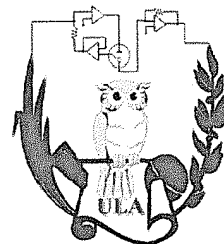




UNIVERSIDAD
DE LOS ANDES

Universidad de Los Andes
Departamento de Química
Laboratorio de electroquímica

Postgrado de Electroquímica Fundamental y Aplicada



Lab. Electroquímica
Ciencias

PREPARACIÓN ELECTROQUÍMICA DE SEMICONDUCTORES

TERNARIOS ($\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ y CdIn_2Se_4)

www.bdigital.ula.ve

Lic. Yanpiero Balladores

Tutores: Dr. Jairo Márquez, Dra. Yris Martínez.

Co-tutor: Dr. Adán López, Dra. Olga P de Márquez

Mérida, Diciembre del 2014

Agradecimiento

Todo trabajo científico es producto del esfuerzo intelectual no solo de la persona que realiza el proyecto, sino a demás de muchas personas que de otra manera se involucran en él, quiero entonces en razón de la justicia agradecer a:

A la Dra. Yris Martínez, Dra. Olga Pérez de Márquez y al Dr. Jairo Márquez, tutores de esta tesis, por su apoyo, dedicación y momentos compartidos y sobre todo por su paciencia conmigo.

Mi agradecimiento de manera especial al Dr. Santos Adán López del Laboratorio de Física Aplicada, por toda su colaboración y orientación para la realización de esta tesis, de igual manera por su paciencia conmigo.

También quiero agradecerle al MSc. Jines Contreras, por toda la ayuda y colaboración prestada al momento de realizar las medidas de Difracción de Rayos-X y por supuesto al Laboratorio de Cristalografía de la Facultad de Ciencias, por la colaboración institucional prestada para la toma de los patrones de Difracción de Rayos-X

A Misión ciencias por financiamiento otorgado, durante los estudios realizados del Doctorado.

Al CDCHT por el financiamiento otorgado para la realización de la tesis, bajo el proyecto C-1477-07-08-A y C-1477-07-06-E

A todos los profesores de Laboratorio de Electroquímica por su enseñanzas y consejos a los largo del Doctorado.

A mis amigos de Laboratorio de Electroquímica, Carlos, Gabo, Cornelio, Shumi, Luigi, Rossi y Migue, por su amistad y su capacidad para aguantarme en los momentos



difíciles en el largo recorrido de este doctorado, también por hacer más placentera la estadía en el laboratorio.

A todos mis amigos de la facultad que de alguna otra manera estuvieron conmigo en este largo camino, Gracias de verdad, no los nombro por que la lista es un poco larga.

A mi familia, las GRACIAS más grandes y especiales por haber estado apoyándome incondicionalmente en todo momento, por confiar y darme ánimos. A mi MAMA por siempre estar cuando más la necesito y por todos los sacrificios hechos para sacarme adelante.

www.bdigital.ula.ve

Resumen

Los semiconductores ternarios y binarios de cadmio son considerados materiales tecnológicamente importantes por sus aplicaciones en opto-electrónica y en celdas solares. Propiedades tales como; brecha energética, alto coeficiente de absorción en la parte visible e infrarroja en el espectro solar y las propiedades eléctricas de los mismos, abren un camino hacia la investigación y hacia aplicaciones que los involucren.

Los estudios electroquímicos realizados a los semiconductores en este proyecto se llevaron a cabo usando una celda electroquímica de un compartimiento y tres electrodos, provista de un camisa para el control de temperatura, como electrodos de trabajo se usaron placas de óxido de indio y estaño (ITO), como contra-electrodo una placa de platino y un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia. Inicialmente se realizó un estudio de los agentes precursores por separados para establecer las condiciones apropiadas para la síntesis del semiconductor ternario. Para el cual se usó solución de 5mM SeO_2 , 5mM $\text{CdCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 2,5mM de In^{3+} y Na_2SO_4 a pH 2,5, con una ventana de potencial 0 V hasta -1,3 V, a una velocidad de barrido de 0,05 V/s. La deposición de las películas fue realizada aplicando un pulso de -0,950 V por 25 minutos y potencial reverso de -0,005 V por 6 minutos, a diferentes temperaturas de electrodeposición, realizándose posteriormente tratamiento térmico a 450 C por 3 horas; la caracterización de las películas se realizó mediante microscopía de barrido electrónico, dispersión de rayos-X y absorción óptica, obteniéndose películas con morfología uniforme con la composición esperada para la estequiometría del material, mediante los análisis de difracción de rayos-X se confirmó la presencia de los máximos de difracción correspondientes a la fase ternaria de CdIn_2Se_4 y el estudio de absorción óptica reporta una brecha energética directa de 2,1 eV e indirecta de 1,52 eV. Del gráfico Mott-Schottky se confirma la obtención de un semiconductor tipo n.



ÍNDICE GENERAL

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	<i>iv</i>
<i>ÍNDICE DE FIGURAS</i>	<i>vii</i>
<i>ÍNDICE DE TABLAS</i>	<i>xii</i>
<i>Capítulo I. Aspectos Fundamentales</i>	<i>1</i>
I.1.- Introducción.	2
I.2.- Semiconductores ^{12,13}	3
I.3.- Teoría de bandas	5
I.4.- Propiedades de los semiconductores	7
I.4.1.- Conductividad eléctrica.....	7
I.4.2.- Absorción de luz.	10
I.5.- Interfaz Semiconductor-Electrolito	12
I.6.- Fotoelectroquímica.	15
I.7.- Fotoelectrólisis del Agua	19
I.8.- Electrodeposición de semiconductores.	21
I.8.1.- Electrodeposición de calcogenuros binarios.	24
1.8.1.1.- Seleniuro de cadmio (CdSe).....	24
1.8.1.2.- Teluro de cadmio (CdTe).	25
1.8.1.2.- Seleniuro de indio (In_2Se_3).	27
<i>Capítulo II. Antecedentes</i>	<i>28</i>
II.1.- Semiconductores $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$	29
II.1.1.- Síntesis por vía electroquímica.	30
II. 2.- Semiconductores CdIn_2Se_4	33
II. 2.1.- Síntesis por vía electroquímica.....	36
<i>Capítulo III. Propuesta de Investigación</i>	<i>39</i>



III.1.- Objetivos.....	41
III.1.1.- Objetivos general.....	41
III.1.2.- Objetivos específicos.....	41
III.2.- Plan de trabajo.....	42
Capítulo IV. Técnicas Instrumentales	43
IV.1.- Voltametría cíclica	44
IV. 2.- Electrólisis.....	46
IV.3.-Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	48
IV.3.1.- Dispersión de rayos-X (EDX).....	49
IV.4.- Difracción de rayos-X.....	50
IV.4.1. Método de polvo.....	52
IV.5.- Absorción óptica	53
IV.6.- Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	55
Capítulo V. Experimental.....	57
V.1- Materiales y reactivos.....	58
V.1.1.- Reactivos.....	58
V.1.2.- Celdas y electrodos.....	58
V.1.3.- Equipos.....	60
V.2.- Metodología experimental	63
V.2.1.- Estudios electroquímicos.....	63
V.2.1.1.- Voltametría cíclica.....	63
V.2.1.1.- Electrólisis potenciostáticas.....	63
V.2.2.- Tratamiento térmico.....	64
V.2.3.- Estudio de morfología y de composición.....	64
V.2.4.- Estudio de difracción de rayos-X.....	64
V.2.5.- Estudio de absorción óptica.....	65
Capítulo VI. Resultados y Discusión.....	66



VI.1.- Estudio voltamétrico de cadmio (Cd).....	67
VI.2.- Estudio voltamétrico de Selenio (Se).....	70
VI.3.- Estudio voltamétrico de Indio (In).	72
VI.4.- Estudio voltamétrico de telurio (Te)	74
VI.5.- Estudio voltamétrico de cadmio-selenio (Cd-Se).	75
VI.6.- Estudio voltamétrico de cadmio-telurio (Cd-Te).	77
VI.7.- Estudio voltamétrico de cadmio-selenio-indio (Cd-Se-In).	80
VI.8.- Estudio voltamétrico de cadmio-selenio-telurio (Cd-Se-Te).	81
VI.9.- Electrodeposición del $CdIn_2Se_4$.	83
VI.9.1.- Optimización del potencial, concentración y tiempo de deposición.....	83
VI.9.2.- Efecto del sustrato.....	89
VI.9.3.- Efecto de la temperatura de deposición	94
VI.9.4.- Efecto de la atmósfera de selenio.....	97
VI.10.- Caracterización de las películas de $CdIn_2Se_4$.....	100
VI.10.1.- Difracción de Rayos-X de polvo (DRX-P)	100
VI.10.2.- Microscopia electrónica de barrido y dispersión de rayos-X.....	103
VI.10.3.- Caracterización óptica.....	106
VI.10.4.- Caracterización por espectroscopia de impedancia electroquímica.....	109
Capítulo VII.- Conclusiones.....	114
Capítulo VIII. Referencias Bibliográficas.....	117
Apéndice.....	128

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Ancho relativo de las bandas prohibidas de energía en los aislantes, semiconductores y conductores.	6
Figura 2.- Formación de bandas de energía en función de la separación de los átomos. ...	7
Figura 3.- Bandas s y p, que pueden solapar o no, dependiendo de la anchura.....	7
Figura 4.- Semiconductor. Tipo n (a), tipo p (b)	9
Figura 5.- Brecha directa e indirecta para un semiconductor tipo n.....	11
Figura 6.- Interfaz semiconductor-electrolito	13
Figura 7.- Zonas de agotamiento de un semiconductor tipo-n	14
Figura 8.- Ilustración del experimento realizado por Antoine Becquerel (1839).....	16
Figura 9.- Proceso de excitación en un semiconductor tipo-n.....	17
Figura 10.- (a) Celda fotovoltaica, (b) Celda fotoelectrolíticas-galvánicas, (c) fotocatalítica.	18
Figura 11.- Esquema de celda foto electroquímica.	20
Figura 12.- Celdas unidad, (a) Wurtzita, (b) Zinblendita.....	30
Figura 13.- Diagrama de fases del sistema pseudo-binario CdSe-CdTe.	30
Figura 14.- Diagramas de Pourbaix, (a) telurio, (b) selenio y (c) cadmio	31
Figura 15.- Estructura cristalina de CdIn_2Se_4 , a) modificación α , b) modificación β ⁵² ..	34
Figura 16.- Diagrama de fases del sistema CdSe-In ₂ Se ₃	35

Figura 17.- Calculo de la brecha energética. A) indirecta, B) directa.	36
Figura 18.-Difractograma del semiconductor $CdIn_2Se_4$	37
Figura 19.- a) Señal de excitación, b) Respuesta corriente-potencial para un proceso reversible	44
Figura 20.- Voltagrama cíclico de procesos irreversibles	46
Figura 21.- a) Programa de excitación, b) Señal de respuesta en electrólisis potencioestática	47
Figura 22.- Esquema simplificado de la ley de Bragg.....	51
Figura 23.- Difracción de los rayos X por los planos de un cristal.	53
Figura 24.- Celda de un compartimento y tres electrodos.....	59
Figura 25.- Potenciostato Bas-Epsilon.	60
Figura 26.- Baño de circulación refrigerante.....	61
Figura 27.- Horno tubular.....	61
Figura 28.- Microscopio electrónico de barrido Hitachi (Modelo S-2500) acoplado a un detector de energía dispersiva de rayos-X.....	62
Figura 29.- Espectrofotómetro Cary 17I.....	62
Figura 30.- Difractometro Bruker modelos D8	63
Figura 31.- Voltametría cíclica de un electrodo de titanio en una solución de 5×10^{-3} $CdCl_2 \cdot xH_2O$ en 0.5 M Na_2SO_4 a pH 2.5, $v = 50mV/s$	67
Figura. 32.- Voltametría cíclica de un electrodo de titanio en una solución de 5×10^{-3} $CdCl_2 \cdot xH_2O$ en 0.5 M Na_2SO_4 pH 2.5, $v = 50mV/s$	69
Figura 33.- Constante de formación condicional vs pH para complejos metal-EDTA... ..	69



Figura. 34.- Voltametría cíclica de un electrodo de titanio en una solución de $5 \times 10^{-3} \text{M}$ SeO₂ en 0.5 M Na₂SO₄ pH 2.5, $v = 50 \text{mV/s}$ 71

Figura. 35.- Voltametría cíclica de un electrodo de titanio en una solución de $5 \times 10^{-3} \text{M}$ SeO₂ + $5 \times 10^{-3} \text{M}$ EDTA en 0.5 M Na₂SO₄ pH 2.5, $v = 50 \text{mV/s}$ 71

Figura. 36.- Diagrama de electrodeposición del indio en presencia de iones cloruros ... 73

Figura. 37.- Voltametría cíclica de un electrodo de titanio en una solución de $1 \times 10^{-2} \text{M}$ In³⁺ en 0.5 M Na₂SO₄ pH 2.5, $v = 50 \text{mV/s}$ 73

Figura. 38.- Voltametría cíclica de un electrodo de titanio en una solución de $5 \times 10^{-3} \text{M}$ TeO₂ en 0.5 M Na₂SO₄ pH 2.5, $v = 50 \text{mV/s}$ 75

Figura. 39.- Voltametría cíclica de un electrodo de titanio en una solución de $5 \times 10^{-3} \text{M}$ SeO₂ y $5 \times 10^{-3} \text{M}$ CdCl₂·xH₂O en 0.5 M de Na₂SO₄ a pH 2.5, $v = 50 \text{mV/s}$ 76

Figura. 40.- Voltametría cíclica de un electrodo de titanio en una solución de $5 \times 10^{-3} \text{M}$ TeO₂ y $5 \times 10^{-3} \text{M}$ CdCl₂·xH₂O en 0.5 M de Na₂SO₄ a pH 2.5, $v = 50 \text{mV/s}$ 78

Figura. 41.- Diagrama potencial-pH de CdTe-H₂O..... 79

Figura. 42.- Voltametría cíclica de un electrodo de titanio en una solución de $5 \times 10^{-3} \text{M}$ TeO₂ y $1 \times 10^{-2} \text{M}$ CdCl₂·xH₂O en 0.5 M de Na₂SO₄ a pH 2.5, $v = 50 \text{mV/s}$ 80

Figura. 43.- Voltametría cíclica de un electrodo de titanio en una solución de $5 \times 10^{-3} \text{M}$ SeO₂, $5 \times 10^{-3} \text{M}$ CdCl₂·xH₂O y $1 \times 10^{-2} \text{M}$ de In³⁺ en 0.5 M de Na₂SO₄ pH 2.5, $v = 50 \text{mV/s}$ 81

Figura. 44.- Voltametría cíclica de un electrodo de titanio en una solución de $5 \times 10^{-3} \text{M}$ TeO₂, $5 \times 10^{-3} \text{M}$ SeO₂ y $5 \times 10^{-3} \text{M}$ CdCl₂·xH₂O en 0.5 M de Na₂SO₄ a pH 2.5, $v = 50 \text{mV/s}$ 82



Figura. 45.- Electrólisis potenciostáticas sobre electrodos de titanio sumergidos en una solución de $5 \times 10^{-3} M$ SeO_2 , $5 \times 10^{-3} M$ $CdCl_2 \cdot xH_2O$ y $2,5 \times 10^{-2} M$ de In^{+3} en $0.5 M$ de Na_2SO_4 pH 2.5, a diferentes potenciales	83
Figura. 46.- % peso vs Potencial de deposición	85
Figura. 47.- % peso vs Relación de composición.....	86
Figura. 48.- Electrólisis potenciostática a diferentes tiempos	88
Figura. 49.- Micrografía a diferentes tiempos de deposición; A) 25 min, B) 30 min, C) 60 min, D) 120 min, E) 300 min.....	88
Figura. 50.- A) Ficha técnica (PDF 1-1198) de titanio (Ti), (B patrón de difracción de un electrodo de titanio, C) patrón de difracción de una película de Cd+In+Se/Ti.....	89
Figura. 51.- Voltametría cíclica de un electrodo de titanio en una solución de $5 \times 10^{-3} M$ SeO_2 , $5 \times 10^{-3} M$ $CdCl_2 \cdot xH_2O$ y $1 \times 10^{-2} M$ de In^{+3} en $0.5 M$ de Na_2SO_4 a pH 2.5, $v = 50$ mV/s.....	90
Figura. 52.- A) Ficha técnica de SnO_2 (PDF 77-452) y In (PDF 5-642), B) patrón de difracción de electrodo sin deposito, C) electrodo con deposito.....	91
Figura. 53.- A) Fichas técnicas de SnO_2 (PDF 77-452), CdSe (PDF 65-2891), CdSe (PDF 70-2554), In (PDF 65-9292), Cd (PDF 1-1178), In_2Se_3 (PDF 51-1157) y $CdIn_2Se_4$ (PDF 65-8856) B) patrón de difracción del electrodo sin tratamiento térmico y C) patrón de difracción del electrodo con tratamiento térmico.....	93
Figura. 54.- A) Fichas técnicas de SnO_2 (PDF 77-0452), $CdIn_2Se_4$ (PDF 08-0267), CdSe (PDF 77-230), In_4Se_3 (PDF 73-1019) y Se (PDF 83-2437), B) patrón de difracción de la película con tratamiento térmico	93
Figura. 55.- Modificaciones alotrópicas de selenio (Se).....	94



Figura. 56.- Electrólisis potenciostáticas de doble pulso a diferentes temperatura de deposición.....	95
Figura. 57.- Efecto de la temperatura de deposición en la síntesis del CdIn_2Se_4	96
Figura. 58.- Efecto de la temperatura de recocido en la síntesis del CdIn_2Se_4	97
Figura. 59.- Patrones de difracción de la película obtenida con atmósfera de Se (atmósfera generada con 1,0 mg).....	98
Figura. 60.- Patrón de difracción de la película obtenida con atmósfera de Se (atmósfera generada con 0,5 mg).....	99
Figura. 61.- Patrón de difracción de la película de CdIn_2Se_4	100
Figura. 62.- Modificación α de la estructura cristalina de CdIn_2Se_4	101
Figura. 63.- Patrón de difracción del SMR 1976 Al_2O_3	103
Figura. 64.- Micrografía de una película de CdIn_2Se_4	104
Figura. 65.- Sección transversal de la película de CdIn_2Se_4 depositada sobre ITO	104
Figura. 66.- Análisis de EDX de la película de CdIn_2Se_4	105
Figura. 67.- Mapeo realizado a la película de CdIn_2Se_4	106
Figura. 68.- Espectro de absorbancia de la película CdIn_2Se_4	107
Figura. 69.- Grafica de $\log(\alpha h\nu)$ vs $\log(h\nu)$	108
Figura. 70.- Determinación de la brecha energética. A) Indirecta, B) Directa.....	108
Figura. 71.- Ajuste con el modelo de Elliott-Toyosawa.....	109
Figura. 72.- Grafico de Nyquist del CdIn_2Se_4 en 1M Na_2SO_4	110
Figura. 73.- Circuito equivalente.....	111



Figura. 74.-Grafica de Mott-Schottky de $CdIn_2Se_4$, en 1M Na_2SO_4 111

Figura. 75.- Bordes de bandas y potenciales de evolución de hidrógeno y oxígeno a pH 8
..... 113

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla1.- Especificaciones de los reactivos utilizados..... 58

Tabla. 2.- cargas y espesores de las películas depositadas a diferente tiempo 87

Tabla 3.- Parámetros de red e índices de Miller calculados con Dicvol06..... 102

www.bdigital.ula.ve



Capítulo I. Aspectos Fundamentales

www.bdigital.ula.ve

1.1.- Introducción.

En las últimas décadas el interés en la investigación de películas delgadas de semiconductores policristalinos ha incrementado, debido a las diversas aplicaciones de los mismos, tales como energía fotovoltaica, dispositivos optoelectrónicos, detectores de radiación, láseres, dispositivos termoeléctricos y convertidores de energía solar entre otras.

En este orden de ideas, materiales semiconductores, como los calcogenuros de cadmio ($\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ y CdIn_2Se_4) han despertado un gran interés por sus altos coeficientes de absorción óptica y brechas energéticas directas, ya que dichas propiedades los convierten en buenos candidatos para ser usados en la fotoelectrólisis del agua, debido a que las brechas energéticas de estos materiales es de 1,35 eV para el $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ y de 1,73 eV para CdIn_2Se_4 . De acuerdo a Muthukumarasamy y colaboradores¹, la brecha energética de los materiales usados en la conversión de celdas solares, dispositivos fotovoltaicos o dispositivos foto-electroquímicos deben estar en el orden de los 1.4 eV.

Tradicionalmente, estos semiconductores han sido sintetizados por diversas técnicas tales como; spray pirolisis², evaporación al vacío,³ epitaxia de haz molecular,⁴ deposición química⁵ y por electrodeposición,^{6, 7, 8, 9} esta última, técnica luce muy atractiva porque brinda la posibilidad de controlar con mayor precisión la estequiometría de las películas, permitiendo de esta manera controlar el tipo de conducción del semiconductor¹⁰ y adicionalmente, la síntesis pueden ser realizada a más bajas temperaturas lo que reduce los costos.

Entre las metodologías de electrodeposición que han sido utilizadas para la preparación de los calcogenuros ternarios, está la co-deposición de los elementos precursores (Cd, In, Se y Te). Para estos estudios es necesario apoyarse en los diagramas de Pourbaix. Estos diagramas proporcionan una información muy importante, sobre los diferentes procesos que ocurren, en función de los potenciales aplicados con respecto al pH del medio¹¹.

Uno de los principales requisitos para formar los calcogenuros de cadmio utilizando técnicas electroquímicas, es la generación de la especie de Se^{2-} , ya que a partir de esta especie se produce la reacción química entre los elementos precursores y de esta manera se obtiene el semiconductor. Sin embargo, algunos autores ⁸ reportan que para que ocurra la formación del semiconductor ternario ($\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$) los iones de Cd^{2+} deben ser adsorbidos sobre el sustrato para que ocurra la electrodeposición del Selenio y Teluro.

En el caso particular de la preparación por co-deposición del semiconductor CdIn_2Se_4 , ha sido reportado la necesidad de utilizar concentraciones altas de indio, el cual es el elemento menos noble, concentraciones bajas de Cadmio y concentraciones más bajas del material más noble (Se); trabajando en estas condiciones, los potenciales de deposición de los elementos precursores se acercan entre ellos, permitiendo de esta manera la formación del semiconductor.

En este trabajo de investigación nos proponemos encontrar las condiciones de síntesis (potenciales, tiempo, temperatura de deposición, concentración y relación molar entre los constituyentes) para la electrodeposición de los semiconductores de CdIn_2Se_4 y $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$, sobre sustratos de titanio y óxido de indio-estaño (ITO), estas condiciones nos deben permitir obtener películas delgadas de los mismos; con las propiedades físicas y químicas (brecha energética, coeficiente de absorción, cristalinidad y pureza) apropiadas para su potencial aplicación.

1.2.- Semiconductores ^{12,13}

Los sólidos pueden clasificarse según su conductividad en tres grupos: metales, semiconductores y aislantes o dieléctricos. La resistividad de los metales puede variar entre 10^{-6} y 10^{-4} ohmios cm (Ω cm), en los semiconductores varía entre 10^{-4} y 10^{10} Ω cm. Por ejemplo, la resistividad del sulfuro de cadmio a la temperatura ambiente depende del método de síntesis y varía entre 10^{-3} y 10^{12} Ω cm, la del germanio puede estar comprendida entre 5×10^{-4} y 47 Ω cm. En el caso de los sólidos aislantes o

dieléctricos, la resistividad, es mayor que $10^{10} \Omega \text{ cm}$. Por ejemplo, un mineral como la mica puede presentar valores de resistividad a $200 \text{ }^\circ\text{C}$, que varían, según su composición, entre 10^{13} y $10^{16} \Omega \text{ cm}$. Los datos referentes a la resistividad muestran que el comportamiento eléctrico de los materiales no cambia bruscamente. Este hecho se cumple, principalmente, en materiales como los semiconductores y los dieléctricos, que muestran comportamientos eléctricos afines. El valor de la resistividad, no es suficiente para clasificar a un material en un grupo en concreto.

En el caso de los semiconductores y de los aislantes, los electrones de enlace o de valencia se encuentran ocupando por completo una banda de niveles energéticos (banda de valencia), que está separada de la banda de conducción por un intervalo o banda de niveles de energía prohibidos (E_g) para los electrones; dicha banda es más ancha en el caso de los dieléctricos que en los semiconductores. El parecido entre estos dos tipos de materiales se pone de manifiesto en el hecho de que muestran propiedades ópticas, térmicas y fotoelectroquímicas análogas. En el caso de los metales, las bandas de valencia y de conducción presentan un solapamiento, (niveles energéticos cuasi-continuos), lo que le permite a los electrones, el paso a la banda de conducción con energías del orden de 10^{-22} eV .

Delimitar los sólidos metálicos y los semiconductores por la magnitud de la resistividad no es sencillo, por eso se hace necesario el estudio de la dependencia de la resistividad con la temperatura. La resistividad de los metales aumenta de forma lineal con la temperatura, mientras que la de los semiconductores disminuye exponencialmente con la misma. En metales químicamente puros se cumple la ecuación 1, para la variación de la resistividad con la temperatura.

$$\rho = \rho_0(1 + \alpha t) \approx \rho_0 \frac{T}{T_0} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde ρ es la resistividad, ρ_0 es la resistividad del metal a $0 \text{ }^\circ\text{C}$, α (en $^\circ\text{C}^{-1}$) es el coeficiente de temperatura de la resistividad, que es aproximadamente igual a $1/273 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, y donde $T_0 = 273 \text{ K}$ y T la temperatura absoluta. La razón del incremento de la

resistencia (o disminución de la conductividad) con respecto a la temperatura en los metales, se debe a que a mayor temperatura las vibraciones de los átomos del retículo cristalino del metal en torno a sus posiciones de equilibrio se hacen más amplias y frecuentes; por lo tanto, un electrón tiene mayor probabilidad de interactuar con esos átomos cuando se desplaza en una determinada dirección impulsado por un campo eléctrico actuante, lo que equivale a decir que encuentra una mayor resistencia al desplazamiento.

Para los semiconductores, la relación entre resistividad y temperatura es de tipo exponencial, tal como lo refleja la ecuación 2.

$$\rho = \rho_0 e^{\frac{\beta}{T}} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde β y ρ_0 son constantes positivas.

1.3.- Teoría de bandas

La teoría de bandas de energía de sólidos fue desarrollada en 1930, considerando niveles discretos de energía en un cristal; dado el gran número de estos niveles energéticos y proximidades entre ellos, se consideran bandas de energías, ubicando los diferentes niveles de valencia en la banda de valencia y los primeros niveles de excitación en la banda de conducción. La banda ocupada o semi-ocupada de mayor energía que se encuentra se conoce como banda de valencia. La banda de menor energía que se encuentra vacía se conoce como la banda de conducción, estas bandas se encuentran separadas por una banda de energía prohibida (Brecha energética) que corresponde a la energía que debe recibir un electrón de la banda de valencia para pasar a la banda de conducción. En los materiales aislantes, este intervalo de energía es grande, en los materiales semiconductores este intervalo es relativamente estrecho. Mientras que en los materiales conductores tanto la banda de valencia como la de conducción se solapan (Fig. 1).

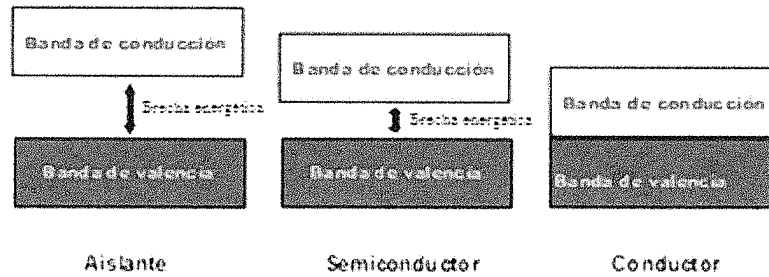


Figura 1.- Ancho relativo de las bandas prohibidas de energía en los aislantes, semiconductores y conductores.

En la teoría cuántica los átomos tienen niveles de energía discretos cuando están aislados unos de otros. Sin embargo, si consideramos una gran cantidad de átomos la situación cambia dramáticamente. Realizando un experimento imaginario en el que un conjunto de N átomos idénticos inicialmente aislados son gradualmente acercados entre sí para formar una red cristalina, observaremos los siguientes cambios en la estructura electrónica:¹²

- Cuando los N átomos se encuentran muy próximos, los orbitales atómicos de estos se empiezan a solapar y la interacción entre ellos ocasiona que cada nivel energético se divida en N niveles con energías ligeramente diferentes (Fig. 2).

- En un sólido macroscópico, N es del orden de 10^{23} de modo que cada nivel se divide en un número muy grande de niveles energéticos llamados *banda*. Los niveles están espaciados casi continuamente dentro de una banda.

- El ancho de las bandas prohibidas va a depender del tipo de átomo y de enlace en el sólido. Por ejemplo si se tiene un átomo que posea solo orbitales de tipo S la banda se denomina S. Si en los átomos existen orbitales de tipo p disponible, éstos se pueden solapar originando una banda P. Como los orbitales p poseen mayor energía que los orbitales S de la misma capa, se observa a menudo la separación entre la banda S y la banda p (Fig. 3).

De acuerdo al principio de exclusión de Pauli, si consideramos un cristal compuesto por N átomos, cada banda podrá acomodar un máximo de $2(2l + 1) N$ electrones, correspondientes a las dos orientaciones del espín y a las $2l + 1$ orientaciones del momento angular orbital. De no ser por el principio de exclusión de Pauli, los electrones se aglomerarían en un estado de mínima energía haciendo imposible la formación de bandas.¹²

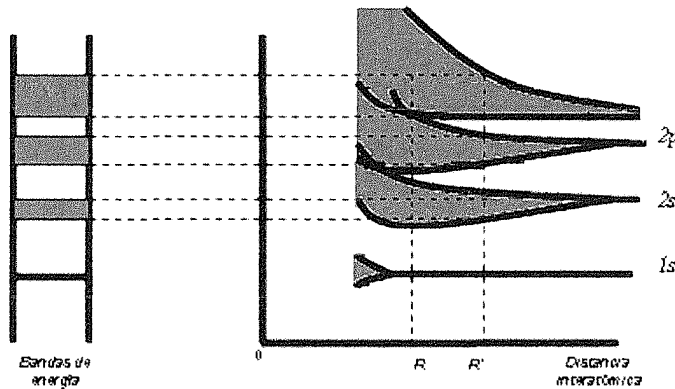


Figura 2.- Formación de bandas de energía en función de la separación de los átomos.

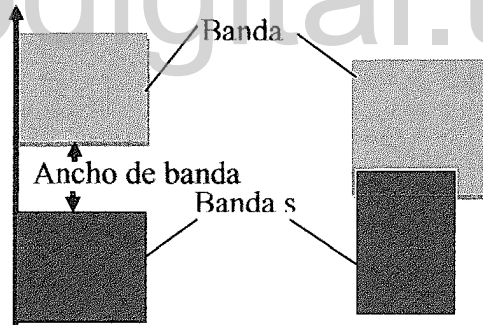


Figura 3.- Bandas s y p, que pueden solapar o no, dependiendo de la anchura.

1.4.- Propiedades de los semiconductores

1.4.1.- Conductividad eléctrica.

A la temperatura de 0 K los electrones ocupan los orbitales moleculares que forman las bandas. Si cada átomo contribuye a la banda S con 1 electrón entonces, a $T = 0$ K la mitad de los orbitales que forman la banda ($1/2 N$) estarán ocupados. El orbital

molecular de mayor energía que se encuentra ocupado se conoce como el nivel de Fermi y en este caso, estará situado en el centro de la banda.

A una temperatura superior a 0 K, la población de los orbitales moleculares que forman la banda, P, viene dada por la distribución de Fermi-Dirac, la cual indica que cada nivel de energía de la banda sólo puede estar ocupado por 2 electrones como máximo. Esta distribución $f(E)$ tiene la siguiente forma: ¹⁴

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_F}{kT}}} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde $f(E)$ es la probabilidad de que el estado E se encuentre ocupado por electrones y E_F es la energía de Fermi, definida como aquella para la cual $f(E) = 0.5$. (el nivel de Fermi es un concepto estadístico que equivale en la termodinámica clásica, al potencial electroquímico de los electrones en el sólido).

La conductividad en un semiconductor puede atribuirse a la movilidad de sus portadores mayoritarios en las respectivas bandas, la cual viene dada por la siguiente expresión.

$$\sigma = q(n\mu_n + p\mu_p) \quad \text{Ec. 4}$$

Donde n es la concentración de los electrones en la banda de conducción y p la concentración de los huecos en la banda de valencia, $\mu_{n,p}$ sus respectivas movilidades. Para los semiconductores intrínsecos con concentraciones de impurezas despreciables, n y p vienen dados por:

$$n = N_c e^{-\frac{E_C - E_F}{kT}} \quad \text{Ec. 5}$$

$$p = N_v e^{-\frac{E_F - E_C}{kT}}$$

Donde N_c y N_v son las concentraciones efectivas de estados en las bandas de conducción y de valencia y E_C, E_F , las energías correspondientes a dichas bandas cumpliéndose de esta forma la siguiente expresión.

$$np = n_i^2 = N_v N_c e^{-\frac{E_g}{kT}} \quad \text{Ec. 6}$$

$$E_g \cong (E_c - E_v) \quad \text{Ec. 7}$$

Donde n_i es la concentración intrínseca de portadores de carga eléctrica.

Al incluir en la red cristalina del semiconductor impurezas con una concentración mucho menor que la del constituyente principal se generan niveles electrónicos en la banda prohibida capaces de donar o aceptar electrones, (por ejemplo se toma un cristal de silicio cuya concentración es de 5×10^{22} átomos de silicio por cm^3 y se le agregan algunas impurezas del orden de 10^{14} a 10^{17}). En el caso de los semiconductores de germanio y silicio pertenecientes al grupo IV, las impurezas más comunes provienen de los grupos V y III, de la tabla periódica. Al introducir un elemento del grupo V (elemento dador), en una posición sustituyendo a un átomo de silicio, se produce un electrón de más en la red cristalina, debido a que la estructura electrónica de las capas externas del elemento dador es $ns^2 np^3$. La introducción de un elemento del grupo V en un cristal da como resultado la formación de un **semiconductor extrínseco tipo n**. Si en lugar de un elemento del grupo V, se introduce uno del grupo III el cristal formado será un **semiconductor extrínseco tipo p**. Los elementos de este grupo poseen solamente tres electrones en su capa de valencia ($ns^2 np^1$), y son llamados aceptores¹. Estos tres electrones no llegan a completar los cuatros enlaces con los átomos vecinos. De manera que se recurre al atrapamiento de un electrón adicional dejando de esta forma un hueco positivo, estos huecos al moverse producen una conductividad eléctrica adicional parecida a la de los semiconductores intrínsecos.

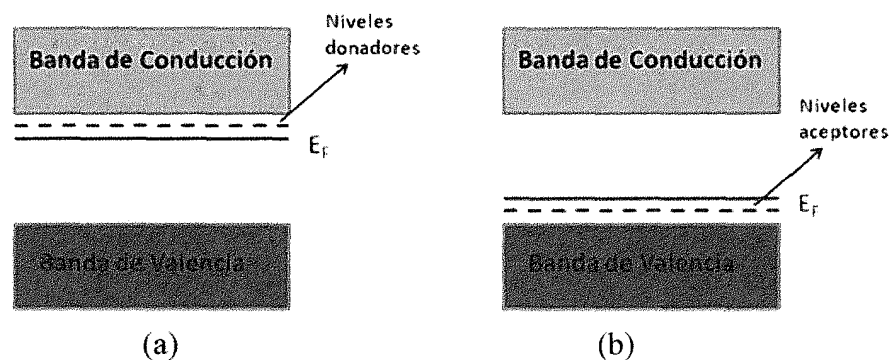


Figura 4.- Semiconductor. Tipo n (a), tipo p (b)

A temperaturas altas cuando las impurezas están completamente ionizadas la concentración de los portadores mayoritarios en cada caso viene dada por la siguiente relación.

$$p = N_A$$

$$n = N_D$$

Siendo N_D y N_A la concentración de donadores y aceptores respectivamente.

En caso de que la ionización de impurezas sea completa, la posición de la energía de Fermi, vienen dada por:

$$E_F = E_v + kT \ln \frac{N_v}{N_c} \quad \text{Tipo p}$$

Ec. 8

$$E_F = E_c - kT \ln \frac{N_c}{N_D} \quad \text{Tipo n}$$

En caso extremo cuando estamos en presencia de una alta concentración de dopante, la energía de Fermi coincide con una de las bandas del semiconductor degenerado.

1.4.2.- Absorción de luz.

La absorción de fotones de energía mayor que E_g (*fotoexcitación*), promueve electrones de la banda de valencia a la banda de conducción y por cada electrón promovido se produce un hueco en la banda de valencia (Figura 5). Los pares electrón/hueco fotogenerados son portadores libres con cargas opuestas que en ausencia de un campo eléctrico, se recombinan rápidamente (en tiempos del orden de los 30 ns). Estos fotones se absorben exponencialmente de acuerdo a la ley:

$$\Phi(x) = (\Phi_0 - R)e^{-\alpha x} \quad \text{Ec. 9}$$

Donde Φ_0 es el flujo incidente de fotones, R es la porción reflejada, α el coeficiente de absorción y X la distancia recorrida dentro del semiconductor.

Microscópicamente, tienen lugar varios procesos en función de la energía de los fotones ($E=h\nu$) en el semiconductor, de los cuales dos de ellos presentan gran interés desde el punto de vista de la electroquímica:

1) Si la $E > E_g$, da lugar a la generación de los pares electrón/hueco, según la naturaleza de dichas transiciones electrónicas podemos clasificar los semiconductores como directos o indirectos. En los directos el momento cinético del electrón no se ve afectado por la transición ya que esta se realiza en la parte baja de la banda de conducción en $k = 0$, con el máximo de la banda de valencia. Este hecho permite que pueda darse la mínima transición energética entre las dos bandas. En los semiconductores indirectos, la forma de las bandas es tal que el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia no coinciden para el mismo valor de k , y la conservación del momento es preservada por la transmisión o absorción de un cuanto de vibración (fonón) de la red, por lo cual la probabilidad de que ocurra la transición del electrón es diferente en ambos casos, esto se refleja en el coeficiente de absorción¹⁵, cuyo valor para energías cercanas a la E_g viene dada por:

$$\alpha = A \frac{(E - E_g)^n}{E} \quad \text{Ec. 10}$$

Donde A es una constante cuyo valor depende del material y del tipo de transición y n toma valores de $\frac{1}{2}$ para las transiciones directas y 2 para las indirectas.

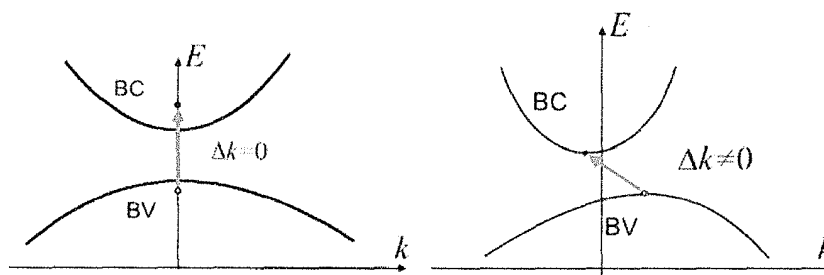


Figura 5.- Brecha directa e indirecta para un semiconductor tipo n.

2) Cuando existe una interacción del tipo coulombiana entre el electrón que pasa a la banda de conducción y el hueco en la banda de valencia, generando de esta manera una absorción excitónica, donde se considera al electrón y al hueco como una cuasi-partícula sin carga, llamada excitón, esto introduce una serie de niveles en la banda prohibida

provocando de esta manera una disminución en la energía electrónica del semiconductor.

1.5.- Interfaz Semiconductor-Electrolito

El contacto entre un semiconductor y un electrolito induce un reordenamiento de cargas hasta que los niveles de Fermi de ambas fases se equilibren, este equilibrio se alcanza a través de una transferencia electrónica desde el semiconductor al par redox en solución o viceversa¹⁶, si la transferencia es desde el semiconductor al electrolito se produce una zona de empobrecimiento de electrones dentro del semiconductor, lo cual genera una curvatura hacia arriba de las bandas de valencia y de conducción. En caso contrario se produce una zona de acumulación y la curvatura es hacia abajo¹⁷. Dicha zona de agotamiento o acumulación es mejor conocida como región de carga espacial.

Debido a la acumulación de cargas en la región de carga espacial del semiconductor, se produce una acumulación de contra-iones en la superficie del semiconductor, dando lugar a la zona de la doble capa de Helmholtz y a la región de Gouy-Chapman en la disolución (figura 6). Por ser zonas donde se almacena carga se le atribuye una capacidad diferencial¹⁴:

$$C_i = \frac{dQ_i}{dV_i} \quad \text{Ec. 11}$$

Donde dQ_i es el incremento de la carga por unidad de área y dV_i es el incremento de potencial.

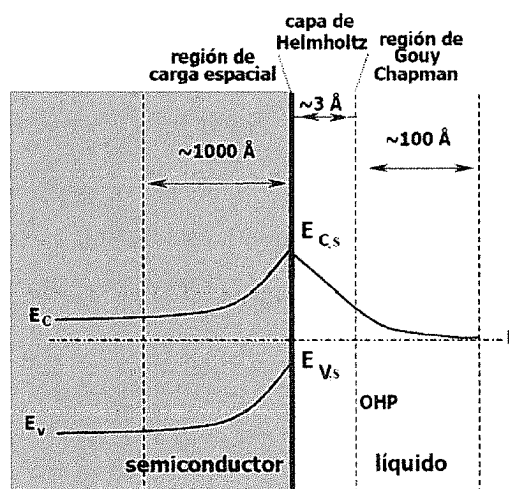


Figura 6.- Interfaz semiconductor-electrolito

Supongamos que el nivel de Fermi en un semiconductor tipo-n yace más elevado que la energía de un electrón en el sistema redox seleccionado (potencial redox), los electrones abandonan el semiconductor, dejando cargas eléctricas positivas, generando de esta manera la zona de empobrecimiento en el semiconductor, y el campo eléctrico generado produce una variación en la energía de las bandas (band bending) $q\Phi(x)$, donde $\Phi(x)$ es el potencial en el punto X, que origina un perfil de concentración de portadores que viene dado por:

$$\begin{aligned} n(x) &= n_b e^{(-\frac{q}{kT}[\Phi(x)-\Phi(x_b)])} \\ p(x) &= p_b e^{(-\frac{q}{kT}[\Phi(x)-\Phi(x_b)])} \end{aligned} \quad \text{Ec. 12}$$

$\Phi(x)$ puede ser calculado integrando la ecuación de Poisson:

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} = \frac{qN_D}{\kappa\epsilon_0}$$

Dando como resultado

$$\Phi(x) = \frac{qN_D}{2\kappa\epsilon_0} (x - x_0)^2$$

Donde, x_0 es el límite de la zona de carga espacial en el interior del semiconductor. Para diferentes valores de $\Phi(s)$ en un semiconductor tipo-n, existen tres situaciones en la zona de carga espacial¹⁸: A valores de $\Phi(s) > 0$ la zona de carga espacial se dobla hacia abajo produciendo un empobrecimiento de portadores mayoritarios (Fig 7). A valores altos de $\Phi(s)$, la energía de fermi coincide con la banda de valencia en la superficie del semiconductor, produciéndose de esta manera una superficie degenerada de carácter metálico, donde los portadores mayoritarios son los huecos, y cuando $\Phi(s) < 0$, da lugar a una capa de acumulación de portadores mayoritarios, con un campo eléctrico de signo contrario al que existía en la condición de empobrecimiento.

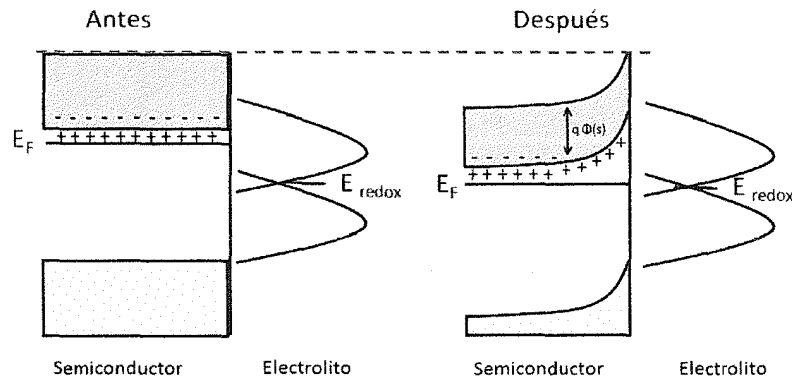


Figura 7.- Zonas de agotamiento de un semiconductor tipo-n

En la interacción semiconductor-electrolito también se pueden producir estados superficiales, definidos como niveles electrónicos que están localizados en la superficie del semiconductor, su energía está situada dentro de la banda prohibida, estos estados pueden proporcionar una vía para la recombinación de los portadores en la superficie del semiconductor, o para la transferencia de cargas hacia el electrolito. Influidando de esta manera en la transferencia de carga y en la estructura de la interfase, lo que introduce una caída del potencial en la capa de Helmholtz.

$$\Delta V_{ss} = \frac{Q_{ss}}{C_H} \quad \text{Ec. 13}$$

La electroquímica de semiconductores, define al potencial de banda plana como el potencial aplicado donde no existe doblamiento en las bandas del semiconductor.¹⁹:

$$V_{fb} = V_{ap} - \Phi_s$$

Donde V_{ap} es el potencial aplicado al semiconductor medido con respecto a un electrodo de referencia, $\Phi_s = 0$

El potencial de banda plana puede ser calculado utilizando la relación de Mott-Schottky

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{N_D e_0 \epsilon_s} \left[(E - E_{fb}) - \frac{kT}{e_0} \right] \quad \text{Ec. 14}$$

Esta relación involucra la medida de la capacitancia aparente con respecto al potencial, bajo condiciones de agotamiento, donde C_{sc} es la capacitancia de la zona de carga espacial, ϵ_s es la constante dieléctrica del semiconductor, N_D es la concentración de portadores mayoritarios, V es el potencial aplicado, V_{fb} potencial de banda plana, K constante de Boltzman y T la temperatura absoluta. La concentración de los portadores mayoritarios puede ser calculado de la pendiente de la gráfica $1/C^2$ vs E y el potencial de banda plana por la extrapolación a $C=0$.

La aplicación de este modelo tiene que tener en consideración dos supuestos:

1. Se deben considerar dos capacitancias, la de la región de carga espacial y la de la doble capa y como se encuentran en serie, la capacitancia total es la suma de las reciprocas de las capacitancias, como la capacitancia de la zona de carga espacial es más pequeña que la de la doble capa, podemos considerar que la capacitancia calculada por este modelo es atribuida solamente a la capacitancia del semiconductor.
2. Los circuitos equivalentes usados para estos modelos son combinaciones de resistencias y capacitores. Donde la capacitancia se pueden calcular por la componente imaginaria de la impedancia: $Z'=-1/2\pi fC$.

1.6.- Foelectroquímica.

Uno de los pioneros de la fotoelectroquímica fue el científico francés Antoine Becquerel, cuando en 1839 realizando experimentos motivados por la fotografía, introdujo dos electrodos de platino en una solución electrolítica que contenía una sal de haluros del metal (Fig. 8). Becquerel observó, que al exponer uno de los electrodos a la luz solar; se producía una corriente entre los dos electrodos de platino sumergidos en el electrolito.²⁰

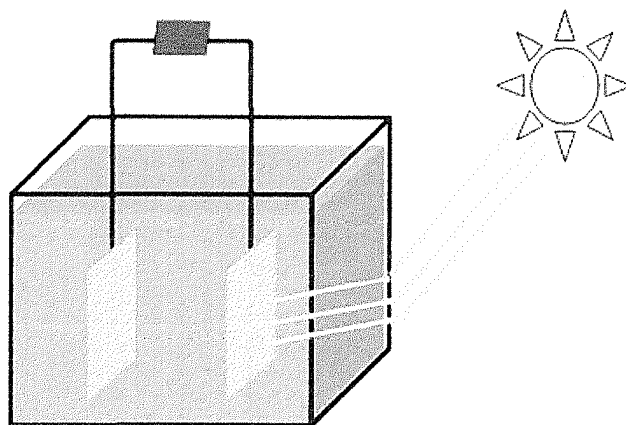


Figura 8.- Ilustración del experimento realizado por Antoine Becquerel (1839)

Brattain y Garret en 1955 y subsecuentemente Gerischer en 1966, realizaron estudios detallados de electroquímica y fotoelectroquímica de la interfase semiconductor/electrolito, sin embargo, no fue hasta después de la crisis petrolera en 1973,²⁰ cuando la fotoelectroquímica tuvo un periodo frenético. A pesar de varias décadas de investigación sobre esta temática, existen todavía incógnitas de carácter fundamental.

En la actualidad la fotoelectroquímica se puede definir como la rama de la electroquímica que estudia las reacciones electroquímicas producidas por la incidencia de fotones en un electrodo o sobre la solución. La excitación de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción, produce de esta manera un par electrón/hueco en el semiconductor, lo cual conlleva a la producción de una fotocorriente. La energía en exceso es transmitida a la red cristalina a través de la relajación térmica de los portadores de carga en forma de calor (fonones).

Se pueden distinguir dos tipos básicos de reacciones fotoelectroquímicas²¹:

- ✓ Reacción sobre el electrodo por fotoexcitación, en este caso una especie en la solución podría recibir al electrón excitado o llenar el hueco con uno de sus propios electrones.²² En la figura 9 se muestra el efecto de excitación para un semiconductor tipo-n.
- ✓ Fotoreacciones de partículas en solución. La reflexión de la luz visible de una frecuencia particular por los átomos o moléculas de un soluto es percibida por nuestros ojos como el color de esta sustancia.²² Bajo luz ultravioleta, las

sustancias que no absorben en la parte visible del espectro pueden también ser excitadas. Adicionalmente, la recombinación electrón-hueco puede ocurrir y el exceso de energía, puede ser convertido a energía térmica; esta recombinación procede a menudo a través de los estados superficiales y es necesario evitarla.²³

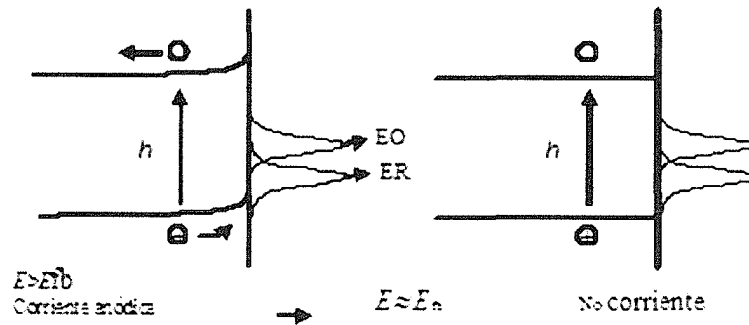
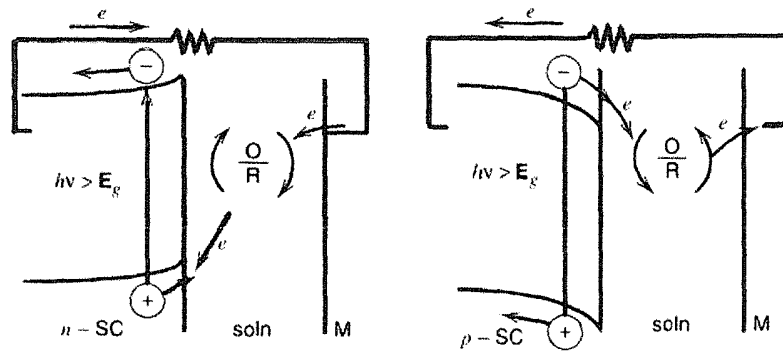


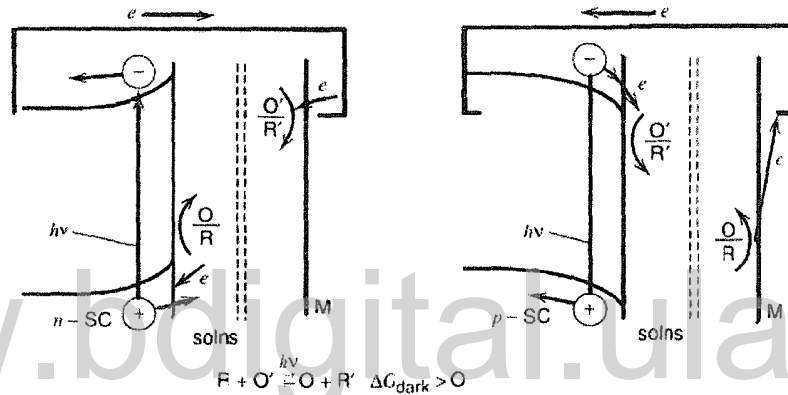
Figura 9.- Proceso de excitación en un semiconductor tipo-n

Podemos encontrar tres tipos de celdas fotoelectroquímicas²³ que involucran al semiconductor como electrodo.

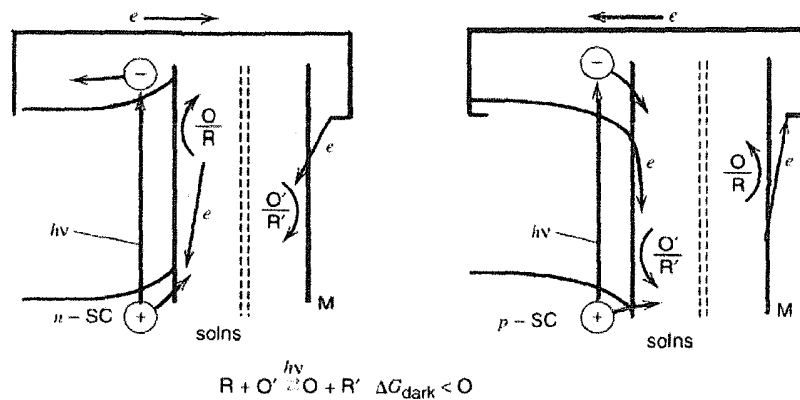
- ✓ Celdas fotovoltaicas: como su nombre lo sugiere, esta celda involucra la conversión directa de luz en corriente eléctrica, la reacción que ocurre en el contra electrodo es inversa de la que ocurre en el electrodo semiconductor, en principio la composición del electrolito no cambia con el tiempo.
- ✓ Celdas fotoelectrolíticas y fotogalvánicas: estas celdas involucran la conversión de la energía radiante en energía química para la conversión de sustancias, aplicando un potencial para la conversión de la sustancias, ($\Delta G > 0$).
- ✓ Celdas fotocatalíticas: La reacción en esta celda es conducida en dirección espontánea ($\Delta G < 0$), utilizando los fotones para superar la barrera de energía de activación, estas celdas son usada en la conversión de sustancias.



(a)



(b)



(c)

Figura 10.- (a) Celda fotovoltaica, (b) Celda fotoelectrolíticas-galvánicas, (c) fotocatalítica.

La conversión fotoelectroquímica de cuantos de luz a corriente eléctrica o directamente en una cantidad energética química almacenable se lleva a cabo en tres pasos: ²⁴

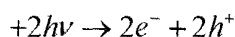
1. Absorción de fotones mediante la excitación de electrones del estado electrónico fundamental a un estado excitado.
2. Separación de cargas por un campo eléctrico.
3. Oxido/reducción de una molécula apropiada.

I.7.- Fotelectrólisis del Agua

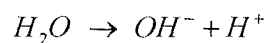
La liberación de oxígeno en electrodos semiconductores fue observada por primera vez en 1968 pero no fue hasta 1971 cuando Fujishima y Honda^{25,26}, sugirieron que este efecto podría usar la luz para descomponer el agua en hidrógeno y oxígeno, usando como fotoánodo al rutilo de TiO_2 y al Pt como electrodo secundario para reducción de protones; el diseño más sencillo de la celda electroquímica para la fotelectrólisis del agua consta de dos electrodos sumergido en un electrolito acuoso conectado eléctricamente con un alambre, donde uno de los electrodos es un metal y el otro es un semiconductor, dependiendo del tipo de conductividad del semiconductor podríamos tener producción de oxígeno o hidrógeno (oxígeno es liberado si el semiconductor es tipo-n, hidrógeno si es tipo-p). Para que ocurra la electrólisis del agua se deben de tomar en cuenta los siguientes criterios:

- ✓ Los bordes de las bandas de valencia y de conducción deben solaparse con los niveles aceptores y donadores de la reacción de descomposición del agua. Lo que hace necesario que la separación entre bandas sea 1,23 eV, el cual corresponde al potencial reversible de la reacción de descomposición del agua.²⁷
- ✓ La transferencia de carga en la superficie del semiconductor debe ser lo suficientemente rápido para evitar la fotocorrosión y el desplazamiento de los bordes de bandas que resulta en la pérdida de fotones de energía.

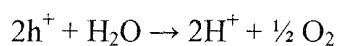
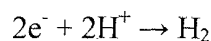
Cuando se lleva a cabo la excitación de un semiconductor se genera un par hueco-electrón, resultado de una ionización intrínseca sobre la banda de conducción.



Produciendo de esta manera la rotura del agua debido a un aumento del foto voltaje producido por el exceso de cargas minoritaria (huecos).



De esta manera se producen las siguientes reacciones.



Reacción total ^{27,26}

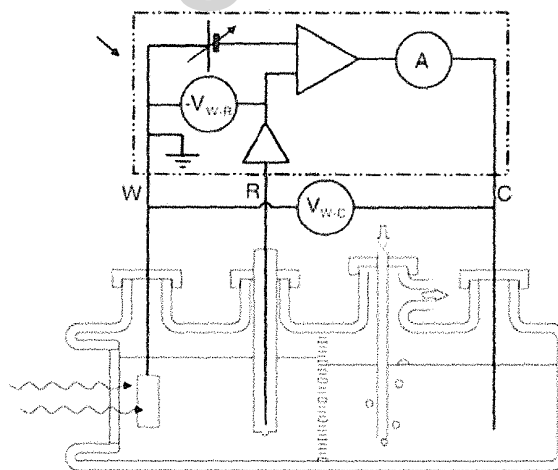
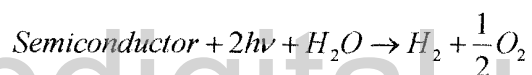


Figura 11.- Esquema de celda foto electroquímica.

1.8.- Electrodeposición de semiconductores.

Los semiconductores han sido ampliamente preparados por métodos a altas temperaturas de solidificación de los elementos, donde se obtienen materiales a granel, o por métodos en fase de vapor y de vacío para películas delgadas, sin embargo en las últimas décadas han emergido nuevas técnicas que permiten obtener materiales a granel o películas delgadas con las características apropiadas para ser utilizados en diversos dispositivos. Entre las técnicas nuevas surge la electroquímica, debido a que es una técnica relativamente simple y de bajo costo que se puede escalar fácilmente. La electrodeposición de semiconductores ha sido estudiada detalladamente y demostrada por gran número de trabajos a lo largo de los años²⁸. En general, las películas depositadas mediante este método no poseen la perfección cristalina o niveles bajos de impurezas eléctricamente activas, que poseen las películas epitaxiales de un solo cristal, depositadas por técnicas tales como la epitaxia de haz molecular o deposición de vapor químico. Sin embargo, en aplicaciones tales como; la generación de energía fotovoltaica o protección contra la corrosión, donde necesita cubrir con los semiconductores grandes áreas la técnica electroquímica resulta ser más económica que las convencionales, adicionalmente se puede alterar la brecha energética y los parámetros de red, a través del control de los parámetros de síntesis tales como; potencial de electrodeposición, pH y temperatura de deposición.

La electrodeposición de semiconductores, como cualquier otro proceso químico, se rige por consideraciones termodinámicas. Para el caso específico de la electrodeposición las reacciones son termodinámicamente desfavorables; es decir el cambio de la energía libre de la reacción es positivo, lo que implica que el proceso de electrodeposición de semiconductores podría ser interpretado a partir de la ecuación de Nernst. La electrodeposición de aleaciones y compuestos semiconductores es difícil debido a que las condiciones favorables de deposición para uno de los elementos, no necesariamente son las óptimas para los otros constituyentes, se complica aún más cuando se requiere una estequiometría específica de las aleaciones o de los semiconductores.

La electrodeposición de semiconductores calcogenuros está gobernada por factores espaciales producto de la naturaleza física y química particular de los compuestos inorgánicos, entre estos se encuentran: la posible naturaleza semiconductor o aislante del depósito, las grandes diferencias de los potenciales estándar de reducción entre el no-metal (calcógenos) y las mayorías de los iones metálicos, provocando de esta manera una polarización catódica, además de estas consideraciones se deben tomar en cuenta, las concentraciones relativas de los iones en el electrolito, el potencial solución que es la tendencia de disolución del compuesto depositado y el sobre potencial de la reacción de desprendimiento de hidrógeno sobre el cátodo.

En principio, la electrodeposición de los semiconductores constituye un problema de equilibrio de los potenciales de Nerst de los constituyentes a un potencial de co-deposición, Brenner ²⁹ reporta que la condición necesaria para que ocurra la co-deposición de dos metales puede ser escrita, como; $E_M + \eta^M = E_N + \eta^N$, donde E_M y E_N son los potenciales de equilibrio de los metales M y N respectivamente, η^M y η^N son los sobre-potenciales de los mismos, cuando el potencial estándar de los metales está muy separado uno de otros y los metales en el cátodo no interactúan entre ellos, dichos potenciales pueden ser acercados ajustando la concentración del elemento menos noble, cambiando la actividad de los iones por formación de un complejo o disminuyendo la velocidad de reducción del metal noble mediante la introducción de un agente tensoactivo; de esta manera y aplicando un potencial al electrodo ligeramente más negativo que el potencial requerido para la deposición de metal menos noble, se formara la fase deseada. En la práctica, la diferencia en la densidad de la corriente de reducción de los elementos individuales producen una mezcla, entre el semiconductor y los constituyentes individuales, no obstante la formación de una fase pura se logra por el método de co-deposición inducida, este método consiste en el aplicar potenciales más positivos que el potencial de Nerst del elemento menos noble y debido a las interacciones químicas entre los componentes del depósito, se produce un aumento de la energía libre de Gibbs que provoca un cambio del potencial de deposición hacia potenciales más positivos, permitiendo la deposición del elemento menos nobles a sub-potenciales.

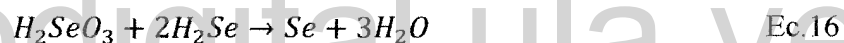
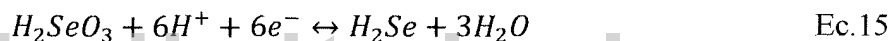
Por otro lado Kröger³⁰, sostiene que la termodinámica del proceso de co-deposición puede explicarse teniendo en consideración el potencial de cuasi-reposo en lugar del potencial de los componentes individuales, el origen del potencial de cuasi-reposo es atribuido a la combinación de cuatro factores; a) el potencial de equilibrio de los componentes, b) las interacciones de los componentes cuando se forma la aleación o compuesto, c) las actividades interfaciales de las especies electrodepositadas, que pueden ser significativamente diferentes de los valores correspondientes a granel, d) la magnitud relativa de las corrientes de intercambio de los componentes en el depósito. Con la finalidad de darle una solución exacta a cada situación posible, Kröger estudió sistemas en los cuales las constantes de velocidad de las corrientes de intercambio de los componentes individuales eran del mismo orden de magnitud, también sistemas en los que estas constantes de velocidad fueron ampliamente diferentes. En el primer caso, ambas especies tienen el mismo peso en la determinación del potencial y un cambio entre sus contribuciones individuales sólo puede ocurrir como resultado de un cambio en la actividad de las especies en el electrolito y el correspondiente cambio en el depósito. En este último caso, el tratamiento cuantitativo exacto del problema necesita un conocimiento detallado de la cinética de los procesos por los cuales la transferencia de carga para los diferentes componentes se lleva a cabo.

A través del estudio de sistemas en los que las constantes de velocidad de las corrientes de intercambio de los componentes individuales son del mismo orden de magnitud, Kröger distingue dos casos, en función de si la diferencia del potencial de deposición de los componentes individuales es más grande (Clase I) o pequeña (Clase II) que el cambio en el potencial de deposición de cualquiera de los componentes como resultado de la formación de compuesto. En los sistemas de clase I, el potencial de deposición para una serie de aleaciones está determinado por el componente menos noble. El comportamiento de los sistemas de Clase II es más complejo, y el potencial necesario para depositar una composición dada puede ser más positivo que la de cualquiera de los componentes.

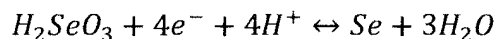
1.8.1.- Electrodeposición de calcogenuros binarios.

1.8.1.1.- Seleniuro de cadmio (CdSe).

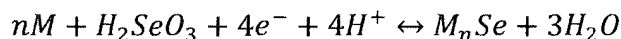
La síntesis del CdSe ha sido estudiada extensamente por vía electroquímica tanto en medios ácido como alcalinos, M. Kasacos y colaboradores ³¹ estudiaron la electroreducción de ácido selenioso (H_2SeO_3) en 1M de ácido sulfúrico (H_2SO_4) con y sin iones cadmio presentes en solución, este trabajo fue realizado utilizando disco rotatorio y disco anillo, estos autores reportan que la reducción de selenio es sensible a la naturaleza del sustrato y a la concentración de las especies en solución, este resultado les permitió proponer dos tipos de mecanismos dependiente del sustrato, en el primer grupo ubican, oro (Au), platino (Pt) y carbón. Ellos reportan en este caso que existen reacciones competitivas entre la formación de H_2Se (ec. 15) y Se, que pasivan el electrodo (ec. 16).



La reacción de reducción química que tiene lugar en la formación (ec. 16), es dependiente de la concentración de ácido selenioso, si esta concentración es muy grande, la reacción es rápida y proceso global aparece como.



En el segundo grupo de sustratos se reportan metales tales como Hg, Ag y Cu, para estos metales el mecanismo ocurre como se muestra en la reacción:



M. Kasacos y colaboradores ³² en un trabajo posterior reportan el uso de Na_2SeSO_3 , para evitar la reducción química que se da entre el H_2SO_3 y H_2Se y de esta manera evitan el

exceso de selenio en la película de CdSe, con igual objetivo Kressin, A y colaboradores ³³ reportan la electrodeposición secuencial en capas utilizando voltametría cíclica en una ventana de potencial de -0,4 V hasta -0,8 V a una velocidad de barrido de 10 V/s, sobre electrodos de titanio y níquel, observando que efectivamente se obtienen películas con menos de Se^0 , se reportan estructuras cristalinas de wurzita.

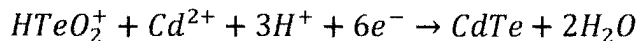
Datta. J y colaboradores ³⁴ más recientemente reportan la deposición catódica del CdSe en dimetilformamida, usando como electrolito soporte yoduro de potasio (KI), el cual adicionalmente actúa como agente complejante del cadmio (CdI_4^{2-}), los autores reportan que la formación de CdSe en medio orgánico y bajo estas condiciones, viene dada por la formación de una monocapa de cadmio sobre el sustrato e inmediatamente la formación del calcogenuro metálico, a través de la reacción entre los átomos recién depositados con el calcogenuro disuelto. Por otro lado encontraron que existe una dependencia del espesor y la morfología de las películas con respecto a la temperatura del baño químico.

Rashwan, S. M. y colaboradores, ³⁵ llevan a cabo la electrodeposición del CdSe, sobre electrodos de carbón vítreo y oro, usando técnicas potenciostáticas, en medio ácido, con varias composiciones volumétricas de 0,1 M CdSO_4 + 0,1 M SeO_2 , ellos indican que el proceso de electrodeposición está controlado por difusión y el mecanismo de nucleación es progresiva, existe una disminución de los sitios de nucleación con el aumento de la temperatura. Por esta metodología obtienen el CdSe con una estructura cristalina hexagonal y una brecha energética 3,56 eV.

1.8.1.2.- Teluro de cadmio (CdTe).

El teluro de cadmio es el material semiconductor mas estudiado por electrodeposición, la mayoría de los trabajos se basan fundamentalmente en el trabajo de Panicker, M y colaboradores ³⁶, el cual utilizó una solución acuosa de sulfato de cadmio, dióxido de teluro y ácido sulfúrico, con el pH ajustado entre 0 y 2. altas relaciones de $[\text{Cd}^{2+}]/[\text{HTeO}^{2+}]$, inducen la reducción a sub-potenciales de cadmio, provocando de esta manera la

formación de CdTe, estos autores demuestran que la reducción simultánea de Cd^{2+} y Te^{4+} puede llevarse a cabo de acuerdo con la siguiente reacción:



La electrodeposición de CdTe ocurre a potenciales más bajo que el potencial de reducción de cadmio debido a que el valor negativo de la energía libre de formación de CdTe es de -92 kJ/ mol.

La elección de la concentración de Cd y Te y el potencial de deposición permite el crecimiento de CdTe de forma casi estequiométrica. Al mismo tiempo, el sustrato desempeña un papel crucial en la determinación de la calidad de la película en términos de adherencia y cristalinidad, Bhattacharya, R y colaboradores ³⁷ reportan la deposición de CdTe sobre titanio y vidrio nesantron, Ellos modificaron ligeramente la preparación de baño de deposición con relación al trabajo anterior, para permitir la especiación inicial de TeO_2 y aumentar el nivel de carga de Te en la película.

Otro enfoque desarrollado para la deposición de CdTe, en dos pasos, ³⁸ consiste que inicialmente al sustrato de oro policristalino se le modificó con una película de telurio, luego este sustrato modificado es electro-reducido para formar Te^{2-} , que en presencia de Cd^{2+} libre forma el CdTe, sin embargo, para que este mecanismo de dos pasos se cumpla, es necesario desplazar el potencial de Cd^{2+} a un potencial más negativo que el potencial de reducción de Te^0 a Te^{2-} , y dicho efecto se obtiene usando EDTA como agente complejante para Cd^{2+} . Montilla, M y colaboradores ³⁹ reportan la síntesis CdTe, a partir de soluciones acuosas alcalinas de las especies precursoras TeO_3^{2-} , Cd^{2+} y EDTA como agente complejante, logrando así la formación de la película con una brecha energética de 1,64 eV.

Miyake, M y colaboradores ⁴⁰ reportan la electrodeposición de CdTe utilizando tres tipos de soluciones básicas amoniacales con diferentes aniones: sulfato, cloruro e iones de nitrato, con el fin de investigar el efecto del anión en el comportamiento de la electrodeposición y sobre las propiedades de los depósitos resultantes de CdTe. Al

utilizar las soluciones con iones cloruro y nitrato se obtuvieron depósitos de CdTe policristalinos con morfología plana, lisa. El tamaño medio del cristal de los depósitos de CdTe estaba dentro del intervalo de 5-20 nm; el tamaño de los cristales obtenidos en las soluciones que contiene cloruro, como electrolito soporte eran más grandes que los obtenidos en las soluciones de sulfato y nitrato.

1.8.1.2.- Seleniuro de indio (In_2Se_3).

Los reportes referentes a la síntesis del semiconductor In_2Se_3 por vía electroquímica son muy escasos. Herrero, J y colaboradores,⁴¹ reportan la deposición secuencial de selenio e indio sobre sustrato de titanio a potencial constante, inicialmente, depositan una capa de selenio a una temperatura de 80 °C, a partir de una solución acuosa de 1mM SeO_2 , con un pH de 2 ajustado con citrato, aplicando un potencial de -0,8 V vs SCE, en un segundo paso depositaron indio sobre la capa de selenio a partir de una solución de 1mM de InCl_3 , etanolamina y NH_3 a pH 3 ajustado con HCl concentrado, las películas fueron preparadas con un relación de Se/In (3/2), esta película fue sometida a tratamiento térmico entre 300 y 500 °C, permitiéndoles de esta manera obtener el In_2Se_3 . Massaccesi, S y colaboradores,⁴² reportan las síntesis de seleniuro de indio, a partir de sulfato de indio y ácido selenioso a 22 °C y 82 °C, por voltametría cíclica observan que el paso de Se^0 a Se^{2-} se ve favorecido a 82 °C, lo cual favorece la formación de la fase de In_2Se_3 puesto que el Se^{2-} formado, reacciona químicamente con el In^{3+} en solución, los estudios de rayos-X de polvo indican que la película preparada a 82 °C presenta una mayor cristalinidad.



Capítulo II. Antecedentes

www.bdigital.ula.ve

II.1.- Semiconductores $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$

Los semiconductores calcógenos ternarios, como el $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ ($0 \leq X \leq 1$) recientemente han recibido un extenso interés en el campo fotocatalítico y conversión de la energía solar, debido a sus propiedades físicas, específicamente la brecha energética directa, la cual puede variar desde 1.35 eV hasta 1.75 eV; los convierte en perfectos candidatos a ser utilizados para la conversión de las celdas solares, dispositivos fotovoltaicos o dispositivos foto-electroquímicos ya que la brecha energética ideal está en el orden de los 1.4 eV¹. Estos materiales se han sintetizado por numerosos métodos, obteniéndose películas delgadas policristalinas.⁹

Como se mencionó anteriormente, el empleo de la electroquímica para la preparación de semiconductores ha sido usado ampliamente en la actualidad por diversos autores, la electrodeposición de este tipo de semiconductores en medios acuosos aparece como una alternativa sencilla y de más bajo costo, además de que permite obtener mejoras en la cristalinidad de las películas; el control de la composición en el medio electrolítico de los calcógenos (Se, Te), asegura de esta manera que el proceso sea controlado por el transporte de masa estos.

Las propiedades ópticas y estructurales del $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ dependen fuertemente del valor de “x”, la variación de este valor modifica el valor de la brecha energética, las dimensiones de la estructura cristalina y la simetría del semiconductor. Normalmente, el CdSe tiene una estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita y el CdTe tiene una estructura cúbica zinc-blenda (Fig. 12), de manera que es razonable esperar una fase de transición estructural en este sistema pseudo-binario en función de la composición.^{43,44} La figura 13 ilustra el diagrama de fases del sistema pseudo-binario de $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$, donde se observa un diagrama típico de fase en “forma de lente” con un punto eutéctico a 1091 ± 1 °C cerca de 20 mol % de CdSe. Por encima de la composición eutéctica tanto la temperatura del líquido como la del sólido aumenta sub-linealmente con respecto a la composición de CdSe y por debajo del punto de solidificación el diagrama presenta dos

grandes regiones de una sola fase, una con estructura zinc-blenda del CdTe y la otra región con estructura wurzita del CdSe, separadas entre sí por una región de dos fases, cuyos límites cambian al aumentar el contenido de CdSe y al disminuir la temperatura⁴⁴.

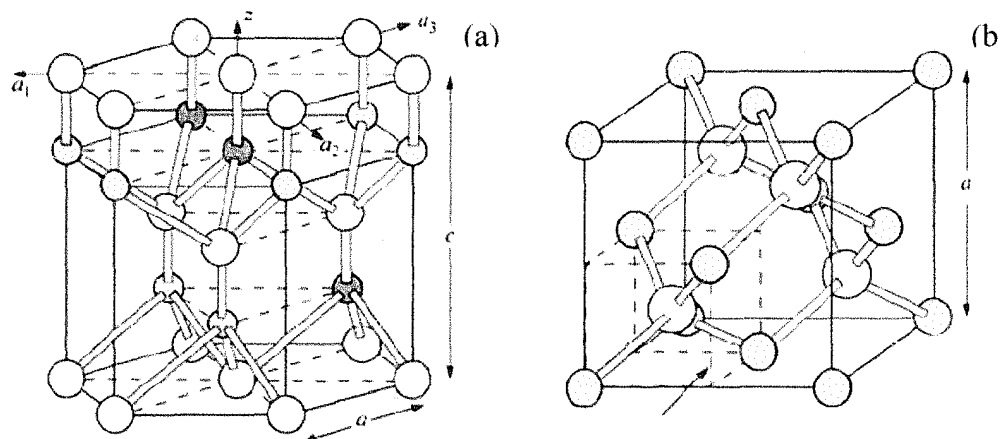


Figura 12.- Celdas unidad, (a) Wurtzita, (b) Zincblenda

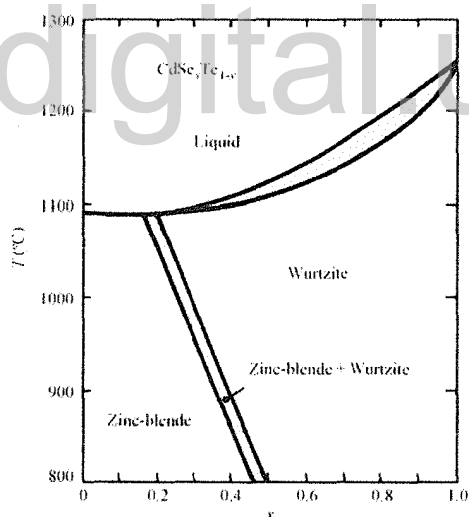


Figura 13.- Diagrama de fases del sistema pseudo-binario CdSe-CdTe.

II.1.1.- Síntesis por vía electroquímica.

La síntesis electroquímica de semiconductores ternarios, se puede predecir con el estudio previo de los potenciales de reducción y diagramas de Pourbaix de los elementos precursores, (estos diagramas describen las zonas de estabilidad de los elementos involucrados en función del pH y del potencial), la figura 14 muestra los diagramas de

Pourbaix de cada uno de los elementos precursores del semiconductor $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$, en ella se puede observar que parte de la zona de inmunidad de los tres elementos se superponen, lo que indica una alta probabilidad de síntesis de este material por vía electroquímica, sin embargo es importante resaltar que la energía libre de formación del semiconductor, es un parámetro fundamental que debe ser tomado en consideración para la síntesis.⁴⁵

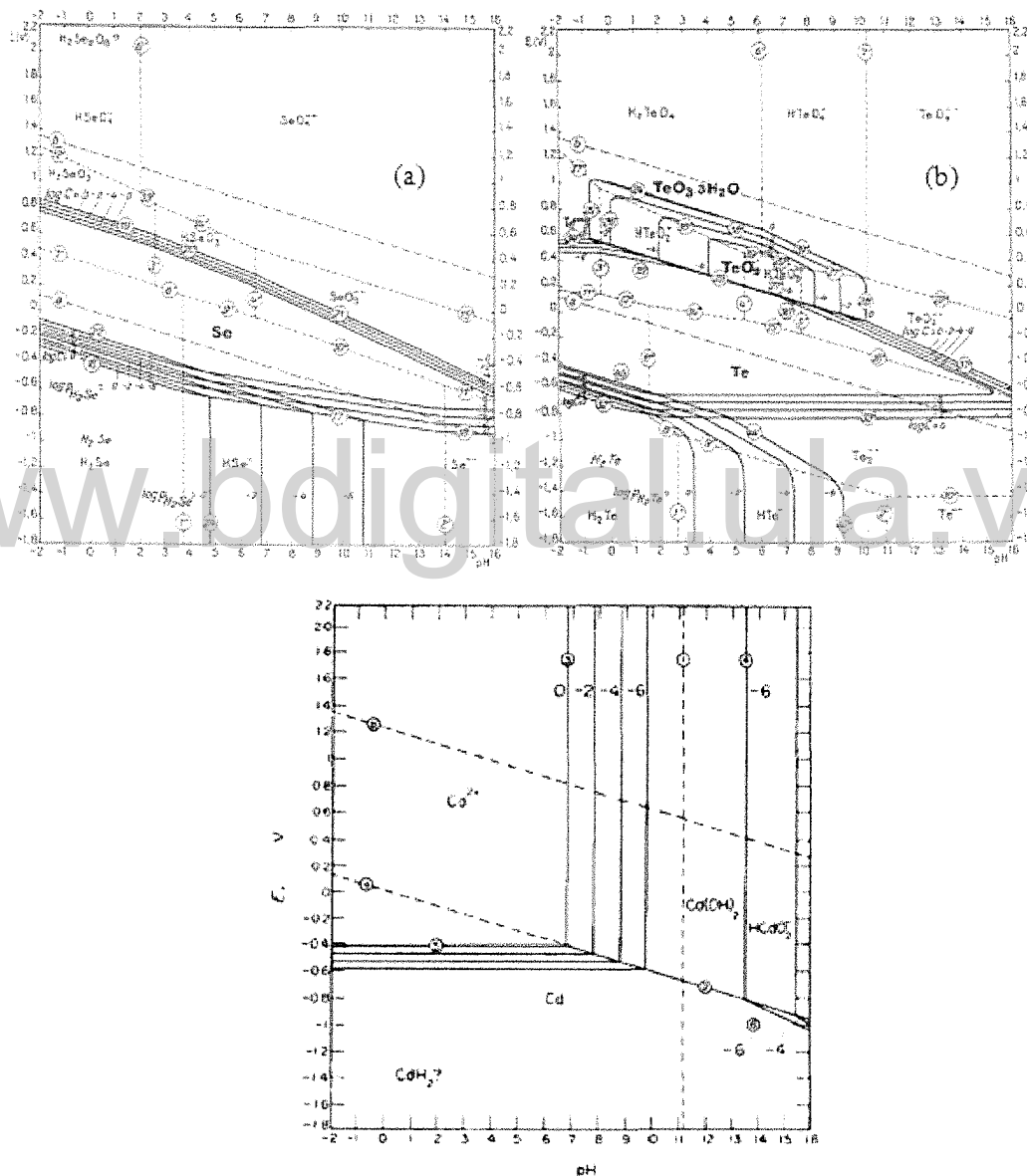


Figura 14.- Diagramas de Pourbaix, (a) telurio, (b) selenio y (c) cadmio

Bhattacharya y Datta⁴⁶ sintetizaron películas delgadas del semiconductor $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$, sobre electrodos de dióxido de estaño dopado con flúor (TCO), utilizando voltametría cíclica a partir de una solución contentiva de los elementos precursores (Cd^{2+} , S^{4+} y Te^{4+}) y Triton X-100 como agente tenso activo, estos autores reportan películas de diferente espesor, composición y tamaño de grano, al variar el número de ciclos, (250 a 2000 ciclos), una dependencia lineal del espesor con respecto al número de ciclos fue reportada.

E. Benamar y colaboradores,^{47, 8} reportaron la formación de películas delgadas de $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$, depositadas sobre un sustrato de ITO al aplicar un potencial de 0,62 V vs SCE, este potencial se encuentra situado en la zona de co-deposición de los tres elementos. Estos autores indican que las concentraciones de los calcogenuros deben de ser lo más bajas posible para que el proceso este controlado por el transporte de masas; la concentración total de los elementos precursores (selenio y telurio) se mantuvo en 1mM, es decir: $C_{\text{Se}} + C_{\text{Te}} = 1\text{mM}$, mientras que la concentración relativa de selenio está dada por la siguiente relación:

$$y = \frac{C_{\text{Se}}}{C_{\text{Se}} + C_{\text{Te}}} \quad \text{Ec. 17}$$

Adicionalmente, estudiaron la dependencia de la estructura cristalina con respecto a la concentración relativa del selenio, observando que para valores de $y = 0$ y 1 se encuentran los máximos de difracción más intensos, correspondientes a las fases CdTe y CdSe. De acuerdo a los resultados los autores sugieren que la electrodeposición del $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ puede ocurrir en tres pasos:

- La reducción de Se^{4+} a Se^0 y Te^{4+} a Te^0 , adsorbidos en la superficie la cual se encuentra parcialmente ocupada por los iones Cd^{2+} adsorbidos
- En presencia de los átomos adsorbidos de Se^0 y Te^0 los cationes de Cd^{2+} son reducidos
- El semiconductor $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ es formado por la cristalización de Cd^0 con los adatomos de Se^0 y Te^0 .

En la síntesis electroquímica del semiconductor $CdSe_xTe_{1-x}$ también se han usado técnicas de doble pulso de potencial, estudiándose el efecto del pulso reverso y su duración en propiedades del semiconductor tales como; la estructura cristalina, brecha energética y el espesor de la película^{48, 49}, variando el ciclo de trabajo, desde 6,25% hasta 50%. El cual viene dado por la relación descrita en la ecuación 18⁵⁰

$$\text{Ciclo de trabajo} = \frac{T_{ON}}{T_{ON} + T_{OFF}} \times 100 \quad \text{Ec. 18}$$

En este caso en particular las películas del semiconductor fueron sintetizadas por la aplicación de un potencial de -0.700 V vs SCE durante 1 hora y un pulso reverso de 100 mV durante el tiempo de apagado con un rango de duración de 30-90 ms. Las películas del semiconductor sintetizado en estas condiciones exhiben un estructura cristalina cubica que no depende completamente del ciclo de trabajo. Sin embargo se observa un cambio de estructura de cubica a hexagonal en las películas sometidas a tratamiento térmico (475 °C) durante 10 minutos, en atmósfera de argón.

II. 2.- Semiconductores $CdIn_2Se_4$

El $CdIn_2Se_4$ es un semiconductor ternario que pertenece a la familia $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$, donde $A = Cd, Zn, Hg$ o Mg , $B = Ga$ o In y $C = Se, S$ o Te . Las estructuras cristalinas más comunes para estos materiales son las espinelas y modificaciones de zinc-blenda, en la figura 15a se muestra una celda unidad cubica que contiene cuatros átomos de aniones y tres átomos de cationes, por lo tanto hay un sitio catiónico vacante por celda unidad con respecto a la estructura zinc-blenda⁵¹. Siendo esta la estructura cristalina más común para el $CdIn_2Se_4$. Adicionalmente, se pueden encontrar otras dos modificaciones cristalinas como son la β y γ las cuales difieren del arreglo del catión y del parámetro "C", dicho parámetro de red en la modificación de β es aproximadamente dos veces el parámetro "C" de la estructura α ⁶. La figura 15 muestra la celda unidad de la modificación α y β ⁵¹.

Dicha vacancia en la estructura zinc-blenda produce la apertura de la brecha energética en 0,5 eV. Según la teoría de vacancia periódica en la subred, la brecha reportada para

el CdIn_2Se_4 , en su fase α es de 1,73 eV para la transición directa y de 1,54 eV para la indirecta, esta propiedad hace de este semiconductor un fuerte candidato para ser utilizado en la conversión de energía solar, dispositivos opto-electrónicos y ópticos no lineales.

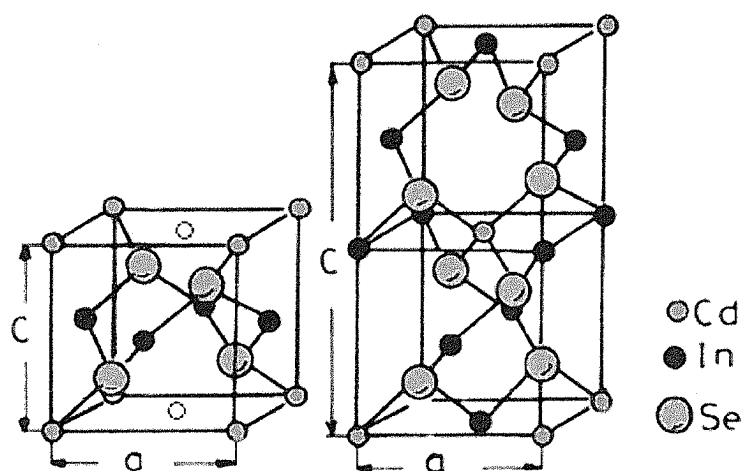


Figura 15.- Estructura cristalina de CdIn_2Se_4 , a) modificación α , b) modificación β ⁵²

En la figura 16 se muestra el diagrama de fases del sistema $\text{CdSe-In}_2\text{Se}_3$, en ella se observa la formación de los compuestos CdIn_2Se_4 y $\text{CdIn}_6\text{Se}_{10}$ por reacción peritética, entre $L + \gamma\text{-CdSe} \rightleftharpoons \text{CdIn}_2\text{Se}_4$ (1185 K) y $L + \text{CdIn}_2\text{Se}_4 \rightleftharpoons \text{CdIn}_6\text{Se}_{10}$ (1123 K). Un punto eutéctico entre la modificación a altas temperaturas de In_2Se_3 y $\text{CdIn}_6\text{Se}_{10}$ que tiene lugar en las coordenadas de 1115 K y 82,5 % mol de In_2Se_3 , también es observando. adicionalmente la solubilidad del In_2Se_3 en CdSe es máxima a la temperatura eutéctica (1183 K, 32 % mol de In_2Se_3) ⁵³ y disminuye sustancialmente con la caída de la temperatura (hasta el 7 % mol In_2Se_3 a 820 K), la solubilidad de CdSe en In_2Se_3 , es de aproximadamente 2 % mol CdSe a 820 K, en la zona 5 del diagrama de fases podemos encontrar la formación del CdIn_2Se_4 ⁵⁴.

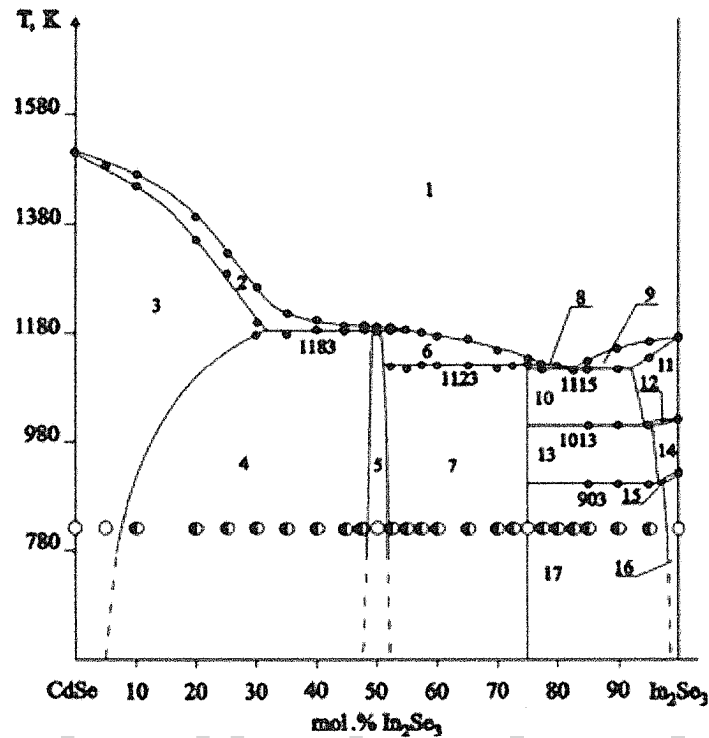


Figura 16.- Diagrama de fases del sistema $\text{CdSe-In}_2\text{Se}_3$

La síntesis de CdIn_2Se_4 ha sido realizado por diferentes técnicas de deposición física y química, siendo las técnicas de spray pirolisis la más usada por su bajo costo y facilidad de síntesis, la ventaja que presenta esta técnica con respecto a otras técnicas usadas comúnmente, es que esta permite la posibilidad de controlar la relación estequiométrica del depósito y la temperatura del sustrato.

Nikale y colaboradores^{55, 2} reportan la preparación del CdIn_2Se_4 por vía de spray pirolisis, depositando a 280 °C y concentraciones de 0.0125M de los elementos precursores, obteniendo un material policristalino, con estructura cristalina cubica y una brecha energética de 1,92 eV.

Abdel-Aal⁵⁶ reporta la síntesis del $\text{Cd}_x\text{In}_1\text{Se}_{9-x}$, usando la técnica de evaporación térmica, variando el valor de x entre 1 y 5 % at, y observa que la presencia de la transición permitida directa e indirecta dependen del valor de x. El cálculo de dicho parámetro fue realizado con la siguiente ecuación.

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^m \quad \text{Ec. 19}$$

Donde el valor de “m” viene determinado por el tipo de transición. Estos materiales poseen dos transiciones, las cuales ocurren en los bordes de los semiconductores, involucrando interacciones de ondas electromagnéticas con los electrones en la banda de valencia, en las transiciones indirectas además involucran simultáneamente interacciones con la vibración de red. Los valores de “m” para transiciones directas son de $\frac{1}{2}$ y $\frac{3}{2}$ dependiendo si es permitida o prohibida y para la brecha indirecta son de 2 y 3 respectivamente. En la figura 17a y 17 b se puede observar la dependencia del valor de brecha energética con respecto al contenido de Cd presente, tanto para las transiciones directas como las indirectas; las variaciones en los valores de la brecha indirecta se deben al aumento de la concentración de los defectos en las bandas, y el incremento en la transición directa se debe al desorden en el sistema lo cual se ve reflejado con el aumento de la temperatura de transición, también puede ser atribuido a la formación de sub-niveles en los estados extendidos.

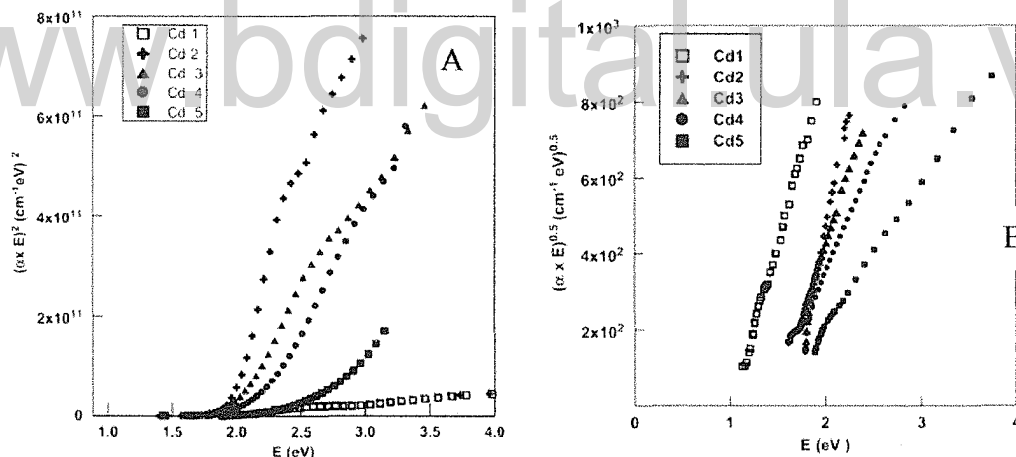


Figura 17.- Cálculo de la brecha energética. A) indirecta, B) directa.

II. 2.1.- Síntesis por vía electroquímica.

Las técnicas electroquímicas en años recientes han sido muy usadas para la síntesis de semiconductores tanto binarios como ternarios, debido a su bajo costo, facilidad de síntesis y la posibilidad de controlar la composición estequiométrica.

Dalchiele y colaboradores ⁶ reportan la síntesis del CdIn_2Se_4 , siguiendo dos metodologías, la primera de estas, la deposición secuencial de los elementos

precursores, usando técnicas potenciostáticas y galvanostáticas, las películas generadas por esta vía son sometidas a tratamiento térmico a $480\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h, obteniéndose de esta manera el semiconductor CdIn_2Se_4 como fase mayoritaria. Sin embargo, tal como se observa en los resultados de difracción de rayos-X (figura 18), la formación de la película del semiconductor está acompañada por la formación de otras fases tales como: CdSe , In y Se . La segunda metodología empleada se fundamentó principalmente en la co-deposición simultánea de los elementos precursores (Cd , In y Se) con la aplicación de potenciales que van desde $-0,7$ hasta $-1,0$ Vs SCE, con una relación atómica Se/Cd de $1/2$, reportando de esta manera la formación del semiconductor.

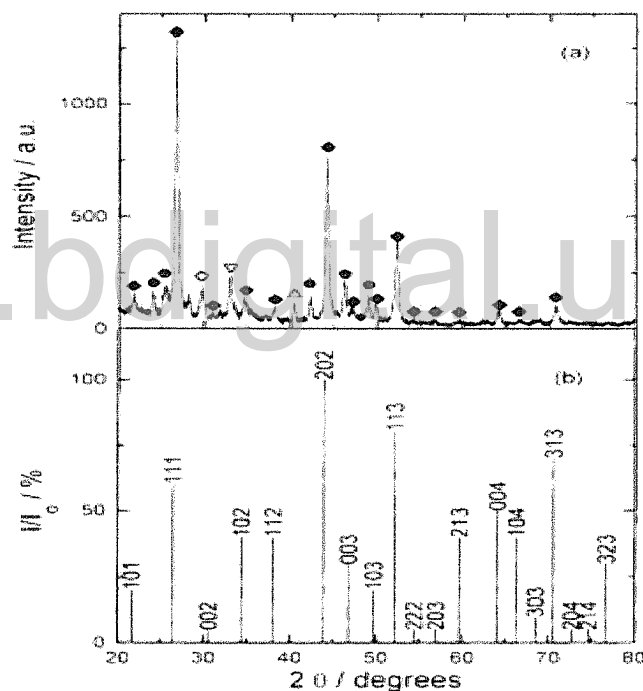
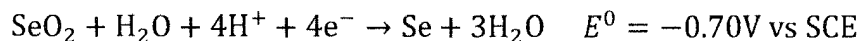


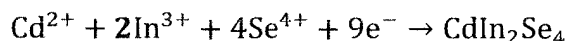
Figura 18.-Difractograma del semiconductor CdIn_2Se_4

Ahn, Ju-hyun y colaboradores⁵⁷ reportan la electrodeposición del CdIn_2Se_4 por vía galvanostática, aplicando una densidad de corriente de $2\text{ mA}/\text{cm}^2$ durante 800 s. Los análisis de difracción de Rayos-X muestran un máximo en el patrón de difracción en 26.44° , el cual corresponde al plano 002 del CdIn_2Se_4 , dicho máximo es usado para el cálculo del tamaño de grano promedio, aplicando la relación de Scherrer, reportando un tamaño de grano de $32 \pm 2\text{ nm}$.

La síntesis por vía electroquímica del semiconductor CdIn_2Se_4 , involucra la co-deposición de Cd, In y Se, siguiendo las siguientes reacciones:



De acuerdo con estas reacciones los autores proponen que la formación del semiconductor CdIn_2Se_4 , se forma siguiendo la siguiente reacción:



Ha sido reportado que la deposición a bajos potenciales del componente menos noble, produce la ganancia de energía libre para la formación del CdIn_2Se_4 , por lo tanto para que ocurra la co-deposición del semiconductor es necesario utilizar concentraciones altas de indio que en este caso es el elemento menos noble, concentraciones bajas de Cd y más bajas del material más noble, en estas condiciones los potenciales de deposición de los tres elementos se acercan entre ellos⁵⁸.

www.bdigital.ula.ve



Capítulo III. Propuesta de Investigación

El gran interés en materiales semiconductores, en el campo de la química, se debe a las propiedades foto-electroquímicas de la interfase semiconductor/electrolito, por la generación de corriente que sigue a su exposición a la radiación electromagnética. Los electrodos semiconductores ópticos transparentes, tienen también aplicaciones en dispositivos electro-crómicos y en estudios espectro-electroquímicos. Con el perfeccionamiento en los sistemas de fabricación de dispositivos, es posible ahora, el crecimiento de mezclas de semiconductores, con base en películas semiconductoras o en estructuras de multicapas semiconductoras. Mediante un control de la composición estequiométrica se pueden obtener materiales con valores de banda de energía previamente seleccionados y partiendo de un mismo compuesto binario, es posible obtener un amplio espectro de propiedades, al introducirle un elemento diferente. Más recientemente, ha crecido el interés en la preparación de materiales nano-estructurados unidimensionales del tipo nanotubos y nanoalambres, ello por su interés académico y preparación de nanodispositivos. Nuestra propuesta plantea la preparación electroquímica de dos semiconductores ($CdSe_xTe_{1-x}$ y $CdIn_2Se_4$) y la evaluación de sus propiedades en celdas fotoelectrolíticas.

La preparación electroquímica de semiconductores, es un área de investigación relativamente reciente en el campo de los semiconductores, tal vez por el origen físico de estos estudios; sin embargo, la importancia de estos dispositivos en electrónica, óptica y energía, sumado a la versatilidad mostrada por las técnicas electroquímicas en la preparación de los mismos, han llamado la atención y despertado el interés de los químicos por estos estudios. En nuestro caso particular nos proponemos ampliar la escasa información con que se cuenta actualmente, en cuanto a la preparación electroquímica de estos semiconductores y su potencial aplicación en sistemas fotoelectroquímicos.

La preparación electrolítica de estos semiconductores será realizada haciendo uso de técnicas potencioestáticas y galvanostáticas, sobre un sustrato de óxido de indio/óxido estaño. Posteriormente estos semiconductores serán caracterizados y evaluados como

cátodos en la electrólisis del agua o en una celda fotovoltaica; se determinará la brecha energética y la posición energética de las bandas de valencia y conducción de cada uno de los semiconductores.

III.1.- Objetivos

III.1.1.- Objetivos general

- ✓ Preparar y caracterizar películas semiconductoras de $CdSe_xTe_{1-x}$ y $CdIn_2Se_4$, usando técnicas electroquímicas, para ser utilizados con aplicaciones en fotoelectroquímica.

III.1.2.- Objetivos específicos

- ✓ Estudiar el comportamiento electroquímico de cada uno de los elementos precursores por separado y en conjunto.
- ✓ Estudiar la influencia de las variables electroquímicas en los sistemas bajo estudio
- ✓ Optimizar la síntesis de las películas delgadas de los semiconductores $CdSe_xTe_{1-x}$ y $CdIn_2Se_4$, mediante la deposición simultánea de sus elementos precursores.
- ✓ Caracterizar y evaluar propiedades ópticas y estructurales de los semiconductores utilizando técnicas espectroscópicas y de difracción de rayos-X de polvo.
- ✓ En base a los resultados, discutir su potencialidad catalítica en descomposición del agua

III.2.- Plan de trabajo

Objetivo Especifico	Actividades	Trim 1	Trim 2	Trim 3	Trim 4	Trim 5	Trim 6	Trim 7	Trim 8
1. Estudiar el comportamiento electroquímico de cada uno de los elementos precursores por separado y en conjunto.	1.1. estudio por voltametría cíclica de Te, Cd, In y Se								
	1.2. estudio por voltametría cíclica de Cd-Se, Cd-Te, Cd-Te-Se y Cd-In-Se								
2. Estudiar la influencia de las variables electroquímicas en los sistemas bajo estudio	2.1. Optimización del potencial de deposición								
	2.2. Optimización de la relación de concentración entre los elementos precursores								
	2.3. Optimización del tiempo de deposición								
3. Optimizar la síntesis de las películas delgadas de los semiconductores $CdIn_2Se_4$, mediante la deposición simultánea de sus elementos precursores.	3.1. Estudio del efecto del sustrato								
	3.2. Estudio de la temperatura de deposición								
	3.3. estudios del efecto de la atmósfera de selenio								
4. Caracterizar y evaluar propiedades ópticas y estructurales de los semiconductores utilizando técnicas espectroscópicas y de difracción de rayos-X de polvo	4.1. caracterización estructural por difracción de rayos-X de polvo								
	4.2. Evaluación de las propiedades ópticas por espectroscopia								
5. En base a los resultados, discutir su potencialidad catalítica en descomposición del agua	5.1. Evaluación del potencia de banda por espectroscopia de impedancia electroquímica								



Capítulo IV. Técnicas

www.bdigital.ula.ve
Instrumentales

IV.1.- Voltametría cíclica

De las técnicas disponibles para el estudio de los procesos electroquímicos, las de barrido de potencial son las más usadas. Su uso principal es para diagnosticar los mecanismos de reacciones electroquímicas, la identificación de especies presentes en la solución y para el análisis semi-cuantitativo de las velocidades de reacción²³.

En la voltametría cíclica el potencial es variado linealmente desde un potencial inicial hasta un potencial final, con respecto al tiempo, después de alcanzar el potencial final el sentido se invierte y el potencial vuelve a su valor inicial (E_0),⁵⁹ este ciclo puede ser realizado tanta veces como lo requiera la experiencia.

Las velocidades de barrido que comúnmente se emplean en experimentos comunes van desde unos pocos hasta algunos cientos de mV/s. El intervalo de potenciales elegido para un experimento dado, es aquel en el que tiene lugar la oxidación o la reducción de uno o más analitos. En la figura 19 se muestra (a) la señal de excitación aplicada, (b) la respuesta en corriente con respecto al potencial, típica para un sistema reversible; en el caso de un sistema irreversible la respuesta sería como la que se muestra en la figura 20.

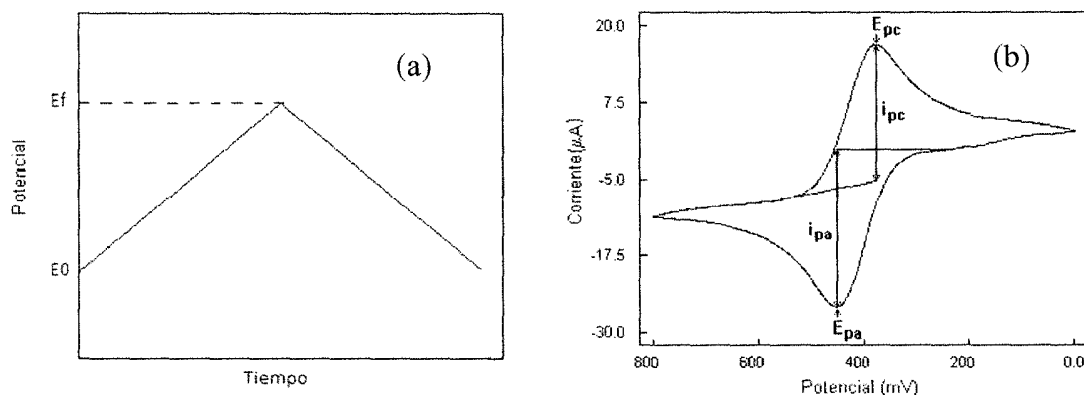


Figura 19.- a) Señal de excitación, b) Respuesta corriente-potencial para un proceso reversible

La voltametría cíclica permite concluir acerca de la reversibilidad de un proceso electroquímico, para que un proceso sea reversible debe cumplir con los criterios de Nicholson & Shain⁶⁰.

1. $\Delta E_p = E_{pA} - E_{pC} = \frac{59}{n} \text{ mV}$
2. $\left[E_p - E_p \right] = \frac{59}{n} \text{ mV}$
3. $\left[\frac{I_{pA}}{I_{pC}} \right] = 1$
4. I_p es proporcional a $v^{1/2}$ (proceso controlado por difusión)
5. E_p es independiente de v

La forma del voltograma cíclico, y la densidad de corriente de pico en A cm^{-2} , viene dada por la ecuación de Randles – Sevcik, que está definida a 25 °C:

$$I_p = -(2.69 \times 10^5) n^{3/2} D^{1/2} C^\infty v^{1/2}$$

Donde:

D corresponde al coeficiente de difusión, en $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

v es la velocidad de barrido, expresada en V s^{-1} .

C^∞ es la concentración de la especie electroactiva, en mol cm^{-3} .

Cuando la velocidad de transferencia electrónica es insuficiente para mantener un equilibrio en la superficie del electrodo, la forma del voltograma cíclico cambia perdiendo su simetría (figura 20), en este caso se dice que el sistema es irreversible, sin embargo, este criterio no es concluyente, por eso es necesario verificar y cumplir con los siguientes criterios.¹⁷

1. No aparece el pico de barrido inverso; y si aparece se cumple: $\Delta E > \frac{59}{n} \text{ mV}$
2. I_p es proporcional a $v^{1/2}$ (proceso controlado por difusión)
3. E_p se desplaza de valores al variar v

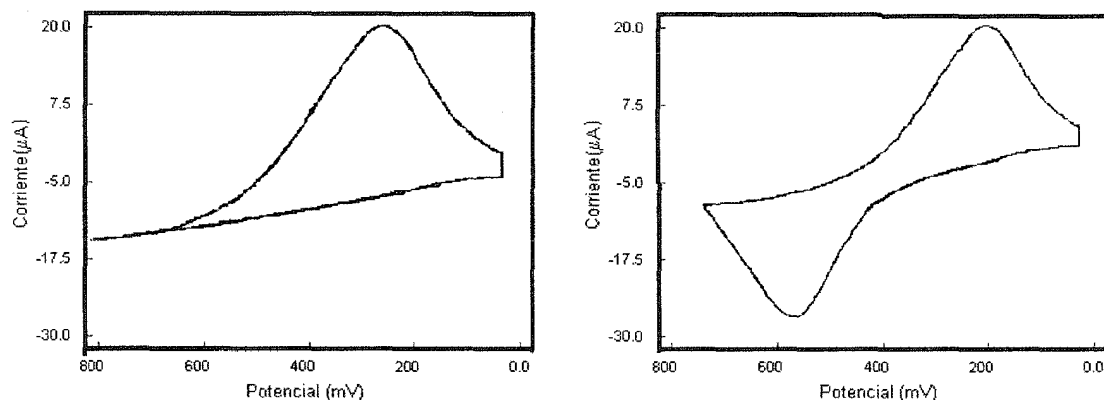


Figura 20.- Voltagrama cíclico de procesos irreversibles

IV. 2.- *Electrólisis*

La electrólisis es un proceso que se lleva a cabo en una celda electroquímica, en la cual se hace pasar corriente eléctrica para producir un cambio químico, este cambio químico viene dado por la pérdida o ganancia de electrones del compuesto. En una electrólisis se intenta disminuir la velocidad de cualquier otra reacción paralela y aumentar la velocidad de reacción de interés, con el fin de obtener mejores rendimientos.

Las electrólisis pueden clasificarse como:

Electrólisis potencioestática (a potencial constante)

Electrólisis galvanostática (intensidad de corriente constante)

La electrólisis potencioestática es ampliamente usada para la determinación del número de electrones involucrados en los procesos electroquímicos, y para la preparación de grandes cantidades de productos, para su identificación por métodos convencionales.

En esta técnica el valor de potencial de trabajo se fija en un valor determinado, a través de los estudios previos realizados por voltametría cíclica, usualmente se selecciona el potencial donde la reacción de interés está limitada por la transferencia de masas; para minimizar el tiempo de reacción es necesario utilizar electrodos con una área geométrica grande y mantener el sistema bajo agitación constante.

Entre las ventajas principales de la electrólisis potencioestática se encuentran:

La selectividad, ya que permite fijar el potencial del electrodo de trabajo a valores específicos, permitiendo de esta manera estudiar los diferentes pasos en transferencias electrónicas complejas.

Adicionalmente es posible que ocurran reacciones por esta vía, que no se produzcan de forma espontánea o que, requieran de condiciones severas de síntesis.

En la figura 21 se muestra la señal de excitación (a) y la respuesta (b) para una electrólisis en particular.

El final de la reacción en una electrólisis potencioestática viene dado por la disminución de la intensidad de corriente a un valor casi cero o a la intensidad de corriente de fondo; la corriente disminuye exponencialmente con respecto al tiempo (figura 21b.)

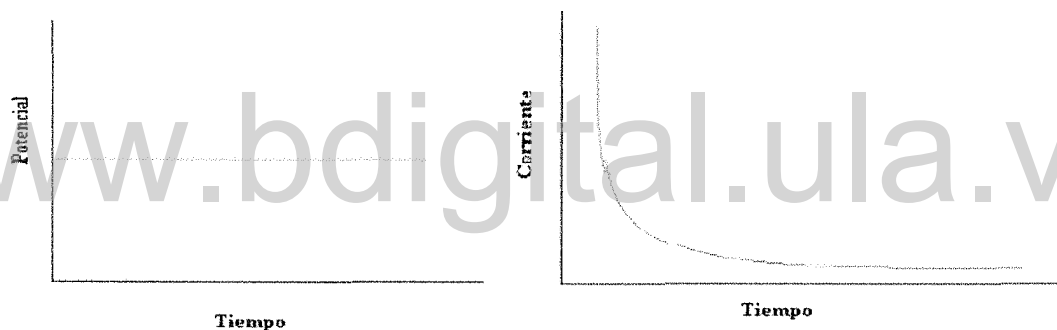


Figura 21.- a) Programa de excitación, b) Señal de respuesta en electrólisis potencioestática

En el transcurso del experimento la corriente se integra y al terminar la electrólisis la carga total (ecuación 20) se emplea para calcular la cantidad de material que reaccionó o el número de electrones transferidos en el proceso, utilizando una de las leyes de Faraday

$$Q_t = \int_0^t i dt \quad \text{Ec. 20}$$

Utilizando la siguiente ecuación:

$$Q = nFM \quad \text{Ec. 21}$$

Donde:

Q: carga

F: constante de Faraday.

n: número de electrones transferido por molécula o ión.

M: moles de la materia.

Para procesos complejos donde ocurren reacciones colaterales es necesario definir una cantidad que permita medir la eficiencia del proceso. Ya que la carga es una medida de los números de moles consumidos durante la electrólisis, esta eficiencia se puede definir como eficiencia en carga o eficiencia en corriente.

Según la definición, la eficiencia en carga para un proceso, relaciona la cantidad de carga empleada para un proceso determinado con la cantidad de carga consumida en la reacción.

$$\eta_q = \frac{Q_c}{Q_t} \times 100 \quad \text{Ec. 22}$$

Ecuación de eficiencia faradaica en procesos electrolíticos

Q_c es la carga empleada para la formación del componente c

Q_t es la carga total consumida durante la electrólisis.

IV.3.-Microscopia electrónica de barrido (MEB) ⁶¹

La microscopía electrónica de barrido es una de las técnicas más versátiles para la visualización y el análisis de las características microestructurales de muestras sólidas, debido, principalmente, a su elevada resolución (alrededor de 2 nm) y a su gran profundidad de campo, lo que permite una visualización tridimensional.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado, dicha información se obtiene haciendo irradiar, con un haz de electrones finamente enfocado, la muestra,

dicho haz puede ser barrido en la superficie de la muestra para formar imágenes o estático para obtener un análisis en una posición determinada. Los tipos de señales producidas por la interacción del haz de electrones con la muestra incluyen electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X característicos, y otros fotones de diferentes energías. Estas señales se obtienen a partir de volúmenes de emisión específicos dentro de la muestra y se pueden utilizar para examinar muchas características.

Las señales de imagen de mayor interés son las que incluyen electrones secundarios y electrones retrodispersados porque éstas varían principalmente como resultado de diferencias en la topografía de la superficie. La emisión de electrones secundarios, confinado a un volumen muy pequeño, cerca de la zona de impacto del haz para ciertas opciones de la energía del haz, permite obtener imágenes con una resolución aproximada al tamaño del haz de electrones enfocado. La apariencia tridimensional de las imágenes es debido a la gran profundidad de campo del microscopio electrónico de barrido.

En el MBE, rayos X característicos también se emiten como resultado del bombardeo de electrones. El análisis de las características de radiación X emitida a partir de muestras, pueden producir la identificación cualitativa y cuantitativa de la estequiometría de la muestra.

IV.3.1.- Dispersión de rayos-X (EDX) ⁶²

La dispersión de rayos X, es una técnica empleada para identificar la composición elemental de una determinada muestra. El sistema de análisis de EDX trabaja integrado a un microscopio de barrido electrónico (MEB). Para la identificación y cuantificación de los elementos por EDX, es necesario generar un fotón de rayos-X expulsando un electrón de alguno de los orbitales internos del átomo y este hueco debe ser ocupado por alguno de los electrones de un orbital más externo. Produciendo de esta manera un conjunto de energías características para cada elemento.

Si el electrón expulsado era del orbital K del átomo obtendremos un rayo-X tipo “K”, pero si era del orbital L entonces será del tipo “L”, y asimismo los “M” se corresponden con el orbital M. Dentro de estos tipos generales existen subtipos. Si un electrón expulsado del orbital K es ocupado por un electrón del orbital L, tendremos un rayo-X tipo $K\alpha$, pero si es ocupado por un electrón del orbital M, entonces tendremos un rayo-X tipo $K\beta$. Si un electrón expulsado del orbital L es ocupado por otro del orbital M, tendremos un haz tipo $L\alpha$. A partir de aquí las cosas empiezan a complicarse un poco, ya que tenemos que considerar no solo desde que suborbital procede el electrón sino también que suborbital es el que “rellena”, ya que excepto en el orbital K, el resto se dividen en subniveles (3 para el L, 5 para el M, 7 para el N...). Así que, si un electrón expulsado del orbital K es ocupado por otro del orbital L3, tendríamos un rayo-X tipo $K\alpha_1$, si es del orbital L2 sería del tipo $K\alpha_2$.

Las diferencias energéticas entre suborbitales suelen ser tan pequeñas que no se tienen en cuenta, excepto para elementos pesados en los que el aumento del número de orbitales comienza a complicar el asunto. Atendiendo a su mayor intensidad y su mayor probabilidad de producirse, principalmente tendremos en cuenta los rayos del tipo K y L (o L y M para los elementos de mayor número atómico) y los subtipos α y β .

IV.4.- Difracción de rayos-X ⁶³

La difracción de rayos-X es una técnica usada ampliamente para la determinación de las características estructurales de sólidos, disposición de los átomos en la red cristalina y las distancias entre los planos de la red.

Una de las principales propiedades de los rayos-X es que la interacción con la materia, provocará que los átomos que la conforman dispersen la radiación. Este fenómeno de dispersión tiene lugar cuando la unión entre los átomos, tiene una distancia similar a la longitud de onda de la radiación. Cuando esta radiación, después de interaccionar con la materia, se encuentran en fase, la intensidad aumenta de forma sinérgica pero cuando la radiación difractada no se encuentra en fase, se intercepta y se destruye. La radiación

dispersada estará en fase completamente cuando la diferencia de fase sea igual a un número entero “n” de longitudes de onda, esta relación se conoce como la ley de Bragg, y se establece por medio de la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad \text{Ec. 23}$$

Donde n es el índice de refracción del material

λ es la longitud de onda característica para un elemento atómico (longitud de onda del tubo generador de rayos-X); d_{hkl} es el espacio entre los planos cristalinos; h, k y l son componentes que derivan de la periodicidad del medio, solo pueden ser enteros y no tienen dimensiones de longitud, θ el ángulo de incidencia

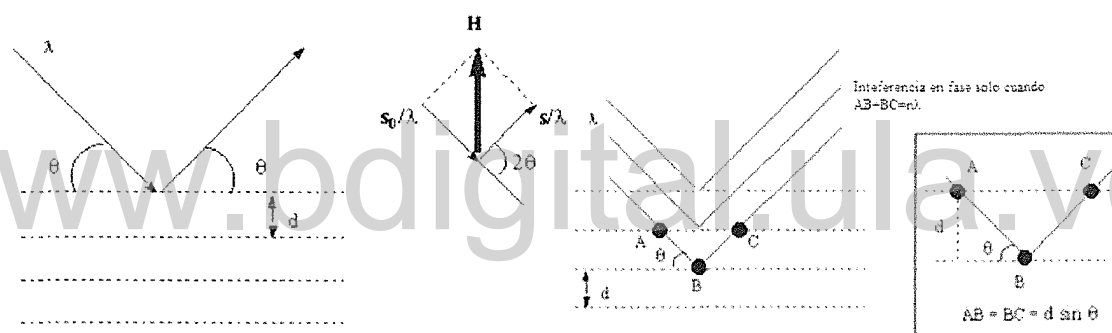


Figura 22.- Esquema simplificado de la ley de Bragg

La información que proporciona el patrón de difracción de Rayos X, se puede ver como dos aspectos diferentes pero complementarios: por un lado, la geometría de las direcciones de difracción (condicionadas por el tamaño y forma de la celda unidad del cristal) nos ofrecen información sobre el sistema cristalino. Y por otro lado la intensidad de los rayos difractados, están íntimamente relacionados con la naturaleza de los átomos y las posiciones que ocupan en la red, tal que su medida constituye la información tridimensional necesaria para conocer la estructura interna del cristal. En general, existen tres grandes métodos de difracción de rayos X utilizados, como lo son:

- Método de Laue

- Método de movimiento o Rotación total o parcial del cristal
- Método del Polvo

Para efecto de este trabajo nos centraremos en el estudio de los métodos de polvo.

IV.4.1. Método de polvo

En el análisis de muestras de polvos se utiliza un difractómetro de geometría Bragg-Brentano, en el que el haz incidente y difractado están sincronizados de manera que $\omega = 2\theta/2$. Las aplicaciones de este método son muy variadas; puede citarse por ejemplo, la identificación de sustancias cristalinas, así como el análisis cuantitativo de éstas, el estudio de soluciones sólidas metálicas, estudio de texturas, determinación del tamaño de grano, Este método también es utilizado para aplicaciones de tipo más específicamente cristalográficas, como pueden ser la asignación de índices a las reflexiones y la determinación de los parámetros de celda, que en algunos casos sencillos conducen a la resolución de la estructura cristalina

Las muestras de polvo o policristalinas están integradas por un número muy elevado de pequeñísimos fragmentos cristalinos idealmente desorientados al azar unos respecto a otros, de forma tal que no exista ningún tipo de correlación en la orientación. La muestra se sitúa sobre una plataforma giratoria. Se detecta la radiación difractada por la ionización que ella produce. Cuando se coloca la muestra a un ángulo arbitrario con respecto al rayo X incidente, muy poca radiación difractada alcanza el detector, ya que es posible que a este ángulo no haya plano de la red cristalográfica que satisfaga la condición de Bragg, ecuación 23, para que haya una intensidad difractada máxima. Sin embargo, a medida que se hace rotar la muestra, algunos grupos de planos eventualmente llegan a estar alineados a un ángulo θ que satisface la ecuación 23, y una señal fuerte aparece en el detector. A medida que se va rotando la muestra, esta señal desaparece, pero a otro ángulo θ' puede aparecer otra señal de difracción cuando una nueva serie de planos de la red satisfaga la ecuación de Bragg. Como muestra la red de la figura 23, hay muchas series de planos paralelos en una malla, y así la radiación difractada se observa desde muchos ángulos. Sin embargo, sólo los planos de la red que

contienen un gran número de átomos reflejarán los rayos X apreciablemente, por lo cual en la práctica se observa solamente la difracción de los planos reticulares más importantes

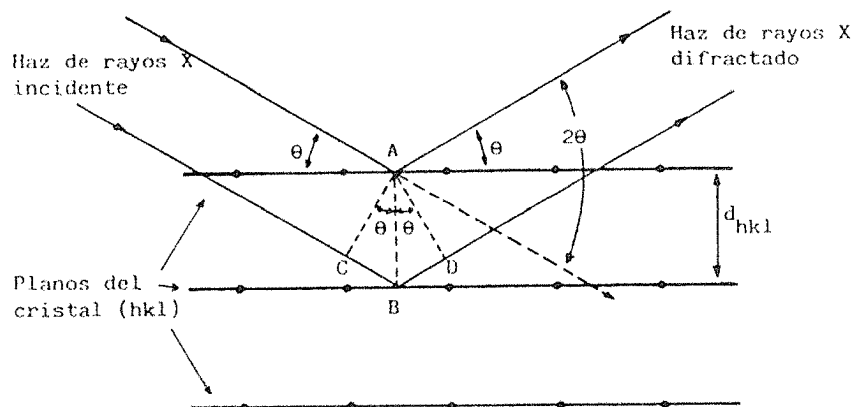


Figura 23.- Difracción de los rayos X por los planos de un cristal.

Obteniéndose de esta manera un espectro de picos que pueden ser indexados mediante la ayuda de una base de datos de espectros de difracción de polvo "Powder diffraction file" (PDF). Para la capa con una orientación preferente la relación de intensidades descritas en la fichas PDF no es del todo válida y va a depender del grado de orientación de la muestra.

IV.5.- Absorción óptica

Para llevar a cabo las mediciones de absorción óptica de un semiconductor se hace necesario que las películas de los semiconductores sean delgadas ya que de esta manera aumenta su sensibilidad.

La medición consiste en incidir radiación monocromática sobre la película delgada del semiconductor. Para esto, el espectrofotómetro contiene un monocromador para filtrar luz de longitud de onda bien definida. Cuando la energía de los fotones incidentes sea tal que favorece la excitación de electrones, se observa un cambio en la respuesta de la transmisión de radiación en función de la longitud de onda.

Si incide luz monocromática de longitud de onda (λ) e intensidad (I_0) sobre una muestra de espesor x , emerge una intensidad transmitida (I). Se define el coeficiente de transmisión $T = I / I_0$, relacionado con el coeficiente de absorción óptica (α) por:

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha x}}{1 - R^2 e^{-2\alpha x}} \quad \text{Ec. 24}$$

Donde R es el coeficiente de reflexión óptico en la interface aire-semiconductor.

Dependiendo de la posición relativa del máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción, hablaremos de transiciones directas si no hay cambio del momento del electrón, o transiciones indirectas si hay cambio de momento.

En las transiciones indirectas, como el momento del fotón es despreciable, el cambio de momento se realiza por interacciones del electrón con las vibraciones de la red cristalinas (fonones), que a diferencia de los fotones tienen momento, pero su energía es despreciable.

Dado que en las transiciones indirectas es necesaria la interacción de tres partículas (electrón, fotón y fonón), la probabilidad de estas transiciones es menor; o lo que es equivalente, el coeficiente de absorción es mayor en semiconductores de brechas energéticas directas que en los de brechas energéticas indirectas.

El coeficiente de absorción es el parámetro que caracteriza la eficiencia de absorción de fotones por el semiconductor en función de la energía de estos, y sus expresiones son:

$$\text{Brecha directa} \quad \alpha = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ec. 25}$$

$$\text{Brecha indirecta} \quad \alpha = A(h\nu - E_g)^2 \quad \text{Ec. 26}$$

Donde α es coeficiente de absorción

E_g es la energía de la brecha energética

$h\nu$ es la energía de los fotones

IV.6.- Espectroscopia de impedancia electroquímica

La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica en un circuito de corriente alterna, en un circuito de corriente directa la relación entre el potencial y la corriente viene dada por la ley de ohm.

$$E = IR \quad \text{Ec. 27}$$

Mientras que en un circuito de corriente alterna esta relación queda:

$$E = IZ \quad \text{Ec. 28}$$

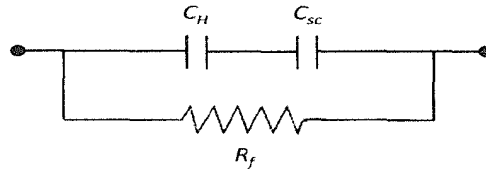
En donde Z representa la impedancia del circuito.

A diferencia de la resistencia en un circuito de corriente directa la impedancia depende de la frecuencia de la señal que sea aplicada, Para la comprensión de la teoría que soporta esta técnica es necesario describir la corriente y el potencial como vectores giratorios o fasores.²⁴

Esta técnica consiste en aplicar un potencial sinusoidal de pequeña amplitud, $E = \Delta E \sin \omega t$ donde ω es la frecuencias angular, obteniéndose así un repuesta también sinusoidal de la corriente de la misma frecuencia pero de amplitud y fase diferente, $I = \Delta I \sin (\omega t + \emptyset)$, el análisis de los resultados de este tipo de experimentos se puede realizar a través de los gráficos de Bode o Nyquist (en el primero se grafica amplitud y el ángulo de fase en función de la frecuencia, en el segundo se grafica la parte imaginaria versus la parte real de la impedancia), también puede realizarse el análisis por ajuste de circuitos equivalentes, los cuales son una combinación de elementos pasivos (resistencias, capacitancias, inductores y otras formas de impedancias distribuidas) que dan la misma respuesta a toda frecuencia.

Usando los circuitos equivalentes y tomando como ejemplo un electrodo semiconductor tipo-n en contacto con una solución electrolítica, podemos realizar cálculos de banda plana para el semiconductor, sin embargo se debe aclarar que existe un gran número de

configuraciones de circuitos que pueden reproducir con la misma precisión, la respuesta que se obtiene experimentalmente para una celda electroquímica. En caso de un electrodo semiconductor se puede asumir un circuito equivalente como el siguiente:



En el cual la doble capa de Helmholtz y capa de agotamiento del semiconductor están conectadas en serie, siendo esta última despreciable, de esta manera la relación de capacitancia y banda plana puede ser derivada de la combinación de las ecuaciones de Poisson y Boltzmann, llamada relación de Mott-Schottky⁶⁴.

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \left(\frac{2}{\epsilon_0 \epsilon \epsilon N_D} \right) \left(V - V_{fb} - \frac{k_b T}{e} \right) \quad \text{Ec. 29}$$

Donde

C es la capacitancia del circuito.

V Potencial aplicado a diferentes frecuencias

V_{fb} Potencial de banda plana.

$\epsilon \epsilon$ Constante dieléctrica

ϵ_0 Permitividad del espacio libre

N_D Concentración de portadores mayoritarios

k_b Constante de Boltzmann

T Temperatura Absoluta



Capítulo V. Experimental

www.bdigital.ula.ve

V.1- Materiales y reactivos

V.1.1.- Reactivos.

Para los estudios realizados en este trabajo fueron empleados reactivos de alta pureza, sin tratamiento previo. La Tabla 1 muestra los reactivos utilizados con sus respectivas especificaciones.

Tabla1.- Especificaciones de los reactivos utilizados

Nombre	Formula	Marca	Pureza
Sulfato de sodio anhidro	Na_2SO_4	J.T. Berker	99.87%
Cloruro de cadmio hidratado	$\text{CdCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Merck	98%
Cloruro de Indio (III)	InCl_3	Merck	99%
Dióxido de selenio	SeO_2	Merck	Sublimado
Dióxido de telurio	TeO_2	Alfa Aesar	99%
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Fluka	95-98%
Acido etilendiaminotetraacético	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$		
Ácido clorhídrico	HCl	Riedel-de Haen	37%
Cloruro de potasio	KCl		
Hidróxido de potasio	KOH	J.T. Baker	87.2%

Todas la soluciones fueron preparadas usando agua desionizada con una conductividad de $18 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$.

V.1.2.- Celdas y electrodos.

En los estudios de voltametría y deposición de las películas delgadas de los semiconductores, se usó una celda de un compartimiento y tres electrodos como se muestra en la figura 24, la celda está provista de una camisa para el control de temperatura y de entrada y salida de gas para mantener la atmósfera inerte.

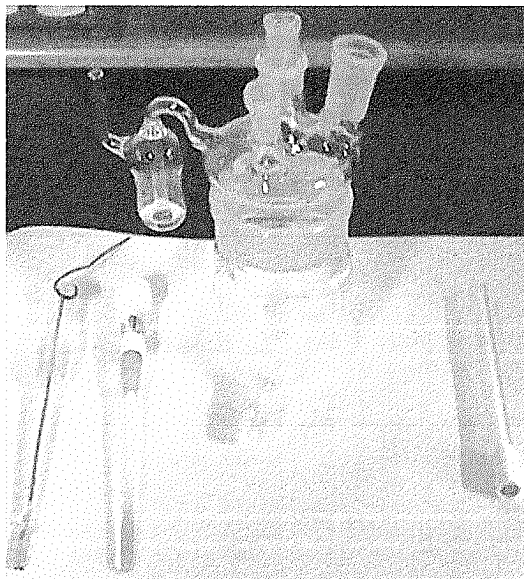


Figura 24.- Celda de un compartimiento y tres electrodos

Como electrodos de trabajo se utilizaron dos sustratos diferentes en virtud de las necesidades o exigencias de algunos estudios realizados.

Para los estudios de voltametría cíclica se utilizó un disco de titanio de 6 mm de diámetro empotrado en teflón, dicho electrodo fue pulido con lijas de carburo de silicio de diferentes tamaños de grano y luego pulido a espejo con alúmina de 1 y 0,3 μm . Para remover la alúmina usada en el procedimiento de pulitura, los electrodos se llevaron a un ultrasonido por 15 min.

Para los estudios de foto-electroquímica y de absorción óptica, las películas de los semiconductores en estudio se depositaron en placas de vidrio conductoras, las cuales tienen depositada una película delgada de óxido de indio y estaño; Estas películas además de conductoras son transparentes lo que los hace apropiadas para realizar los estudios antes mencionados; estas placas son sometidas a un procedimiento de limpieza antes de cada experimento, sumergiéndolas en ácido nítrico concentrado durante 3 min, luego en hidróxido de sodio por 2 min y finalmente se lavan con una mezcla agua/acetona.

El contraelectrodo consistió en una lámina de platino la cual fue flameada antes de cada experiencia y como electrodo de referencia se utilizó Ag/AgCl, referido al electrodo estándar de hidrogeno ($\text{Ag}/\text{AgCl}(\text{KCl}_{\text{sat}}) = -0,245 \text{ V vs SHE}$).

V.1.3.- Equipos

Para los estudios de voltametría cíclica y deposición de las películas, se utilizó un potenciostato Bas-Epsilon acoplado a una computadora para la adquisición y procesamiento de datos (figura 25).



Figura 25.- Potenciostato Bas-Epsilon.

Para el control de temperatura de la celda electroquímica se usó un baño de circulación refrigerante, Thomas scientific modelo 9105 (figura 26).



Figura 26.- Baño de circulación refrigerante.

El tratamiento térmico de las películas sintetizadas fue realizado en un horno tubular, marca thermolyne, modelo F21125, acoplado a un controlador de temperatura marca digi-sense modelo 89000-00 (figura 27).

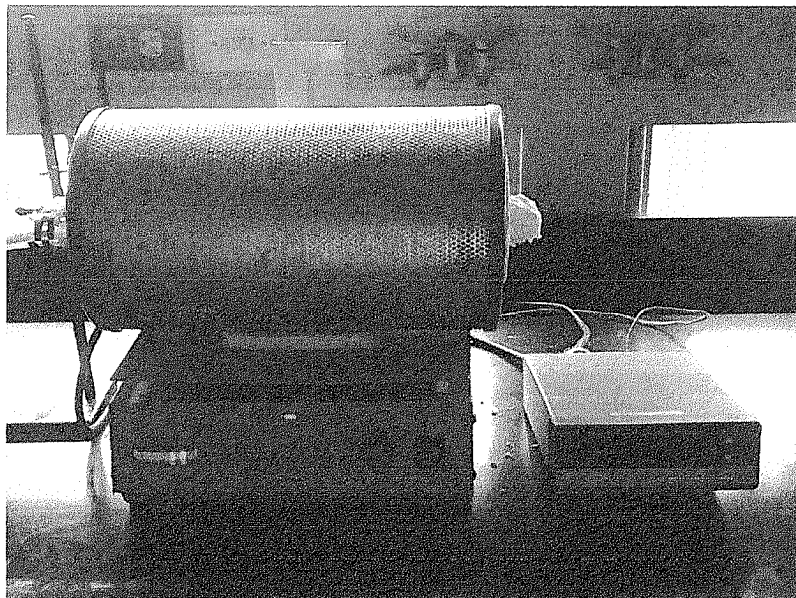


Figura 27.- Horno tubular.

La morfología y la composición química de las películas se estudiaron empleando un microscopio electrónico de barrido Hitachi (Modelo S-2500) acoplado a un detector de Energía Dispersiva de rayos-X (EDX, Noran) de la System Six Company (figura 28).

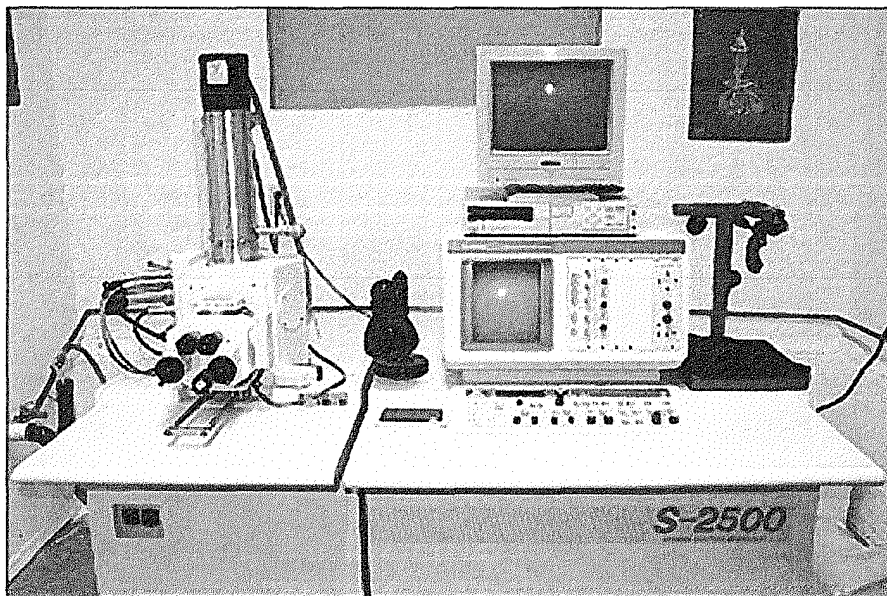


Figura 28.- Microscopio electrónico de barrido Hitachi (Modelo S-2500) acoplado a un detector de energía dispersiva de rayos-X

Los estudios de absorción óptica se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Cary 171 automatizado y acoplado a una computadora para la adquisición y procesamiento de datos en el laboratorio de física aplicada de la universidad de los andes (figura 29)

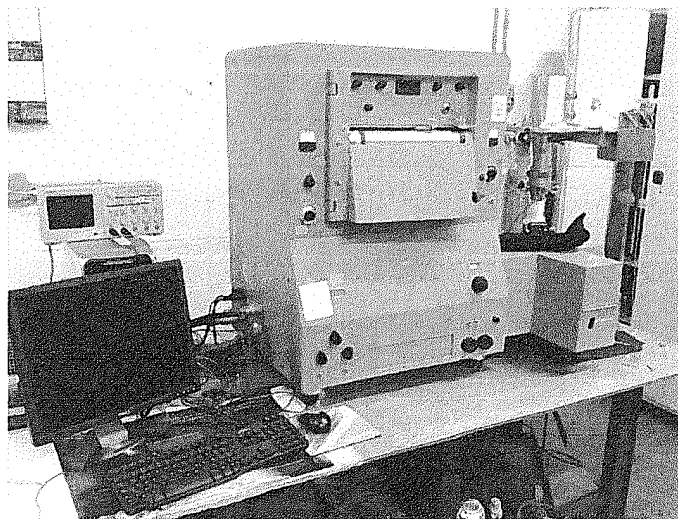


Figura 29.- Espectrofotómetro Cary 171

La caracterización estructural de las películas se llevó a cabo en un Difractómetro Bruker modelo D8, geometría bragg brentano, trabajando a 25 mA y 40 KV, rango de barrido 2 theta de 10 a 70 grados, ancho de paso 0.02 grados y 10 seg/ paso (figura 30).

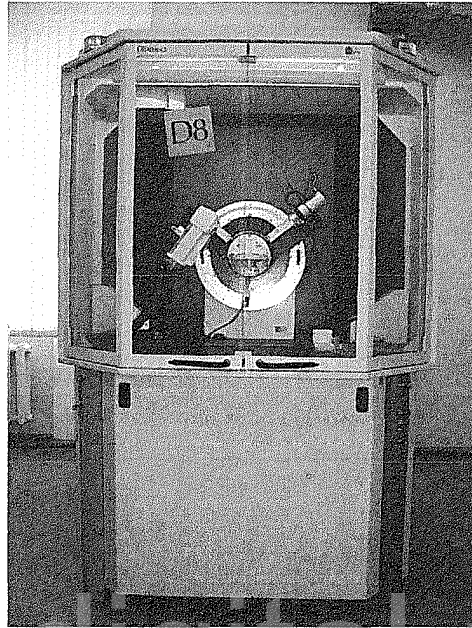


Figura 30.- Difractómetro Bruker modelos D8

V.2.- Metodología experimental

V.2.1.- Estudios electroquímicos

V.2.1.1.- Voltametría cíclica

Inicialmente se realizaron estudios de voltametría cíclica de cada uno de los elementos precursores por separado (Cd^{2+} , In^{3+} , Se^{4+} y Te^{4+}), con el objetivo de ubicar los potenciales de reducción y otros parámetros de importancia para su posterior deposición, una vez ubicados los potenciales se estudió el comportamiento de las mezclas binarias y ternarias de los elementos precursores, las ventanas de potenciales usadas dependieron de los sistemas en estudio, la velocidad seleccionada para estos estudios fue de 50 mV/s.

V.2.1.1.- Electrólisis potencioestáticas

En base a los resultados obtenidos con la voltametría cíclica se procedió a realizar la deposición de los semiconductores ($\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ y CdIn_2Se_4), usando la técnica de

electrolisis potenciostática, a diferentes tiempos, potenciales y temperatura de deposición.

V.2.2.- Tratamiento térmico.

Las películas sintetizadas fueron sometidas a un tratamiento térmico con el objetivo de recrystalizar y reordenar las fases presentes, dicho estudio se realizó usando como criterio principal los diagramas de fase de ambos materiales.

Para este estudio las películas fueron encapsuladas al vacío para evitar la formación de óxidos, en caso de CdIn_2Se_4 fue necesario agregarle una pequeña cantidad de selenio para corregir la estequiometría.

V.2.3.- Estudio de morfología y de composición

Los estudios de morfología y composición se llevaron a cabo usando las técnicas de microscopía electrónica de barrido y dispersión de rayos-X, estas medidas se realizaron antes y después de los tratamientos térmicos, siendo necesario para estos estudios que las películas fueran recubiertas de un capa delgada de oro para aumentar de esta manera su conductividad y mejorar la calidad de las imágenes. Estas experiencias fueron llevadas a cabo con un voltaje de aceleración de 20 KV

V.2.4.- Estudio de difracción de rayos-X

Para los estudios de difracción de rayos-x se usaron las películas soportadas sobre ITO, esto con la finalidad de disminuir la contribución del soporte en el estudio, estos se llevaron a cabo en un rango de 10° hasta 70° en 2θ .

Los análisis de difracción nos permitieron la identificación de las estructuras cristalinas de las fases presentes y un estimado del tamaño de partícula usando la ecuación de Sherrer⁶⁵:

$$d_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Ec. 28}$$

Donde λ es la longitud de onda de la radiación utilizada ($\text{CuK}\alpha_1 = 1.54060 \text{ \AA}$), β es la anchura de pico a mitad de altura, θ el ángulo de difracción y K una constante ($K = 360/2\pi$, cuando β se expresa en grados). Es preciso tener en cuenta que la anchura de pico observada viene afectada por un factor instrumental:

$$\beta_{(m)}^D = \beta_{(obs)}^D - \beta_{(inst)}^D \quad \text{Ec. 31}$$

Donde:

$\beta_{(m)}$ es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra.

D es el parámetro de deconvolución, que cambia de acuerdo al tipo de perfil del pico de difracción, para un perfil Gaussiano $D = 2$ y para un perfil Lorentziano $D = 1$.

$\beta_{(obs)}$ es el ancho a la altura media del pico de difracción observado en el difractómetro.

$\beta_{(inst)}$ es la contribución del ancho a la altura media originado por el instrumento y se calcula mediante la función instrumental del equipo de rayos-X.

V.2.5.- Estudio de absorción óptica

Para los estudios de absorción óptica las películas de los semiconductores fueron depositados en sustratos de ITO, usándose en estos estudios un espectrofotómetro CARY 17I, en el rango de 400 nm a 1000 nm a temperatura ambiente.



Capítulo VI. Resultados y

Discusión

www.bdigital.ula.ve

VI.1.- Estudio voltamétrico de cadmio (Cd).

En la figura 31 se muestra la voltametría cíclica de un solución 5×10^{-3} M de cloruro de cadmio (CdCl_2) en 0.5 M de Sulfato de sodio (Na_2SO_4) pH 2.5, usando como electrodo de trabajo un disco de titanio (Ti) de 0.6 mm de diámetro, como electrodo de referencia se usó un electrodo de plata-cloruro de plata ($\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{saturado}}$) y como contraelectrodo una lámina de platino (Pt). Observándose en barrido directo un proceso de reducción a -0.81 V (pico 1) vs Ag/AgCl atribuido al paso de Cd^{2+} a Cd^0 ; en el barrido reverso, se puede observar un pico a -0.66 V vs Ag/AgCl atribuido al paso de Cd^0 a Cd^{2+} .^{66, 67} las reacciones de este precursor se muestran en las ecuaciones 32 y 33 respectivamente, en barrido inverso también se puede observar una histéresis la cual ha sido atribuida a un proceso de nucleación. De acuerdo a Shen, C y colaboradores,⁶⁸ esta histéresis es atribuida a que la deposición de cadmio ocurre con mayor facilidad sobre el cadmio depositado previamente que sobre la superficie de titanio.

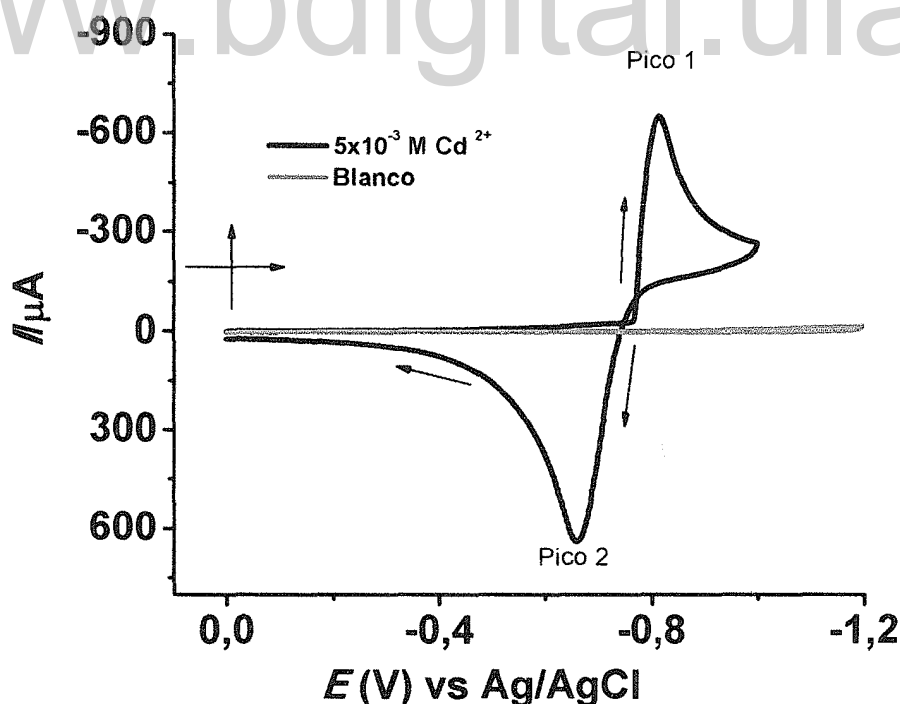
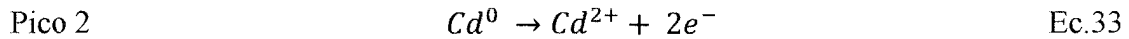
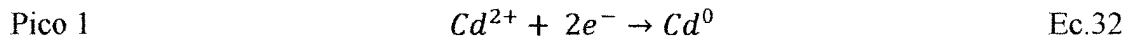


Figura 31.- Voltametría cíclica de un electrodo de titanio en una solución de 5×10^{-3} $\text{CdCl}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ en 0.5 M Na_2SO_4 a pH 2.5, $\nu = 50 \text{ mV/s}$



De acuerdo a estudios realizados por Montiel y colaboradores,⁶⁹ el proceso de reducción del cadmio es precedido por un proceso de adsorción de Cd^{2+} (Ec.34) sobre la superficie electródica, este proceso es favorecido a temperaturas inferiores de 35 °C, sin embargo a temperaturas inferiores se observa un proceso de nucleación que complica la reducción del cadmio, lo que indica que cinéticamente la reducción del cadmio es más favorable a altas temperaturas.



En la figura 32 observamos el efecto del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) como agente complejante sobre el Cd^{2+} , en la figura se puede observar un desplazamiento de los valores del potencial de reducción de Cd^{2+} a Cd^0 a valores más negativos, atribuido a la formación del complejo EDTA- Cd^{2+} , el cual tiene una constante de formación termodinámica de 2.9×10^{16} , aunque este complejo presenta una constante de formación condicional a pH de 2.5 bastante baja como se puede observa en la figura 33⁷⁰ (la constante de formación condicional viene dada por la ecuación 36), lo cual provoca la pérdida de estabilidad del complejo al cabo de un tiempo y no permite estudiar el sistema a profundidad. Sin embargo el objetivo de dicho estudio era desplazar el potencial de reducción de cadmio lo más cercano posible al potencial de generación del Se^{2-} , especie precursora para la síntesis de los semiconductores binarios y ternarios.

$$K_{MY} = \alpha_4 K_{MY} \quad Ec. 36$$

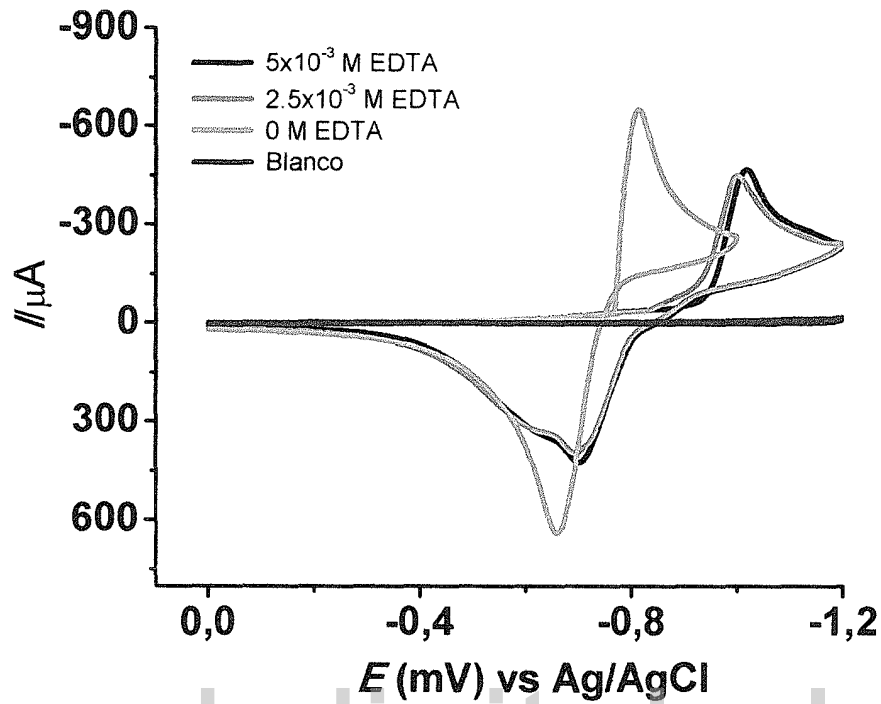


Figura 32.- Voltametría cíclica de un electrodo de titanio en una solución de $5 \times 10^{-3} \text{ CdCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, pH 2.5, $v = 50 \text{ mV/s}$

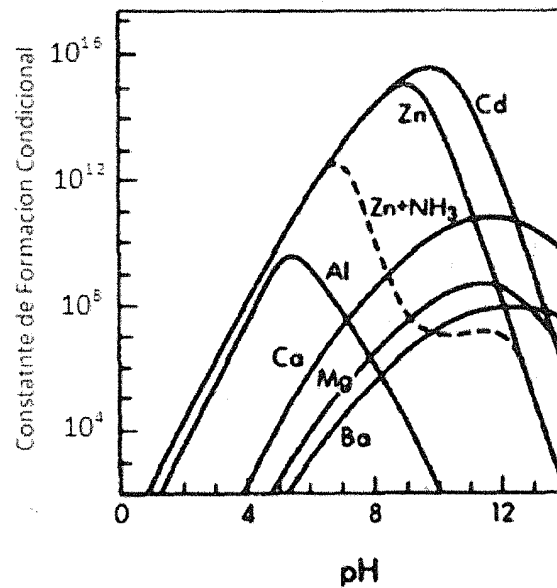
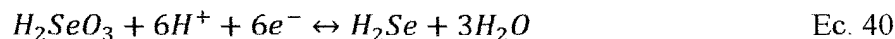
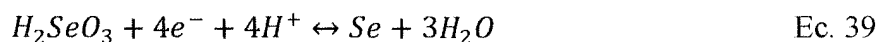
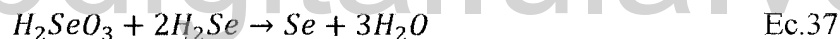


Figura 33.- Constante de formación condicional vs pH para complejos metal-EDTA ^{71, 72}

VI.2.- Estudio voltamétrico de Selenio (Se).

La figura 34 muestra la repuesta electroquímica de titanio sumergido en una solución 5×10^{-3} M de SeO_2 en 0.5 M de Na_2SO_4 a pH 2.5. El selenio en solución a pH 2.5 se encuentra como ácido selenioso (H_2SeO_3)¹¹ (ec. 38), de manera que el pico de reducción (-0.66 V) que se observa en la figura 34 corresponde al paso de H_2SeO_3 a Se^0 (Ec. 40).^{73, 74, 75, 76} Para este sistema se esperaría otro pico de reducción atribuido a la transferencia de 6 electrones (Ec. 40), Sin embargo en el voltagrama de la figura 34 no se observa; este comportamiento lo atribuyen algunos autores^{7, 74} a que a temperatura ambiente (en el paso de Se^{4+} a Se^0), se forma una película de selenio amorfo de poca conductividad eléctrica. En sentido inverso se observa una onda (-0.627 V) con corrientes catódicas, este comportamiento podría atribuirse a la reducción de Se^0 formado por la reacción de desproporción⁷⁷, lo cual esta reportado que ocurre rápidamente en medio ácido⁷⁸ (ec.37).



De la misma manera que para el caso del cadmio, se estudio el efecto del EDTA sobre el selenio, observándose en esta oportunidad que el agente complejante no tiene ningún efecto sobre el mismo ya que la hidrólisis de selenio se ve favorecida en medio ácido (figura 35), por lo tanto no es probable la formación del complejo EDTA-Se.

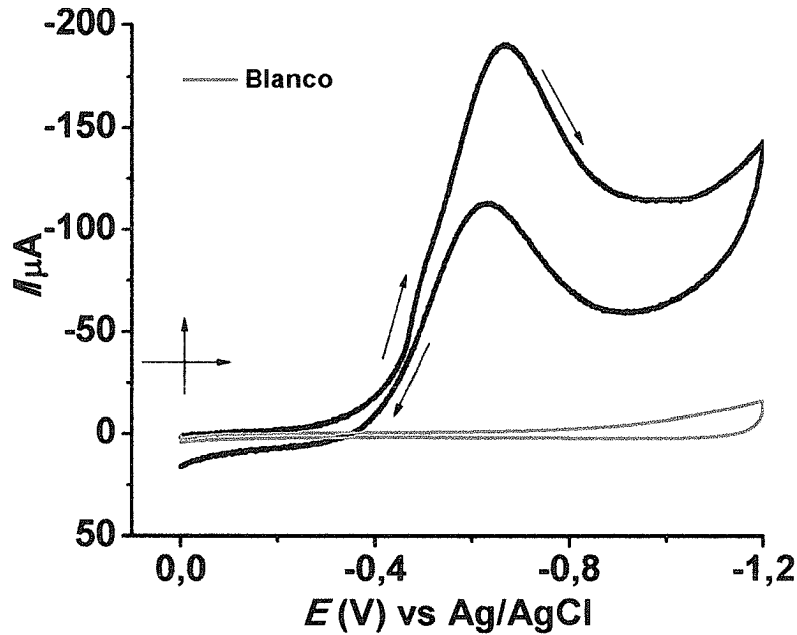


Figura. 34.- Voltametría cíclica de un electrodo de titanio en una solución de $5 \times 10^{-3} \text{ M SeO}_2$ en $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ pH 2.5, $v = 50 \text{ mV/s}$

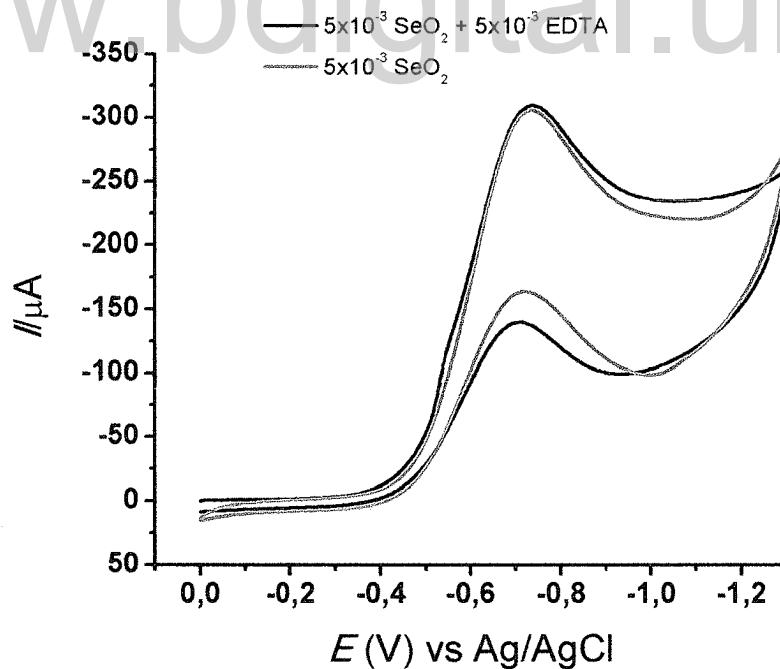
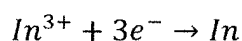
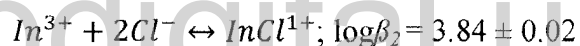
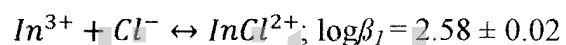


Figura. 35.- Voltametría cíclica de un electrodo de titanio en una solución de $5 \times 10^{-3} \text{ M SeO}_2 + 5 \times 10^{-3} \text{ M EDTA}$ en $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ pH 2.5, $v = 50 \text{ mV/s}$

VI.3.- Estudio voltamétrico de Indio (In).

la figura 37 muestra el estudio voltamétrico del sistema, utilizado para la electroreducción del In^{3+} , donde se utilizó un electrodo de titanio sumergido en una solución de 1×10^{-2} M de $InCl_3$ en 0.5 M de Na_2SO_4 a pH 2.5, en la figura se observa una onda de reducción a -0,98 V vs Ag/AgCl, atribuida al paso de In^{3+} a In^0 (Ec. 41), el desplazamiento observado con respecto al potencial estándar (-0.34 V) de reducción correspondiente al In^{3+} , es atribuido principalmente a dos efectos, el primero de ellos al sustrato utilizado y el segundo efecto se debe a la estabilización del indio con los iones cloruros este comportamiento ha sido previamente reportada por R. Piercy y colaboradores.⁷⁹ la estabilización del indio con los iones cloruros viene dada por la formación de complejos entre el indio y el cloruro cuyas constantes de formación condicional vienen dadas por las siguientes reacciones químicas:



Ec. 41

A. G. Muñoz, y colaboradores⁸⁰ reportan que la electrodeposición del indio cuando se encuentra formando complejos con los iones cloruro, se lleva a cabo mediante un proceso de transferencia de electrones por etapas, tal como se muestra en el siguiente diagrama:

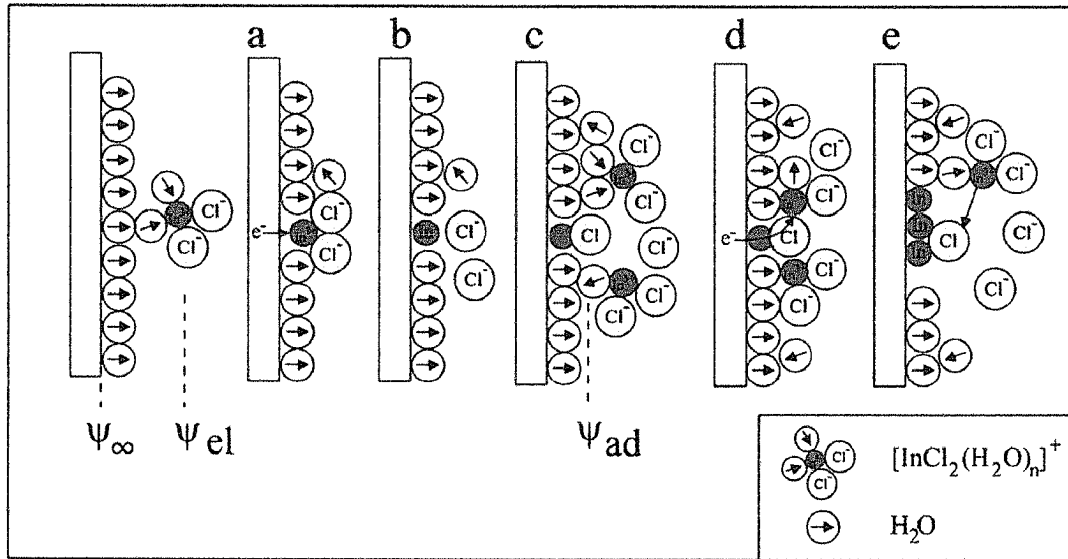


Figura. 36.- Diagrama de electrodeposición del indio en presencia de iones cloruros

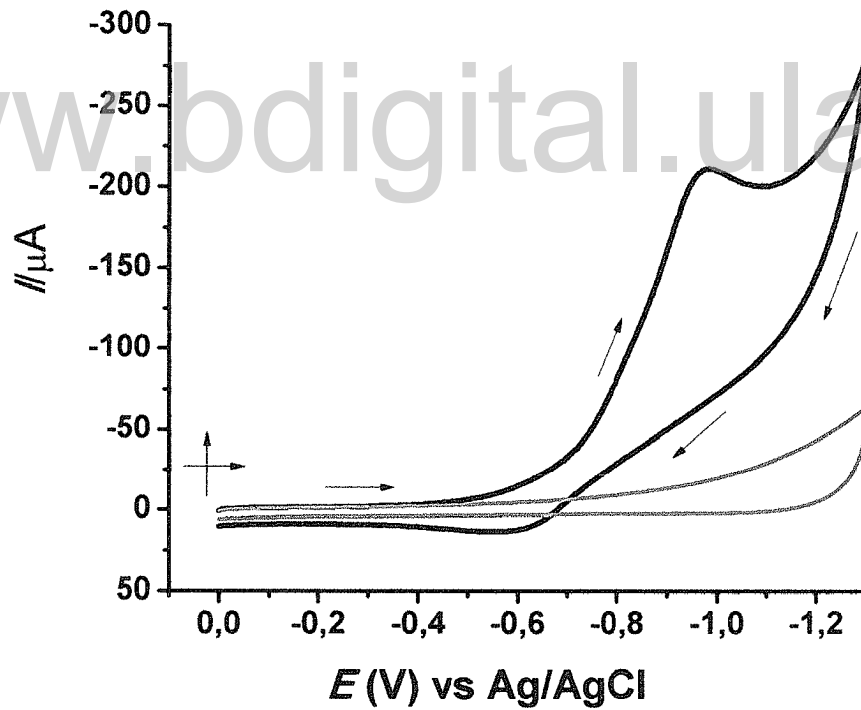
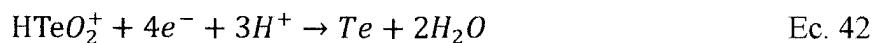


Figura. 37.- Voltametría cíclica de un electrodo de titanio en una solución de $1 \times 10^{-2} \text{ M In}^{3+}$ en $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ pH 2.5, $v = 50 \text{ mV/s}$

VI.4.- Estudio voltamétrico de telurio (Te)

Para el estudio voltamétrico del Te, se sumergió un electrodo de titanio en una solución de 5×10^{-3} de TeO_2 en 0.5M de Na_2SO_4 a pH 2.5, en estas condiciones, el telurio se encuentra como HTeO_2^+ , la figura 38 muestra la respuesta voltamétrica de este sistema, en ella se observa un pico catódico a -0.51 V vs Ag/AgCl, atribuido al proceso de reducción de HTeO_2^+ a Te^0 (Ec. 42),^{81, 82, 83} en barrido inverso se observa un entrecruzamiento del voltagrama, asociado a un proceso de nucleación.



En segundo ciclo de este voltagrama se observa un desplazamiento del potencial de reducción de Te^{4+} a valores más positivos, atribuido a la reducción del mismo sobre la superficie de titanio parcialmente recubierta con Te^0 . además se observa una segunda onda de reducción atribuida al paso de Te^0 a Te^{2-} (Ec. 43), lo cual que es característico de los calcogenuros y comúnmente aparecen en la corriente límite de la reducción de Te^{4+} , la disminución en la densidad de corriente del segundo ciclo es atribuido a una disminución en la conductividad del electrodo.



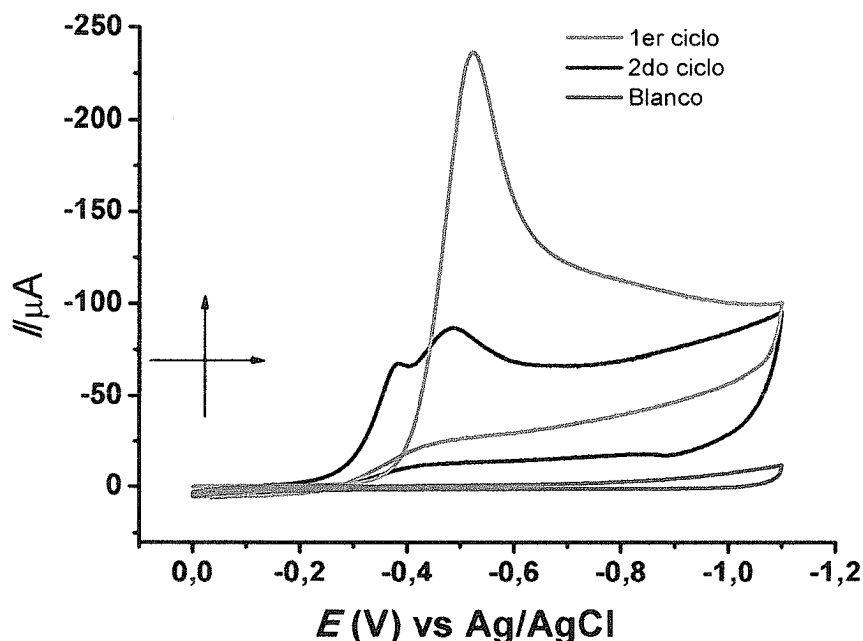


Figura. 38.- Voltametría cíclica de un electrodo de titanio en una solución de $5 \times 10^{-3} \text{ M TeO}_2$ en $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ pH 2.5, $v = 50 \text{ mV/s}$

VI.5.- Estudio voltamétrico de cadmio-selenio (Cd-Se).

Se realizaron estudios voltamétricos de los iones Cd^{2+} y Se^{4+} utilizando un electrodo de titanio en medio acuoso 0.5 M de Na_2SO_4 a pH 2.5, las sales precursoras que se usaron para dicho estudio fueron $5 \times 10^{-3} \text{ M SeO}_2$ y $5 \times 10^{-3} \text{ M CdCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, en el voltagrama (figura 39) se observa claramente un proceso de reducción a $-0.68 \text{ V vs Ag/AgCl}$, correspondiente a la reducción de Se^{4+} a Se^0 (ec. 39), de igual forma se observa la presencia de una pequeña onda de reducción a -0.92 V , la cual es atribuida a la reducción de Cd^{2+} a Cd^0 (Ec. 32), presentando este último un desplazamiento de aproximadamente 0.1 V con respecto al potencial reportado para este proceso de reducción en la sección VI.1, este desplazamiento es atribuido al selenio depositado sobre la superficie del electrodo.

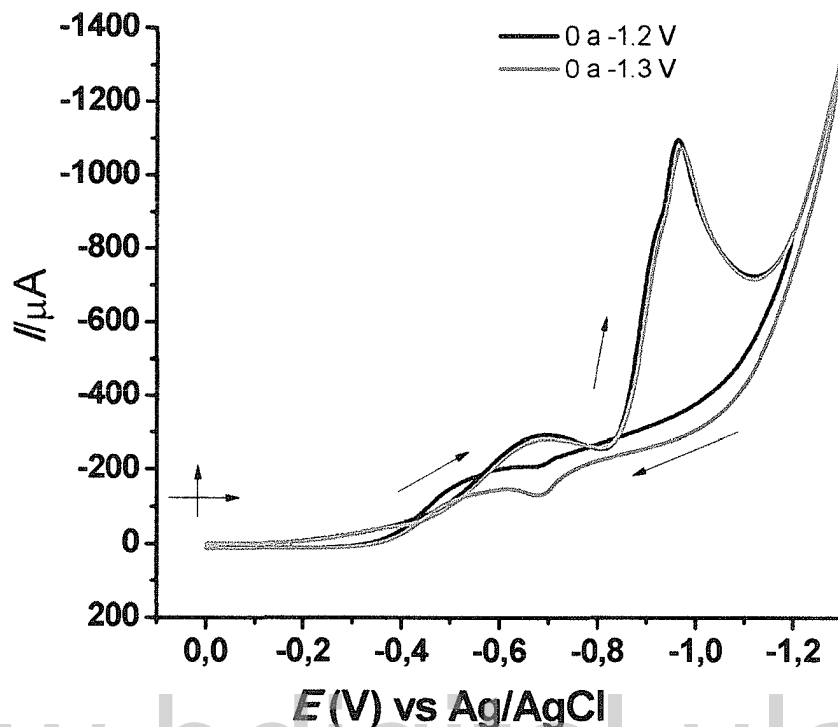


Figura. 39.- Voltametría cíclica de un electrodo de titanio en una solución de $5 \times 10^{-3} \text{ M SeO}_2$ y $5 \times 10^{-3} \text{ M CdCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en $0.5 \text{ M de Na}_2\text{SO}_4$ a pH 2.5, $v = 50 \text{ mV/s}$

En la misma figura en el barrido con sentido catódico observamos un pico agudo a $-0.966 \text{ V vs Ag/AgCl}$. En la literatura⁸⁴ se atribuye este pico a la precipitación de seleniuro de cadmio (CdSe) sobre la superficie electródica (Ec. 44), a dicho valor de potencial debería ocurrir la reducción del Se^0 a Se^{2-} , lo cual permitiría la reacción química entre H_2Se y los cationes de Cd^{2+} presentes en la interfase electrodo-electrolito (ec.41)^{85, 86, 32}.



Chowdhury R.I. y colaboradores⁸⁷, reportan que el primer paso para la formación de CdSe viene dada por la reducción de H_2SeO_4 a Se^0 (Ec. 37), seguida de una transferencia de 6 electrones para la reducción de H_2SeO_4 a H_2Se (Ec. 40). Sin embargo,

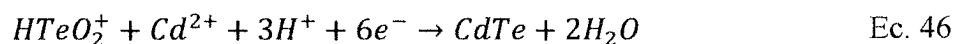
también podría ocurrir por la reducción de selenio depositado a selenuro (ec.45), por lo tanto se estaría obteniendo H_2Se , por las dos vías.



En el barrido en sentido inverso se observa un pequeño pico atribuido al proceso de oxidación de Cd^0 a Cd^{2+} , dicho proceso también fue observado cuando se realizó el estudio para el cadmio solo (figura 31) y el mismo está descrito por la ecuación 32. Al comparar la figura 31 con la figura 39, se observa que en el caso donde se estudia la deposición del cadmio en presencia de selenio hay una disminución considerable en la densidad de corriente atribuida a este proceso, esto indica que hay menos concentración de Cd^0 disponible para el proceso de oxidación a Cd^{2+} . Adicionalmente se observa una histéresis que indica que la deposición de $CdSe$ ocurre más fácilmente sobre el $CdSe$ que en titanio, tal como lo reporta la literatura.⁶⁸

VI.6.- Estudio voltamétrico de cadmio-teluro (Cd-Te).

La figura 40 muestra la respuesta voltamétrica de un electrodo de titanio sumergido en una solución de 5×10^{-3} $HTeO_2^+$ y 5×10^{-3} M $CdCl_2 \cdot xH_2O$ en 0.5 M de Na_2SO_4 a pH 2.5, en ella se observan dos picos catódicos, el primero de ellos a $-0.534V$ vs $Ag/AgCl$ atribuido al proceso de reducción de $HTeO_2^+$ a Te^0 , el proceso de reducción que se observa en el sistema binario ocurre en el mismo potencial que el proceso de reducción de $HTeO_2^+$ a Te^0 observado en la figura 38, el segundo pico es atribuido a la formación del $CdTe$, la cual se lleva a cabo de acuerdo con la reacción (Ec. 46).^{7, 38, 88, 89}



Este proceso puede ser dividido en dos etapas,^{90, 91, 92} en la primera etapa se deposita el Te^{4+} de acuerdo con la ecuación 40, este proceso de deposición es precedido por una

adsorción de HTeO_2^+ sobre la superficie electródica,^{93, 94, 95, 96} posteriormente el Cd^{2+} presente en solución reacciona con telurio a través de la siguiente reacción:



La conversión total de telurio depositado, para la formación de CdTe depende del potencial aplicado. Según el diagrama potencial-pH para este sistema binario (fig. 41), existe un rango de potencial aproximado desde 0 V hasta -0.5 V (vs SHE) donde se forma el CdTe y por encima de estos valores ocurre la deposición de cadmio, es preciso recordar que estos diagramas no toman en cuenta los desplazamientos de los potenciales atribuido al sustrato. Estos diagramas permiten corroborar que el proceso de reducción que está ocurriendo en el segundo pico que se observa en la voltametría (fig. 40) es atribuido a la formación del sistema binario.

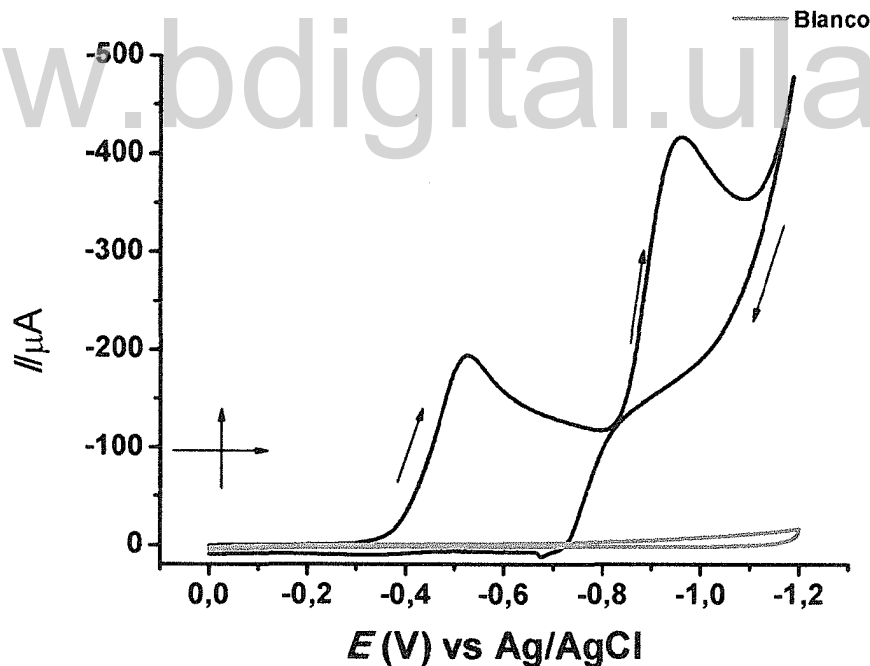


Figura. 40.- Voltametría cíclica de un electrodo de titanio en una solución de $5 \times 10^{-3} \text{ M TeO}_2$ y $5 \times 10^{-3} \text{ M CdCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en $0.5 \text{ M de Na}_2\text{SO}_4$ a pH 2.5, $v = 50 \text{ mV/s}$

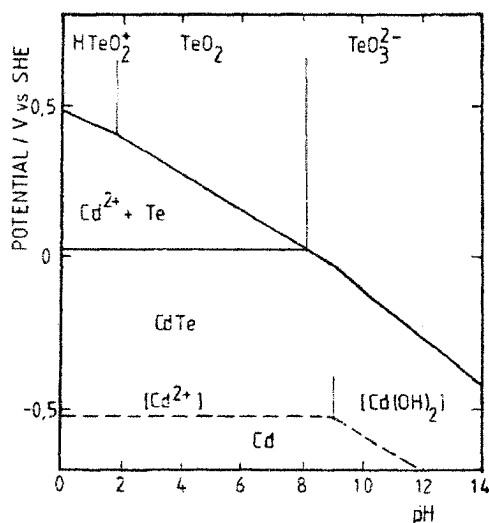


Figura. 41.- Diagrama potencial-pH de CdTe-H₂O

El barrido en sentido reverso de esta figura muestra, un pequeño pico a -0.676 V atribuido a la oxidación de Cd^0 a Cd^{2+} , dicho efecto atribuido a que no se está alcanzando los sobrepotenciales de deposición de cadmio en este sistema, sin embargo, cuando se incrementa la concentración de Cd^{2+} con respecto a la de Te presente en la solución (fig. 42) se observa efectivamente la presencia del pico de oxidación atribuido al de Cd^0 a Cd^{2+} y un cruce en sentido reverso, atribuido a nucleación sobre el electrodo (Fig. 42). Dicho pico de oxidación se atribuye a que hay un aumento en la cantidad de cadmio reducido sobre la superficie electródica que no está formando CdTe, ya que la baja solubilidad de TeO_2 conduce a una baja concentración de HTeO_2^+ . De manera que la cinética del proceso global está gobernada por el transporte de masa de HTeO_2^+ disponible y de la concentración del mismo en solución.

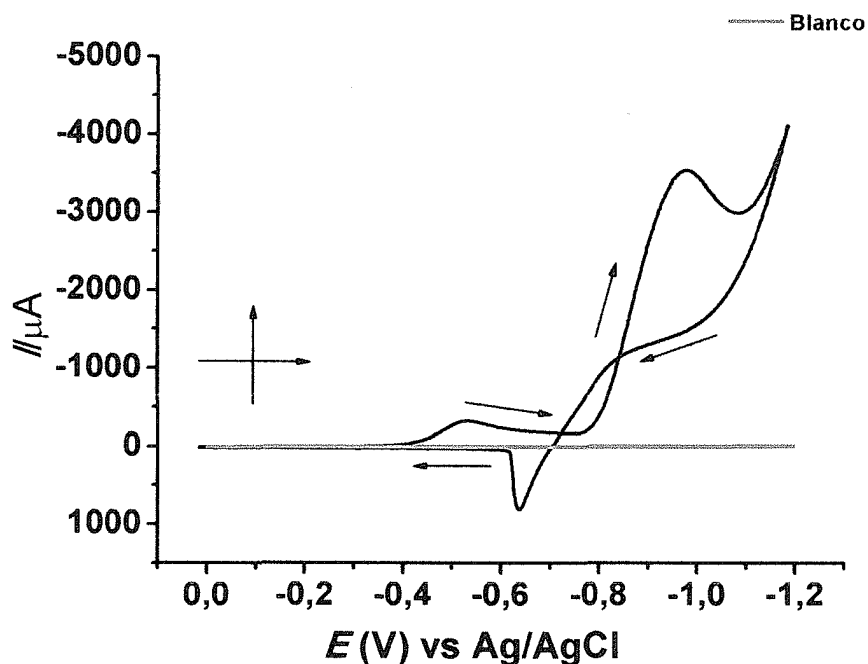


Figura. 42.- Voltametría cíclica de un electrodo de titanio en una solución de $5 \times 10^{-3} \text{ M TeO}_2$ y $1 \times 10^{-2} \text{ M CdCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en $0.5 \text{ M de Na}_2\text{SO}_4$, a pH 2.5, $v = 50 \text{ mV/s}$

VI.7.- Estudio voltamétrico de cadmio-selenio-indio (Cd-Se-In).

La figura 43 muestra el voltagrama cíclico de un electrodo de titanio una solución contentiva de los tres elementos precursores, con las siguientes concentraciones: $5 \times 10^{-3} \text{ M SeO}_2$, $5 \times 10^{-3} \text{ M CdCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y $1 \times 10^{-2} \text{ M de In}^{3+}$, a pH 2,5 en $0,5 \text{ M de Na}_2\text{SO}_4$, se puede observar en dicha figura, en barrido directo tres picos, el primero de los picos está atribuido a la reducción de selenio de acuerdo con la ecuación 37, de la misma manera que en caso del estudio del sistema binario Cd-Se, se observa una pequeña onda atribuida a la reducción de cadmio explicada en la sección V.I.6 y la onda asociada a la formación de CdSe a $-0,97 \text{ V}$, finalmente, se observa la reducción de In^{3+} a In^0 de acuerdo con la ecuación 39. El desplazamiento que se observa en la figura de los potenciales de reducción atribuidos a cadmio e indio, con respecto a los observados en la figura 32 y 34, se debe a la deposición previa del selenio sobre la superficie del electrodo; en barrido inverso se observan dos picos uno a $-0,86 \text{ V}$ y el otro a $-0,67 \text{ V}$, correspondiente a la oxidación del indio y cadmio respectivamente.

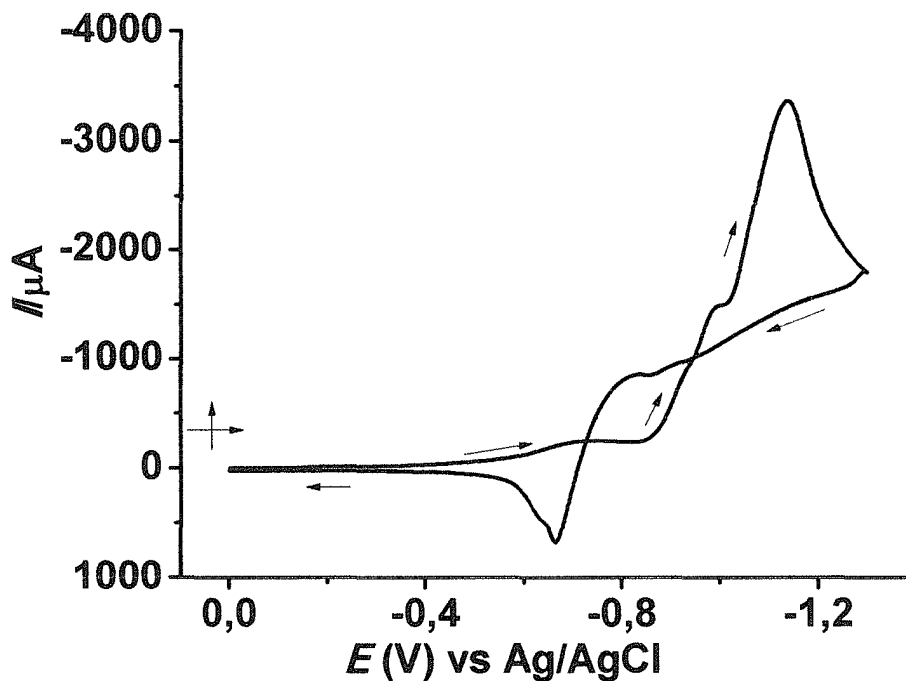
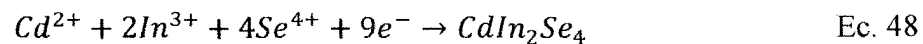


Figura. 43.- Voltametría cíclica de un electrodo de titanio en una solución de $5 \times 10^{-3} M$ SeO_2 , $5 \times 10^{-3} M$ $CdCl_2 \cdot xH_2O$ y $1 \times 10^{-2} M$ de In^{3+} en $0.5 M$ de Na_2SO_4 pH 2.5, $v = 50 mV/s$

La evaluación de los elementos precursores a través del estudio voltamétrico nos permitió ubicar los potenciales de reducción de dichos precursores, para la posterior electrodeposición del $CdIn_2Se_4$, la cual, de acuerdo a la literatura⁵⁸ ocurre a través de la siguiente reacción:



VI.8.- Estudio voltamétrico de cadmio-selenio-teluro (Cd-Se-Te).

Una vez estudiados los sistemas de cada uno de los elementos precursores, se procedió, a realizar el estudio voltamétrico para optimizar las condiciones de síntesis para el segundo semiconductor planteado en este trabajo.

La figura 44 muestra la voltametría cíclica de un electrodo de titanio sumergido en una solución que contiene los tres elementos precursores, utilizando una concentración de

$5 \times 10^{-3} M$ de cada uno de los elementos precursores (TeO_2 , SeO_2 y $CdCl_2 \cdot xH_2O$) en $0.5 M$ de Na_2SO_4 a pH 2.5, observándose tres procesos de reducción en sentido catódico, el primero de ellos atribuido a la reducción de T^{4+} a Te^0 (Ec. 42), una pequeña onda alrededor de $-0,65 V$, corresponde al paso de Se^{4+} a Se^0 (Ec. 38) y el último de estos procesos observado a $-0.96 V$ correspondiente a la formación de $CdTe$ de acuerdo con la ecuación 47. De igual forma que en el estudio voltamétrico de $Cd-Te$, en este caso no se observó la presencia del proceso de oxidación de Cd^0 , esto confirma la formación de $CdTe$, sin embargo, en este mismo rango de potencial se estaría formado el $CdSe$, lo cual fue reportado en la sección VI.5, lo que favorece a la formación de $CdSe_xTe_{1-x}$ (Ec. 49)⁹⁷.

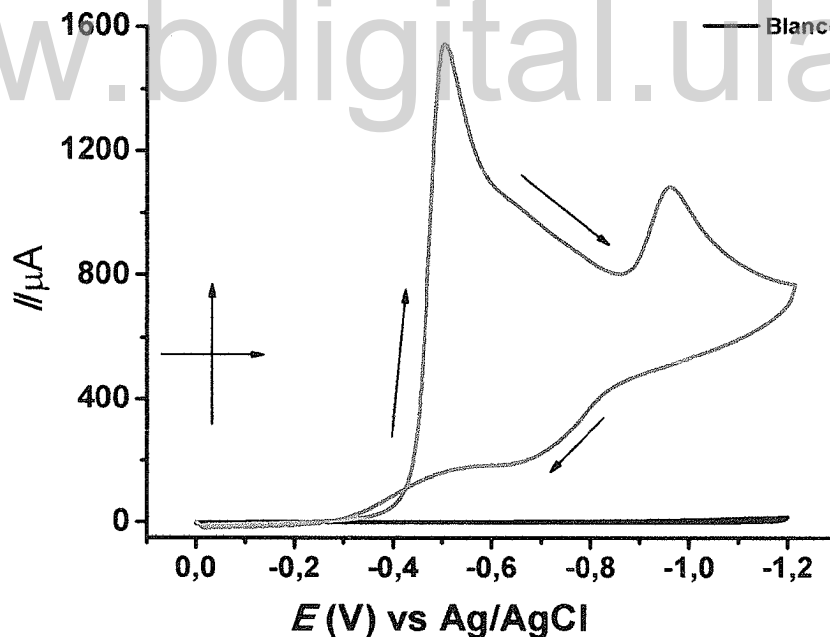
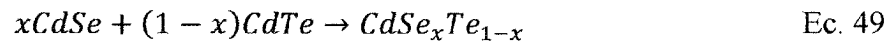


Figura. 44.- Voltametría cíclica de un electrodo de titanio en una solución de $5 \times 10^{-3} M TeO_2$, $5 \times 10^{-3} M SeO_2$ y $5 \times 10^{-3} M CdCl_2 \cdot xH_2O$ en $0.5 M$ de Na_2SO_4 a pH 2.5, $v = 50 mV/s$

VI.9.- Electrodeposición del CdIn_2Se_4 .

VI.9.1.- Optimización del potencial, concentración y tiempo de deposición.

La electrodeposición del CdIn_2Se_4 se realizó a través de técnicas potenciostáticas usando como electrodos de trabajo un disco de titanio descrito anteriormente, evaluando inicialmente el potencial de deposición, a sobrepotenciales del valor de deposición del selenio (Se) y a sub-potenciales de deposición de Indio (In). En la figura 45 se muestran las electrólisis (respuestas I vs t) a diferentes potenciales (-1,0, -0,95, -0,90, -0,85 V) a un tiempo de 25 min, en estas se puede observar un aumento de las cargas asociadas al proceso de electrodeposición de los elementos precursores a medida de que se incrementa el potencial de deposición. El ruido que se observa en las curvas obtenidas en las electrólisis cuando se aplica un potencial de -1,0 y -0,95 V, esta atribuido a la reacción de desprendimiento de hidrogeno, el cual es fácilmente observable en la celda electroquímica.

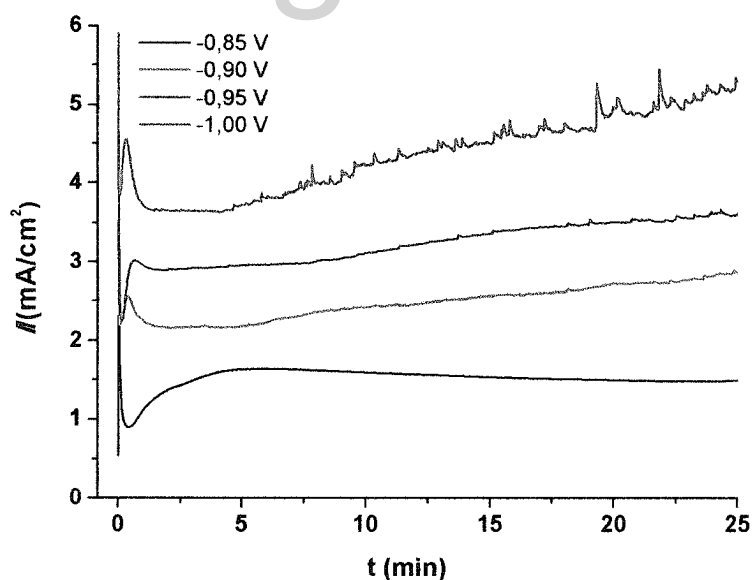


Figura. 45.- Electrólisis potenciostáticas sobre electrodos de titanio sumergidos en una solución de $5 \times 10^{-3} \text{ M SeO}_2$, $5 \times 10^{-3} \text{ M CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $2,5 \times 10^{-2} \text{ M de In}^{+3}$ en $0,5 \text{ M de Na}_2\text{SO}_4$ pH 2,5, a diferentes potenciales

Con la finalidad de estimar la composición elemental de las películas electrodepositadas, a cada una de estas películas se le realizaron estudios por dispersión de rayos-X, dicha técnica permitió comparar los valores experimentales obtenidos con valores teóricos para cada uno de los elementos que conforman el semiconductor (CdIn_2Se_4). Una comparación entre la composición teórica y la experimental (obtenida a cada uno de los potenciales aplicados), permite determinar el valor del potencial óptimo para la electrodeposición del CdIn_2Se_4 , de acuerdo a los resultados mostrados en la figura 46 la composición más cercana a la teórica es aquella que se obtiene cuando se trabajó a $-0,95$ V. A dicho valor de potencial ocurre la reducción de Se^0 a Se^{2-} contribuyendo a la formación de las fases binarias^{98, 99} y ternarias, adicionalmente en la figura 46 se observa que hay una fuerte dependencia del contenido de los elementos precursores con respecto al potencial, en el caso del indio el contenido de éste sobre la película aumenta hacia potenciales más negativo lo cual concuerda con lo reportado en la figura 37 donde se menciona que la deposición de indio ocurre a $-0,977$ V vs Ag/AgCl, para el caso de selenio hay una disminución del contenido del mismo sobre la película, al aumentar el potencial en sentido catódico, este efecto está atribuido al proceso de reducción de Se^0 a Se^{2-} a potenciales mayores de $-0,90$ V vs Ag/AgCl, en caso del cadmio, se observa una disminución del contenido sobre la película a medida que se aumenta a el potencial en sentido catódico, esto se debe a que nos estamos alejando del potencial de deposición del cadmio. A $-1,0$ V se observa un pequeño aumento del contenido con respecto al obtenido a $-0,95$ V, atribuido a que la deposición de cadmio se ve favorecida a potenciales por encima de los valores de deposición de las fases binarias según los diagramas de pourbaix¹⁰⁰.

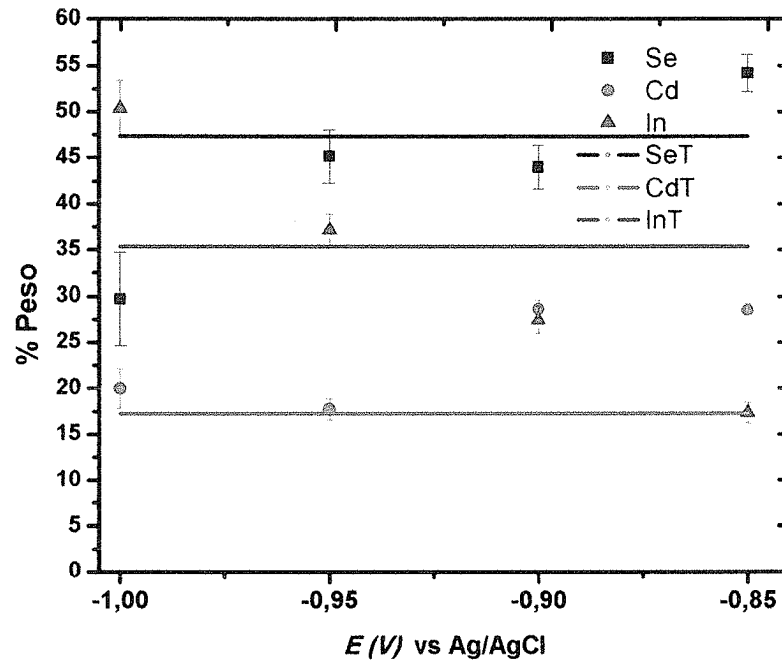


Figura. 46.- % peso vs Potencial de deposición

Una vez seleccionado el potencial de $-0,95$ V como potencial óptimo para la electrodeposición del semiconductor CdIn_2Se_4 , se realizó un estudio de la dependencia de la composición (% Peso) con respecto a las concentraciones de los elementos precursores (fig. 47), observándose valores muy cercanos a la composición teórica del semiconductor para la relación de concentración de $\text{Cd}(1):\text{In}(5):\text{Se}(2)$.

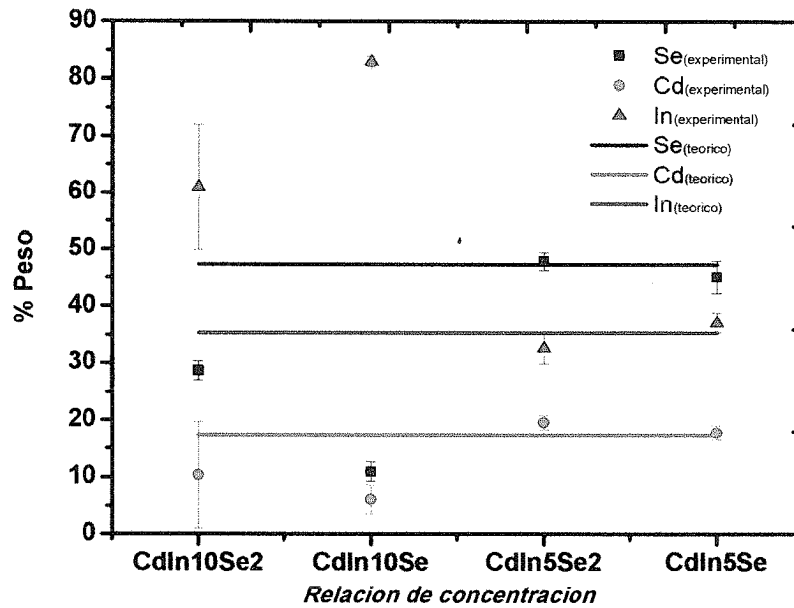


Figura. 47.- % peso vs Relación de composición

Para la optimización del tiempo de deposición las películas fueron electrodepositadas a $-0,95 \text{ V}$ vs Ag/AgCl y una relación de concentración de $\text{Cd}(1):\text{In}(5):\text{Se}(2)$, dichos parámetros fueron los que mostraron la composición más cercana a la composición teórica del CdIn_2Se_4 , la figura 48 muestra los transitorios de las electrólisis a diferentes tiempo de deposición, en ellos se observa claramente un aumento de las cargas asociadas a los procesos de deposición del CdIn_2Se_4 a medida que aumenta el tiempo de deposición, el aumento de la carga puede ser asociar al aumento de la espesor de la película, el cual puede ser calculado teóricamente por la ecuación 50^{101, 102, 103}.

$$T = \frac{1}{nFA} \left(\frac{QM}{\rho} \right) \quad \text{Ec. 50}$$

Donde:

T = espesor de la película

n = número de electrones transferidos

F = constante de Faraday

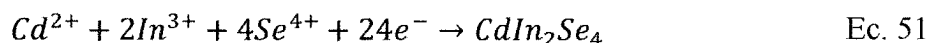
A = área del electrodo

it = carga del proceso

M = peso molecular

ρ = densidad

Para el cálculo teórico del espesor de las películas asumimos que la eficiencia del proceso de electrodeposición es del 100%, por lo tanto se toma el valor del peso molecular del semiconductor (CdIn₂Se₄) el cual es 657,89 g/mol y su densidad la cual es 5,54 g/cm³, el número de electrones transferido viene dado directamente por la ecuación 51.



En la tabla 2 se muestra los valores calculados de las cargas y espesores de las películas electrodepositadas a diferentes tiempos, en la tabla se observa como era de esperar que el espesor película aumenta con el tiempo de deposición, el tiempo óptimo para la deposición del CdIn₂Se₄ en las condiciones de trabajo es de 25 min, ya que el espesor de la película es de 1,31 μm y esta reportado que las películas con espesores de 1 μm pueden ser usada como materiales absorbentes en aplicaciones fotovoltaicas.

Tabla. 2.- Cargas y espesores de las películas depositadas a diferentes tiempos

Tiempo de deposición (min)	Cargas (C/cm ²)	Espesor (μm)
25	2,57	1,31
30	3,23	1,65
60	7,00	3,59
120	14,32	7,34
300	41,89	21,47

La figura 49 muestra las micrografías de las películas electrodepositadas a los diferentes tiempos de deposición manteniendo las demás condiciones previamente optimizadas, en ella se observa que a tiempos mayores de 25 min hay deposición de película sobre película y un aumento en el tamaño de grano, lo con lleva a un aumento del espesor de la película, esto corrobora los cálculos obtenidos a partir de la ecuación 50.

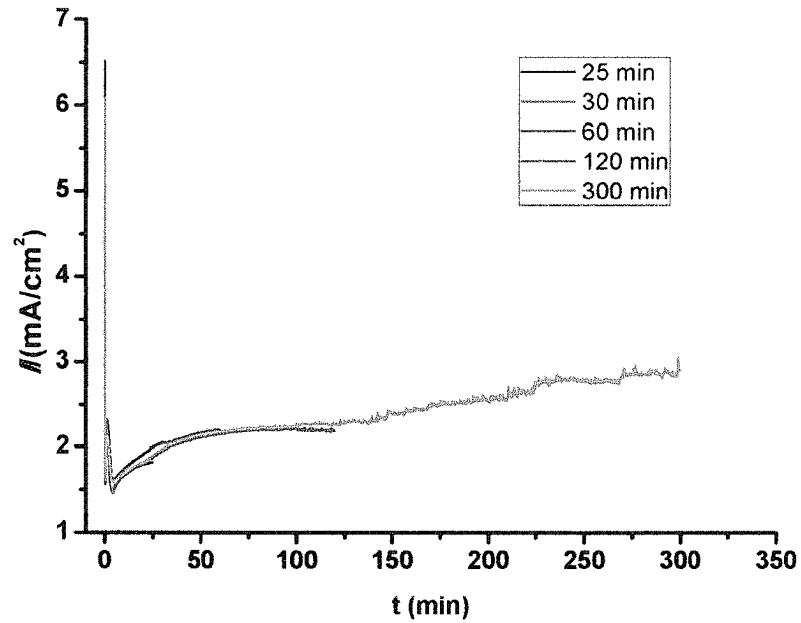


Figura. 48.- Electrólisis potencioestática a diferentes tiempos

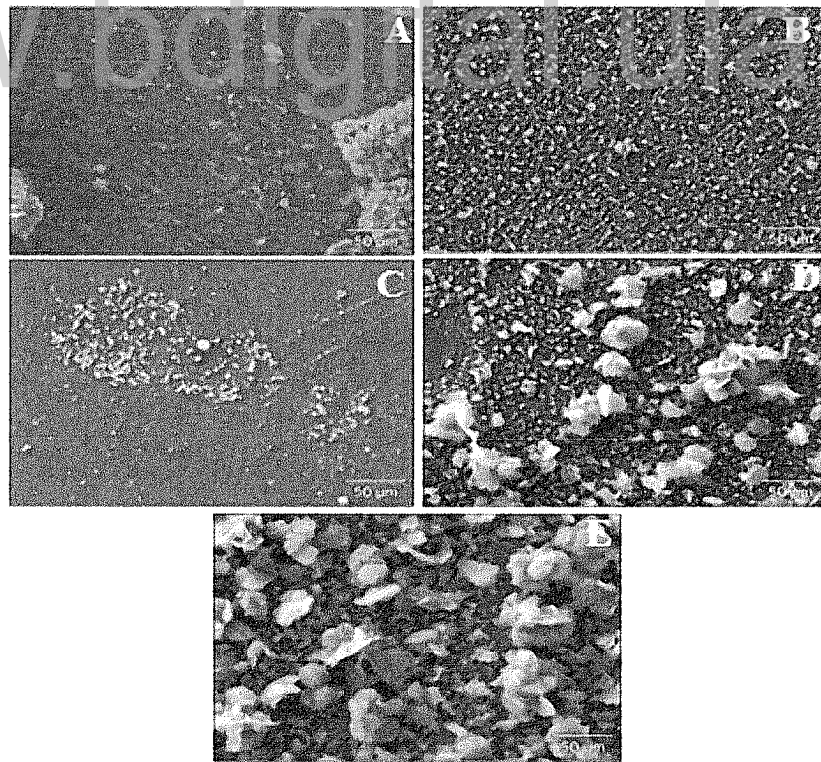


Figura. 49.- Micrografía a diferentes tiempos de deposición; A) 25 min, B) 30 min, C) 60 min, D) 120 min, E) 300 min

VI.9.2.- Efecto del sustrato

Para este estudio se usó la técnica de difracción de rayos-X de polvo. La figura 50B muestra el patrón de difracción de una placa de titanio, en ella se observan los máximos de difracción correspondientes al mismo, mientras que en la figura 50C se muestra un patrón de una película depositada sobre Ti, y allí se observa igual que en el caso anterior solamente máximos de difracción del Ti, esto se debe a la alta cristalinidad que presenta el titanio y al alto poder de penetración de haz de rayos-X, que impide observar los máximos de difracción correspondientes a la película depositada. Para solventar este problema es necesario utilizar la técnica de difracción de rayos-X con ángulo de incidencia rasante, ya que permite atenuar la contribución del sustrato. Sin embargo durante la realización de este trabajo, esta técnica no estaba disponible en el país. De manera que, otra opción era realizar los depósitos en otro sustrato, en este caso de óxido indio-estaño (ITO).

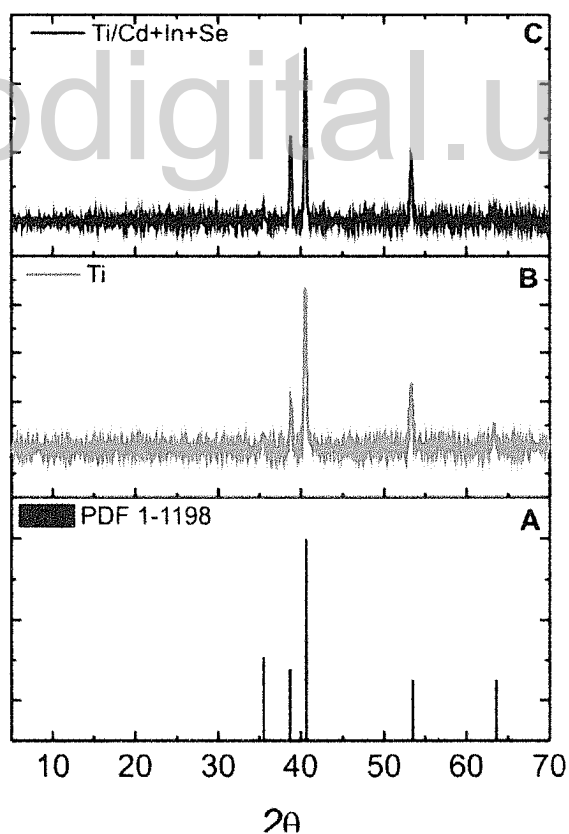


Figura. 50.- A) Ficha técnica (PDF 1-1198) de titanio (Ti), (B patrón de difracción de un electrodo de titanio, C) patrón de difracción de una película de Cd+In+Se/Ti.

La figura 51 muestra la voltametría cíclica de los elementos precursores sobre electrodos de trabajos de ITO y Ti sumergidos en una solución de los mismos con la siguientes concentraciones, $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ SeO_2 , $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ $\text{CdCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ de In^{+3} , a pH 2,5 en 0,5 M de Na_2SO_4 , en la figura se observa un pequeño desplazamiento de los valores de los potenciales de reducción de los elementos precursores sobre ITO a compararlos con los obtenidos sobre Ti (estos procesos fueron ya explicados), este pequeño desplazamiento es atribuido al efecto del sustrato. Como se puede observar el comportamiento en ambos sustratos es muy similar, de manera que consideramos que no es necesario realizar el estudio voltamétrico de los elementos precursores por separado en este nuevo sistema. Adicionalmente, en la figura 51, es decir en el voltagrama de los elementos precursores sobre ITO, además de los picos de reducción atribuidos a los elementos precursores se observa una pequeño pico de reducción a $-0,11 \text{ mV}$, cercano al potencial de reducción del indio, el cual esta atribuido al proceso de deposición/disolución que sufre el material soporte (ITO) a valores de pH ácido ¹⁰⁴.

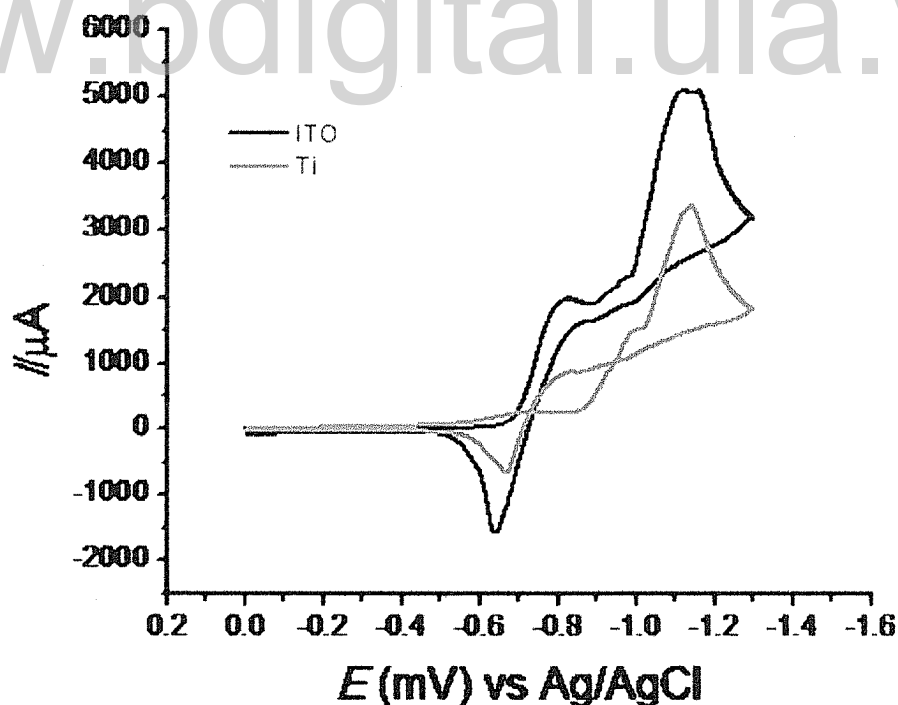


Figura. 51.- Voltametría cíclica de un electrodo de titanio en una solución de $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ SeO_2 , $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ $\text{CdCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ de In^{+3} en 0.5 M de Na_2SO_4 a pH 2.5, $v = 50 \text{ mV/s}$

La figura 52B muestra el patrón de difracción de un electrodo de ITO, donde se identificó a través de la base de datos “Powder Diffraction File (PDF)”, que los máximos de difracción presente corresponden a dióxido de estaño (SnO_2) identificado con la ficha técnica (PDF 77-0452). La figura 52C muestra el patrón de difracción de una película depositada sobre ITO donde se observa la aparición de nuevos máximos de difracción correspondiente a indio (In) identificado en la base de datos con la ficha técnica (PDF 5-642) (los patrones de difracción reportados en la bases de datos Powder Diffraction File (PDF)” se muestra en la figura 52A), adicionalmente en este último se observa una atenuación en las intensidad de los máximos de difracción correspondientes al ITO. En la figura 52C no hay presencia de máximos de difracción correspondientes a la fase ternaria de interés (CdIn_2Se_4). De manera que se hizo necesaria la aplicación del tratamiento térmico a las películas depositadas.

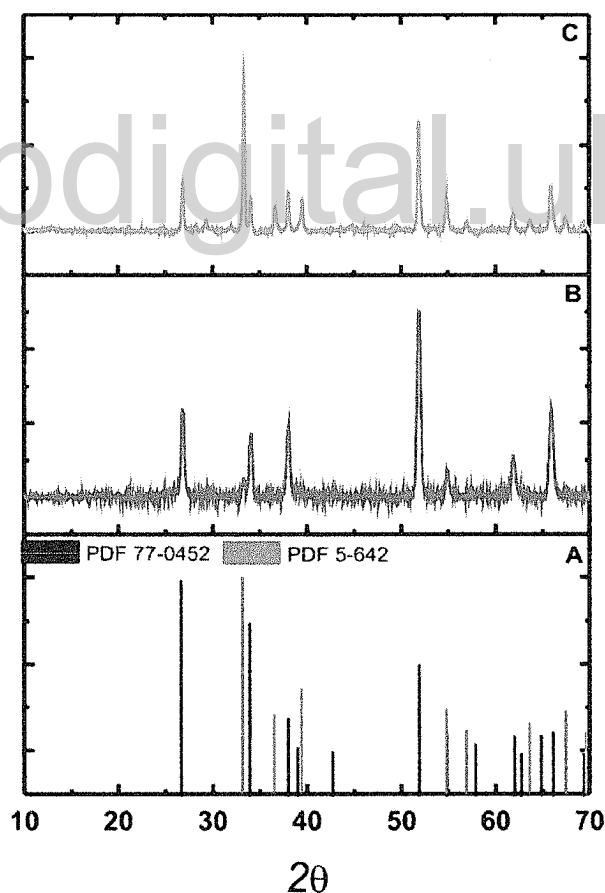


Figura. 52.- A) Ficha técnica de SnO_2 (PDF 77-452) y In (PDF 5-642), B) patrón de difracción de electrodo sin deposito, C) electrodo con deposito.

Para la selección de las temperaturas del tratamiento térmico se consideró el diagrama de fases del sistema $\text{CdSe-In}_2\text{Se}_3$ mostrado en la figura 16, en este diagrama se observa que la formación del CdIn_2Se_4 ocurre aproximadamente a 820 K (546.85 °C). En este estudio se consideraron diferentes temperaturas alrededor de su mínimo (350, 400, 450 y 550°C), Seleccionando 450 °C como la temperatura óptima para la síntesis del CdIn_2Se_4 , para ellos fue necesario introducir la película soportada sobre ITO en un ampolla de vidrio, y sellar al vacío, antes de proceder al calentamiento de las misma en horno turbular.

En la figura 53C se muestra el patrón de difracción de una película sometida a tratamiento térmico (450 °C) por 3 horas bajo condiciones de vacío, En la figura se muestra la aparición de nuevos máximos atribuidos a seleniuro de cadmio (PDF 77-2307), seleniuro de indio (PDF 73-1019), Indio (PDF 65-9292), Cadmio (PDF 1-1178) y la fase ternaria de interés CdIn_2Se_4 (PDF 08-0267), no obstante estos últimos presentan intensidades muy bajas, lo que indica la poca cristalinidad de esta fase.

Máximos de difracción atribuidos a los elementos precursores en su estado elemental, nos lleva a la necesidad de platearnos una estrategia de síntesis la cual consistió en aplicar un pulso de potencial reverso de -0,05 V vs Ag/AgCl. De esta manera que la nueva ruta de síntesis consistió en aplicar un pulso de -0,95 V por 25 min y -0,05 V por 6 min. El pulso a -0,05 V tiene la finalidad asegurar la redisolución de los elementos precursores en su estado elemental, ya que estos últimos actúan como contaminantes en las películas semiconductoras. La figura 54B muestra el patrón de difracción de una película depositada bajo estas condiciones, en ella se observa la atenuación de los máximos correspondientes al indio y la aparición de máximos difracción correspondiente a seleniuro de cadmio (CdSe), seleniuro de indio (In_2Se_4) y CdIn_2Se_4 (PDF 08-0267).

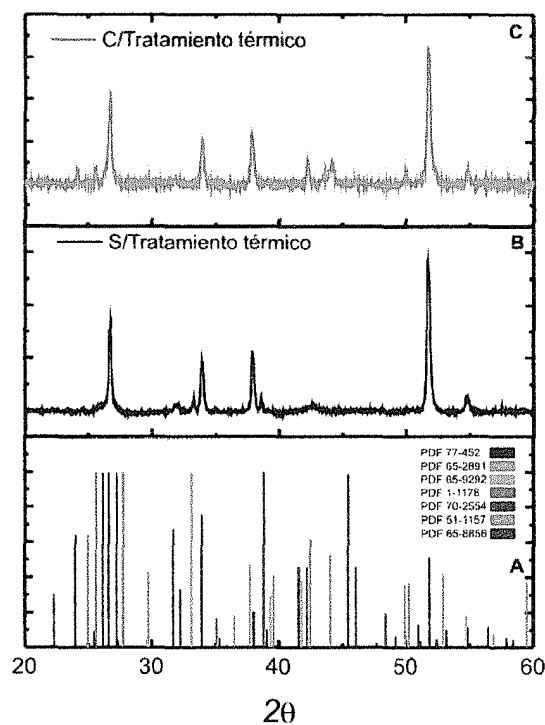


Figura. 53.- A) Fichas técnicas de SnO_2 (PDF 77-452), CdSe (PDF 65-2891), CdSe (PDF 70-2554), In (PDF 65-9292), Cd (PDF 1-1178), In_2Se_3 (PDF 51-1157) y CdIn_2Se_4 (PDF 65-8856) B) patrón de difracción del electrodo sin tratamiento térmico y C) patrón de difracción del electrodo con tratamiento térmico.

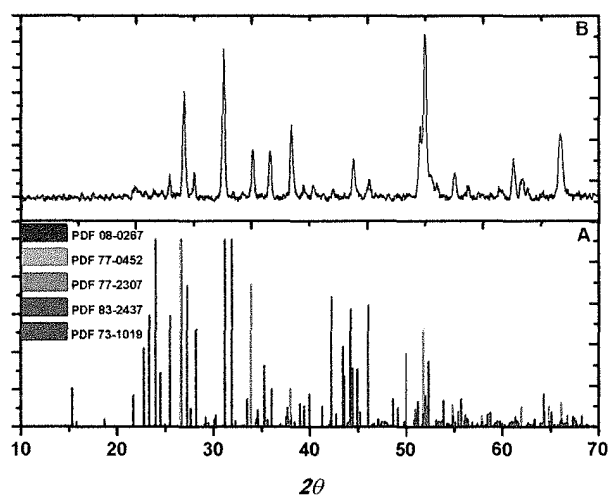


Figura. 54.- A) Fichas técnicas de SnO_2 (PDF 77-0452), CdIn_2Se_4 (PDF 08-0267), CdSe (PDF 77-2307), In_4Se_3 (PDF 73-1019) y Se (PDF 83-2437), B) patrón de difracción de la película con tratamiento térmico

VI.9.3.- Efecto de la temperatura de deposición

Como se mencionó anteriormente, el selenio electrodepositado que se obtiene a temperatura ambiente es amorfo y poco conductor,^{105, 106} siendo esto un inconveniente para la formación del Se^{2-} (necesario para la formación del semiconductor ternario). Es conocido que el selenio presenta varias formas cristalinas alotrópicas, entre las cuales se encuentra la fase amorfa, que se transforma a selenio metálico entre 70 °C y 100 °C (fig. 55)¹⁰⁷. Razón por la cual se realizó la variación de la temperatura de deposición, desde 25 hasta 90 °C, la variación de la temperatura de deposición se realizó con la ayuda de un baño de circulación refrigerante, Thomas Scientific modelo 9105, ya que la celda electroquímica usada para estos estudios está provista de una camisa para el control de la temperatura. La figura 56 muestra las repuestas de las electrolisis de doble pulso aplicada para la preparación de las películas a diferentes temperaturas (25, 40, 60, 80 y 90 °C), en esta se observa un aumento de la carga asociada al proceso de electrodeposición del CdIn_2Se_4 y a temperaturas superiores de 60 °C se observa un aumento de la reacción de desprendimiento de hidrógeno.

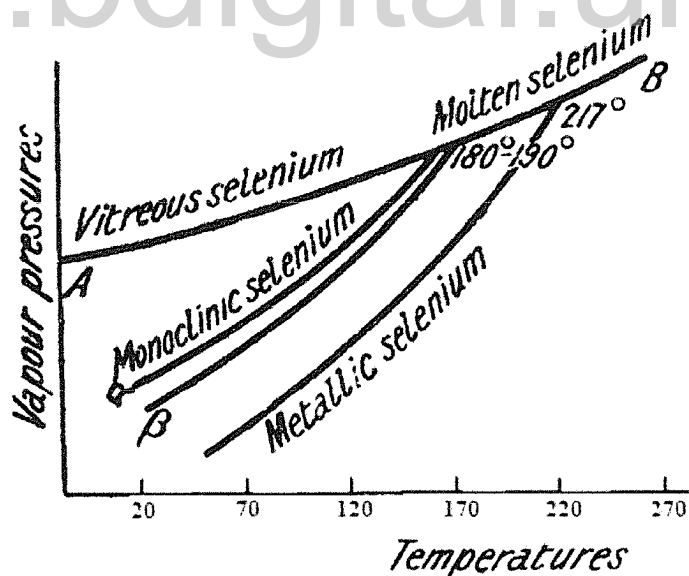


Figura. 55.- Modificaciones alotrópicas de selenio (Se).

La figura 57 muestra los patrones de difracción de polvo de las películas depositadas a las diferentes temperaturas, en ellas se pueden observar dos efectos significativos, con

respecto al aumento de la temperatura; el primero de ellos es la aparición de máximos de difracción correspondiente a las fases binarias (CdSe , In_2Se_3 y InSe), ya que, a temperaturas superiores a 60°C se ve favorecida la generación de Se^{2-} ⁴², debido al aumento de la conductividad de la capa de selenio depositada. El segundo de estos efectos es la atenuación de los máximos de difracción del sustrato, dicha atenuación producto del aumento del espesor de la película, además de los dos efectos descritos, se observa la aparición de un máximo de difracción correspondiente a In^0 , dicho máximo se podría atribuir a dos probables factores; 1) el primero de estos, a un aumento de la cristalinidad del indio con respecto al aumento de la temperatura. En la figura se puede observar que a medida que aumenta la temperatura decrece el ancho del pico, lo cual denota una mejora en la cristalinidad, 2) también, podría ser atribuido a un probable aumento del coeficiente de difusión del Indio con respecto a la temperatura, lo cual podría estar favoreciendo la generación de las fases de InSe y de In sobre el electrodo. Massaccesi S. y colaboradores⁴² reportaron que para que ocurra la deposición del seleniuro de indio con la estequiometría óptima, la relación de flujo de los precursores que llegan al electrodo debe ser igual a $3/2$ ($\alpha=3/2$).

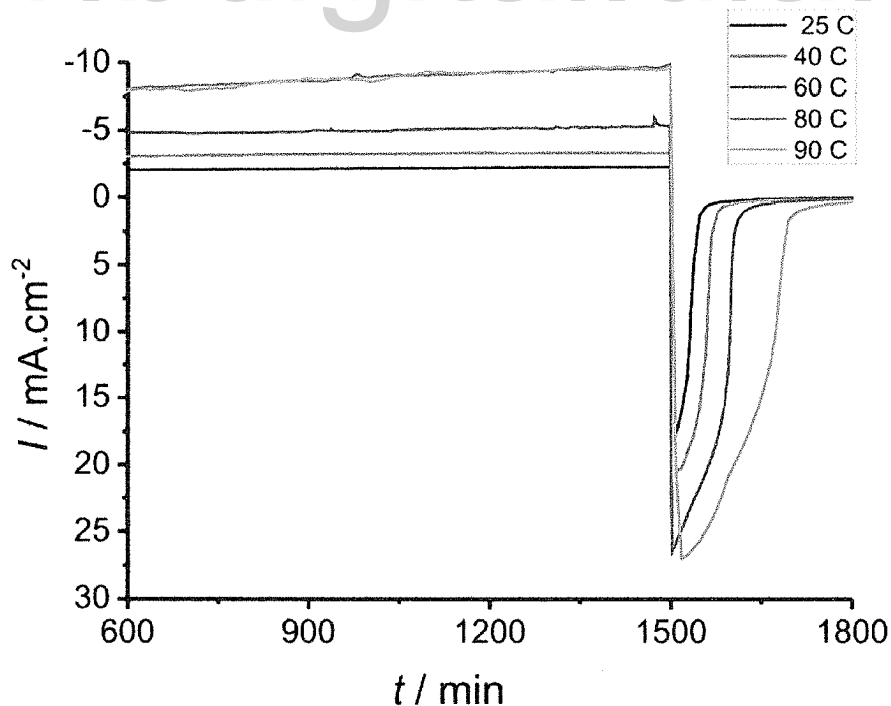


Figura. 56.- Electrólisis potenciostáticas de doble pulso a diferentes temperatura de deposición

Las temperaturas de deposición óptimas para la síntesis de CdIn_2Se_4 , son las superiores a 60°C , ya que a partir de ésta se puede observar la aparición de las fases binarias precursoras del semiconductor. La figura 58 muestra un patrón de difracción de una película depositada aplicando el programa de pulso de $-0,95\text{ V}$ por 25 min y $-0,050\text{ V}$ por 6 min a una temperatura de deposición de 80°C , dicha película fue sometida a un calentamiento de 450°C por 3 horas al vacío, observándose máximos de difracción más agudos, lo cual indica que hay una mejora de la cristalinidad de las fases identificadas.

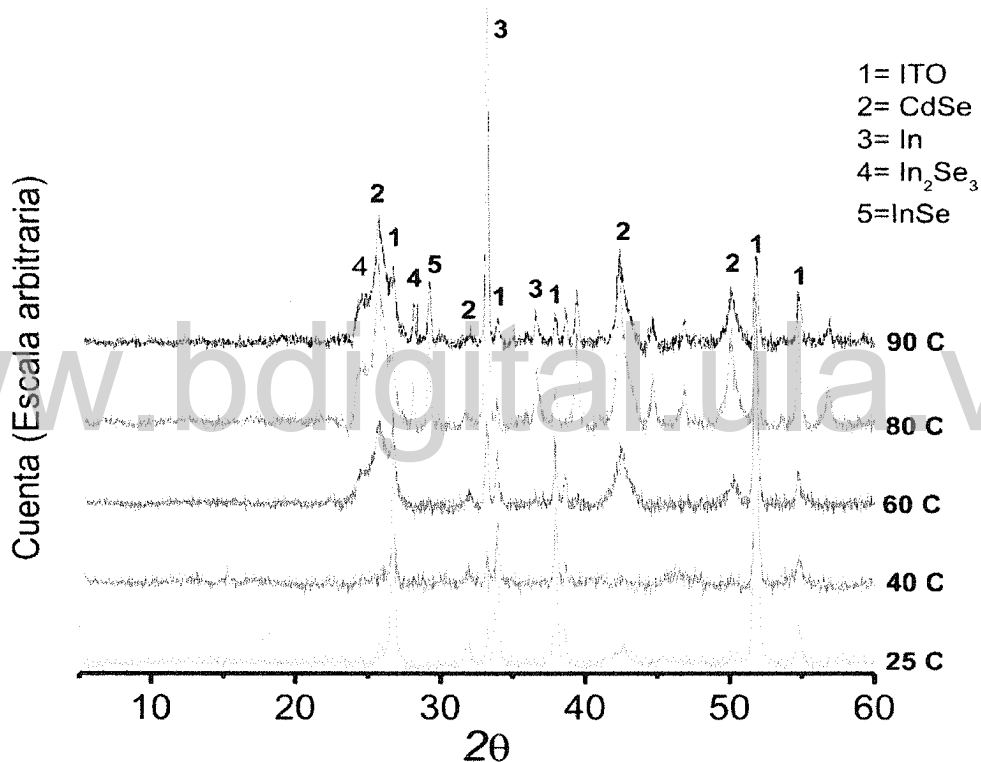


Figura. 57.- Efecto de la temperatura de deposición en la síntesis del CdIn_2Se_4 .

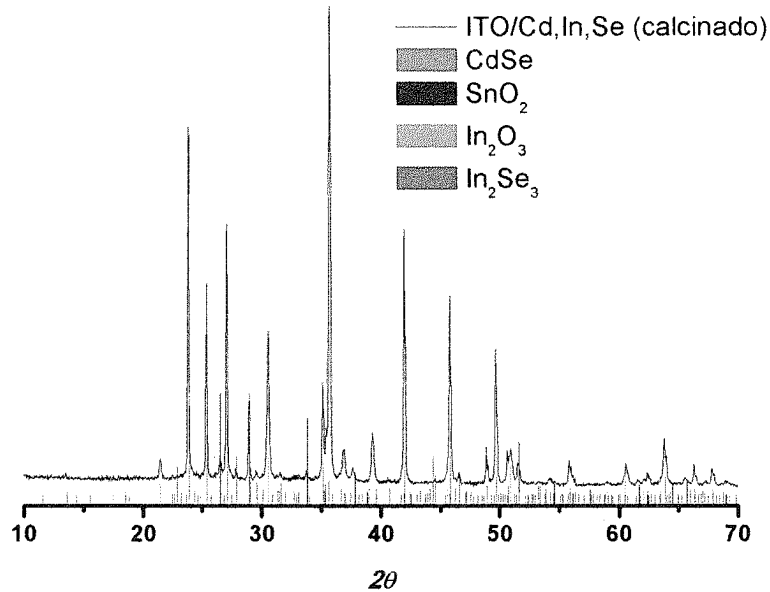


Figura. 58.- Efecto de la temperatura de recocido en la síntesis del CdIn_2Se_4 .

VI.9.4.- Efecto de la atmósfera de selenio.

Como se observó en la sección anterior la formación y recristalización de las fases binarias se ven favorecidas por el tratamiento térmico, sin embargo, la formación de la fase ternaria no fue observada debido a que la baja temperatura de volatilización del selenio, produce una deficiencia de selenio en las películas. Para compensar dicha deficiencia, se le agregó 1,0 mg de selenio a las cápsulas, antes de sellarlas para realizarles el tratamiento térmico. De esta manera cuando se alcanzó la temperatura de volatilización del selenio, se generó una atmósfera rica en éste lo cual es favorable para la formación de la fase ternaria. La figura 59 muestra el patrón de difracción de una película sintetizada aplicando un programa de pulsos de potencial de -0,95 V por 25 min y -0,05 V por 6 min, con una temperatura de deposición de 80 °C, dicha película fue sometida al tratamiento térmico a 450 °C por 3 horas, bajo atmósfera de selenio. En dicha figura se observan los máximos de difracción correspondiente a la fase ternaria de interés (CdIn_2Se_4), con alta cristalinidad, los máximos son bastantes intensos, lo cual nos

indica que la atmósfera de selenio favoreció la formación de la fase ternaria, sin embargo, adicionalmente se observan máximos de difracción atribuidos a seleniuro de estaño (IV) (SnSe_2) y seleniuro de cadmio (CdSe), atribuido estos a la presencia de selenio en exceso, esto indica la necesidad de disminuir la cantidad de selenio en la atmósfera de la capsula.

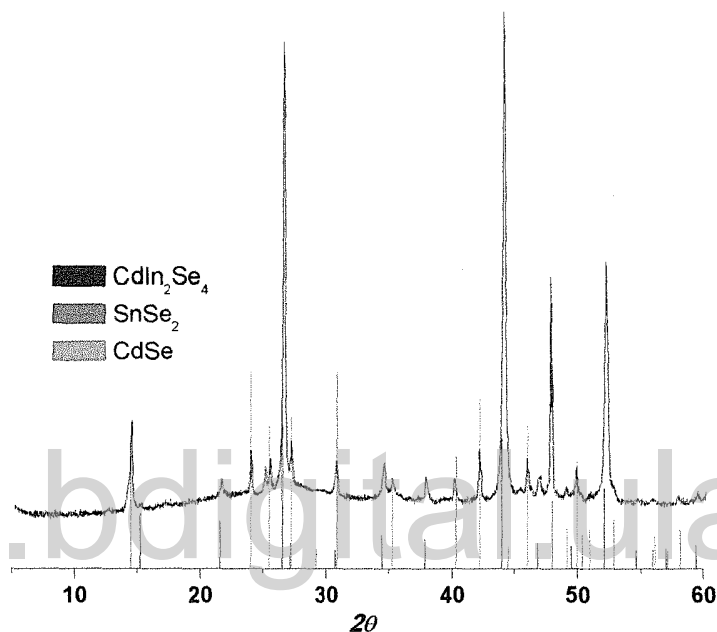


Figura. 59.- Patrones de difracción de la película obtenida con atmósfera de Se (atmósfera generada con 1,0 mg)

La figura 60 muestra el patrón de difracción de una película obtenida bajo las condiciones de síntesis descritas anteriormente y el patrón de CdIn_2Se_4 reportado en la base de datos PDF-2 con la ficha técnica 03-065-2828. La atmósfera de selenio en este caso fue generada a partir de 0.5 mg del mismo, lo cual contribuyó a la desaparición de los máximos de difracción del SnSe_2 y una considerable disminución de las intensidades de los máximos de difracción del CdSe , de igual forma que en el caso anterior se observaron los máximos de difracción atribuidos a la fase ternaria.

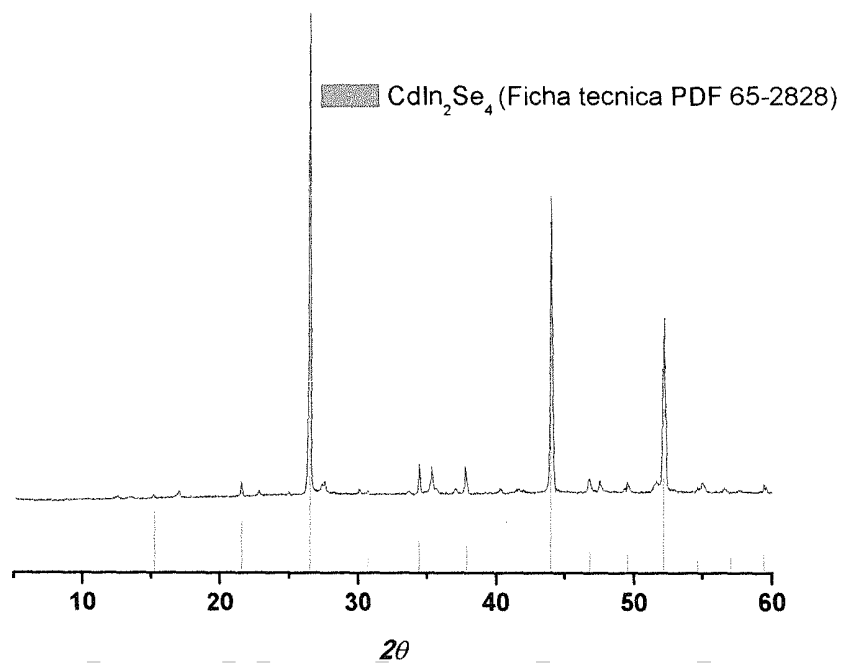


Figura. 60.- Patrón de difracción de la película obtenida con atmósfera de Se (atmósfera generada con 0,5 mg)

VI.10.- Caracterización de las películas de CdIn_2Se_4 .

VI.10.1.- Difracción de Rayos-X de polvo (DRX-P)

El uso de la técnica de difracción de rayos-X de polvo nos permitió establecer la estructura cristalina de la muestra, los parámetros de celda, posible presencia de fases secundarias y una aproximación del tamaño de grano.

La figura 61 muestra un patrón de difracción de una película de CdIn_2Se_4 preparada bajo las siguientes condiciones de síntesis:

- ✓ Electrodo de trabajo: ITO
- ✓ Pulso de potencial: -0,95 V vs Ag/AgCl, pulso reverso: -0,05 V vs Ag/AgCl.
- ✓ Relación de concentraciones de los precursores: Cd:1, Se:2, In:5
- ✓ Temperatura de deposición: 80 °C
- ✓ Atmósfera de selenio: 0,5 mg

Las películas fueron sometidas a tratamiento térmico a una temperatura de 450 °C, en presencia de una atmósfera de selenio.

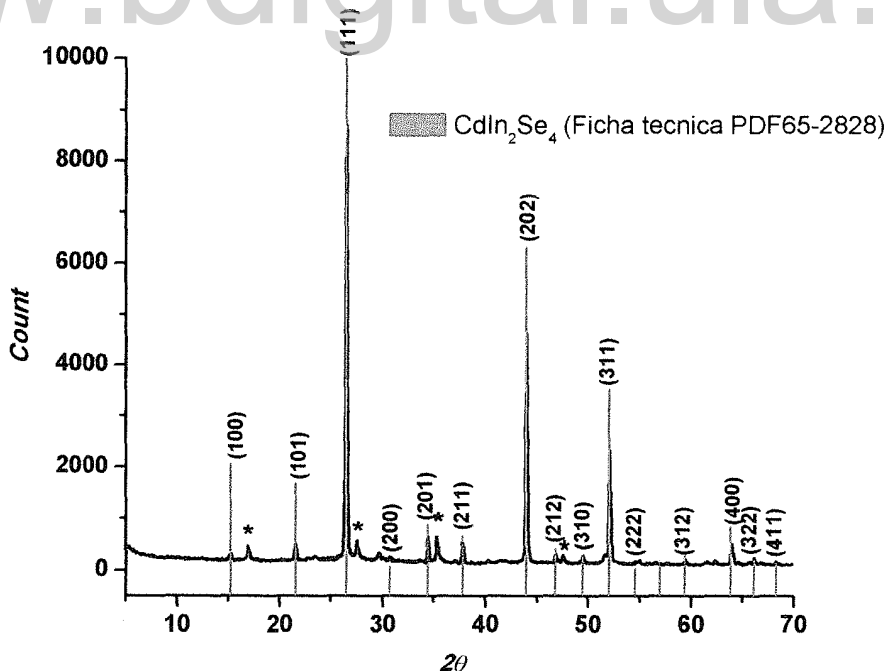


Figura. 61.- Patrón de difracción de la película de CdIn_2Se_4

La identificación de la fase de interés se realizó haciendo uso de la base de datos PDF-2 del Centro Internacional de Datos de Difracción (siglas en inglés ICDD), la cual arrojó un 70% de coincidencia con la ficha técnica 65-2828, la cual corresponde a CdIn_2Se_4 con una estructura tetragonal, parámetros de red de $a = c = 5.8170 \text{ \AA}$ y grupo espacial P-42m, con la intención de corroborar la información de la ficha técnica se realizó el indexado de los máximos de difracción correspondientes a la fase CdIn_2Se_4 con el programa Dicvol06, la tabla 3 muestra los valores de los índices de Miller para cada uno de los máximos de difracción y los valores de los parámetros de red y volumen de la celda, los cuales concuerdan con los valores reportados en la ficha técnica de la PDF-2, no obstante el programa dicvol06 indica que esta solución corresponde a un celda cubica, lo cual es comprensible ya que según la literatura estos materiales presentan estructuras tetragonales politipos que han sido reportadas con diferentes valores c/a (=1, 2 y 4) correspondientes a las fases α , β y γ respectivamente ¹⁰⁸, la primera de estas fases es la más simple y conocida, su estructura cristalina es pseudo-cubica, siendo $c=a$ (fig. 62), donde 4 átomos de Se están localizados en las esquinas de la red cubica centrada en la cara, los cuales se encuentran coordinados por 2 cadmio, 1 indio y un sitio vacante, mientras que los tres cationes se distribuyen entre los cuatro sitios tetraédricos de una estructura zinc-blenda ^{109,6}.

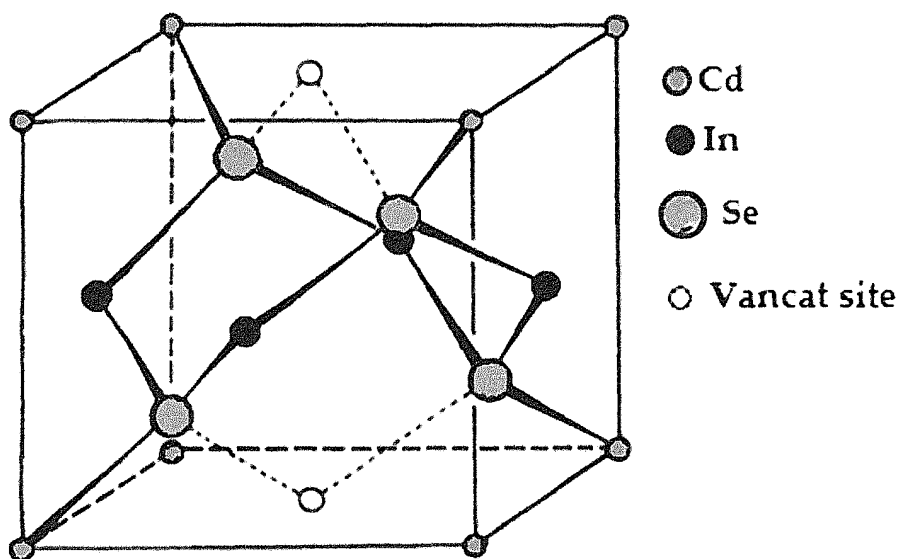


Figura. 62.- Modificación a de la estructura cristalina de CdIn_2Se_4

Tabla 3.- Parámetros de red e índices de Miller calculados con Dicvol06

Parámetros de red				
a =5.815964	b =5.815964	c =5.815964	Volumen= 196.73 Å ³	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Índices de Miller				
H	k	L	2 θ Observado	2 θ Calculado
1	0	0	15.208	15.218
1	1	0	21.587	21.586
1	1	1	26.519	26.518
2	1	0	34.447	34.446
2	1	1	37.823	37.853
2	2	0	43.993	43.990
2	2	1	46.815	46.812
3	1	0	49.512	49.510
3	1	1	52.105	52.102
2	2	2	54.611	54.607
3	2	1	59.404	59.399
4	0	0	63.969	63.965
3	2	2	66.186	66.181
4	1	1	68.363	68.360

El tamaño de partícula se calculó usando la ecuación de Scherrer (sección V.2.4.), para esto se midió el ancho a mitad de altura del pico con desplazamiento $2\theta = 26.669^\circ$ de la figura 62 y para la determinación de la función instrumental del equipo se usó el SMR 1976 Al_2O_3 (figura 63) como patrón estándar, dicha determinación se realizó con la ayuda del programa JADE 6, usando un modelo de ajuste Lorentziano, por lo cual el factor D en la ecuación 29 es igual a 1. Arrojando de esta manera un valor de 40.1 nm .

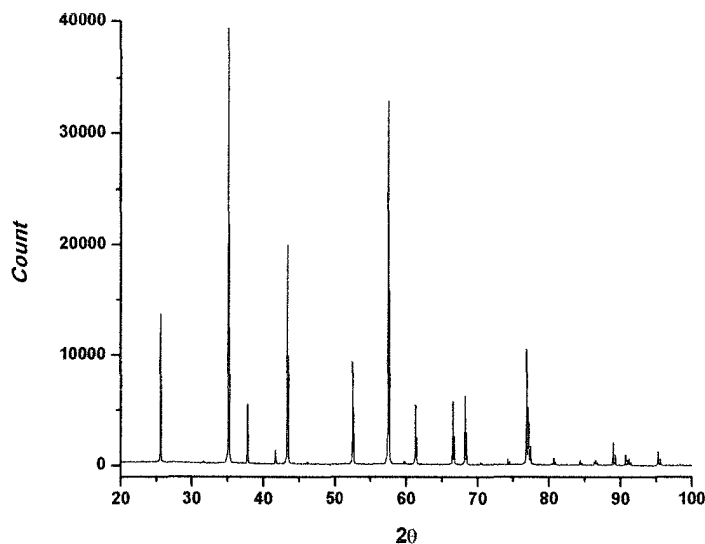


Figura. 63.- Patrón de difracción del SMR 1976 Al_2O_3

VI.10.2.- Microscopia electrónica de barrido y dispersión de rayos-X

En La figura 64 se muestra la micrografía electrónica de barrido de una película de CdIn_2Se_4 depositada sobre ITO, realizada bajo las siguientes condiciones de operación del equipo; potencia de 32 kV, magnificación de 2500x y una distancia de trabajo de 9.9 mm, donde se puede observar una formación compacta de la película con un tamaño de grano y morfología variada. Con la finalidad de medir el espesor de la película se realizó una micrografía de la sección transversal del electrodo (figura 65), donde se puede apreciar la película de ITO, el vidrio y la película del CdIn_2Se_4 ; esta última posee un espesor aproximado de $41 \pm 5 \mu\text{m}$.

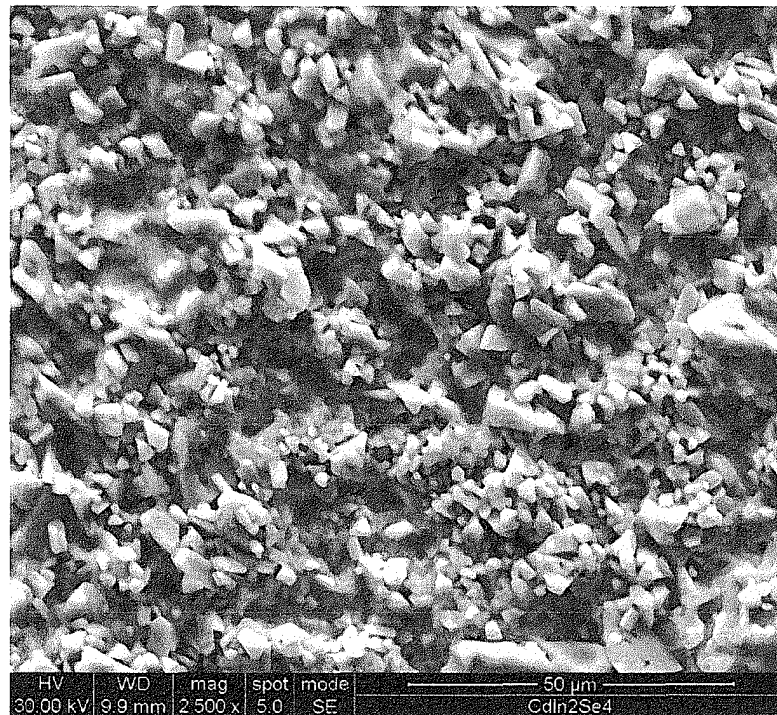


Figura. 64.- Micrografía de una película de CdIn_2Se_4

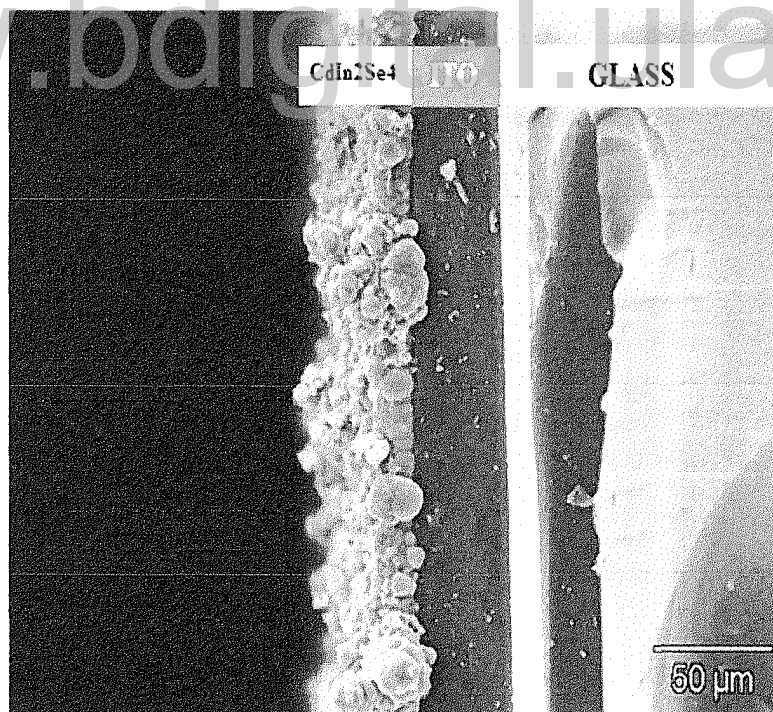


Figura. 65.- Sección transversal de la película de CdIn_2Se_4 depositada sobre ITO

La figura 66 muestra los porcentajes en peso obtenidos por la técnica de energía dispersiva de rayos-X para el semiconductor, los cuales concuerdan con los valores calculados en la sección VI.6.1.

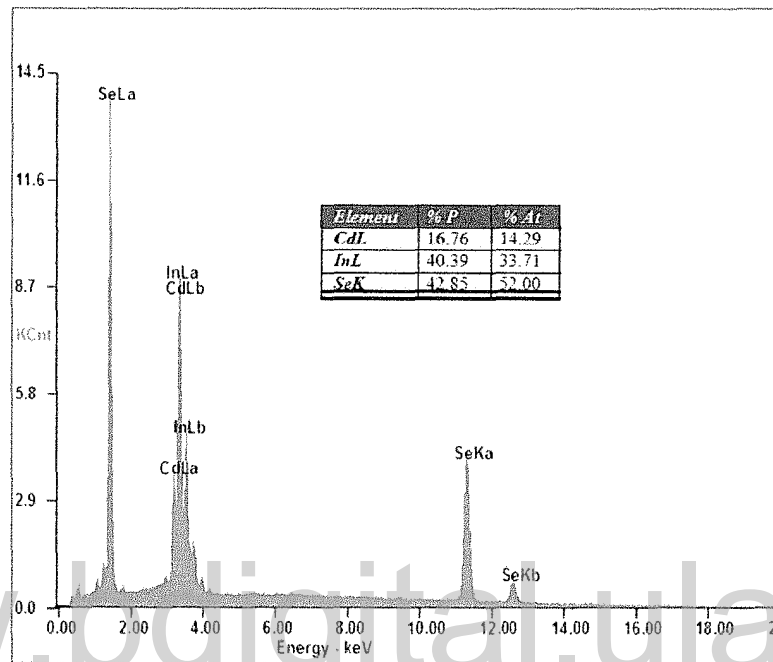


Figura. 66.- Análisis de EDX de la película de CdIn_2Se_4 .

A través de la técnica de energía dispersiva de rayos-X también fue posible observar que la distribución de los elementos Cd, In y Se, sobre la película es uniforme (figura 67)

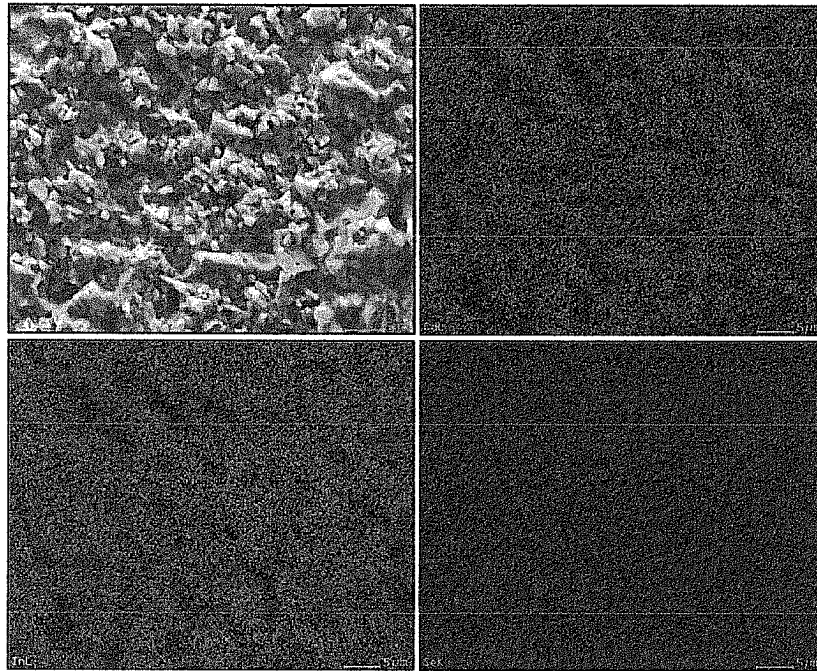


Figura. 67.- Mapeo realizado a la película de CdIn_2Se_4 .

VI.10.3.- Caracterización óptica.

Las propiedades ópticas de las películas de CdIn_2Se_4 fueron estudiadas mediante espectros de transmitancia, a partir de los cuales fue posible determinar el coeficiente de absorción aplicando la siguiente relación:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha l} \quad \text{Ec. 52}$$

Donde:

I es la intensidad final

I_0 es la intensidad inicial

α es coeficiente de absorción óptica

l es espesor de la película

La figura 68 muestra el espectro de absorbancia de la película de CdIn_2Se_4 , donde se puede observar que la absorción se produce principalmente a bajos valores de longitudes de ondas (λ) y la presencia de una frontera de absorción.

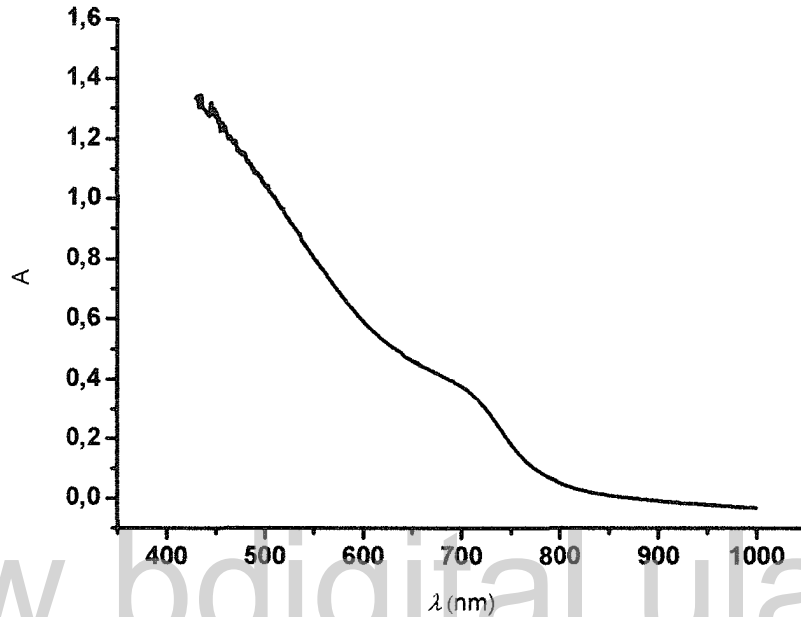


Figura. 68.- Espectro de absorbancia de la película CdIn_2Se_4

La figura 69 muestra la dependencia del $\log(\alpha hv)$ en función de $\log(hv)$, como se observa existen dos tendencias lineales con pendientes distintas, lo cual indica la existencia de dos transiciones energéticas,^{110, 111} una correspondiente a la transición directa y la otra a la indirecta. Con el fin de determinar el valor exacto de las dos brechas energéticas se graficó $(\alpha hv)^2$ vs (hv) para la transición directa y $(\alpha hv)^{1/2}$ vs (hv) para la indirecta (figura 70), para este cálculo se utilizaron las ecuaciones 25 y 26 descritas en la sección IV.6, el valor de la brecha energética se calcula cuando $(\alpha hv)^2$ y $(\alpha hv)^{1/2}$ son igual a cero (0). Los valores calculados por este procedimiento para las transiciones indirecta y directa fueron de 1.52 eV y 2.1 eV respectivamente, el incremento en la energía para la transición directa con respecto a los valores reportados, puede ser atribuido al tamaño de grano,⁵⁷ ya que esto produce un efecto de confinamiento cuántico del electrón.^{112, 113}

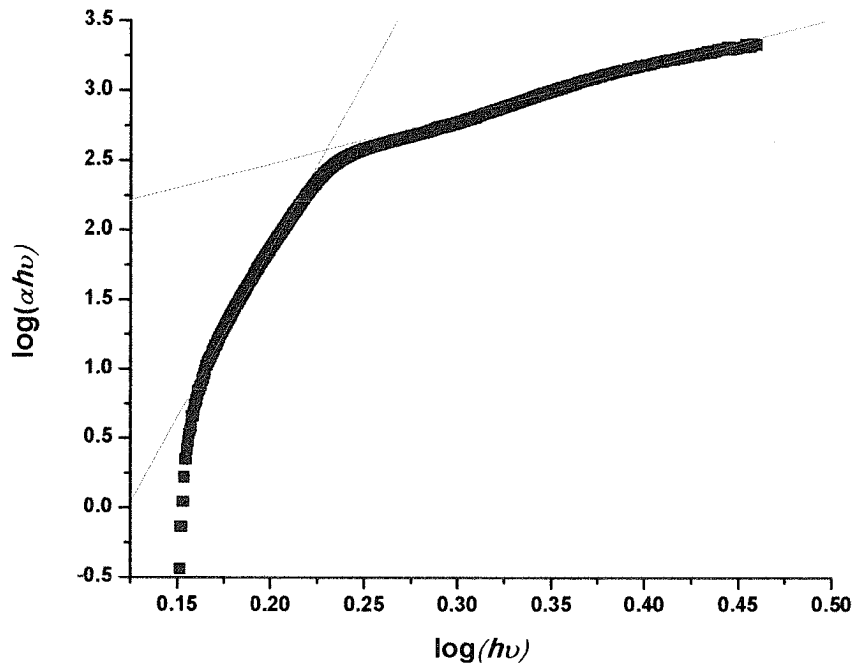


Figura. 69.- Grafica de $\log(\alpha h\nu)$ vs $\log(h\nu)$.

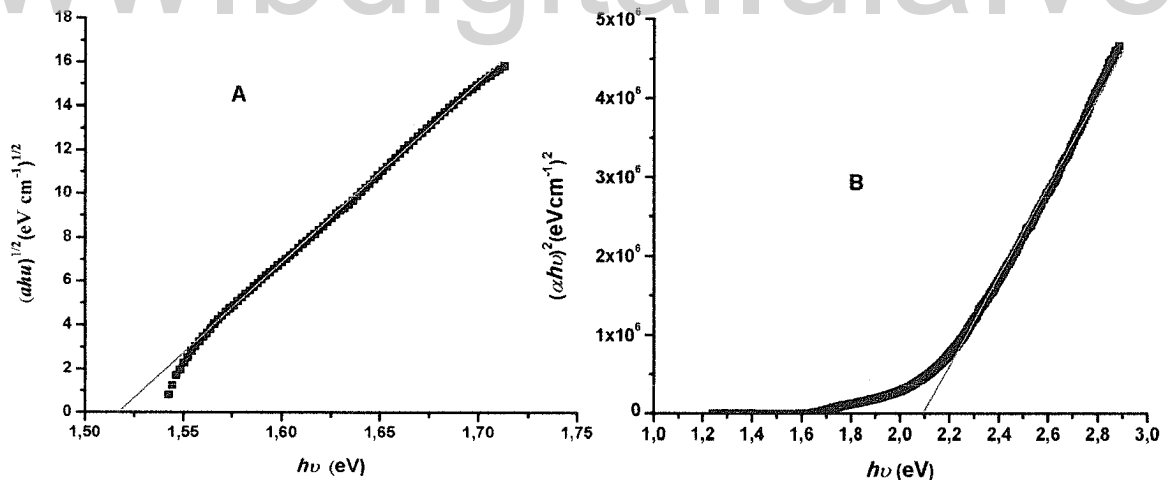


Figura. 70.- Determinación de la brecha energética. A) Indirecta, B) Directa

Con el objetivo de verificar el valor de la brecha energética directa se analizó la región atribuida a dicha transición en el espectro de absorción, usando el modelo teórico de Elliot-Toyozawa¹¹⁴, incluyendo solamente la contribución del continuo excitón, ya que nuestro experimento fue realizado a temperatura ambiente y en consecuencia el excitón

se encuentra dissociado. La figura 71 muestra el ajuste realizado a la región de la transición directa, para esto se usó la siguiente ecuación ^{115, 116}:

$$\alpha = C_0 \left\{ \frac{\pi}{2} + \arctg \left((h\nu - E_g) / \frac{\Gamma_c}{2} \right) \right\} \quad \text{Ec. 53}$$

Donde C_0 , E_g , Γ_c son los parámetros ajustables y representan la amplitud a media altura, la brecha de energía y el ancho a media altura del pico asociado al continuo del excitón, respectivamente, obteniéndose con este ajuste un valor de la brecha de energía de 2.09 eV la cual está de acuerdo con lo obtenido por el procedimiento anterior (figura 66)

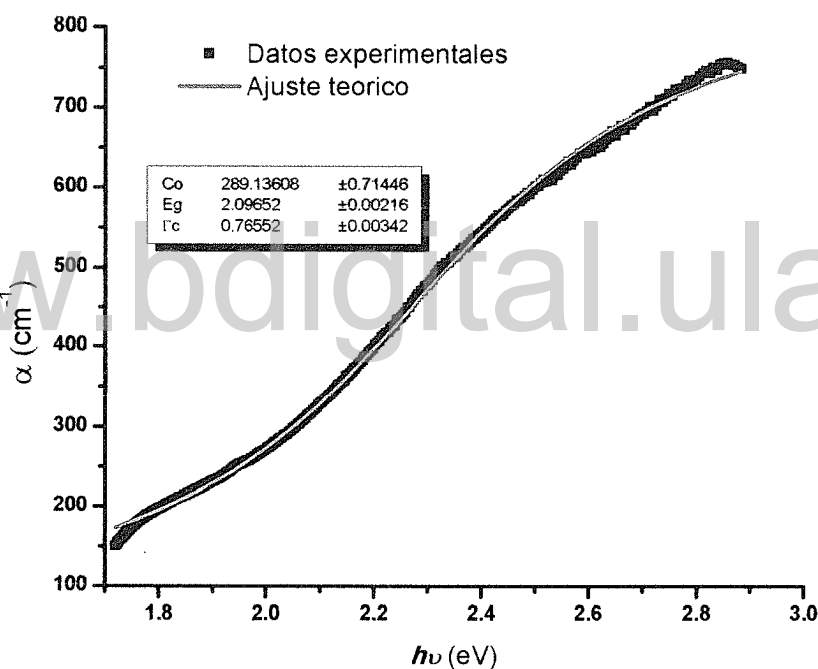


Figura. 71.- Ajuste con el modelo de Elliott-Toyosawa

VI.10.4.- Caracterización por espectroscopia de impedancia electroquímica.

El potencial de banda plana del CdIn_2Se_4 fue calculado a partir de la grafica de Mott-Schottky, usando la ecuación 29 descrita en la sección IV.7, realizando previamente un

esquema de Nyquist donde se graficó la parte imaginaria de la impedancia ($-Z''$) versus la parte real (Z'), esto con la finalidad de determinar la frecuencia que posteriormente fue usada en Mott-Schottky, la frecuencia seleccionada fue la presente en el máximo del semicírculo. La figura 72 muestra la gráfica de Nyquist del semiconductor ternario, el cual se llevó a cabo en una solución 1M de sulfato de sodio (Na_2SO_4) usando como contra electrodo una lamina de platino y Ag/AgCl como electrodo de referencia, en un rango de frecuencia desde 1 Hz hasta 50kHz y un potencial de $-0.3 \text{ v Vs Ag}/\text{AgCl}$, observándose en dicha figura la contribución de la transferencia de carga a altas frecuencias ¹¹⁷ (región del semicírculo) y la contribución difusional a bajas frecuencias (región lineal), notándose de igual forma una depresión del semicírculo atribuible a efectos de rugosidad y la heterogeneidad de la superficie ¹¹⁷, la figura 73 muestra el circuito equivalente de Randles para el sistema en estudio, donde se contempla la impedancia de Warburg, atribuida a los procesos difusionales ¹¹⁸.

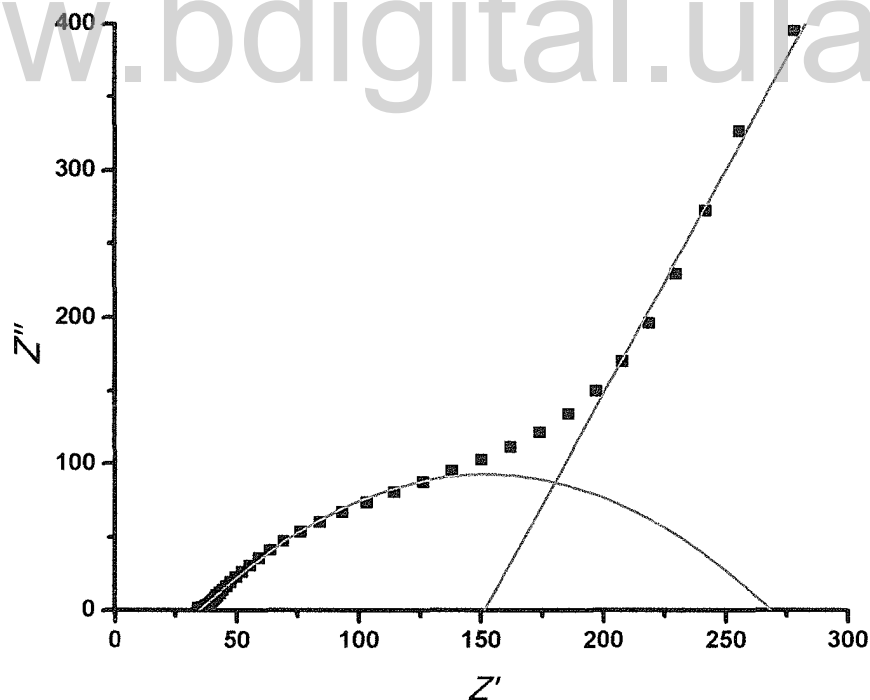


Figura. 72.- Grafico de Nyquist del CdIn_2Se_4 en 1M Na_2SO_4

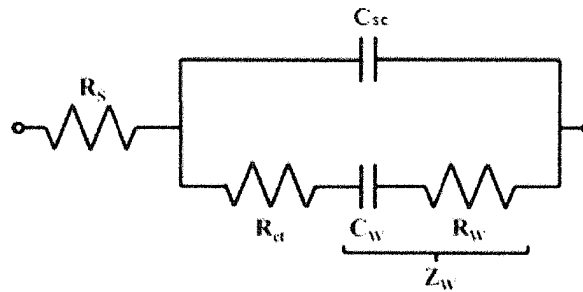


Figura. 73.- Circuito equivalente

Donde:

C_{sc} es la capacitancia atribuida al semiconductor

R_{ct} Resistencia asociada a la transferencia de carga

R_s Resistencia asociada a la solución

Z_w Impedancia de Walburg

Una vez seleccionada la frecuencia, se realizaron los estudios de Mott-Schottky (figura 74), utilizando como medio electrolítico 1M de Na_2SO_4 , como contra electrodo una placa de platino y como electrodo de referencia Ag/AgCl . El experimento se llevó a cabo en una ventana de potencial desde -0.2 V hasta -0.7V, con una frecuencia de 10 kHz, donde se puede observar un rango de linealidad entre -0.22V y -0.4V.

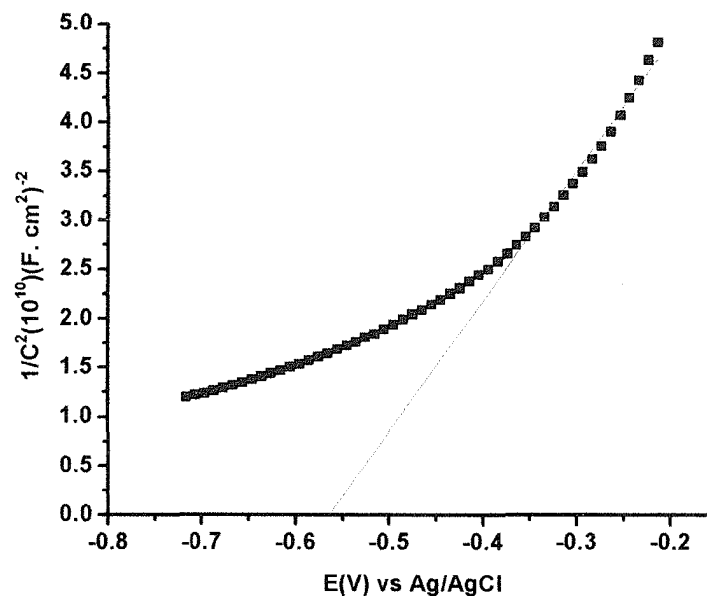


Figura. 74.-Grafica de Mott-Schottky de CdIn_2Se_4 , en 1M Na_2SO_4

El cálculo del potencial de banda plana se realizó a partir de la ecuación 27, asumiendo que el término $\left(\frac{2}{\epsilon_0 \epsilon e N_D}\right)$ es una constante y que $\frac{K_b T}{e}$ es despreciable, a partir de estas asunciones la ecuación puede ser escrita de la siguiente manera $\frac{1}{C_{SC}^2} = constante(V - V_{fb})$, donde el potencial de banda plana es el corte con el eje "x" cuando $\frac{1}{C_{SC}^2} = 0$, arrojando como resultado un potencial de banda plana de -0.57 V Vs Ag/AgCl. Por otro lado, esta misma ecuación nos permite determinar la concentración de portadores mayoritarios en el semiconductor a través del cálculo de pendiente de la parte lineal, dicha pendiente es igual a $\left(\frac{2}{\epsilon_0 \epsilon e N_D}\right)$, también es posible asociar el signo de la pendiente con el tipo de conductividad del semiconductor, si la pendiente es negativa la conductividad es tipo-p y si los valores son positivos el material es tipo-n¹⁰, por tal motivo podemos concluir que la conductividad del semiconductor sintetizado es tipo-n. Para la determinación de la concentración de los portadores mayoritarios se usó el valor de la constante dieléctrica del CdGa_2Se_4 ya que para el CdIn_2Se_4 no hay valor reportado, arrojando un valor de $7.52 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Los valores obtenidos del potencial de banda plana y brecha energética son usados para estimar los bordes de las bandas de conducción y valencia, asumiendo que para un semiconductor tipo-n el potencial de banda plana (Nivel de fermi) se aproxima a la banda de conducción.^{10, 119, 120}

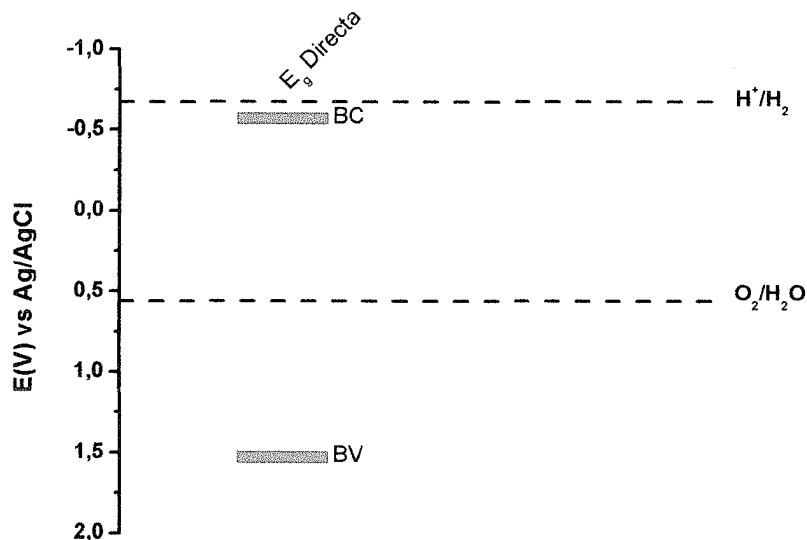
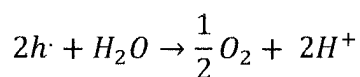
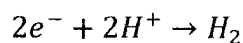


Figura. 75.- Bordes de bandas y potenciales de evolución de hidrógeno y oxígeno a pH 8

La figura 75 muestra los bordes de las bandas de conducción y valencia y los valores de los potenciales de evolución de hidrógeno y oxígeno, observándose que el potencial de evolución de hidrógeno está ligeramente por encima de la banda de conducción por lo cual hace poco probable este proceso, sin embargo, el potencial de evolución de oxígeno se encuentra por encima de la banda de valencia lo cual favorece la siguiente reacción en el foto-ánodo ^{121, 122, 123}:



Y en el cátodo





Capítulo VII.- Conclusiones

Las películas de CdIn_2Se_4 fueron preparadas por electrólisis potencioestáticas de doble pulso aplicando -950 mV por 25 min y un pulso reverso de -50 mV por 6 min, a una temperatura de 80 °C, obteniéndose de esta manera películas de 41 ± 5 μm de espesor, con una composición de porcentaje en peso (16.76% Cd, 40.39% In y 42.85% Se) la cual corresponde con la composición esperada para la estequiometría de la fase ternaria.

A través de la técnica de difracción de rayos-X (polvo), se pudo observar que las muestras sometidas a tratamiento térmico mejoraron su cristalinidad lo cual permitió obtener películas altamente cristalinas, por otro lado, se obtuvo que las películas sintetizadas por esta técnica presenta una estructura cristalina tetragonal (pseudo-cúbica) según lo reportado en la ficha técnica 03-065-2828 de la base de datos PDF-2, Esto fue corroborado usando el paquete computacional Dicvol06, el cual nos permitió realizar el indexado del patrón experimental, obteniendo como resultados parámetros de red: $a = 5.8159$ Å, $b = 5.8159$ Å, $c = 5.8159$ Å, $\beta = 90$ °, los cuales coinciden con los reportados en la ficha técnica 03-065-2828.

Los estudios de absorción óptica nos muestran la presencia de dos transiciones energéticas atribuidas a las brechas directa e indirecta del CdIn_2Se_4 , la evaluación de estas transiciones nos permitió calcular los valores de dichas brechas, obteniéndose para la transición directa un valor de 2.09 eV, el cual se encuentra por encima de los valores reportado en la bibliografía, Este incremento se atribuye a la disminución del tamaño de grano, el cual fue calculado usando la ecuación de Sherrer, obteniéndose un valor de 40.1 nm.

El potencial de banda plana fue calculado por la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, la cual nos arrojó un valor de potencial de -0.57 V Vs Ag/AgCl a pH 8, esta misma técnica nos permitió determinar el tipo de conducción y la concentración de portadores mayoritarios de la película, obteniéndose que el semiconductor presente es de tipo-n y posee una concentración de potadores mayoritarios de 7.52×10^{21} cm^{-3} . El valor de potencial de banda permitió estimar lo



valores de energía de los bordes de las bandas de conducción y valencia, asumiendo que el potencial de banda plana es igual al nivel de Fermi, y que este para un semiconductor tipo-n se encuentra muy próximo a la banda de conducción; estos valores fueron comparados con los valores de los potenciales de evolución de hidrógeno y oxígeno, observándose que a los valores de pH realizado el estudio, este semiconductor nos permitiría el desprendimiento de oxígeno.

El estudio de voltametría cíclica del sistema pseudo-binario CdSe-CdTe, indicó que es posible la síntesis de $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ en un rango de potencial de -0.800 V hasta -1.1 V, obteniendo materiales con diferente estequiometrias.

www.bdigital.ula.ve



Capítulo VIII. Referencias Bibliográficas

- (1) Muthukumarasamy, N.; Jayakumar, S.; Kannan, M. D.; Balasundaraprabhu, R. Structural Phase Change and Optical Band Gap Bowing in Hot Wall Deposited $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ Thin Films. *Sol. Energy* **2009**, *83*, 522–526.
- (2) Nikale, V. M.; Bhosale, C. H. Properties of Spray-Deposited CdIn_2Se_4 Thin Films for Photovoltaic Applications. *Sol. Energy Mater.* **2004**, *82*, 3–10.
- (3) Miller, B.; Journal, T.; Fisica, C. De. Ternary Chalcogenide-Based Photoelectrochemical Cells. *J. Electrochem. Soc.* **1982**, *132*, 1829–1835.
- (4) Chen, Y. P.; Brill, G.; Dhar, N. K. MBE Growth of CdSeTe/Si Composite Substrate for Long-Wavelength IR HgCdTe Applications. *J. Cryst. Growth* **2003**, *252*, 270–274.
- (5) Murali, K. R.; Subramanian, V. Characteristics of Synthesized CdSeTe Powder. *J. Mater. Sci.* **1999**, *34*, 3417–3419.
- (6) Dalchiele, E. A.; Cattarin, S.; Musiani, M. M. Preparation of CdIn_2Se_4 Thin Films by Electrodeposition. *J. Appl. Electrochem.* **1998**, *28*, 1005–1008.
- (7) Lincot, D. Electrodeposition of Semiconductors. *Thin Solid Films* **2005**, *487*, 40–48.
- (8) Benamar, E.; Rami, M.; Fahoime, M.; Chraïbi, F.; Ennaoui, A. Electrodeposition and Characterization of $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ Semiconducting Thin Films. *Solid State Sci.* **1999**, *1*, 301–310.
- (9) Bouroushian, M.; Charoud-got, J.; Loizos, Z.; Spyrellis, N.; Maurin, G. Structure and Properties of CdSe and $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ Electrolytic Deposits on Ni and Ti Cathodes : Influence of the Acidic Bath pH. *Thin Solid Films* **2001**, *381*, 39–47.
- (10) Martínez, a; Arriaga, L.; Fernández, a; Cano, U. Band Edges Determination of CuInS Thin Films Prepared by Electrodeposition. *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *88*, 417–420.
- (11) Pourbaix, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*; Engineers, N. A. of C., Ed.; 1er ed.; New York, 1974; p. 644.
- (12) González Velasco, J. *Fotoelectroquímica de Semiconductores: Su Aplicación a La Conversión Y Almacenamiento de La Energía Solar*; Reverté, S. A: Barcelona, 2010.
- (13) Shalimova, K. . *Física de Los Semiconductores*; 1era ed.; Mir: Moscú, 1975; p. 316.

- (14) Martínez, A. Desarrollo Y Aplicaciones de Un Microscopio Óptico de Barrido Para La Caracterización de Materiales Semiconductores En Células Fotoelectroquímica, Complutense de Madrid, 1994.
- (15) Blossey, D. F. Wannier Exciton in an Electric Field. II. Electroabsorption in Direct-Band-Gap Solids. *Phys. Rev. B* **1971**, 3, 1382–1391.
- (16) Satoca, D. M. Fotoelectroquímica de Electrodos Semiconductores Nanocrystalinos: Proceso de Transferencia de Carga Y Estrategias de Mejora de La Fotoactividad, Universidad de Alicante, 2010, p. 391.
- (17) Blesa, M. A. *Eliminación de Contaminantes Por Fotocatálisis Heterogénea*; 1era ed.; La Plata, 2001; p. 304.
- (18) Licht, S.; Bard, A. J.; Stratmann, M. Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry. *Encyclopedia of electrochemistry*, 2002, 6, 3–53.
- (19) Bott, A. W.; Ph, D. Electrochemistry of Semiconductors. *Curr. Sep.* **1998**, 17, 87–91.
- (20) Grätzel, M. Photoelectrochemical Cells. *Nature* **2001**, 414, 338–334.
- (21) Vante, A. N. *Electroquímica Y Electrocatálisis Materiales: Aspectos Fundamentales Y Aplicaciones Vol. Ib*; e-libro.net: Buenos Aires, 2003; p. 120.
- (22) Bagostsky, V. S. *Fundamentals of Electrochemistry*; 2da ed.; John Wiley & Sons, Inc., Hoboken: New Jersey, 2006; p. 715.
- (23) Brett, C.; Maria, A. N. A.; Brett, O. *Electrochemistry Principles, Methods and Applications*; Oxford University Press Inc: New York, 1993; p. 419.
- (24) Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; Swain, E.; Robey, C. *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications*; 2da ed.; Jonh Willey and Sons, Inc: New York, 2001; p. 814.
- (25) Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, 238, 37–38.
- (26) Hashimoto, K.; Irie, H.; Fujishima, A. TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, 44, 8269–8285.
- (27) Harris, L. a; Wilson, R. H. Semiconductors for Photoelectrolysis. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1978**, 8, 99–134.

- (28) Schlesinger, M.; Paunovic, M. *Modern Electroplating*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2010; p. 737.
- (29) Brenner, A. *Electrodeposition of Alloys Principles and Practice*; Academic Press: New York, 1963; Vol. I, p. 719.
- (30) Kröger, F. A. Cathodic Deposition and Characterization of Metallic or Semiconducting Binary Alloys or Compounds. *J. Electrochem. Soc.* **1978**, *125*, 2028–2034.
- (31) Kazacos, M. S.; Miller, B. Studies in Selenious Acid Reduction and CdSe Film Deposition. *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127*, 869.
- (32) Skyllas Kazacos, M.; Miller, B. Electrodeposition of CdSe Films from Selenosulfite Solution. *Electrochem. Sci. Technol.* **1980**, *127*, 2378–2381.
- (33) Kressin, A. M.; Doan, V. V.; Klein, J. D.; Sailor, M. J. Synthesis of Stoichiometric Cadmium Selenide Films via Sequential Monolayer Electrodeposition. *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 1015–1020.
- (34) Datta, J.; Bhattacharya, C.; Bandyopadhyay, S. Cathodic Deposition of CdSe Films from Dimethyl Formamide Solution at Optimized Temperature. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *253*, 2289–2295.
- (35) Rashwan, S. M.; Abd El-Wahab, S. M.; Mohamed, M. M. Electrodeposition and Characterization of CdSe Semiconductor Thin Films. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2007**, *18*, 575–585.
- (36) Panicker, M. P. R.; Knaster, M.; Kroger, F. A. Cathodic Deposition of CdTe from Aqueous Electrolytes. **1978**, 566–572.
- (37) Bhattacharya, R. N.; Rajeshwar, K. Electrodeposition of CdTe Thin Films. 2032–2037.
- (38) Ham, S.; Choi, B.; Myung, N.; de Tacconi, N. R.; Chenthamarakshan, C. R.; Rajeshwar, K.; Son, Y. Electrodeposition of CdTe Thin Films on Te-Modified Polycrystalline Gold Substrates. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *601*, 77–82.
- (39) Montilla, M.; Alarcón, D. Electrodeposición de Películas Delgadas de CdTe Sobre Electrodo de Oro En Soluciones Acuósas de EDTA-Amonio. *Rev. Tec. Ing. Univ. zulia* **2007**, *30*, 209–215.

- (40) Miyake, M.; Murase, K.; Hirato, T.; Awakura, Y. Effect of Anions on Electrodeposition of CdTe from Ammoniacal Basic Solutions. *Surf. Coatings Technol.* **2003**, *170*, 108–111.
- (41) Herrero, J.; Ortega, J. Electrochemical Synthesis of Photoactive In_2Se_3 Thin Films. *Sol. Energy* **1987**, *16*, 477–485.
- (42) Massaccesi, S.; Sanchez, S.; Vedel, J. Electrodeposition of Indium Selenide In_2Se_3 . *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *412*, 95–101.
- (43) Kumar, L.; Singh, B.; Misra, a; Misra, S.; Sharma, T. Characterization of CdSeTe Sintered Films for Photovoltaic Applications. *Phys. B Condens. Matter* **2005**, *363*, 102–109.
- (44) Adachi, S. *Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III – V and II – VI Semiconductors*; 1era ed.; John Wiley & Sons Ltd: Noida, 2009; p. 391.
- (45) Stickney, J. *Advances in Electrochemical Science and Engineering*; 1era ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 2002; Vol. 7, p. 349.
- (46) Bhattacharya, C.; Datta, J. Synthesis of Nanostructured Cd-Se-Te Films through Periodic Voltammetry for Photoelectrochemical Applications. *J. Solid State Electrochem* **2007**, *11*, 215–222.
- (47) Benamar, E.; Rami, M.; Fahoume, M.; Chraïbi, F.; Ennaoui, A. Physical Properties of $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ Thin Films Prepared by Electrodeposition. *M. J. Condens. MATTER* **2000**, *3*, 71–75.
- (48) Saaminathan, V.; Murali, K. R. Variation of n_d and V_{fb} for Different Compositions of $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ Thin Films by Pulse Plating Technique. *Phys. B* **2006**, *373*, 233–239.
- (49) Murali, K. R.; Swaminathan, V. Effect of Pulse Reversal on the Properties of Pulse Plated $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ Thin Films. *J. Appl. Electrochem.* **2002**, *32*, 1151–1156.
- (50) Chandrasekar, M. S.; Pushpavanam, M. Pulse and Pulse Reverse Plating Conceptual, Advantages and Applications. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 3313–3322.
- (51) Picco, P.; Abbati, I.; Braicovich, L.; Cerrina, F.; Levy, F.; Margaritondo, G. Crystal Structure Effects in the Valence Band of the Defect Zinc Blend Semiconductor CdIn_2Se_4 . *Phys. Lett. A* **1978**, *65*, 447–449.

- (52) Chizhikov, V. I.; Panyutin, V. L.; Ponedelnikov, B. E.; Rozenson, A. E. Dépendance Température de Le Largeur de Bande Interdite Dans CdIn_2Se_4 . *J. Phys.* **1981**, *42*, 1039–1044.
- (53) Zmiy, O. F.; Mishchenko, I. a.; Olekseyuk, I. D. Phase Equilibria in the Quasi-Ternary System $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$. *Chem. Met. Alloy. 1* **2004**, *35*, 274–282.
- (54) Zmiy, O. F.; Mishchenko, I. a.; Olekseyuk, I. D. Phase Equilibria in the Quasi-Ternary System $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$. *J. Alloys Compd.* **2004**, *367*, 49–57.
- (55) Nikale, V. M.; Gaikwad, N. S.; Rajpure, K. Y.; Bhosale, C. H. Structural and Optical Properties of Spray-Deposited CdIn_2Se_4 Thin Films. *Mater. Chem. Phys.* **2002**, *78*, 363–366.
- (56) Abdel-Aal, A. The Optical Parameters and Photoconductivity of $\text{Cd}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_{9-x}$ Chalcogenide Thin Films. *Phys. B* **2007**, *392*, 180–187.
- (57) Ahn, J.; Cai, G.; Mane, R. S.; Todkar, V. V.; Shaikh, A. V.; Chung, H.; Yoon, M.; Han, S. Electrochemically Deposited Photoactive CdIn_2Se_4 Thin Films: Structural and Optical Studies. *Sol. Energy* **2007**, *253*, 8588–8591.
- (58) Mahalingam, T.; Thanikaikarasan, S.; Chandramohan, R.; Chung, K.; Chu, J. P.; Rhee, J.-K. Electrosynthesis and Studies on Cadmium-Indium-Selenide Thin Films. *Mater. Sci. Eng. B* **2010**, *174*, 236–241.
- (59) Skoog, D. A.; Holler, J. F.; Nieman, T. A. *Principios de Análisis Instrumental*; 5ta ed.; McGraw-Hill: Madrid, 2001; p. 997.
- (60) Southampton, G. E. *Instrumental Methods in Electrochemistry Southampton Electrochemistry*; 1era ed.; Group Ellis Horwood: Southampto, 1986; Vol. 31, p. 410.
- (61) Goldstein, J. I.; Lyman, C. E.; Lifshin, E.; Newbury, D. E.; Echlin, P.; Joy, D. C.; Sawyer, L.; Michael, J. R. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*; 3era ed.; Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, 2003; p. 675.
- (62) Goodhew, P.; Humpherys, J.; Beanland, R. *Electron Microscopy and Analysis*; 3era ed.; Taylor and Francis Inc: London and New York, 2001; p. 243.
- (63) Birkholz, M. *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2005; p. 340.

- (64) Gomez, W. P.; Vanmaekelbergh, D. Impedance Spectroscopy at Semiconductor Electrodes: Review and Recent Developments. *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 967–973.
- (65) Zamorano, A.; Begoña, M. Estudio Mediante Microbalanza de Cristal de Cuarzo Del Crecimiento En Disolución Acuosa de Láminas Delgadas Semiconductoras, Universidad autónoma de madrid, 2007, p. 179.
- (66) Dolati, a.; Afshar, a.; Ghasemi, H. A Kinetic Study on the Electrodeposition of Cadmium with the Presence of Organic Agents in Sulfate Solutions. *Mater. Chem. Phys.* **2005**, *94*, 23–28.
- (67) Jayakrishnan, S. A Voltametric Study on the Electrodeposition and Dissolution of Cadmium in Plating Solutions. *Bull. Electrochem.* **2001**, *18*, 19–24.
- (68) Shen, C.; Zhang, X.; Li, H. Influence of Different Deposition Potentials on Morphology and Structure of CdSe Films. *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *240*, 34–41.
- (69) Montiel, T.; Solorza, O.; Sánchez, H. Study of Cadmium Electrochemical Deposition in Sulfate Medium. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 1031–1037.
- (70) Harris, D. *Análisis Químico Cuantitativo*; 3er ed.; Editorial reverté, S.A: New York, 2003; p. 898.
- (71) Laitien, H.; Harris, W. *Chemical Analysis*; McGraw-Hill: New York, 1975; p. 627.
- (72) Rodríguez serrano, M. Limpieza Superficial de Pintura de Caballete Mediante Soluciones Acuosas de EDTA., Universitat Politècnica de València., 2011, p. 131.
- (73) Andrews, R. W.; Johnson, D. C. Voltammetric Deposition and Stripping of Selenium (1V) at a Rotating Gold-Disk Electrode in 0 . 1 M Perchloric Acid. *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 294–299.
- (74) Zein El Abedin, S.; Saad, a. Y.; Farag, H. K.; Borisenko, N.; Liu, Q. X.; Endres, F. Electrodeposition of Selenium, Indium and Copper in an Air- and Water-Stable Ionic Liquid at Variable Temperatures. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 2746–2754.
- (75) Lai, Y.; Liu, F.; Li, J.; Zhang, Z.; Liu, Y. Nucleation and Growth of Selenium Electrodeposition onto Tin Oxide Electrode. *J. Electroanal. Chem.* **2010**, *639*, 187–192.

- (76) Aal, a. A.; Voigts, F.; Chakarov, D.; Endres, F. Electrodeposition of Selenium from 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium Trifluoromethylsulfonate. *Electrochim. Acta* **2012**, *59*, 228–236.
- (77) Kowalik, R. Microgravimetric Studies of Selenium Electrodeposition Onto Different Substrates. *Arch. Metall. Mater.* **2014**, *59*, 45–47.
- (78) Saji, V. S.; Lee, C.-W. Selenium Electrochemistry. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 10058.
- (79) Piercy, R.; Hampson, N. . The Electrochemistry of Indium. *J. Appl. electrochmistry* **1975**, *5*, 1–15.
- (80) Muñoz, A. G.; Saidman, S. B.; Bessone, J. B. Electrodeposition of Indium onto Vitreous Carbon from Acid Chloride Solutions. **1999**, *146*, 2123–2130.
- (81) Mori, E.; Baker, C. K.; Reynolds, J. R.; Rajeshwar, K. Aqueous Electrochemistry and Gold of Tellurium at Glassy Carbon. A Combined Voltammetry-Oscillating Microgravimetry Study Quartz Crystal. *J. Electroanal. Chem* **1988**, *252*, 441–451.
- (82) Soliman, M.; Kashyout, a. B.; Shabana, M.; Elgamal, M. Preparation and Characterization of Thin Films of Electrodeposited CdTe Semiconductors. *Renew. Energy* **2001**, *23*, 471–481.
- (83) Li, F.-H.; Jia, F.-L.; Wang, W. Studies of the Electrochemical Reduction Processes of Bi^{3+} , HTeO_2^+ and Their Mixtures. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 7394–7402.
- (84) Pawar, S.; Moholkar, a; Rajpure, K.; Bhosale, C. Electrosynthesis and Characterization of CdSe Thin Films: Optimization of Preparative Parameters by Photoelectrochemical Technique. *J. Phys. Chem. Solids* **2006**, *67*, 2386–2391.
- (85) Pawar, S. M.; Moholkar, A. V.; Bhosale, C. H. Influence of pH on Electrochemically Deposited CdSe Thin Films. *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 1034–1038.
- (86) Lokhande, C.; Lee, E.; Jung, K.; Joo, O. Electrosynthesis of Cadmium Selenide Films from Sodium Citrate–selenosulphite Bath. *Mater. Chem. Phys.* **2005**, *91*, 399–403.
- (87) Chowdhury, R. I.; Islam, M. S.; Sabeth, F.; Mustafa, G.; Farhad, S. F. U.; Saha, D. K.; Chowdhury, F. A. Characterization of Electrodeposited Cadmium Selenide Thin Films. **2012**, *60*, 137–140.

- (88) Kim, S.-H.; Han, W.-K.; Lee, J.-H. Electrochemical Characterization of CdSe and CdTe Thin Films Using Cyclic Voltammetry. *Curr. Appl. Phys.* **2010**, *10*, S481–S483.
- (89) Bouroushian, M. *Electrochemistry of Metal Chalcogenides*; Scholz, F., Ed.; Springer-Verlag: New York, 2010.
- (90) Maurin, G.; Solorza, O.; Takenouti, H. CdTe Electrodeposition Some New Data from AC Impedance. *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *202*, 323–328.
- (91) Mori, E.; Rajeshwar, K. The Kinetics of Electrocrystallization of Tellurium and Cadmium telluride at the Glassy Carbon Surface. *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *258*, 415–429.
- (92) Barker, J.; Binns, S. P.; Johnson, D. R.; Marshall, R. J.; Oktik, S.; Ozsan, E.; Patterson, H.; Ransome, S. J.; Roberts, S.; Sadeghi, M.; et al. Electrodeposited CdTe for Thin Film Solar Cells. *Int. J. Sol. Energy.* **1992**, *12*, 37–41.
- (93) Sella, C.; Pascale, B.; Jacques, V. The Electrodeposition Mechanism of CdTe from Acidic Aqueous Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 2043–2047.
- (94) Traore, M.; Modolo, R.; Vittori, O. Electrochemical Behaviour of Tellurium and Silver Telluride at Rotating Glassy Carbon Electrode. *Electrochem. acta* **1988**, *33*, 991–996.
- (95) Vittori, O. Polarographic Study of Adsorbed Tellurium at the Hanging and Dropping Mercury Electrodes in 1 M Hydrochloric or Perchloric Acid Solutions. *Anal. Chim. Acta* **1980**, *121*, 315–319.
- (96) Van Ngac, N.; Vittori, O.; Quarin, G. Voltammetric and Chronoamperometric Studies of Tellurium Electrodeposition on Glassy Carbon and Gold Electrodes. *J. electroanal. chem* **1984**, *167*, 227–235.
- (97) EL-Nahass, M. M.; Farag, A. A. M.; El-Sayer, H. E. A. Structural and Optical Characterization of Polycrystalline $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ Thin Films. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2003**, *77*, 819–826.
- (98) Rabchynski, S. M.; Ivanou, D. K.; Streltsov, E. a. Photoelectrochemical Formation of Indium and Cadmium Selenide Nanoparticles through Se Electrode Precursor. *Electrochem. commun.* **2004**, *6*, 1051–1056.
- (99) Kois, J.; Volobujeva, O.; Bereznev, S. One-Step Electrochemical Deposition of CuInSe_2 Absorber Layers. *Phys. Status Solidi* **2008**, *5*, 3441–3444.

- (100) Alkire, R. C.; Kolb, D. M.; Lipkowski, J.; Ross, P. N. R. *Advances in Electrochemical Science and Engineering, Volume 12*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, FRG, 2002; Vol. 12.
- (101) Friedfeld, R.; Ra, R. P.; Mantovani, J. G. Electrodeposition of $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}$ Thin Films. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1999**, *58*, 375–385.
- (102) Valdés, M.; Vázquez, M.; Goossens, a. Electrodeposition of CuInSe_2 and In_2Se_3 on Flat and Nanoporous TiO_2 Substrates. *Electrochim. Acta* **2008**, *54*, 524–529.
- (103) Zhang, L.; Jiang, F. .; Feng, J. . Formation of CuInSe_2 and $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ Films by Electrodeposition and Vacuum Annealing Treatment. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, *80*, 483–490.
- (104) Senthilkumar, M.; Mathiyarasu, J.; Joseph, J.; Phani, K. L. N.; Yegnaraman, V. Electrochemical Instability of Indium Tin Oxide (ITO) Glass in Acidic pH Range during Cathodic Polarization. *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *108*, 403–407.
- (105) Cattarin, S.; Furlanetto, F.; Musiani, M. M. Cathodic Electrodeposition of Se on Ti Electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *415*, 123–132.
- (106) Graham, a. K.; Pinkerton, H. L.; Boyd, H. J. Electrodeposition of Amorphous Selenium. *J. Electrochem. Soc.* **1959**, *106*, 651–654.
- (107) Mellor, J. W. *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, 1era ed.; Longmans, Green and CO: New York, 1940; Vol. X, p. 705.
- (108) Lottici, P. P.; Antonioli, G.; Razzetti, C. Ordered-Vacancy Compound Semiconductors: An EXAFS Study of the Structure of $\text{A-CdIn}_2\text{Se}_4$. *J. Phys. Chem. Solids* **1989**, *50*, 967–973.
- (109) Marinelli, M.; De Pascale, T. M.; Meloni, F.; Mula, G.; Serra, M.; Baroni, S. Theoretical Study of Cubic versus Tetragonal Structures of Defect Zinc-Blende Semiconductors: CdIn_2Se_4 . *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 1725–1731.
- (110) El-Nahass, M. . Optical Properties of CdIn_2Se_4 Thin Films. *appl. Phys. A* **1991**, *52*, 353–357.
- (111) Khusayfan, N. M. Optical Properties of CdIn_2Se_4 Thin Films in the Region of the Fundamental Absorption Edge. *Aust. J. Basic Appl. Sci.* **2012**, *6*, 329–336.
- (112) Moradian, R.; Ghobadi, N.; Roushani, M.; Shmsipur, M. Synthesis, Characterization and Size Dependent Energy Band Gap of Binary CdSe Quantum Dot and Its Nanoparticle Film. *J. Iran. Chem. Soc.* **2011**, *8*, S104–S109.

- (113) Chandran, A.; Francis, N.; Tibi, J.; George, K. C. Synthesis , Structural Characterization and Optical Bandgap Determination of Zns Nanoparticles. *SB Acad. Rev.* **2010**, *XVII*, 17–21.
- (114) Elliott, R. J. Intensity of Optical Absorption by Excitons. *Phys. Rev.* **1957**, *108*, 1384–1389.
- (115) Power, C.; Molina, I.; Chacón, L.; González, J. Absorción Óptica a Altas Presiones Del TLGaSe2. *Rev. Mex. Física* **2010**, *56*, 217–222.
- (116) Calderón, E.; Villarreal, M. A.; Fernández, B.; Salas, M.; Perez, J.; Nieves, L. Propiedades Ópticas Del Sistema Semiconductor $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{Ag}_{2x}\text{GeSe}_3$. *Rev. Lat. Met. Mat* **2013**, *2*, 265–271.
- (117) Lvovich, V. F. *Impedance Spectroscopy-Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*; John Wiley & Sons, Inc., Hoboken: New Jersey, 2012; p. 345.
- (118) Hens, Z.; Gomes, W. P. Electrochemical Impedance Spectroscopy at Semiconductor Electrodes: The Recombination Resistance Revisited. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *437*, 77–83.
- (119) Morrison, S. R. *Electrochemistry at Semiconductor and Oxide Metal Electrodes*; Plenum Pre: New York, 1980; p. 397.
- (120) Liao, L.; Zhang, Q.; Su, Z.; Zhao, Z.; Wang, Y.; Li, Y.; Lu, X.; Wei, D.; Feng, G.; Yu, Q.; et al. Efficient Solar Water-Splitting Using a Nanocrystalline CoO Photocatalyst. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9*, 69–73.
- (121) Brudnik, a.; Gorzkowska-Sobaś, a.; Pamuła, E.; Radecka, M.; Zakrzewska, K. Thin Film TiO_2 Photoanodes for Water Photolysis Prepared by Dc Magnetron Sputtering. *J. Power Sources* **2007**, *173*, 774–780.
- (122) Fujishima, A.; Honda, K. EElectrochemical Photolysis of Water at Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, *238*, 37–38.
- (123) Liu, M.; de Leon Snapp, N.; Park, H. Water Photolysis with a Cross-Linked Titanium Dioxide Nanowire Anode. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 80–87.



www.bdigital.ula.ve **Apéndice**

Double Potentiostatic Deposition and Characterization of CdIn_2Se_4 Semiconductor

¹Y. Balladores, ²J. Márquez, ³Y. Martínez, ⁴O. P. Márquez, ⁵L. Maufredy, ⁶S. A. López-Rivera

^{1,2,3,4,5}Laboratorio de Electroquímica.

⁶Laboratorio de Física Aplicada.

Facultad de Ciencias, Departamento de Química- Universidad de los Andes, Mérida 5101 - Venezuela.

ABSTRACT

CdIn_2Se_4 thin films have been synthesized by potentiostatic deposition from cadmium, indium, and selenium species after performing a voltammetric study on single, binary, and ternary mixtures of their precursor salts in aqueous acidic media. The electrochemical reaction steps were defined under different conditions and the obtained materials were identified and characterized by scanning electron microscopy, energy dispersion X-ray spectroscopy, X-ray diffraction, optical absorption spectroscopy, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). After optimizing several parameters, a highly pure CdIn_2Se_4 ternary semiconductor was synthesized by a double-pulse potentiostatic technique followed by annealing and recrystallization. Optical studies were carried out to obtain the absorption spectrum of the semiconductor and its direct band-gap energy (E_g) was found to be 1.73 eV. EIS measurements were performed to evaluate the flat band potential (E_f) of the material and a value of -0.468 V (vs. Ag/AgCl) was obtained. The presence of major negative carriers and the n-type nature of the semiconductor were also confirmed. Crystallographic lattice parameters confirming the α -phase of the semiconductor and the cluster size distribution of the deposit are also reported. The results support the incorporation of the synthesized semiconductor into solar photovoltaic cells.

Keywords: Pulsed synthesis of CdIn_2Se_4 , Flat band potential, Band gap energy, Semiconductors, Photo electrochemistry.

1. INTRODUCTION

Ternary compounds with defect chalcopyrite structures have been widely investigated due to their applications in nonlinear optics, acoustic optics, and solar cells. Semiconducting ternary compounds of the type $A^{\text{II}}B^{\text{III}}_2X^{\text{VI}}_4$ (where A = Cd; B = In; and X = Se in this work) mainly have a tetragonal structure described by the space group I (-4)- S_4^2 , denominated defect chalcopyrite and defect stannite with space group $D_{2d}^7 - 142m$, derived from the chalcopyrite structure with space group I (-4)2d - D_{2d}^{11} by substituting some cations with vacancies in the unit cell. In such a structure, each metal ion is coordinated to the tetrahedron of chalcogen ions, whose axis slightly deviates from the fourfold axis of the tetragonal crystal. Another structure occurring in this group (CdIn_2S_4) is the spinel structure with space group $T_d^2 - F (-4)3m$. The semiconductor CdIn_2Se_4 is considered to be of technological importance because of its applications in optoelectronics and solar cells. Several physical and chemical synthetic methods have shown to be suitable for its preparation and good results are reported in the literature by using different techniques including spray-deposited thin films [1-5], chemical solution [6], melting and annealing techniques [7], thermal evaporation [8], vacuum evaporation [9], sol-gel method [10], epitaxial molecular beam [11], and others [12]. Electrochemical techniques are now being exploited because of their potentiality and economy when used for these syntheses. In particular, CdIn_2Se_4 was prepared by the simple and inexpensive electrode position technique [13], either by sequential electrode position of individual elemental layers or by direct alloy electrode position, which provides all constituents from the same electrolytic medium in a single step. Annealing and recrystallization have also been carried out to induce reactions between the constituents. The authors of that work concluded that a sequential electrode position study allowed the

optimization of both deposition potentials and solution compositions for each of the deposited elements in order to obtain better morphologies; some secondary phases were also detected. More recently [14], electrochemically deposited photoactive CdIn_2Se_4 was successfully prepared, and some other studies on electrochemically synthesized CdIn_2Se_4 have also been published [15, 16]. The aim of this work is to propose an inexpensive and simple procedure for preparing highly pure materials (particularly those of great interest for inclusion in solar cells) by electrochemical synthetic methods, as well as to characterize and study the properties of electrodeposited CdIn_2Se_4 films.

2. EXPERIMENTAL

The electrode position of CdIn_2Se_4 thin films was achieved after a study by cyclic voltammetry in a three-electrode, two-compartment thermostatic cell using titanium and indium tin oxide (ITO) as working electrodes and a platinum plate as the counter electrode. All measurements were taken against a silver/silver chloride reference electrode. Voltammetric experiments were performed in 5.0 mM SeO_2 , 5.0 mM $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, and 2.5 mM In (III) in 0.5 M Na_2SO_4 solution at pH 2.5 within the potential range (0.0 to -1.3) V at a sweep rate of 0.05 $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$. After optimizing all the parameters (i.e., composition, time, temperature, and deposition potential), the deposition of the films was performed by applying a double pulse potential (with an amplitude of -0.95 V, applied during 25 min, and a reverse potential of -0.50 V, applied for 6 min) at 80 °C. An additional heating treatment at 450 °C (under selenium atmosphere for 3h) was then required to obtain the ternary compound. All the electrochemical experiments were performed using a PAR 273A potentiostat/galvanostat coupled to a microcomputer. A Hitachi S-2500 scanning electron microscope coupled to an X-ray dispersive energy

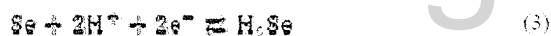
<http://www.ejournalofscience.org>

detector allowed us to characterize the morphology, cross-section, and elemental composition of the thin films. The crystal structure was determined using a Siemens D5005 model X-ray diffractometer. The band gap of the CdIn₂Se₄ thin film deposited on an ITO substrate was calculated by absorbance measurements performed on an automated Cary 17 spectrophotometer. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) experiments were performed using an AUT 302N potentiostat / galvanostat coupled to a FRA 32 M 110 impedance module.

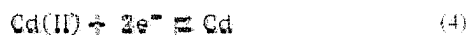
3. RESULTS

3.1 Cyclic Voltammetry Studies on Cd / In / Se

The cyclic voltammograms of the precursor salts in 0.5 M Na₂SO₄ on a titanium disk electrode (0.28 mm² geometric area) are shown in figure 1. An autocatalytic type deposition wave (-0.60 V) in the reverse sweep (figure 1a, equation 2) follows the Se (IV) electroreduction to Se (0) (-0.62 V). The further reduction to Se (2-) (equation 3) is not well defined in the figure, but as it has been reported in the literature [13, 16], elemental selenium formed at room temperature is amorphous and poorly conducting, and therefore, no well-defined signal should be expected.



The cyclic voltammogram corresponding to the electroreduction of Cd (II) to Cd (-0.81 V) — and its electrooxidation counterpart, that is, Cd to Cd (II) (-0.66 V) — can be seen in figure 1b, while the reduction peak due to the process: In (III) to In (0) (-0.92 V) is observed in figure 1c. Once the deposition potential of the individual precursor species was defined, binary and ternary phases were considered (typical results are shown in figure 2), allowing the optimization of parameters such as the concentration of the species, deposition potentials, and electrolysis time. The reduction peaks of the three components are defined in the cyclic voltammogram and the peak that appears at potentials more negative than -0.9 V in figure 2b could involve the formation of multi-component phases.



$$E_{\text{Red}} = -0.81 \text{ V vs. Ag/AgCl(sat)} \quad E_{\text{Oxid}} = -0.66 \text{ V vs. Ag/AgCl(sat)}$$



$$E = -0.92 \text{ V vs. Ag/AgCl(sat)}$$

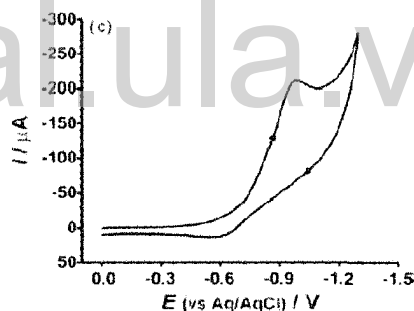
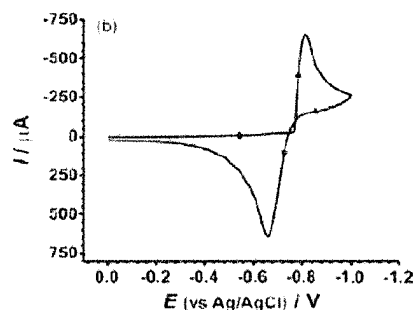
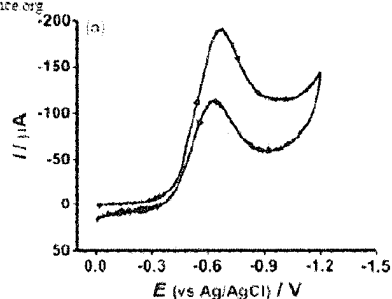
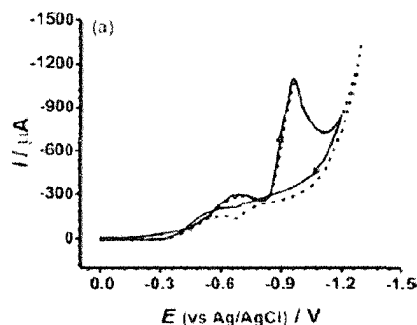


Fig 1: Cyclic voltammograms in 0.5 M Na₂SO₄ at pH 2.5: (a) 5 mM SeO₂, (b) 5 mM CdCl₂, (c) 1 mM In(III) on titanium at 0.05 v s⁻¹



<http://www.ejournalofscience.org>

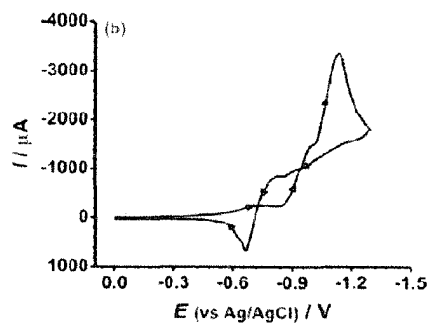
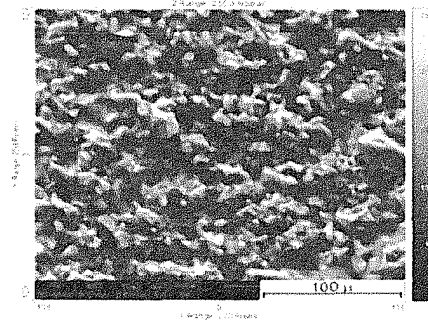


Fig 2: Cyclic voltammograms in 0.5 M Na_2SO_4 at pH 2.5: (a) 5 mM SeO_2 and 5 mM $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. (b) 5 mM SeO_2 , 5 mM $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, and 1.0 mM In (III) on titanium at 0.05 v s^{-1}

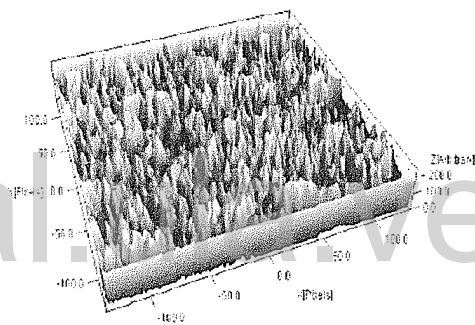
shown in figure 5 and an image of the cross-section of ternary film compound deposited over ITO is shown figure 6.



(a)

3.2 Electrode position

A systematic study of the electrodeposited binary phases as a function of the solution temperature was carried out using 5.0 mM SeO_2 , 5.0 mM $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, and 1.0 mM In (III) in 0.5 M Na_2SO_4 at pH 2.5. Pourbaix diagrams were additionally considered to find the appropriate experimental conditions for preparing the binary semiconductor phases. A double-potential pulse method (-0.95 V for 25 min and -0.50 V for 6 min) on titanium and ITO supports was applied at 80°C , chosen after evaluating the system. Figure 3 shows diffractograms of the deposits on ITO (better definition) at different temperatures. All the binary phases were successfully identified.



(b)

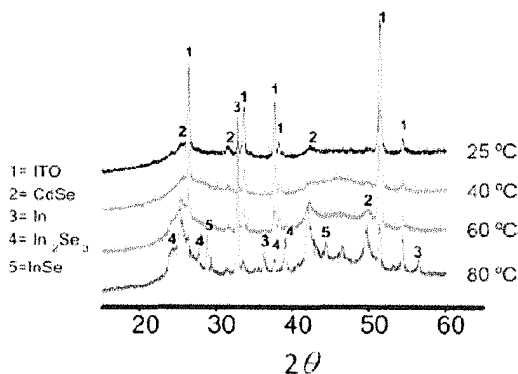
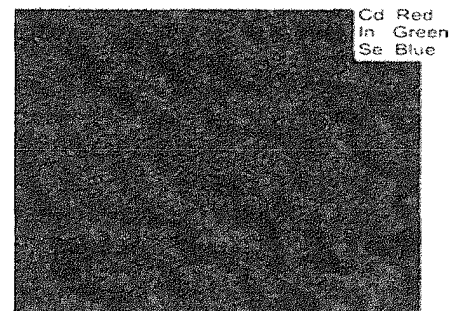


Fig 3: X-ray diffractograms of the produced species as a function of the electrode position temperature



(c)

The ternary CdIn_2Se_4 material was obtained after annealing of the two binary phases, CdSe and In_2Se_3 , under vacuum at 450°C . Figure 4 shows a scanning electron microscopy (SEM) analysis of the CdIn_2Se_4 material including a three-dimensional view of the surface coverage and the height distribution of the clusters (obtained using a trial version of the SPIP image processing software). The energy dispersion X-ray (EDX) elemental analysis results for the ternary compound are

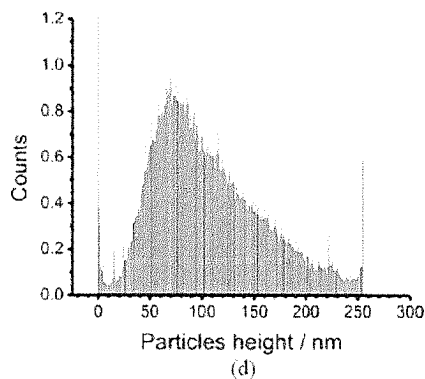
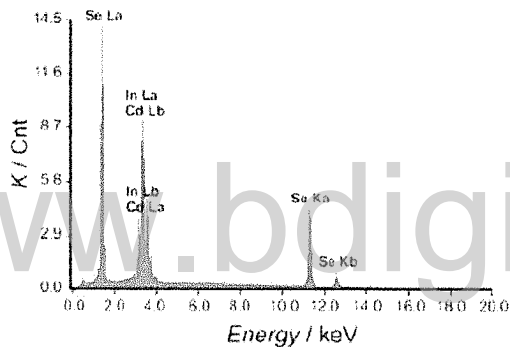


Fig 4: Scanning electronic microscopy of CdIn_2Se_4 . (a) SEM image. (b) three-dimensional view. (c) color elements photograph. and (d) particle-height histogram



Element	% p	% At
Cd L	16.76	14.29
In L	40.39	33.71
Se K	42.85	52.00

Fig 5: Energy dispersion X-ray and elemental analysis of CdIn_2Se_4

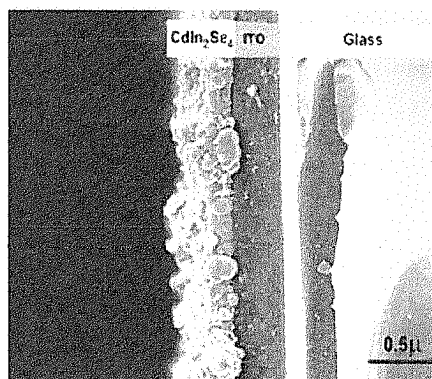


Fig 6: Cross-section of a CdIn_2Se_4 deposit on ITO

3.3 Crystal Structure

The crystal structure of CdIn_2Se_4 can be found in three tetragonal poly types, which are referred to as: α , β and γ . The α phase is a pseudo-cubic-ordered vacancy structure with space group $P(-4)2m-D_{2d}^{13}$, as shown in figure 7a. This cell contains one chemical formula: four anions, three cations and therefore, there is one vacant cation site per unit cell with respect to the perfect zinc blende structure. This phase is referred to as 'pseudo cubic' because $a = b = c$, although the space group is tetragonal. The tetragonal phase β is shown in figure 7b, known as defect chalcopyrite I $(-4)2m$. Both phases (β and γ) differ in the c/a ratio: $\beta: c = 2a$, $\gamma: c = 4a$.

The lattice parameters of the electrochemically deposited material reported in this work were determined by X-ray powder diffraction (XRD) within the $(10-70)^\circ 2\theta$ range shown in figure 8 and table 1: $a = c = 5.8178 \text{ \AA}$, in agreement with the values reported in the literature [17].

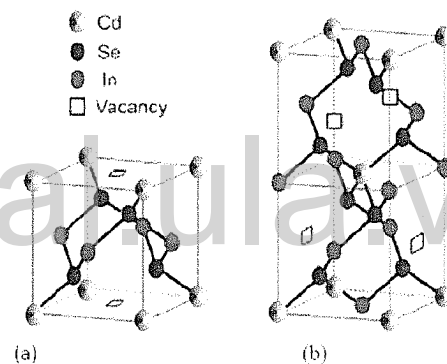


Fig 7: Crystal structures of CdIn_2Se_4 : a) α phase, b) β phase

Further thermal treatment under a selenium atmosphere (at 450°C for 3 h) was found to induce the formation of CdIn_2Se_4 . Figure 8 shows a comparison between the experimental diffraction pattern and the data available at the PDF2 ICDD- 03-065-28-28 data library for CdIn_2Se_4 ; they both agree with a crystalline tetragonal structure with preferential (111) orientation.

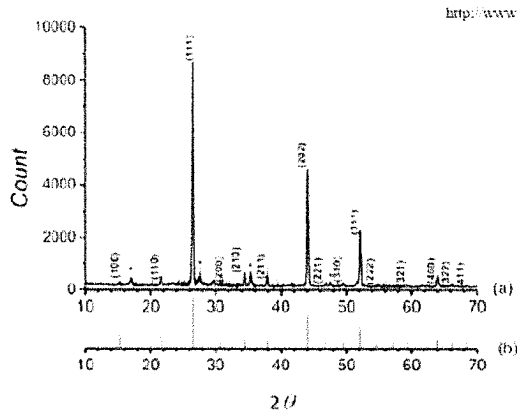


Fig 8: Diffract gram for CdIn₂Se₄ (a) and corresponding diffraction pattern (b)

Table 1: (hkl) Indexes and lattice parameters calculated from the diffract gram in figure 8

h	k	l	2θ (Observed)	2θ (Calculated)
1	0	0	15.208	15.218
1	1	0	21.587	21.586
1	1	1	26.519	26.518
2	1	0	34.447	34.446
2	1	1	37.823	37.853
2	2	0	43.993	43.990
2	2	1	46.815	46.812
3	1	0	49.512	49.510
3	1	1	52.105	52.102
2	2	2	54.611	54.607
3	2	1	59.404	59.399
4	0	0	63.969	63.965
3	2	2	66.186	66.181
4	1	1	68.363	68.360
3	2	1	59.404	59.399
4	0	0	63.969	63.965
3	2	2	66.186	66.181
4	1	1	68.363	68.360

3.4 Optical Absorption Spectroscopy

Optical absorption measurements on CdIn₂Se₄ films were performed at room temperature (25 °C) between 400 and 1100 nm. The results are shown in Figure 9a. Absorption mainly occurs at low wavelength (λ₂) values and an absorption border is present. The nature of the transition may be determined from the dependence of the absorption coefficient (α) on hν, which —for an allowed direct transition— is given by equation 6:

$$\alpha = \frac{A(h\nu)^{1/2}}{h\nu} \quad (6)$$

The plot of (αhν)² versus hν in Figure 9b shows the optical transition, the band gap energy value being estimated from the intercept on the x axis (E_g = 1.73 eV); this value is in agreement with previous results reported in the literature [18,19,20].

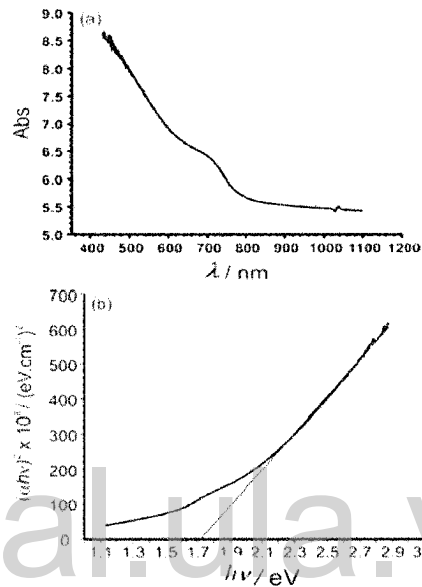


Fig 9: Optical absorption spectrum of CdIn₂Se₄. (b) (αhν)² vs. hν plot for obtaining the band gap

3.5 Electrochemical Impedance

The semiconductor-liquid junction (S-L) of a semiconducting electrode involves the formation of two types of double layers, one at the S-L junction and another one within the space charge region of the semiconductor, giving two types of capacitance. The capacitance due to the S-L double layer is small enough to be neglected so that the measured capacitance can be conveniently considered to be due to the space charge layer. Thus, measurements of the capacitance as a function of the applied bias under depletion conditions provide useful information about the flat band potential, donor density, magnitude of band bending, and width of the depletion layer. The flat band potential, E_{fb}, of a semiconductor gives information about the relative position of the Fermi level in a photo electrode. The measurement of apparent capacitance as a function of potential under depletion conditions is based on the Mott-Schottky relation [21], as shown in equation 7:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \left(\frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_r n q N_D} \right) \left(E - E_{fb} - \frac{k_B T}{q} \right) \quad (7)$$

where C_{sc} is the space charge capacitance per unit area, e is the electronic charge, ε_r is the dielectric constant of the

semiconductor. ϵ_2 is the permittivity of free space. N_D is the donor density. E is the applied voltage. k_B is the Boltzmann constant, and T is the absolute temperature. Since the term $\left(\frac{q}{\epsilon_0 \epsilon_c \epsilon_s N_D}\right)$ in equation (7) is a constant, by neglecting $\frac{k_B T}{e}$, equation 7 can be rewritten as:

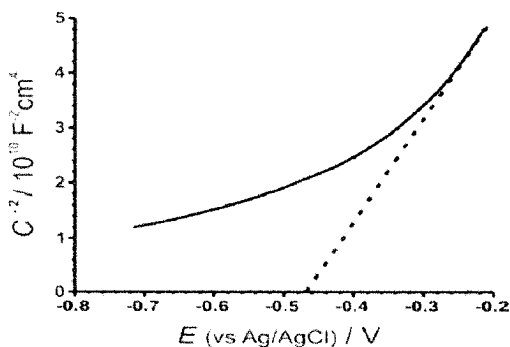
$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \text{Constant}(E - E_{fb}) \quad (8)$$

The plot $\frac{1}{C_{sc}^2}$ vs. E is known as Mott-Schottky plot. The intercept of a linear plot a $C_{sc}^2 = Qt$ determines the value of the flat band potential (E_{fb}). The constant value in this equation is equal to the slope of a Mott-Schottky plot and is given by equation (9):

$$\text{slope} = \left[\frac{q}{2 \epsilon_0 \epsilon_c \epsilon_s N_D} \right] \quad (9)$$

Impedance measurements were carried out on six different $CdIn_2Se_4$ samples at a frequency of 10 kHz. A Mott-Schottky graph for $CdIn_2Se_4$ in 1M Na_2SO_4 (figure 10) allowed us to measure the flat band potential ($E_{fb} = -0.468$ V). The positive slope of the linear region suggests the presence of major negative carriers and an n-type behavior of the semiconductor (the slope has a value of 19.324). The donor concentration, N_D , was calculated from equation 9 and we obtained a value of $7.52 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. We assumed that ϵ_c was 9.7 [22] for $CdIn_2Se_4$ (this is the value reported for $CdGa_2Se_4$) because there is no value available for this semiconductor yet.

The observed linearity deviation in the Mott-Schottky plot suggests that the junctions are of 'graded type' and can be attributed to the presence of both shallow and deep donor levels. This behavior is usually observed in polycrystalline films [23].



Mott-Schottky plot for $CdIn_2Se_4$ in 1 M Na_2SO_4 to estimate the flat band potential

4. CONCLUSIONS

The reduction potentials of single and combined (binary and ternary) Cd (II), In (III), and Se (IV) species in Na_2SO_4 (pH 2.5) on a titanium substrate were measured and optimal conditions for the further synthesis of $CdIn_2Se_4$ were defined.

The electrochemical double-pulse potentiostatic technique, assisted by further annealing and recrystallization processes, was found to be a powerful tool to enhance the crystallinity and purity of the semiconductor.

SEM, XRD, and EDX measurements confirmed the formation of a stoichiometric and highly pure film composed of α - $CdIn_2Se_4$ species uniformly covering the substrate surface. These results were confirmed by elemental analysis and the diffraction pattern.

The formation of the α -phase of the semiconductor was confirmed by lattice parameter calculations and literature support.

SEM results gave information about the coverage of the electrode surface, distribution of particles on the surface, and size and height distribution of aggregates.

The direct band gap of the semiconductor ($E_g = 1.73$ eV) could be determined from plots of absorption (Abs) versus wavelength (λ) and $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$. Finally, EIS measurements allowed us to estimate the flat band potential of the n-type semiconductor, which was found to be -0.468 V (vs. $Ag/AgCl$). These results reveal that an appropriate route has been selected for the electrochemical synthesis of $CdIn_2Se_4$, as the prepared material exhibits good optical and crystalline properties, and could be further used as absorber in solar cells."

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge the Consejo de Desarrollo Científico Humanístico y de Arte (CDCHTA, projects C-1477-07-08-A and C-1477-07-06-E) and the Venezuelan National Science and Technology Foundation (FONACIT, project PEII_2011001099) for financial support. Valuable technical support by the following groups: (a) Grupo de Cristalografía, (b) Laboratorio de Análisis Químico y Estructural de Materiales (LAQUEM) - Universidad de Los Andes, Venezuela, and (c) Fundación Instituto de Ingeniería, Caracas - Venezuela is greatly acknowledged.

REFERENCES

- [1] Nikale VM, Gaikwad NS, Rajpure KY, Bhosale CH (2003) Structural and optical properties of spray-deposited $CdIn_2Se_4$ thin films. Mater Chem Phys 78:363-366
- [2] Nikale VM, Bhosale CH (2004) Properties of spray-deposited $CdIn_2Se_4$ thin films for

<http://www.ejournalofscience.org>

- photovoltaic applications. *Sol Energ Mat Sol C* 82:3-10
- [3] Nikale VM, Shinde SS, Bhosale CH, Rajpure KY (2011) Structural, morphological and electrical properties of spray deposited $CdIn_2Se_4$ thin films. *J Alloy Compd* 509:3116-3121
- [4] Nikale VM, Shinde SS, Babar AR, Bhosale CH, Rajpure KY. (2010) (Photo) Electrochemical Investigations on Spray Deposited n- $CdIn_2Se_4$ Thin Film / Polysulphide / C Photoelectro-chemical Solar Cell. *Appl Sol Energ* 46:194-201
- [5] Nikale VM, Shinde SS, Babar AR, Bhosale CH, Rajpure KY (2011) Photo electrochemical performance of sprayed n- $CdIn_2Se_4$ photo anodes. *Sol Energy* 85:325-333
- [6] Adpakpang K, Sarakonsri T, Isoda S, Shinoda Y, Thanachayanont Ch (2010) Synthesis of $CdIn_2Se_4$ compound used as thermoelectric materials via the solution method. *J Alloy Compd* 500:259-263
- [7] Guerrero E, Quintero M, Woolley JC (1990) Temperature variation in direct and indirect band gaps of β - $CdIn_2Se_4$. *J Phys-Condens Mat* 2:6119-6126
- [8] Khusayfan NM (2012) Optical Properties of $CdIn_2Se_4$ Thin Films in the Region of the Fundamental Absorption Edge. *Aust J Basic Appl Sci* 6:329-336
- [9] El-Nahass MM (1991) Optical Properties of $CdIn_2Se_4$ Thin Films. *Appl Phys A* 52:353-35
- [10] Ruanthon A, Thanachayanont Ch, Sarakonsri T (2009) Preparation of $CdIn_2Se_4$ -Type Semiconductor by the Sol-Gel Method for Use as a Thermoelectric Material *Func Mater Lett* 2:199-203.
- [11] Chen YP, Brill G, Dhar NK (2003) MBE growth of $CdSeTe$ Si composite substrate for long-wavelength IR $HgCdTe$ applications. *J Cryst Growth* 252:270-274
- [12] Trykozko R, Huffman DR (1981) Reflectance and optical constants of $CdIn_2Se_4$ crystals. *J Appl Phys* 52:5283
- [13] Dalchiele EA, Cattarin S, Musiani MM (1998) Preparation of $CdIn_2Se_4$ thin films by electrode position. *J Appl Electrochem* 289:1005-1008
- [14] Ahn JH, Cai G, Mane RS, Todkar VV, Shaikh AV, Chung H, Yoon MY, Sung-Hwan Han SH. (2007) Electrochemically deposited photoactive $CdIn_2Se_4$ thin films: Structural and optical studies. *Appl Surf Sci* 253:8588-8591
- [15] Lincot D (2005) Electrode position of semiconductors. *Thin Solid Films* 487:40-48
- [16] Mahalingam T, Thanikaikarasan S, Chandramohan R, Chung K, Chu JP, Velumani S, Rhee J. (2010) Electro synthesis and studies on Cadmium-Indium-Selenide thin films. *Mat Sci Eng B* 174:236-241
- [17] Chizhikov VI, Panyutin VL, Ponedelnikov BE, Rozenon AE. (1981) Dépendance en température de la largeur de bande interdite dans $CdIn_2Se_4$. *J Physique* 42:1039-1044
- [18] Margaritondo G, Katnani AD, Lévy F. (1981) Electronic States of $CdIn_2Se_4$ and $ZnIn_2Se_4$: Role of the Cation Pseudo vacancies. *Phys Status Solidi B* 103:725-731
- [19] Salem AM, Moustafa SH (2004) Structural characterization and optical properties of annealed $CdIn_2Se_4$ thin films. *FIZ A* 13:137-150
- [20] Lvovich V (2012) Impedance spectroscopy. Applications to electrochemical and dielectric phenomena. ISBN: 978-0-470-62778-5, Wiley
- [21] Madeung O (2004) Semiconductors: Data Handbook, 3rd edition. ISBN 978-3-642-18865-7, Springer-Verlag
- [22] Deshmukh LP, Shahane GS (1997) $CdS_{1-x}Se_x$ thin film electrodes: an electrochemical photovoltaic study. *Int J Electron* 83:341-350
- [23] Choe S, Park B, Yu S, Oh S, Park H, Kim W (1995) Optical properties of undoped and Co-DOPED $CdIn_2Se_4$ single crystals. *J. Phys. Chem. Solids* 56:89-92

AUTHOR PROFILES



Yanpiero Balladores is a research graduate student at Universidad de Los Andes in Mérida – Venezuela. His main interest research is synthesis and study of semiconductors (yanpiero@ula.ve)



Jairo Márquez P. Received his Ph.D. degree in electrochemistry from Southampton University (U.K.) in 1982. Currently, he is a full professor at Universidad de Los Andes in Mérida – Venezuela. His main interest research is electrocatalysis, semiconductors, oil and energy (jamar@ula.ve).



Yris Martinez, received her Ph.D. degree in electrochemistry from Universidad de Los Andes in Mérida - Venezuela in 1998. Currently, she is an associate professor at Universidad de Los Andes in Mérida - Venezuela. Her main interest research is electro catalysis, oxidation of small molecules, conducting polymers ([ymartin@ula.ve](mailto:y martin@ula.ve))



Olga P. Márquez, received her Ph.D. degree in electrochemistry from Southampton University (U.K.) in 1982. Currently, she is a full professor at Universidad de Los Andes in Mérida - Venezuela. Her main interest research is electrocatalysis, semiconductors,



oil and energy (olgamaq@ula.ve)

Santos Adan López-Rivera, received his Ph.D. degree in physics from Bath University (U.K.) in 1981. Currently, he is a full professor at Universidad de Los Andes in Mérida - Venezuela. His main interest research is solid state physics, semiconductors, UV-Vis-IR-Raman spectroscopy. (adan@ula.ve)



Luigi Manfredy, is a research graduate student at Universidad de Los Andes in Mérida - Venezuela. His main interest research is study of semiconductors and alternative energy (manfredy@ula.ve)

www.bdigital.ula.ve