en la muestra, y se lo incluye debido a la alta resistencia de las mismas. En la ecuación anterior, el parámetro n tiene en cuenta desviaciones de la idealidad debido a disminución de la barrera por efecto de carga imagen, recombinación superficial y al hecho que no toda la diferencia de potencial aplicada tienen lugar en la barrera Schottky [12-13].

El modelo anterior se ajustó a los datos experimentales con I_0 , n y R_{Ω} como parámetros de ajuste. La Figura 6.3 muestra los ajustes para una serie de curvas corriente / potencial, representativas del total de las medidas.

Las Figuras 6.4 y 6.5 muestran los valores de I_0 y n en función de V_{set} e I_{set} para dos de las muestras medidas. De acuerdo al modelo propuesto anteriormente, I_0 depende con la distancia punta / muestra (a través de V_{set} e I_{set}), debido a la disminución de la probabilidad túnel con el aumento de la distancia punta/muestra (ecuación 6.2). El mismo tipo de comportamiento se observa para n . Si bien no es posible discriminar en n las contribuciones de cada uno de los procesos enumerados anteriormente, la marcada disminución observada al aumentar la distancia punta/muestra indicaría que el efecto dominante es la distribución de potencial aplicado entre la región de carga espacial del semiconductor y el “gap” [12]. Finalmente, se obtuvieron valores de R_{Ω} en el intervalo $5 \cdot 10^7 \sim 3 \cdot 10^8$ ohms. Debido a que las experiencias de espectroscopía túnel se realizan sobre una

cristalita en particular, Figura 6.6, los valores de R_{Ω} dependen fundamentalmente de la resistencia de contacto de esa cristalita con el resto del material. Haciendo uso de los valores de resistencia obtenidos en los Capítulos 4 y 5, es posible estimar un intervalo de valores para R_{Ω} de $2 \cdot 10^8 \sim 3 \cdot 10^9$ ohms, similares a los obtenidos.

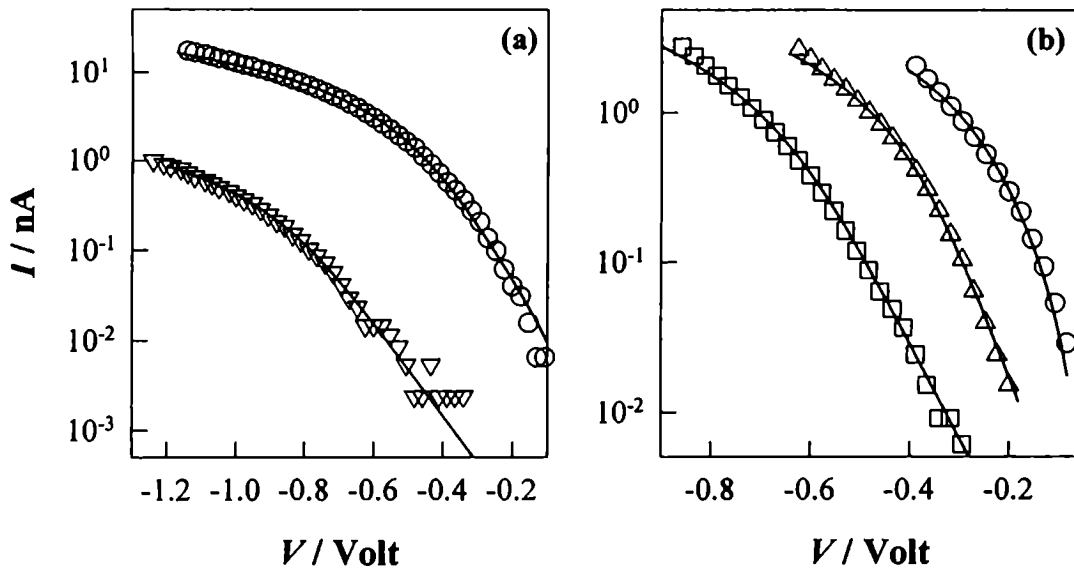


Figura 6.3: Curvas I/V para CdS para dos muestras distintas en aire. Los símbolos corresponden a los datos experimentales y las líneas a los ajustes correspondientes. En (a) se trabajó con: (○) $V_{set} = -0.6V$ y (▽) $V_{set} = -1.4V$; y se usaron los siguientes parámetros de ajuste: (○) $I_0 = 3.3 \cdot 10^{-12}$ A, $R_{\Omega} = 1.42 \cdot 10^8 \Omega$, $n = 2.8$ y (▽) $I_0 = 1.0 \cdot 10^{-14}$ A, $R_{\Omega} = 3.12 \cdot 10^8 \Omega$, $n = 3.2$. En (b) se trabajó con: (○) $I_{set} = 20$ nA, (△) $I_{set} = 7$ nA y (□) $I_{set} = 2$ nA; y se usaron los siguientes parámetros de ajuste: (○) $I_0 = 9 \cdot 10^{-12}$ A, $R_{\Omega} = 6.6 \cdot 10^7 \Omega$, $n = 1.9$, (△) $I_0 = 3.5 \cdot 10^{-13}$ A, $R_{\Omega} = 7.4 \cdot 10^7 \Omega$, $n = 1.95$ y (□) $I_0 = 5.0 \cdot 10^{-14}$ A, $R_{\Omega} = 6.6 \cdot 10^7 \Omega$, $n = 2.6$.

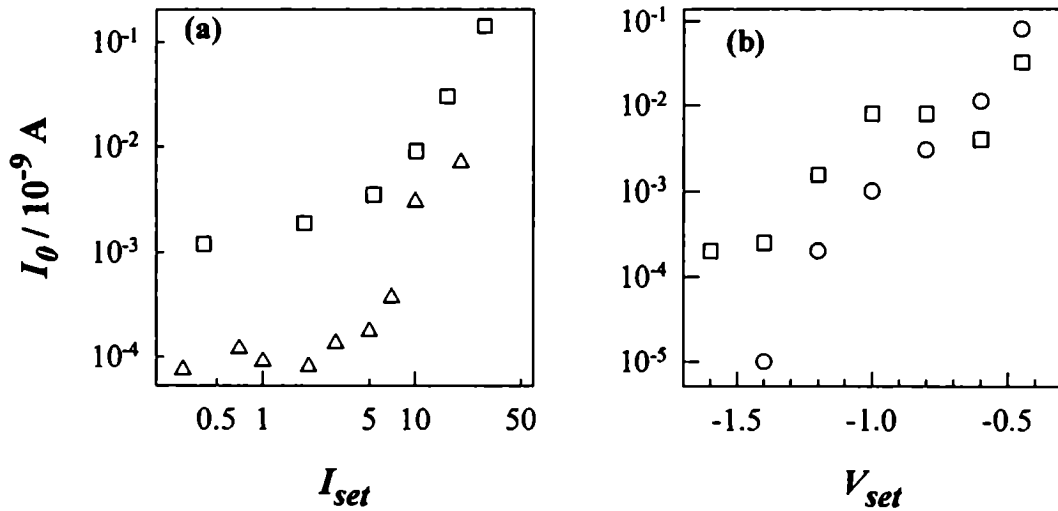


Figura 6.4: Dependencia de I_0 con: (a) I_{set} y (b) V_{set} . En (a) los símbolos distintos corresponden muestras distintas, mientras que en (b) corresponden a dos posiciones distintas para la misma muestra.

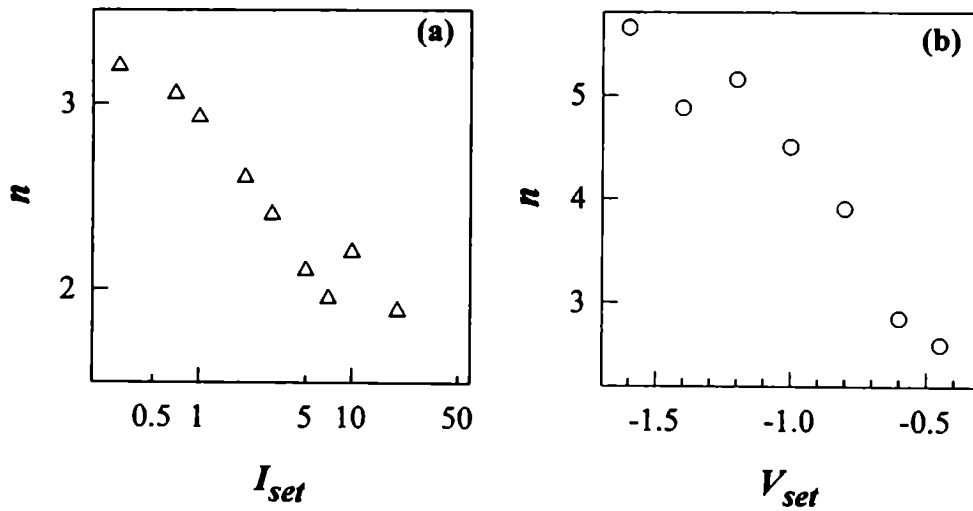


Figura 6.5: Dependencia de n con: (a) I_{set} y (b) V_{set} para las mismas muestras que en la Figura 6.4.

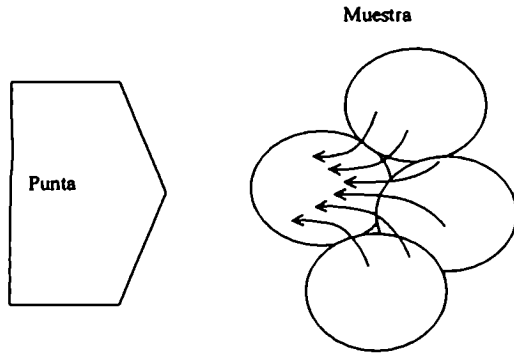


Figura 6.6: Diagrama esquemático de la distribución de corriente en los contactos de la cristalita sobre la que se realiza la medición y el resto del material. Por simplicidad solo se muestran cuatro cristalitas.

La Figura 6.7 muestra una serie de curvas I/V para una muestra de CdS con depósito superficial de oro, realizadas con la misma metodología experimental. Se observa el mismo comportamiento rectificador que en la Figura 6.1 pero, debido a la presencia del depósito superficial de oro, en este caso la juntura Schottky se origina en el contacto Au/CdS. Esto puede observarse en la Figura 6.8, que muestra un diagrama de energía esquemático para la juntura punta/aire/Au/CdS. Ahora el transporte de carga a través de la juntura está controlado por dos pasos sucesivos: emisión termoiónica a través de la barrera Schottky Au/CdS y la posterior transferencia túnel de los electrones desde el Au hacia la punta.

Para este caso, la dependencia de la corriente con el potencial punta/muestra es:

$$(6.5) \quad I = I_0 \left[\exp \left(\frac{e(V - I(R_\Omega + R_t))}{nkT} \right) - 1 \right]$$

donde I_0 es la corriente de intercambio para la juntura Au/CdS que depende solo de las propiedades de esta juntura (pero no de S), n es el factor de no idealidad que ahora sólo incluye posibles efectos de carga imagen y de recombinación superficial y R_t es la resistencia túnel de la juntura punta/aire/Au que, a orden cero, está dada por [14]:

$$(6.6) \quad (1/R_t) = \left[(2m)^{1/2} S \right] (e/h)^2 \chi^{1/2} \exp(-A\chi^{1/2})$$

Este término se introduce debido a que hay ahora una caída de potencial extra en la juntura túnel Au/CdS que es IR_t y que se suma a la caída óhmica en la muestra.

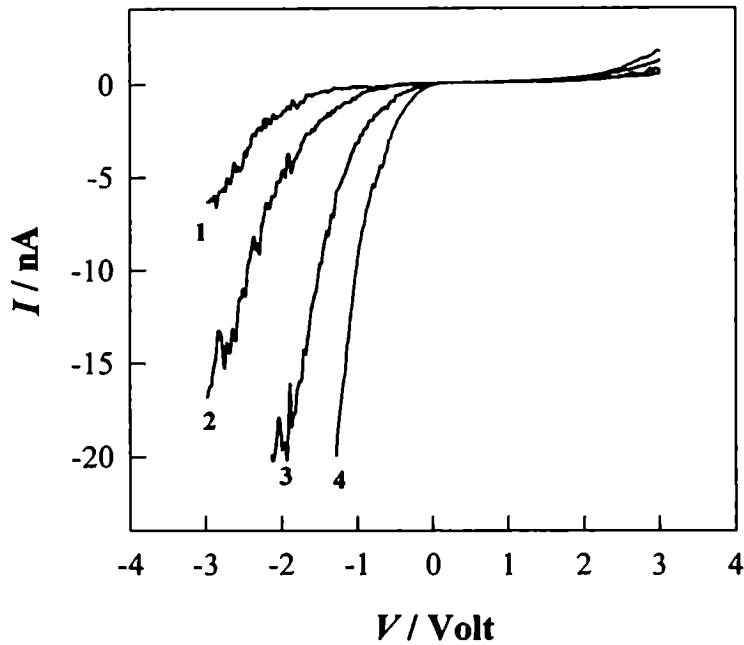


Figura 6.7: Curvas I/V para CdS para dos muestras distintas en aire. En (a) se usaron valores de V_{set} de: (1) $-1.4V$, (2) $-1.0V$, (3) $-0.6V$. Para (b) se usaron valores de I_{set} de: (1) 2 nA , (2) 20 nA .

El modelo anterior se ajustó a los datos experimentales con I_0 , n y $(R_t + R_\Omega)$ como parámetros de ajuste. La Figura 6.9 muestra los ajustes para una serie de curvas corriente/potencial representativas del total de las medidas. La dependencia de I_0 y $(R_t + R_\Omega)$ con V_{set} para la misma superficie se muestra en la Figura 6.10. En este caso I_0 varía un orden de magnitud con la distancia punta/muestra (controlada por V_{set}) contra los más de tres órdenes de la muestra

sin oro, tal como se espera del modelo. Sin embargo, no es posible asignar hasta el momento el origen de esta dependencia.

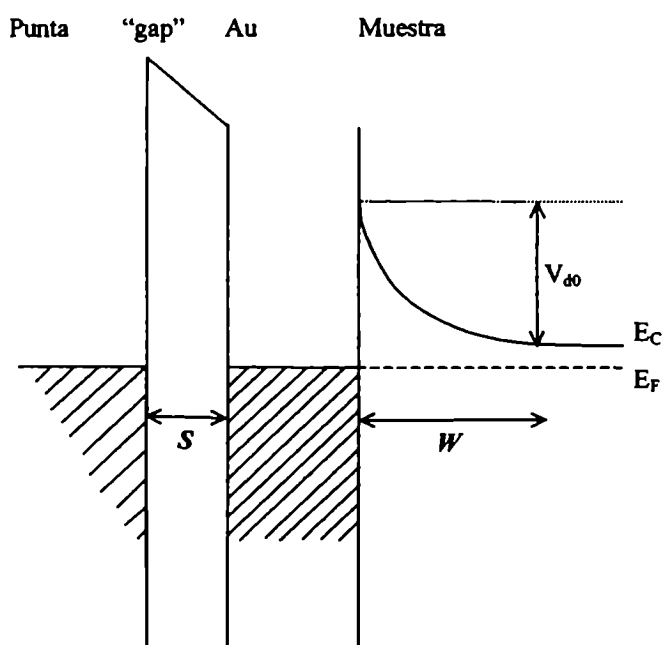


Figura 6.8: Diagrama esquemático de energía para la juntura punta/muestra en equilibrio. V_{d0} es la barrera del semi-conductor y S la distancia punta muestra.

De acuerdo al modelo presentado, la distancia punta/muestra afecta ahora a la resistencia túnel R_T . En la Figura 6.10b se observa una variación de más de un orden de magnitud. Esto demuestra que las diferencias en las curvas I/V observadas al aumentar S , Figura 6.9, se deben fundamentalmente al aumento de la resistencia túnel punta/Au. Esto es totalmente distinto a lo que ocurre para las muestras sin depósitos de oro. En ese caso, las diferencias observadas, Figura 6.3, se deben a la disminución de I_0 con el aumento de S . Finalmente se obtuvieron valores de n en el intervalo 2 ~ 6, consistentes con los obtenidos en experiencias de espectroscopía túnel en WSe₂ monocristalino [13].

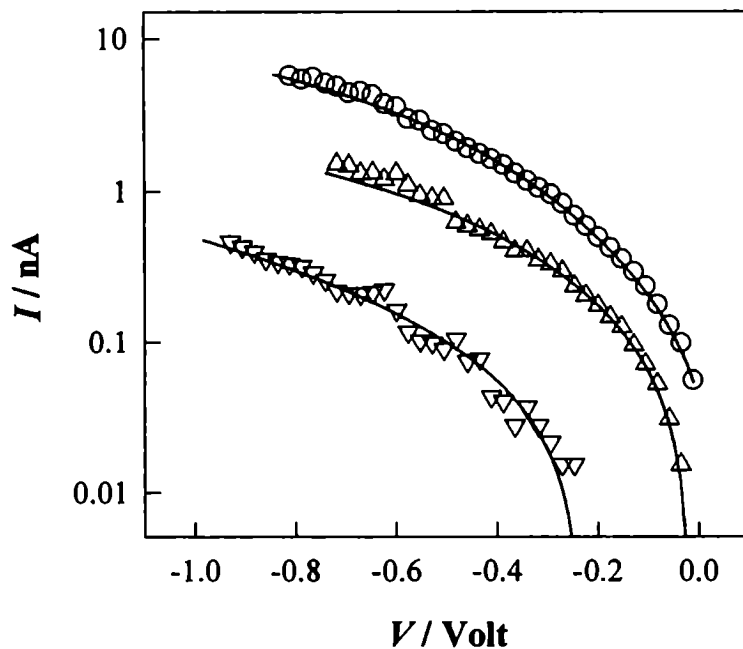


Figura 6.9: Curvas I/V para CdS modificado con oro en aire. Los símbolos corresponden a los datos experimentales y las líneas a los ajustes correspondientes. La distancia punta/muestra se controla usando: (O) $V_{set} = -0.5V$, (Δ) $V_{set} = -0.9V$ y (∇) $V_{set} = -1.5V$; y se usaron los siguientes parámetros de ajuste: (O) $I_0 = 1.6 \cdot 10^{-10}$ A, $(R_{\Omega} + R_t) = 6.6 \cdot 10^7 \Omega$, $n = 4.9$, (Δ) $I_0 = 8 \cdot 10^{-11}$ A, $(R_{\Omega} + R_t) = 2.9 \cdot 10^8 \Omega$, $n = 4.7$ y (∇) $I_0 = 4.5 \cdot 10^{-11}$ A, $(R_{\Omega} + R_t) = 3.7 \cdot 10^8 \Omega$, $n = 5.4$.

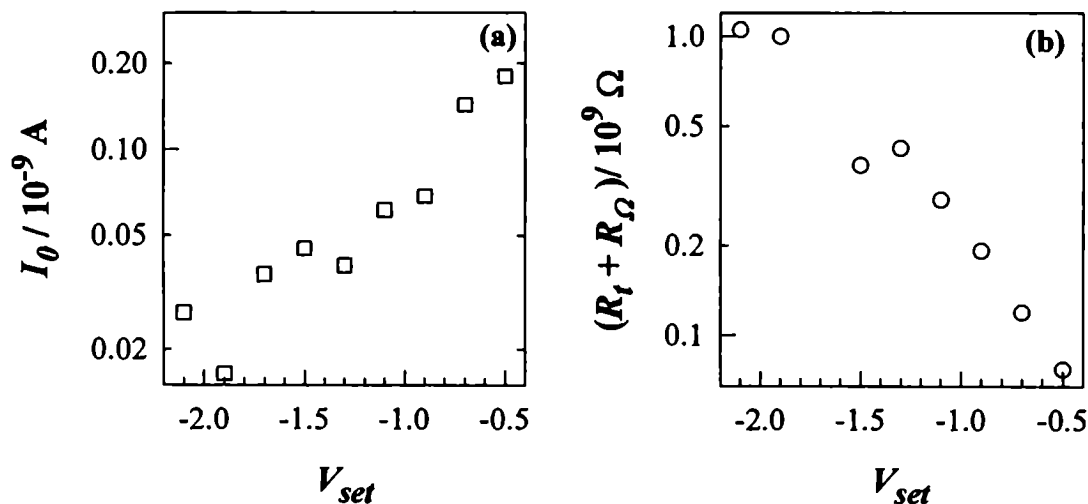


Figura 6.10: Dependencia de: (a) I_0 y (b) n con V_{set} para la misma muestra que en la Figura 6.9.

Debido a que no fue posible obtener imágenes de microscopía túnel con suficiente resolución (campos menores que el tamaño de las cristalitas), no se posee información acerca de la morfología de los depósitos. Sin embargo, los resultados presentados hasta aquí permiten concluir que los depósitos son discontinuos. Si los depósitos fueran homogéneos (en una escala de al menos varias cristalitas), la respuesta I/V que se debiera observar sería la de una juntura túnel punta/Au, debido a que el área de contacto de la juntura Au/CdS es varios órdenes de magnitud mayor que el área efectiva de la juntura punta/Au[♦], y es por lo tanto la que controla a la corriente medida. Sin embargo, este comportamiento [14-15] no se observa en nuestro caso. Es posible entonces concluir que la superficie de las películas se encuentra cubierta por depósitos discontinuos de tamaño al menos menor que el de las cristalitas.

Además, estas mediciones muestran que la juntura Au/CdS origina la formación de una barrera Schottky la cual puede ser modulada por aplicación de un campo eléctrico externo.

6.3 Conductancia superficial

La Figura 6.11 muestra gráficos representativos para la dependencia de la conductancia superficial con el potencial para tres películas delgadas de CdS modificadas con depósitos de oro. Por comparación, se incluyen los gráficos de conductancia superficial para la misma muestra sin modificar. La dependencia de la conductancia superficial con el potencial es similar a la observada para las muestras que no tienen su superficie modificada con oro, y se observan las dos regiones de potencial características: una región en la que la conductancia varía fuertemente con el potencial y otra donde la variación es suave. Sin embargo, las curvas de conductancia superficial para las muestras modificadas presentan un hombro (indicado con flechas en la figura) en la región de potenciales cercanos al

♦ Para un área efectiva punta/Au de 10 nm^2 y 2000 nm^2 para el área de contacto Au/CdS, calculada suponiendo que los depósitos se extienden sobre cinco cristalitas.

de banda plana. El valor de conductancia superficial en este hombro es aproximadamente el mismo, e independiente de la muestra o el electrolito soporte usado. Además, se observa un corrimiento de las curvas de conductancia superficial hacia potenciales más positivos al depositar oro, Figura 6.12.

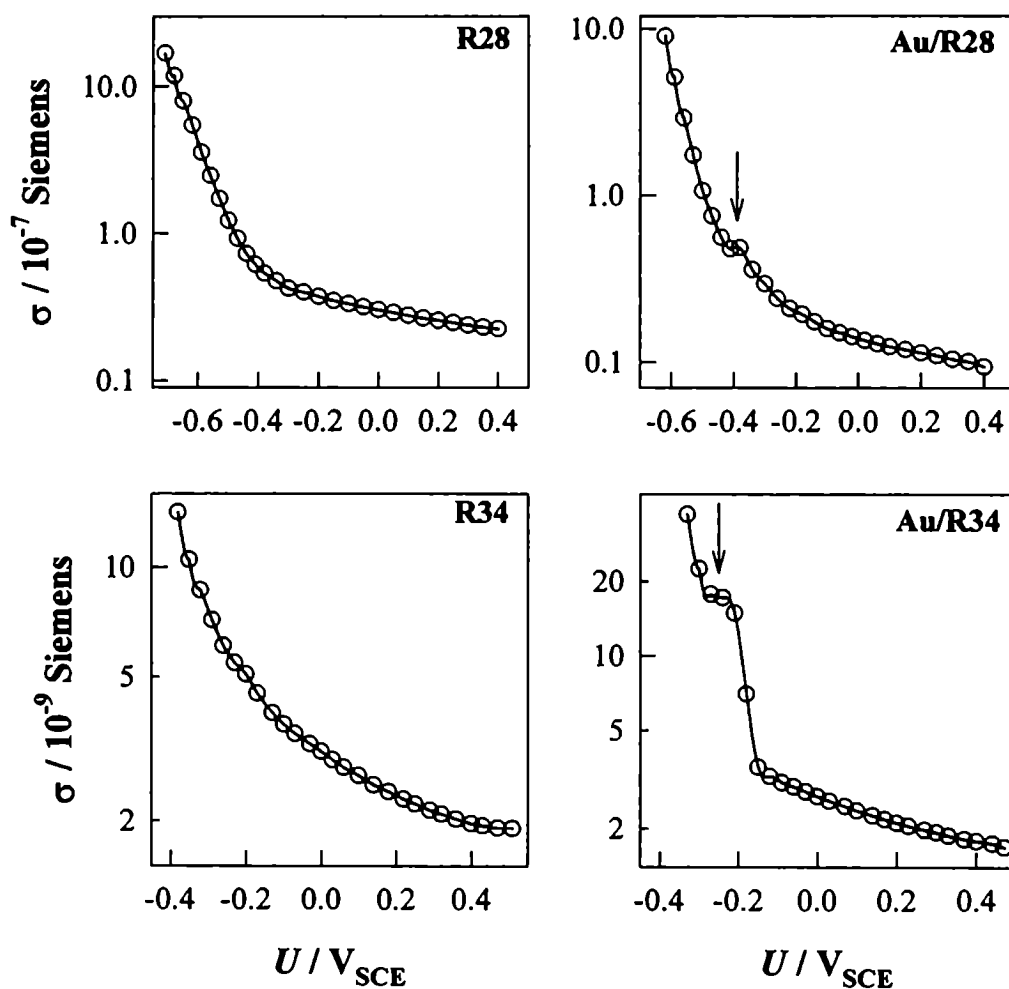


Figura 6.11: Conductancia superficial para películas de CdS modificadas con depósitos de Au en Na_2SO_4 0.1 M. Por comparación se incluyen los gráficos de conductancia superficial para las mismas muestras sin modificar. Se depositó la siguiente cantidad de oro por unidad de área geométrica en cada una de las muestras: (Au/R28) 394 C m^{-2} , (Au/R20) 324 C m^{-2} , (Au/R34) 660 C m^{-2} .

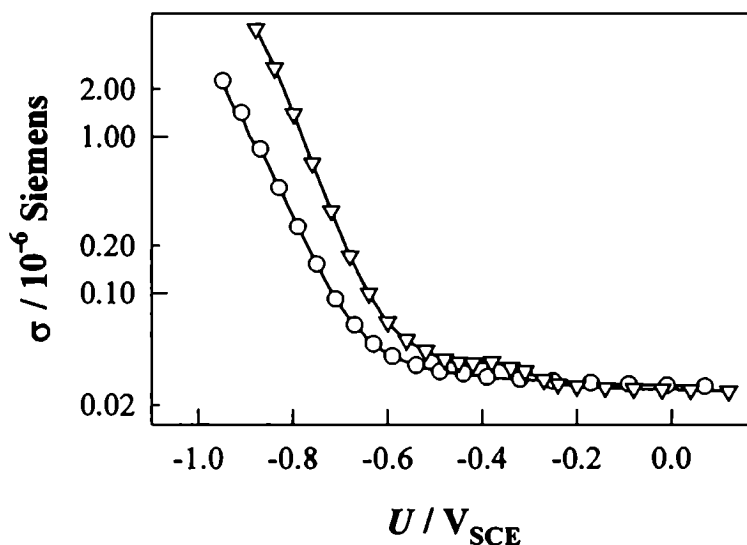


Figura 6.12: Conductancia superficial para la muestra R20 en Na_2SO_4 0.1 M pH = 11. (O) Blanco, (∇) 684 C m^{-2} .

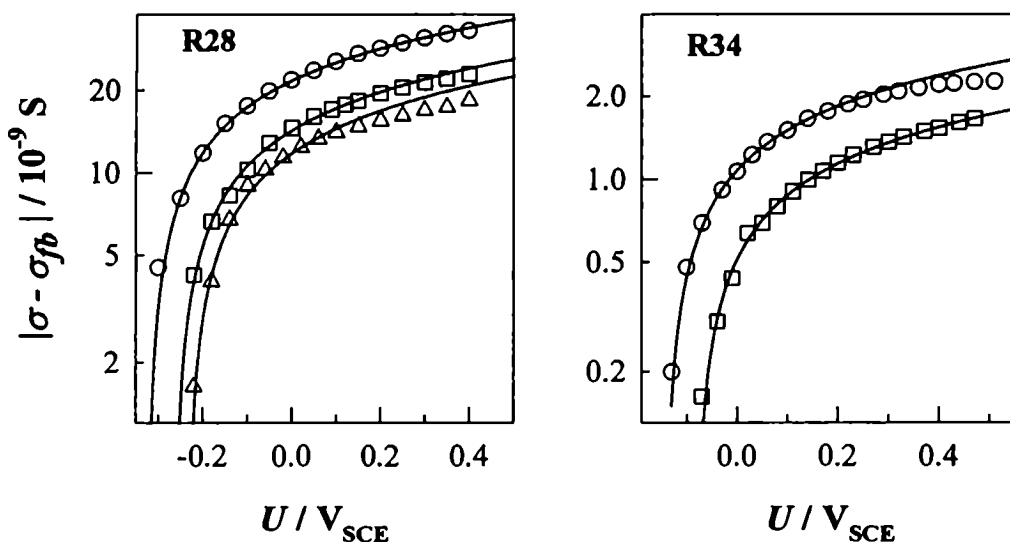


Figura 6.13: Variación de conductancia superficial en la región de agotamiento para electrodos de CdS modificados con oro en Na_2SO_4 0.1 M. R28: (O) Blanco, (□) 154 C m^{-2} , (Δ) 394 C m^{-2} ; R34: (O) Blanco, (□) 660 C m^{-2} .

Las mediciones de conductividad superficial en la región de agotamiento se analizaron utilizando el modelo presentado en el Capítulo 5. La Figura 6.13 muestra los ajustes del modelo para cuatro muestras distintas con cantidades variables de oro depositado. Notar que el potencial de banda plana se corre hacia potenciales más positivos al aumentar la carga de oro depositada en la superficie.

La presencia de una capa discontinua de Au en la superficie de las películas de CdS origina la aparición de dos barreras Schottky en paralelo: una localizada en la juntura Au/CdS y otra en la interfaz electrolito/CdS. La presencia de estas dos barreras (que en general son distintas) modula al potencial superficial [5]. Debido a que la longitud de Debye para las muestras de CdS utilizadas ($L_D = 3\text{nm}$) es comparable al tamaño característico de los depósitos de Au (menores que el tamaño de las cristalitas), la modulación de potencial superficial se atenúa a medida que uno se aleja de la superficie [5], Figura 6.14. Es posible definir entonces una barrera promedio $\langle\phi\rangle$; y por extensión, un potencial de banda plana promedio $\langle U_{fb}\rangle$, dados por:

$$(6.6) \quad \langle\phi\rangle = \theta\phi_M + (1-\theta)\phi_{SC}$$

$$(6.7) \quad \langle U_{fb}\rangle = \theta U_{fb,M} + (1-\theta) U_{fb,SC}$$

$$(6.8) \quad \Delta\langle U_{fb}\rangle = \theta(U_{fb,M} - U_{fb,SC})$$

con θ la fracción de superficie cubierta por los depósitos de oro, ϕ_M y ϕ_{SC} la altura de las barreras Schottky en las zonas cubiertas por oro y sin oro, $U_{fb,M}$ el potencial de banda plana del contacto Au/CdS y $U_{fb,SC}$ el potencial de banda plana del contacto electrolito/CdS.

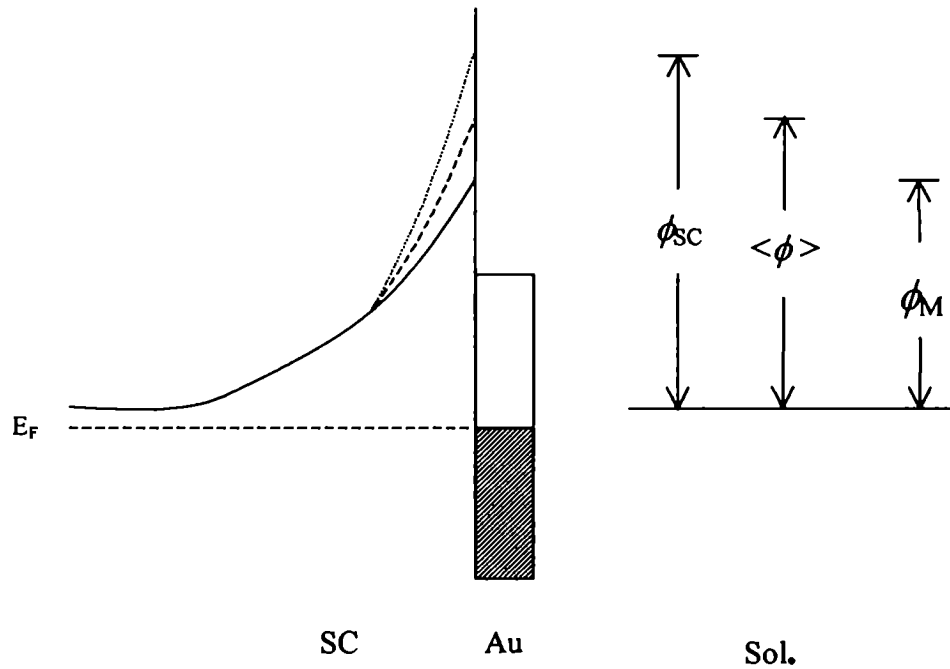


Figura 6.14: Diagrama esquemático de energía para la interfaz solución/CdS cubierto por depósitos discontinuos de oro. El significado de los símbolos se explica en el texto.

La Figura 6.15 muestra los corrimientos de U_{fb} en función de la carga de Au depositada por unidad de área geométrica, Q_{Au} . El análisis de los datos experimentales muestra que $\theta \propto (Q_{Au})^n$, con $0.4 \leq n \leq 0.5$ y que el potencial de banda plana para las zonas cubiertas por oro es más positivo que el de las zonas sin oro, ecuación 6.8, y que $U_{fb,M} - U_{fb,SC}$ está en el intervalo 0.1 ~ 0.2 V. Estos resultados confirman que los depósitos de oro en cada cristalita son discontinuos, ya que de no serlos, el potencial de banda plana no debería depender con la cantidad de oro depositada.

Además del corrimiento en U_{fb} que se observa en la Figura 6.13, la misma muestra una disminución, que en general no es mayor que el 50%, en la variación de $\Delta\sigma$ en la región de agotamiento. La misma se debe probablemente a la disminución en la movilidad originada por un aumento de las barreras intergrano en contacto con el electrolito, ya que es posible descartar la disminución de la densidad de portadores libres por difusión de iones Au en la red de CdS debido a que el oro es una impureza donora. Téngase presente que un aumento de solo

60 meV en E_B origina una disminución de un orden de magnitud en la movilidad. Sin embargo, no existe hasta el momento evidencia experimental que permita asignar con precisión el origen de esta disminución. Estos resultados muestran, en coincidencia con los de Espectroscopia de Efecto Túnel, que también es posible modular altura de la barrera Schottky de la juntura CdS/Au por variación del potencial externo aplicado, ΔU , para electrodos modificados en contacto con un electrolito.

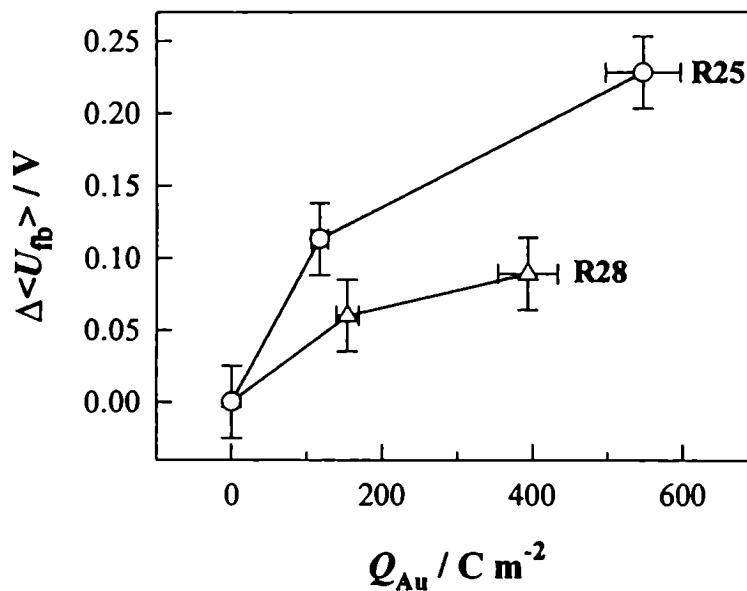


Figura 6.15: Corrimiento del potencial de banda plana en función de la carga de Au por unidad de área geométrica depositada para dos muestras distintas en Na_2SO_4 0.1 M. Como U_{fb} de referencia se tomó el de los electrodos sin modificar.

La Figura 6.16 muestra un detalle de la dependencia de $\Delta\sigma$ con U en la región de acumulación para tres muestras modificadas, representativas del total de las medidas. Obsérvese que el hombro aparece siempre en la misma región de potencial, medido con respecto a U_{fb} , si bien el ancho depende de cada muestra. Mediciones de voltametría cíclica, Figura 6.17, muestran la aparición de un pico simétrico para la misma región de potencial en la que se observa el hombro.

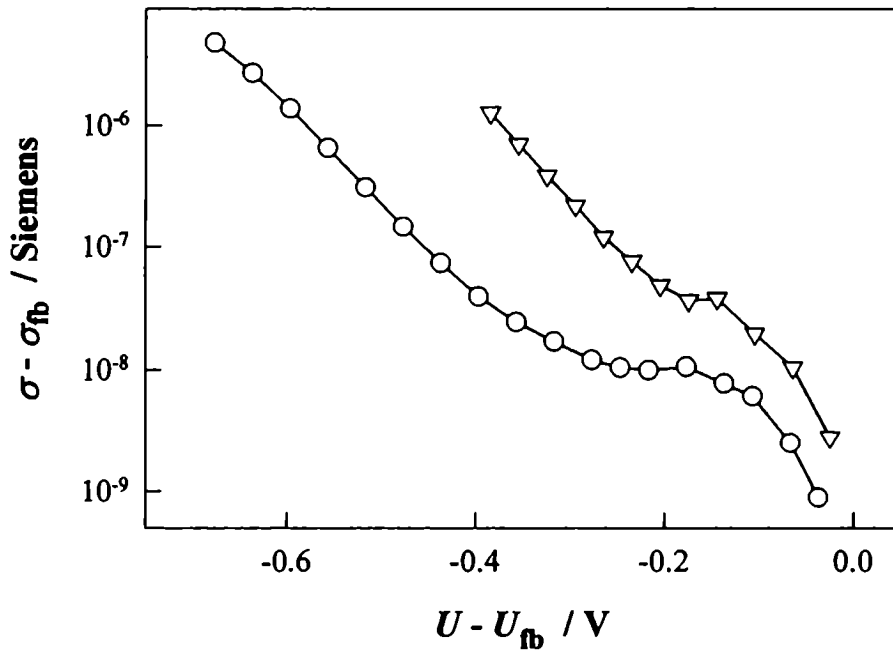


Figura 6.16: Variación de conductancia superficial para dos muestra modificadas con oro. (∇) 394 C m^{-2} en Na_2SO_4 0.1 M, (O) 684 C m^{-2} en Na_2SO_4 0.1 M pH=11.

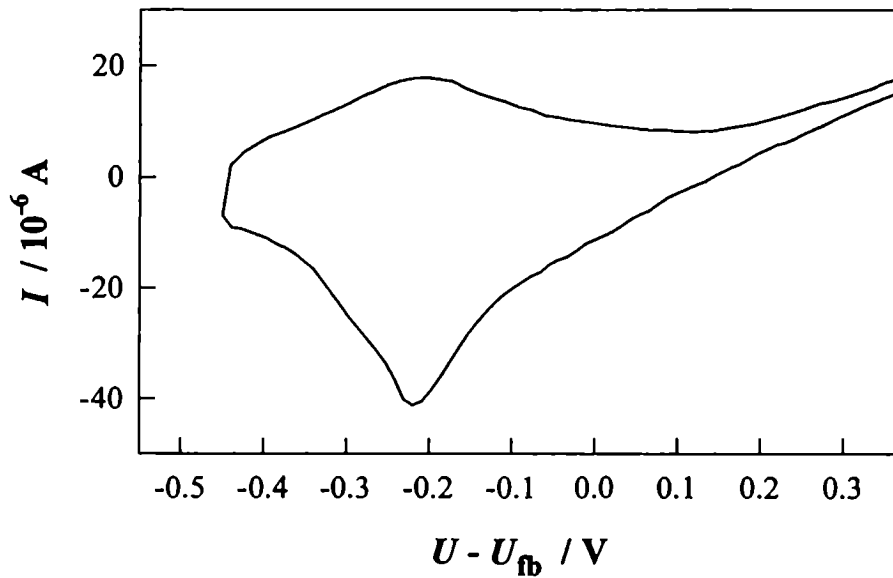


Figura 6.17: Voltametría cíclica para una muestra modificada, $Q_{Au} = 660 \text{ C m}^{-2}$, en Na_2SO_4 0.1 M. Area del electrodo 0.42 cm^2 , velocidad de barrido 50 mV/s.

Es posible interpretar estos resultados sobre la base de un esquema como el de la Figura 6.18. Para potenciales U en los que existe una región de agotamiento en la interfaz Au/CdS, la variación de potencial ΔU tiene lugar dentro del semiconductor, Figura 6.18a. A medida que se comienza a formar una región de acumulación superficial, los electrones son transferidos del semiconductor a los aglomerados de oro. Esto origina que el nivel de Fermi del Au suba en energía, y por lo tanto la caída de potencial aplicado ΔU tiene lugar en la interfaz Au/solución, Figura 6.18c. En realidad, el estado intermedio mostrado en (b) nunca ocurre, ya que cuando la interfaz Au/CdS entra en la región de acumulación, los electrones son inmediatamente transferidos al oro, y la diferencia de los niveles de Fermi de los aglomerados de oro y del CdS se mantiene casi constante y por lo tanto la densidad de portadores en esta interfaz no puede seguir incrementándose. Es esta transferencia de electrones la responsable del pico observado en la respuesta voltamétrica de la Figura 6.17. Sin embargo, no se ha hecho mención alguna hasta ahora de lo que ocurre en las zonas que no están cubiertas por oro. Debido a que $U_{fb,M} > U_{fb,SC}$, cuando la interfaz Au/CdS esté en acumulación, la interfaz CdS/solución se encuentra todavía en agotamiento pero, a medida que disminuyen las barreras intergrano, el exceso superficial de carga localizado en la interfaz Au/CdS es parcialmente transferido a las zonas que no se encuentran cubiertas por oro. Este proceso, junto con la disminución de las barreras intergrano mostrada en el Capítulo 5, es responsable del aumento de conductancia superficial observado para potenciales más negativos que aquel en el que aparece el hombro.

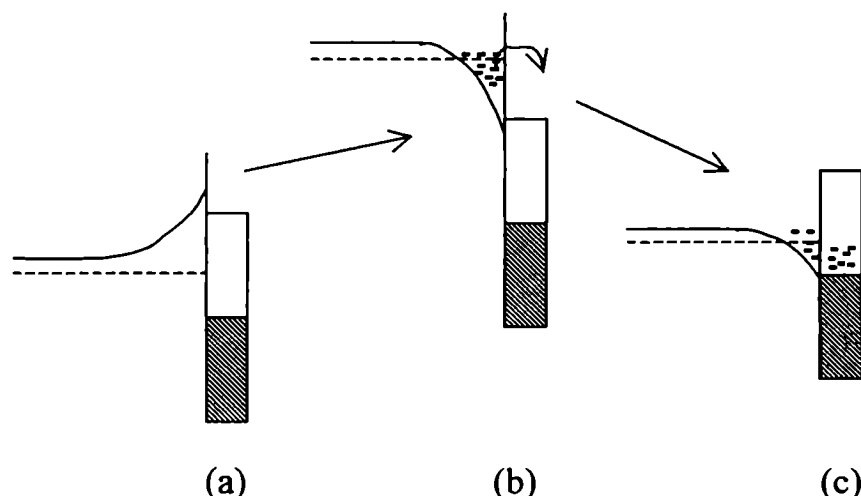


Figura 6.18: Diagrama de energía esquemático que muestra la transferencia de electrones del CdS al Au en una situación de acumulación para la interfaz Au/CdS.

6.4 Conclusiones.

En este capítulo se caracterizó la interfaz Au/CdS y CdS(Au)/sol. utilizando técnicas de espectroscopía de efecto túnel y de conductancia superficial. Los resultados presentados en este capítulo permiten concluir que la electrodeposición de oro sobre películas policristalinas de CdS produce depósitos discontinuos con una juntura Schottky en la interfaz Au/CdS. Así, las propiedades interfaciales para películas en contacto con un electrolito se ven modificadas por la presencia de dos barreras superficiales, una en el contacto Au/CdS y otra en el contacto CdS/solución.

La aplicación de la técnica de conductancia superficial a este sistema muestra que, para potenciales en la región de agotamiento, las propiedades interfaciales y electrónicas de la superficie están controladas por un potencial de banda plana promedio, que depende del grado de cubrimiento de la superficie por el oro. En cambio, para potenciales más negativos que el de banda plana promedio, es posible discriminar los efectos debidos a las zonas cubiertas y no cubiertas por oro, y se observa que no es posible llevar la interfaz Au/CdS a una

situación de acumulación superficial. Este último resultado es sumamente importante, y muestra la ventaja de la utilización de la técnica de conductancia superficial frente a otras técnicas, para explorar fenómenos que ocurren en la región de acumulación.

6.5 Referencias.

- [1] W. G. Spitzer, C. A. Mead, *J. Appl. Phys*, **34**, 3061 (1963).
- [2] A. M. Goodman, *J. Appl. Phys*, **35**, 573 (1964).
- [3] C. F. Brucker, L. J. Brillson, *Appl. Phys. Lett.*, **39**, 67 (1981).
- [4] E. C. Freeman, J. H. Slowik, *Appl. Phys. Lett.*, **39**, 96 (1981).
- [5] Y. Nakato, K. Ueda, H. Yano, H. Tsubomura, *J. Phys. Chem.*, **92**, 2316 (1988).
- [6] S. Yae, M. Fujitani, I. Nakanishi, M. Uetsuji, R. Tsuda, Y. Nakato, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **43**, 311 (1995).
- [7] A. Meier, I. Uhlendorf, D. Meissner, *Electrochim. Acta*, **40**, 1523 (1995).
- [8] P. Bindra, H. Gerischer, D. M. Kolb, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1012 (1977).
- [9] W. J. Kaiser, L. D. Bell, M. H. Hecht, F. J. Grunthaner, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **6**, 519 (1988).
- [10] M. W. Prins, R. Jansen, R. H. Groeneveld, A. P. van Gelder, H. van Kempen, *Phys. Rev. B*, **53**, 8090 (1996).
- [11] R. Hiesgen, D. Meissner, *Electrochim. Acta*, **42**, 2881 (1997).
- [12] E. H. Rhoderick, R. H. Williams, *Metal-Semiconductor Contacts*, Oxford University Press, Oxford (1988).

- [13] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Son, new York (1981).
- [14] J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.*, **34**, 1793 (1963).
- [15] J. Stroscio, R. M. Feenstra, en *Methods of Experimental Physics*, cap. 4, Academic Press (1993).

Capítulo 7

Conclusiones

En este trabajo se demostró que la técnica de conductancia superficial *in-situ* es una herramienta valiosa para la caracterización de la interfaz semiconductor/electrolito y de las propiedades electrónicas superficiales de películas delgadas de semiconductores de baja conductividad ($\kappa = 5 \cdot 10^{-3} \sim 1 \text{ Sm}^{-1}$). La misma es insensible a los efectos de la cinética de carga y descarga de estados localizados, sean estos en volumen o superficie. Estos últimos solo afectan la distribución de potencial de la interfaz y no aparecen como parte de la señal detectada, lo que hace ventajosa su aplicación a interfaces que poseen una alta densidad de estados superficiales. Es además, una técnica sumamente sensible, y en experimentos típicos ha sido posible detectar variaciones del orden del 1% para valores de conductancia superficial tan bajos como 10^{-9} siemens. Además, permite caracterizar *in-situ* las propiedades de transporte, superficiales o de volumen, lo cual solo es posible hacer hasta ahora utilizando técnicas *ex-situ* (*i.e.* mediciones de efecto Hall).

Mediante la aplicación de esta técnica en películas delgadas de CdS se determinó U_{fb} en el intervalo $-0.43 \sim -0.15 \text{ V}_{\text{SCE}}$. Debido a que la misma permite medir en las regiones de agotamiento y acumulación, la determinación de U_{fb} no requiere de extrapolación alguna.

Al igual que con otras técnicas, la mayor restricción para la aplicación de la conductancia superficial al estudio de interfaces semiconductor/electrolito es la ocurrencia de procesos faradaicos, que aumentan el error en la determinación de $(1/R)_S(U)$. A pesar de esto, fue posible aplicar esta técnica, aunque con algunas limitaciones, a películas altamente resistivas ($\rho \sim 10^8 \Omega \text{ cm}^{-1}$) como las de TiO_2 . En este caso sólo fué posible analizar la región de acumulación y se corroboró la dependencia lineal de U_{fb} con el pH (58 mV/pH). Esto muestra la potencialidad de la técnica para su aplicación a sistemas más complejos donde las corrientes faradaicas pueden ser un factor limitante.

Los resultados de cálculo numérico presentados en el Capítulo 3 mostraron la influencia que tiene la presencia de barreras intergrano en las propiedades electrónicas superficiales de materiales policristalinos. Estos cálculos fueron hechos para sistemas policristalinos modelo en una y dos dimensiones con los parámetros electrónicos de CdS. Los mismos muestran que para un sistema unidimensional con L_{SC} menor que L , el exceso superficial de portadores es el correspondiente al de un electrodo monocristalino. En cambio, cuando L_{SC} es comparable a L , el exceso superficial de portadores se desvía del predicho para un electrodo monocristalino debido a la interacción de la barrera superficial con las barreras intergrano. Para el sistema bidimensional con L_{SC} menor que L , las barreras intergrano perpendiculares al contacto semiconductor/electrolito originan una disminución del volumen efectivo de la cristalita, y el exceso superficial de portadores es αn_L , con n_L el correspondiente a un electrodo monocristalino.

Basados en estos resultados, la interfaz semiconductor/electrolito y las propiedades electrónicas superficiales de películas delgadas de CdS altamente heterogéneas fueron analizadas utilizando un modelo microscópico que tuvo en cuenta de manera explícita la presencia de barreras de potencial intergrano, que no solo controlan la movilidad de los portadores de carga, sino que dan origen a una disminución de volumen efectivo por el que éstos pueden moverse. Mediante este modelo se obtuvieron parámetros del material partir de los datos de conductancia superficial, Tabla 5.3. Se observó una muy baja dispersión en los valores de $\langle n_0 \rangle$ ($10^{24} \sim 4 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$), lo que indica una alta reproducibilidad en las propiedades electrónicas de cada cristalita. Los valores de la altura de las barreras intergrano ($E_B \approx 0.17 \sim 0.29 \text{ eV}$) son similares a los obtenidos de experimentos de activación térmica de conductividad en vacío. Por otra parte, la movilidad de portadores ($\langle \mu \rangle \approx 10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) es menor que la correspondiente a CdS monocristalino, y muestra claramente las limitaciones al transporte de carga impuestas por las barreras intergrano.

Las mediciones de conductancia superficial en la región de acumulación mostraron que hay una disminución de las barreras intergrano en contacto con el electrolito por efecto del potencial aplicado. Este resultado es particularmente

importante, ya que éste fenómeno no había sido observado hasta ahora en juntas semiconductor/electrolito. Muestra además, la potencialidad de la técnica para obtener información en la región de acumulación, la cual no siempre es accesible por otras técnicas.

La heterogeneidad del material origina una distribución de valores de capacidad entre las distintas cristalitas en contacto con el electrolito. En este caso, la interfaz se comporta como un elemento de fase constante que se determinó por espectroscopía de impedancia electroquímica. Los parámetros obtenidos por ésta técnica (U_{fb} , $\alpha^2 < n_0 >^{1/2}$) son similares a los obtenidos por conductancia superficial. En particular, los valores de U_{fb} obtenidos por ambos métodos para la misma interfaz difirieron en menos de 20 mV. El potencial de banda plana es poco sensible a la composición de la solución. Este hecho está relacionado con la adsorción de HS^- y se puede concluir que el número de sitios de adsorción en la superficie es pequeño (c.a. $5 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$) debido a que la misma se encuentra parcialmente bloqueada por una capa de óxido o de azufre.

Finalmente, las interfaces CdS(Au)/aire y CdS(Au)/solución se caracterizaron utilizando técnicas de espectroscopía de efecto túnel *ex-situ* y de conductancia superficial *in-situ*, respectivamente. Los resultados presentados en este trabajo permiten concluir que la electrodeposición de oro sobre las películas policristalinas de CdS produce depósitos discontinuos con una barrera Schottky en el contacto Au/CdS. Los resultados de conductancia superficial muestran que las propiedades de la interfaz CdS(Au)/solución se ven modificadas por la presencia de dos barreras superficiales, una en el contacto CdS/Au/solución y otra en el contacto CdS/solución. Para la región de agotamiento, las propiedades interfaciales y electrónicas de la superficie están controladas por un potencial de banda plana promedio, que depende del grado de cubrimiento de la superficie por el oro. En cambio, para potenciales más negativos que el de banda plana promedio, es posible discriminar los efectos debidos a las zonas cubiertas y no cubiertas por oro, y se observa que no es posible llevar la interfaz Au/CdS a una situación de acumulación superficial, debido a que cuando esa interfaz se encuentra en banda plana, hay una transferencia de electrones del semiconductor

Conclusiones

al oro y por lo tanto las variaciones de potencial aplicado tienen lugar en la interfaz Au/solución. Este último resultado es sumamente importante, y muestra la ventaja de la utilización de la técnica de conductancia superficial frente a la espectroscopía de impedancia electroquímica para explorar fenómenos que ocurren en la región de acumulación.

En síntesis, se demostró que el uso de la técnica de conductancia superficial es una técnica sumamente útil en la caracterización *in-situ* de la interfaz semiconductor/electrolito de películas delgadas altamente resistivas. La misma no solo aporta información relevante de las propiedades electrónicas e interfaciales, sino también de los mecanismos de transporte de los portadores de carga. Teniendo en cuenta el creciente interés que presentan este tipo de materiales para su aplicación en sensores, sistemas de tratamiento de efluentes y conversores de energía, los resultados presentados en este trabajo contribuyen a la caracterización de los materiales empleados en estos dispositivos.

Agradecimientos

- A mi directora de tesis Sara Bilmes, por su guía e incansable apoyo en estos años de zozobra.
- A Alejandro Arvía y Roberto Salvarezza, sin cuya inestimable colaboración y apoyo, las mediciones de espectroscopía túnel no serían una realidad.
- A Fernando Alvarez, por las discusiones sobre algunos puntos importantes de esta tesis.
- A Pablo Mandelbaum, por facilitar las muestras de TiO_2 y por las mediciones de conductividad en función de la temperatura para las muestras de CdS.
- A Galo Soler Ilía, por los difractogramas de RX rasantes.
- A Liliana Trevani.
- A Pablito, Claudia, Galo, Cecilia, Leo, y Liliana; y a todos aquellos que de alguna manera me apoyaron para que esto fuera realidad.
- A la Universidad de Buenos Aires y al INQUIMAE - CONICET, por brindar el marco necesario para que este proyecto fuera realidad.

