



*Universidad de Los Andes*

*Facultad de Ciencias*

*Departamento de Química*

*Post-Grado de Electroquímica Fundamental y Aplicada.*

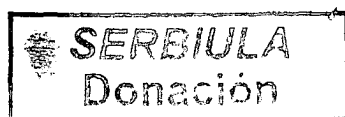


**“PREPARACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL  
SEMICONDUCTOR TERNARIO  $\text{Cu}_{(2-2X)}\text{Pb}_X\text{Se}$  SOBRE  
CARBÓN VÍTREO”**

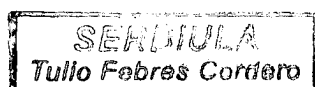
Requisito Indispensable para la Obtención del Grado de MAGISTER SCIENTIAE EN ELECTROQUÍMICA FUNDAMENTAL Y APLICADA otorgado por la Ilustre Universidad de los Andes.

Por:

Lic. Domingo Alberto Alarcón.



Noviembre, 2010.



www.bdigital.ula.ve

*A todos gracias.*

*A dios todo poderos.*

*A mi madre: Maria L. Alarcón, pilar fundamental en mi vida.*

*A mi esposa Milagro, mi compañera de aventuras y desventuras.*

*A mis hermanos, gracias por la confianza depositada en mi.*

## **AGRADECIMIENTOS**

**Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos...**

A Dios y la Virgen de Coromoto, quienes me han enseñado a ser paciente y constante, mis guías en todo momento.

A mi Madre María L. Alarcón, por darme la vida, educarme, estar siempre a mi lado, confiar en mí y ser ejemplo de lucha ante las adversidades, te amo.

A mi Esposa Milagro Montilla, por ser mi compañera y amiga fiel, por tus palabras de aliento y tu amor incondicional, te amo.

A mis hermanos, por apoyarme y creer en mí, espero pronto ser yo quien este en sus líneas, los amo.

A mis sobrinos motivo de alegría e ilusión, los quiero.

A mis cuñados que constituyen pilar fundamental para la culminación de mis estudios.

Mi gratitud personal y especial al Dr. Reynaldo Ortiz, gracias a su orientación, esmero y dedicación incondicional, fue posible la culminación de este trabajo.

A los profesores del Laboratorio de Electroquímica, por sus comentarios oportunos y solidaridad.

A mis amigas y amigos, con los que compartí, alegrías, tristezas, acuerdos y desatinos. A ustedes mi agradecimiento.

A la ilustre Universidad de los Andes, mi segundo hogar, forjadora de conocimiento humano.

Al FONACIT por su apoyo financiero mediante la beca otorgada para realizar mis estudios de maestría (Misión Ciencia).

Al CDCHT (ULA) por su colaboración.

**Y a todas y cada una de las personas, que aunque no haya nombrado, forman parte de este logro.....Gracias!!!**

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## **OBJETIVO GENERAL**

Preparar electroquímicamente películas del semiconductor ternario

$\text{Cu}_{(2-2x)}\text{Pb}_x\text{Se}$  y su caracterización.

## **OBJETIVOS ESPECIFICOS**

- Realizar el estudio voltamétrico de los precursores de los semiconductores binarios  $\text{Cu}_2\text{Se}$  y  $\text{PbSe}$  a pH 11 y a pH 3 respectivamente.
- Realizar el estudio voltamétrico de los precursores del semiconductor ternario y realizar la síntesis sobre el carbón vítreo.
- Caracterizar las películas sintetizadas por medio de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB); Difracción de Rayos X (RX) y Espectroscopia de UV-Visible.

## RESUMEN

En el siguiente trabajo se presentan los resultados obtenidos sobre la preparación del semiconductor ternario  $\text{Cu}_{(2-2x)}\text{Pb}_x\text{Se}$ , sobre un electrodo de carbón vítreo a pH 4,5.

Se realizó el estudio voltamétrico de los precursores de los semiconductores binarios  $\text{Cu}_2\text{Se}$  y  $\text{PbSe}$ , y luego se depositaron sobre carbón vítreo a potencial constante, encontrándose que las películas de  $\text{Cu}_2\text{Se}$  se forman a pH 11 por medio de la aplicación de dos pulsos consecutivos de potencial uno en -750 mV durante 20 minutos y otro en -150 mV durante 10 minutos; y las películas de  $\text{PbSe}$  se forma a pH 3 por medio de la aplicación de un potencial constante de -350 mV durante 30 minutos; las películas semiconductoras sintetizadas bajo estas condiciones, mostraron una composición estequiométrica luego de aplicarle tratamiento térmico a 400°C.

Se estudio la ventana de potencial de los tres precursores a pH 3 en presencia de EDTA sobre carbón vítreo, luego se realizó la síntesis de los semiconductores  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{PbSe}$  y  $\text{Cu}_{(2-2x)}\text{Pb}_x\text{Se}$ ; y las películas sintetizadas se caracterizaron por medio de diferentes técnicas.

Las películas obtenidas a pH 3 presentaron un porcentaje atómico de Pb muy alto, mientras que las películas sintetizadas a pH 4,5 mostraron un porcentaje atómico de Pb de 2,3 %. Las películas sintetizadas a pH 4,5 después de tratamiento térmico a 400 °C, mostraron una estructura cristalina monoclinica, con la siguiente relación estequiométrica  $\text{Cu}_{1,96}\text{Pb}_{0,07}\text{Se}$ .

Con los estudios de absorbancia en la región del Visible se determinó el valor de la brecha energética para la película sintetizada a pH 4,5; utilizando el modelo del exciton de Elliot- Toyozawa, encontrándose que el valor de la brecha energética para el semiconductor sintetizado es de 1,86 eV.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## CONTENIDO.

### CAPITULO I. INTRODUCCION.

1.1 INTRODUCCION.	9
1.2 GENERALIDADES DE SEMICONDUCTORES.	10
1.3 PROCESOS DE ABSORCION OPTICA DE LOS SEMICONDUCTORES.	17
1.4 MÉTODOS DE CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS DE SEMICONDUCTORES.	21
1.5 CELDAS SOLARES.	22
1.6 FUNCIONAMIENTO DE UNA CELDA SOLAR.	25
1.7 ANTECEDENTES.	28

### CAPITULO II. PARTE EXPERIMENTAL.

2.1 REACTIVOS.	34
2.2 EQUIPOS UTILIZADOS.	34
2.3 LIMPIEZA DEL MATERIAL ELECTRODICO Y DE VIDRIO.	39
2.4 PARTE EXPERIMENTAL.	39

### CAPITULO III. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO PRELIMINAR DEL CRECIMIENTO DEL SEMICONDUCTOR $Cu_2Se$ .

3.1 ESTUDIO ELECTROQUIMICO DEL SEMICONDUCTOR BINARIO $Cu_2Se$ .	42
3.2 ESTUDIO DE LA COMPOSICION DE LAS PELICULAS DE $Cu_2Se$ SINTETIZADAS.	48
3.3 ESTUDIO DE LA MORFOLOGIA DE LA PELICULA $Cu_2Se$ .	50

### CAPITULO IV. ESTUDIO ELECTROQUIMICO PRELIMINAR DEL CRECIMIENTO DEL SEMICONDUCTOR $PbSe$ .

4 ESTUDIO ELECTROQUÍMICO.	53
---------------------------	----



<b>4.1 ESTUDIO ELECTROQUIMICO DEL SEMICONDUCTOR BINARIO PbSe.</b>	<b>53</b>
<b>4.2 ESTUDIO DE LA COMPOSICION DE LAS PELICULAS DE PbSe SINTETIZADAS.</b>	<b>57</b>
<b>4.3 ESTUDIO DE LA MORFOLOGIA DE LA PELICULA PbSe.</b>	<b>59</b>

**CAPITULO V. ESTUDIO ELECTROQUIMICO PRELIMINAR DEL CRECIMIENTO DEL SEMICONDUCTOR TERNARIO.**

<b>5 ESTUDIO ELECTROQUÍMICO.</b>	<b>62</b>
<b>5.1 ESTUDIO ELECTROQUIMICO DEL SEMICONDUCTOR TERNARIO.</b>	<b>62</b>
<b>5.2 ESTUDIO DE LA COMPOSICIÓN DE LOS DEPOSITOS OBTENIDOS (Cu<sub>2</sub>Se, PbSe y Cu<sub>(2-2x)</sub>Pb<sub>x</sub>Se).</b>	<b>71</b>
<b>5.3 CARACTERIZACION DE LA MORFOLOGIA DEL SEMICONDUCTOR TERNARIO.</b>	<b>75</b>
<b>5.4 ESTUDIO DE LA ESTRCUTURA DE LA PELICULA DEL SEMICONDUCTOR TERNARIO SINTETIZADA A pH 4,5.</b>	<b>77</b>
<b>5.5 DETERMINACIÓN DEL VALOR DE LA BRECHA ENERGETICA.</b>	<b>79</b>

**CAPITULO VI. CONCLUSIONES Y REFERENCIAS**

<b>6.1 CONCLUSIONES.</b>	<b>83</b>
<b>6.2 REFERENCIAS.</b>	<b>85</b>

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)  
**CAPITULO I**  
**INTRODUCCIÓN**

## 1.1. INTRODUCCION

El funcionamiento de los dispositivos fotovoltaicos y fotoelectroquímicos se basan en el movimiento de portadores de carga que, por interacción con la radiación electromagnética, son liberados de los enlaces que mantienen unidos entre sí a los átomos de los cristales que componen los materiales denominados semiconductores.

Los pares de portadores así producidos son dirigidos en sentidos contrarios por campos eléctricos que se producen en uniones semiconductor-semiconductor (homouniones) o semiconductor-metal (heterouniones), en el caso de las denominadas celdas fotovoltaicas o celdas secas<sup>(1)</sup>, o en la unión o interfase de un semiconductor y una disolución electrolítica, en el caso de las celdas fotoelectrovoltaicas. En ambos casos se produce una corriente eléctrica, y en el segundo, además, se obtienen productos con mayor contenido en energía libre que los reactivos hacia o desde los que se producen transferencias de carga.



**Figura 1.1** Paneles de celdas solares

A los metales y semiconductores se les denomina conductores de primera especie y su conductividad eléctrica se basa en los portadores de carga denominados electrones. Los semiconductores también presentan conductividad a causa de la falta de electrones (huecos), aunque estrictamente hablando se trate también de una conductividad electrónica.

A las disoluciones electrolíticas se les denomina conductores de segunda especie, y en ellas los portadores de carga responsables de la conducción de la electricidad son los iones que las componen. En una interfase semiconductor-electrolito, se ponen en contacto conductores, cuya conductividad se debe a distintos tipos de portadores. A través de las zonas interfaciales pueden producirse transferencias de carga electrónicas, por medio de las cuales tienen lugar reacciones de oxidación-reducción que cambian la naturaleza y carga de los iones disueltos en el electrolito.

### **1.2 GENERALIDADES DE SEMICONDUCTORES**

En la actualidad las celdas solares aún no han alcanzado la eficiencia suficiente para poder sustituir a los combustibles fósiles, ni a la energía hidráulica, por lo que su aplicación se encuentra limitada en estos días a zonas donde la única posibilidad energética es precisamente mediante el empleo de la radiación solar como fuente de energía eléctrica<sup>(2)</sup>. Existen celdas solares fabricadas con materiales muy específicos que han sido estudiados desde hace ya bastante tiempo y precisamente el hecho de conocer las propiedades que pueden ofrecer dichos materiales es el trabajo que le corresponde a todo investigador que se sumerge en esta materia; hoy en día los materiales más atractivos para la fabricación de estos dispositivos sin duda alguna son el Si y

GaAs, debido a que permiten una muy amplia flexibilidad<sup>(3)</sup>, resistencia y ofrecen aceptables valores de eficiencia eléctrica. Precisamente son de estos materiales con los que están fabricadas prácticamente todas las celdas solares en el mundo; es aquí donde entra la función del investigador promoviendo el uso de otros materiales semiconductores capaces de presentar características deseables y/o útiles en la fabricación de celdas solares, todo esto haciendo valido su capacidad de ingenio, su raciocinio y de equipos que facilitan el desempeño del trabajo de laboratorio.

Las principales características que se buscan en los materiales semiconductores <sup>(4)</sup> para la fabricación de celdas solares generalmente son las siguientes:

- Materiales que permitan tanto el paso de luz (materiales translúcidos) como materiales que al contrario, sean anti reflejantes u opacos y sean capaces de absorber la mayor cantidad de radiación solar.
- Obviamente se busca que sean lo más resistentes posible que brinden excelentes propiedades mecánicas.
- Que ofrezcan valores grandes en cuanto a características eléctricas se refiere.
- Y a la par siempre además de conseguir grandes eficiencias energéticas debe de coexistir el ámbito económico y/o de remuneración por lo que en el futuro se busca que dichos materiales sean mucho más baratos; es decir que se logre diseñar un proceso realmente viable, reproducible, repetitivo, y poder así cumplir con la verdadera finalidad de estos dispositivos, la de poder sustituir a

los combustibles fósiles en primer instancia y después a otras formas de energías no renovables.

Todos estos aspectos aquí expuestos son algunas de los conceptos que incentivan a los investigadores a buscar nuevas oportunidades de desarrollo tecnológico en el campo de celdas solares.

Tipos de semiconductores: Se caracterizan según su estructura pueden ser intrínsecos o extrínsecos.

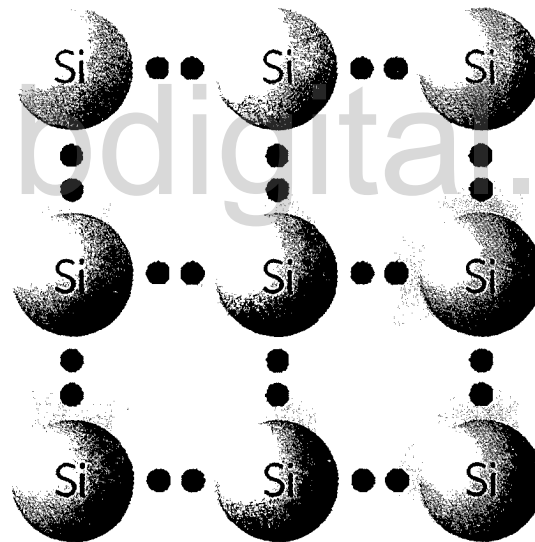
### ✓ Semiconductores intrínsecos

Un semiconductor intrínseco es un semiconductor puro, como un cristal de silicio o de germanio que tiene una estructura tetraédrica similar a la del carbono mediante enlaces covalentes entre sus átomos <sup>(5)</sup>. Cuando el cristal se encuentra a temperatura ambiente algunos electrones pueden, absorbiendo la energía necesaria, saltar a la banda de conducción, dejando el correspondiente hueco en la banda de valencia (Figura 1.2), normalmente los electrones ligados en los enlaces entre los átomos no pueden abandonar su puesto, en este caso si aplicamos una tensión eléctrica cuando un electrón de valencia ligado se encuentra en las proximidades del hueco que ha dejado otro electrón al desprenderse, el primero puede saltar a este enlace libre, esto puede repetirse muchas veces a lo largo de la red cristalina esto hace que los huecos se desplacen, lo huecos se han considerado como partículas de carga positiva.

Bajo los efectos del calor se producen en un semiconductor pares formados, cada uno de ellos, por un electrón libre (e) y un hueco (h), por lo que el semiconductor queda en condiciones de conducir la corriente eléctrica. Este tipo de conductividad se denomina propia. Si la conductividad de un semiconductor se debe preponderantemente a la componente propia, dicho

semiconductor se encuentra en el estado de conducción intrínseca. Las energías requeridas a temperatura ambiente son de 1,1 y 0,72 eV para el silicio y el germanio respectivamente. Obviamente el proceso inverso también se produce, de modo que los electrones pueden caer desde el estado energético correspondiente a la banda de conducción, a un hueco en la banda de valencia liberando energía. A este fenómeno, se le denomina recombinación.

A una determinada temperatura, las velocidades de creación de pares e-h, y de recombinación se igualan, de modo que la concentración global de electrones y huecos permanece invariable.



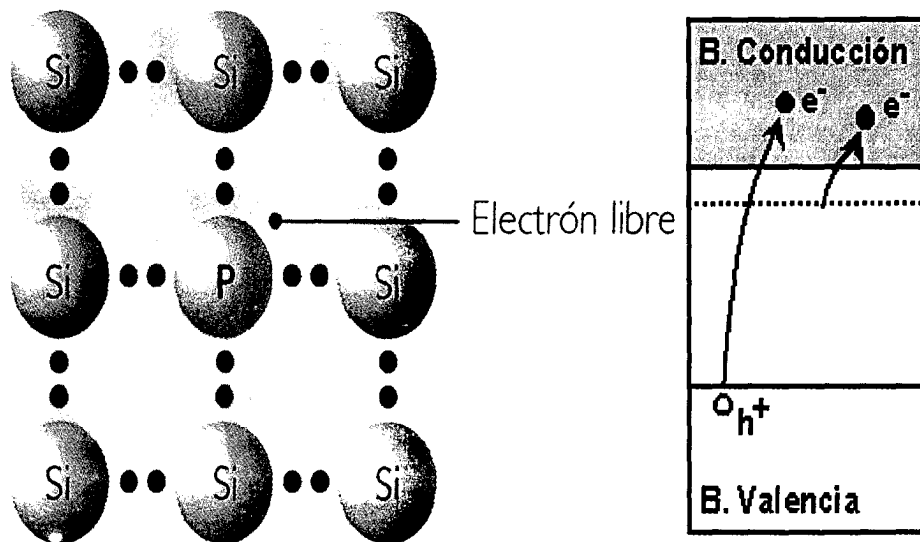
**Figura 1.2.** Esquema de un semiconductor Intrínseco (Si).

#### ✓ Semiconductores extrínsecos

Un semiconductor puro (intrínseco) se convierte en extrínseco por dopaje, es decir cuando se le agrega a la red cristalina cierta cantidad de impurezas elegidas adecuadamente creando entonces niveles de energías permitidas en la brecha energética, de ésta manera aumenta la probabilidad de que los

electrones y huecos se transformen en portadores de conducción a temperaturas más bajas. Dependiendo del dopaje o de la impureza introducida a un semiconductor puro se tendrá entonces un tipo de semiconductor tipo n o tipo p.

Semiconductores extrínsecos tipo n: Es el que se ha dopado con elementos pentavalentes (As, P o Sb). Al tener estos elementos 5 electrones en la última capa, resultará que al formarse la estructura cristalina el quinto electrón no estará ligado en ningún enlace covalente encontrándose aún, sin estar libre, en un nivel energético superior a los cuatro restantes. Si se considera el efecto de la temperatura, se observa que además de la formación de pares e-h se liberarán también los electrones no enlazados, ya que la energía necesaria para liberar el electrón excedente es del orden de la centésima parte de la correspondiente a los electrones de los enlaces covalentes (en torno a 0,01 eV) (Figura 1.3).

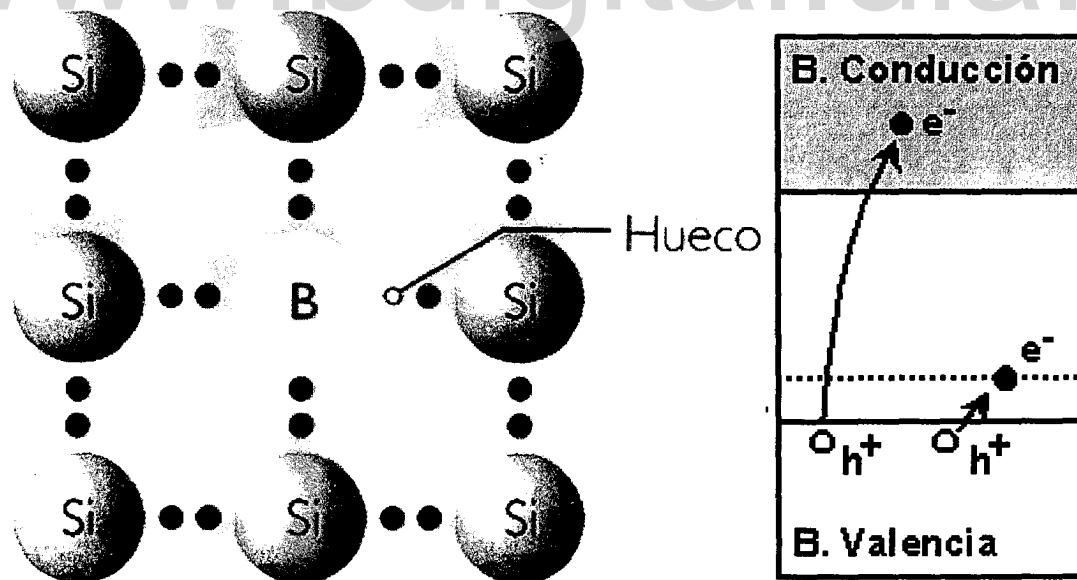


**Figura 1.3.** Esquema de un semiconductor Extrínseco tipo n (Si dopado con P).



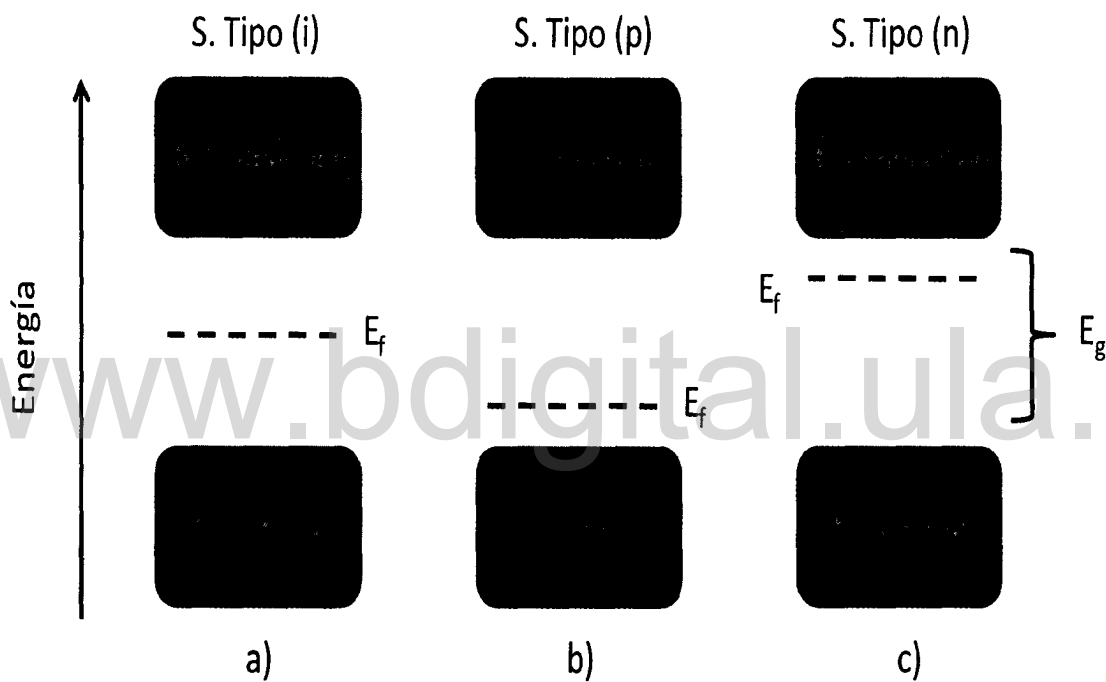
En este caso en el semiconductor aparecerá una mayor cantidad de electrones que de huecos; por ello se dice que los electrones son los portadores mayoritarios de la energía eléctrica y puesto que este excedente de electrones procede de las impurezas pentavalentes, a éstas se les llama donadoras.

Semiconductores extrínsecos tipo p: Es el caso en el que se ha dopado con elementos trivalentes (Al, B, Ga o In). En este caso, las impurezas aportan una vacante, por lo que se les denomina aceptoras de electrones. Ahora bien, el espacio vacante no es un hueco como el formado antes con el salto de un electrón, sino que tiene un nivel energético ligeramente superior al de la banda de valencia del orden de 0,01 eV. En este caso, los electrones saltarán a las vacantes con facilidad dejando huecos en la banda de valencia en mayor número que electrones en la banda de conducción, de modo que ahora son los huecos los portadores mayoritarios (Figura 1.4).



**Figura 1.4.** Esquema de un semiconductor Extrínseco tipo p  
(Si dopado con B).

A continuación se muestra la estructura de la banda de energía de los tres tipos de semiconductores el intrínseco (tipo i) y el extrínseco (tipo n y p), donde se compara el nivel de Fermín ( $E_f$ ) en la banda prohibida o brecha energética ( $E_g$ ) de cada semiconductor (Figura 1.5).



**Figura 1.5** Esquema de la estructura de bandas de los tres tipos de semiconductores.

El nivel de Fermín es la probabilidad de que un estado de energía esté ocupado por un electrón en equilibrio.

La brecha energética o la banda prohibida se define como la energía necesaria para que un electrón de la banda de valencia pase a la banda de conducción.

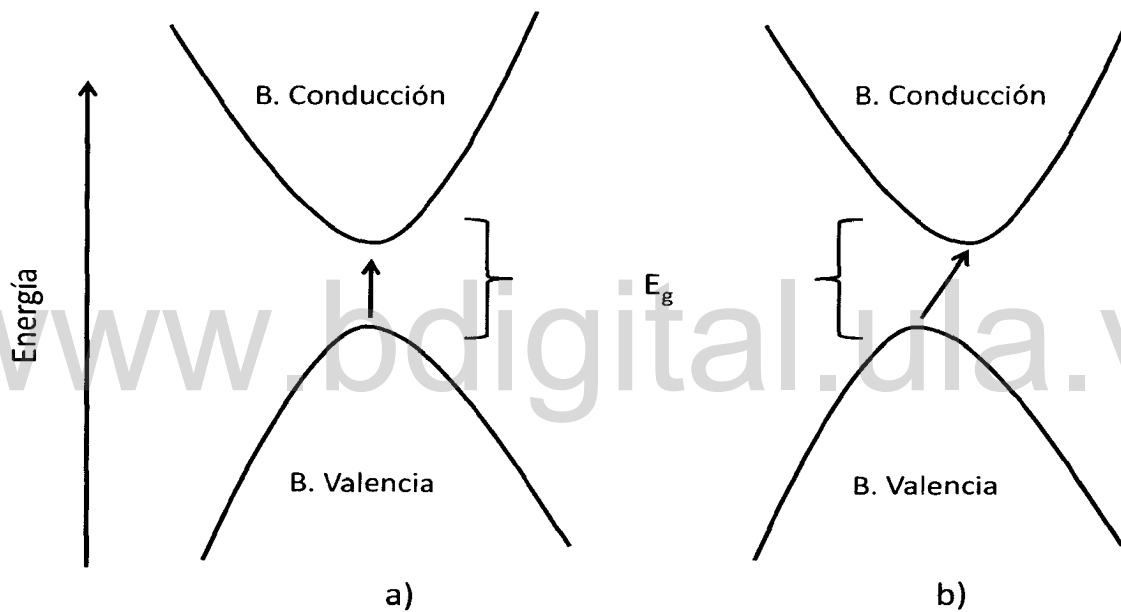
En un semiconductor tipo i,  $E_f$  se encuentra en la mitad de la brecha energética mientras que en un tipo n se ha desplazado hacia el borde inferior de la banda de conducción, debido a que los electrones donados están débilmente ligados y por consiguiente, la energía necesaria para llevarlos a la banda de conducción es más pequeña que  $E_g$ . Por el contrario, en un semiconductor tipo p,  $E_f$  está desplazado hacia la banda de valencia. En el caso en que dos semiconductores tipo p y n están en contacto y en equilibrio térmico,  $E_f$  es igual para ambos semiconductores puesto que  $E_f$  corresponde a la energía libre por electrón y esta debe ser igual en ambos semiconductores.

La brecha energética de los semiconductores se puede medir de diferentes formas. Las propiedades ópticas del cristal son una de las más importantes fuentes de información, los valores más precisos de la brecha energética se obtienen experimentalmente por absorción óptica.

### **1.3 PROCESOS DE ABSORCION OPTICA DE LOS SEMICONDUCTORES**

Los procesos de absorción pueden ser de dos tipos: directas e indirectas. En los procesos de absorción directa (Figura 1.6a), el cristal absorbe un fotón y se crea un electrón y un hueco. Cuando la frecuencia del fotón incidente es lo suficientemente alta para que su energía  $\hbar\omega$  sea igual a  $E_g$ , se determinará el umbral de la absorción óptica, produciéndose un incremento abrupto en la absorción de la radiación incidente. Si la transición no viola ninguna regla de selección espectroscópica, cualquier fotón con una energía un poco mayor que  $E_g$  podrá participar en una transición directa o vertical, en este caso nos encontramos con una transición permitida.

Si la transición entre las bandas de valencia y conducción está prohibida por una regla de selección en el extremo de la banda, puede ocurrir en la vecindad del extremo en caso de que haya componentes de diferente simetría que estén incluidas en la función de onda. La información concerniente a la simetría de las funciones de onda de las bandas de valencia y conducción puede determinarse observando la dependencia con la energía del coeficiente de absorción cerca del umbral.



**Figura 1.6** Tipos de procesos de absorción: a) Absorción directa,  
b) Absorción indirecta.

El proceso de absorción indirecta (Figura 1.6b) se presenta cuando el tope de la banda de valencia no está debajo del mínimo de la banda de conducción. Una transición directa con un fotón de la brecha energética no puede satisfacer los requisitos de conservación del vector de onda (vector  $K$ ), porque los vectores de onda del fotón son normalmente despreciables frente al vector  $k_a$ ,

siendo ésta la diferencia de vector de onda entre los bordes de las bandas de valencia ( $k_c$ ) y de conducción ( $k_v$ ),  $k_a = k_c - k_v$ . Una transición óptica requerirá entonces la asistencia de un fotón para suministrar el momento adicional.

Si en el proceso se crea un fonón de vector de onda  $K \approx -k_a$  y la frecuencia  $\Omega$ , entonces se tiene :

$$K_{\text{fotón}} = k_a + K \approx 0$$

$$\hbar\omega = E_g + \hbar\omega$$

Como exigen las leyes de conservación. La energía del fonón  $\hbar\Omega$ , será normalmente mucho menor que  $E_g$ . Si la temperatura es tan elevada que el fonón necesario se ha excitado ya térmicamente en el cristal, es posible que tenga también un proceso de absorción de fotón en el que se absorba el fonón.

Por lo tanto, tenemos dos posibles formas de que ocurra una transición indirecta:

1.- Un electrón en la banda de valencia puede absorber un fotón y hacer una transición a un estado intermedio en la banda de conducción de prácticamente el mismo vector de onda, y entonces puede emitirse o absorberse un fonón para producir el estado final.

2.- Alternativamente, el fonón puede excitar un electrón desde un estado en la banda de valencia directamente debajo del mínimo de la banda de conducción, transfiriéndose el hueco al máximo de la banda de valencia mediante emisión o absorción de un fonón.

Es importante destacar que las propiedades ópticas están basadas solamente en un único electrón, y enfatiza el papel de las transiciones banda-banda sin tomar en cuenta las interacciones coulombicas. Esta aproximación va bien en semiconductores comunes y quizás también en metales.

Una manera de estudiar el comportamiento de los semiconductores consiste en hacer incidir fotones de energía que exciten los electrones desde estados de menor energía hasta estados de mayor energía superando la banda de energía prohibida, para esto puede usarse un sistema de medición de transmisión óptica. El principio de la medición consiste en incidir radiación monocromática sobre la muestra semiconductor, donde se utiliza un equipo espectrofotométrico para este fin.

El coeficiente de absorción está relacionada con la brecha energética.

$$\alpha = (B/h\nu) (h\nu - E_g)^n$$

Donde  $h\nu$  es la energía del fotón,  $E_g$  es la brecha energética y  $n$  una constante que adopta distintos valores, según el tipo de transición electrónica <sup>(5)</sup>, a saber:

$n = 1/2$	Transición directa permitida.
$n = 3/2$	Transición directa prohibida.
$n = 2$	Transición indirecta permitida.
$n = 3$	Transición indirecta prohibida.

La brecha energética de un semiconductor es una magnitud física característica de cada material y con valor fijo, pero debido a la expansión térmica de la red y a las fluctuaciones térmicas que debilitan los enlaces cristalinos, este valor se ve alterado ligeramente y cambia de valor, disminuyendo a medida que la temperatura aumenta. Normalmente el valor tabulado es el valor a 300K y el valor a 0K, este último tabulado normalmente a partir de cálculos teóricos.

## 1.4 MÉTODOS DE CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS DE SEMICONDUCTORES.

Existen diversos métodos de crecimiento de películas delgadas de semiconductores, entre ellas se encuentran <sup>(6)</sup>:

- Evaporación y co-evaporación.
- Deposición Electroforética.
- Deposición en baño químico.
- Rociado pirolítico.
- Electrodeposición.

- Evaporación y co-evaporación.

Esta técnica consiste en la evaporación y la coevaporación de los compuestos con los que se prepara la película delgada de semiconductor. Los materiales son evaporados sobre tungsteno a una presión de  $\approx 10^{-6}$  Torr.

- Deposición Electroforética.

Esta técnica consiste en preparar una suspensión en polvo de los compuestos que se utilizarán para el semiconductor en carbonato de propileno usando vibración ultrasónica y aplicando un voltaje DC entre el sustrato y el contraelectrodo.

- Deposición en baño químico.

Esta técnica se basa en la reacción de precipitación de una sal insoluble.

➤ Rociado pirolítico.

Esta técnica consiste en rociar sobre sustratos calientes una solución química que contiene sales solubles de átomos del compuesto a ser depositado.

➤ Electrodeposición.

Se basa en el paso de la corriente eléctrica entre dos electrodos con respecto a un electrodo de referencia los cuales están inmersos en un líquido conductor (electrolito) donde se deposita el material en estudio. Ésta es una de las técnicas más atractivas debido a las diferentes ventajas que posee <sup>(7)</sup>. Entre estas tenemos:

1.- Disminución del costo del material debido a que las películas suelen ser muy delgadas (3  $\mu\text{m}$ ) y pueden depositarse sobre el área deseada del sustrato.

2.- El equipo es relativamente económico.

3.- Las mismas soluciones pueden usarse por un largo período de tiempo.

4.- El método provee reproducibilidad en la calidad de las películas porque todos los parámetros de deposición pueden controlarse fácilmente.

5.- Los materiales tóxicos están en medio acuoso, en el cual la limpieza siempre es mucho más fácil <sup>(8)</sup>.

### 1.5 CELDAS SOLARES

La celda solar fotovoltaica es un dispositivo semiconductor en estado sólido, que produce electricidad útil en forma de un voltaje directo, y un flujo de corriente a partir de la conversión directa de la radiación luminosa del Sol, por medio del llamado efecto fotovoltaico. Este efecto implica la formación de pares electrón-hueco, la separación de los portadores de carga en una zona no homogénea (como un contacto metal-semiconductor o una unión p-n) y la



movilidad de las cargas que deberán permanecer separadas por un tiempo considerable antes de recombinarse. La separación de las cargas es el origen del voltaje. La formación, movilidad y lenta recombinación de los pares electrón-hueco, generados por la absorción de los fotones, dan lugar al flujo de corriente.

Ya en la década de 1940 se conocían los aspectos fundamentales del comportamiento de materiales semiconductores, especialmente los aplicados a dispositivos electrónicos, pero hasta mediados de la década de 1950 no se concretó el uso de estos materiales en el aprovechamiento de la energía solar. En 1954, Chapin, Fuller y Pearson fabricaron un sistema de unión p-n utilizando silicio monocristalino con una eficiencia de conversión del 6%. Comercializado al año siguiente, este dispositivo continúa siendo el más conocido y difundido.

Es conveniente clasificar las celdas fotovoltaicas de acuerdo con la macro y microestructura del material con el que están constituidas. Se tienen tres tipos: **Monocristalinas:** Básicamente son las constituidas por silicio monocristalino. Son las de mayor eficiencia debido a su estructura cristalina, pero también son las más costosas. Se utilizan en arreglos con o sin concentradores de luz.

Los elevados costos de preparación y purificación del silicio, con características adecuadas para ser utilizado como semiconductor en las celdas solares (esto es, unas 0.2 ppb de impurezas), así como las pérdidas de material en los procesos de corte y pulido, constituyen grandes obstáculos que hasta el momento han impedido el uso generalizado de estas celdas.

A la fecha no se ha establecido con certeza cuál es la pureza mínima requerida para el Si en celdas solares (Si "grado solar") en comparación con el silicio grado "metalúrgico" -que es la materia prima en la mayor parte de los

procesos de purificación- o con el silicio empleado en circuitos: Si grado "electrónico".

**Policristalinas:** Se presentan en general en forma de películas delgadas fabricadas por diversas técnicas o por fusión y síntesis de algunos materiales. Su producción es menos costosa pero tienen problemas de estabilidad y baja eficiencia debido a una alta concentración de defectos cristalinos que favorecen la recombinación de los electrones y huecos.

**Amorfas:** Son las constituidas por materiales amorfos. Su preparación se realiza en forma de películas delgadas utilizando como materia prima compuestos orgánicos que contienen silicio. En la actualidad se han intensificado los estudios sobre estos sistemas, con la esperanza de poder fabricar celdas solares de bajo costo, aunque aún quedan muchos detalles y problemas por resolver.

Otro punto a considerar en el desarrollo de celdas de silicio de estado sólido es el llamado "periodo de retorno energético", que es el tiempo que tiene que transcurrir antes de que la energía invertida en la fabricación de la celda pueda recuperarse en forma útil. Actualmente se consume tanta energía en la producción de las celdas que dicho periodo es de casi 20 años en celdas monocristalinas, de 5 a 10 años en celdas con Si policristalino y de menos de un año con Si amorfo. Esto indica que no basta con obtener un dispositivo de alta eficiencia de conversión, sino que se requiere que su vida útil sea apreciablemente mayor que el periodo de retorno energético. Esta situación sugiere que las únicas celdas con un futuro prometedor sean las de silicio amorfo y las fotoelectroquímicas. Estas últimas, con mejores perspectivas si se aplican en procesos fotosintéticos y fotocatalíticos que en la conversión directa a electricidad.

De la misma manera que en las celdas de estado sólido, los materiales amorfos constituyen una magnífica posibilidad de obtener celdas de uso generalizado, en las celdas fotoelectroquímicas se están investigando diversas opciones que incrementen la eficiencia de conversión y abatan los costos de operación.

**Modificación:** La estructura superficial de los electrodos puede alterarse en forma controlada. Esto se logra mediante la absorción de diferentes materiales que quedan fuertemente unidos al sustrato. De esta manera, se cambia la naturaleza química del electrodo, se aumenta el área de contacto con la solución electrolítica o se evita la corrosión y fotocorrosión del material.

**Sensibilización:** El empleo de sustancias coloridas, ya sea disueltas en el electrólito o unidas superficialmente al electrodo, contribuye a incrementar el intervalo de radiación luminosa absorbida. Esta técnica se conoce como "sensibilización por colorante" y se utiliza principalmente con materiales semiconductores cuya banda prohibida es demasiado grande (mayor de 2.5 eV).

**Dispersión:** La obtención de partículas semiconductoras de tamaño muy pequeño permite la preparación de dispersiones. Ya que cada partícula puede contener una región metalizada, se tiene un sistema equivalente a miles de pequeñas celdas fotoelectroquímicas, donde cátodo y ánodo se encuentran en la misma partícula.

La investigación en dispersiones de semiconductores ha contribuido al desarrollo de nuevas teorías de la evolución de la vida de nuestro planeta.

### **1.5 FUNCIONAMIENTO DE UNA CELDA SOLAR**

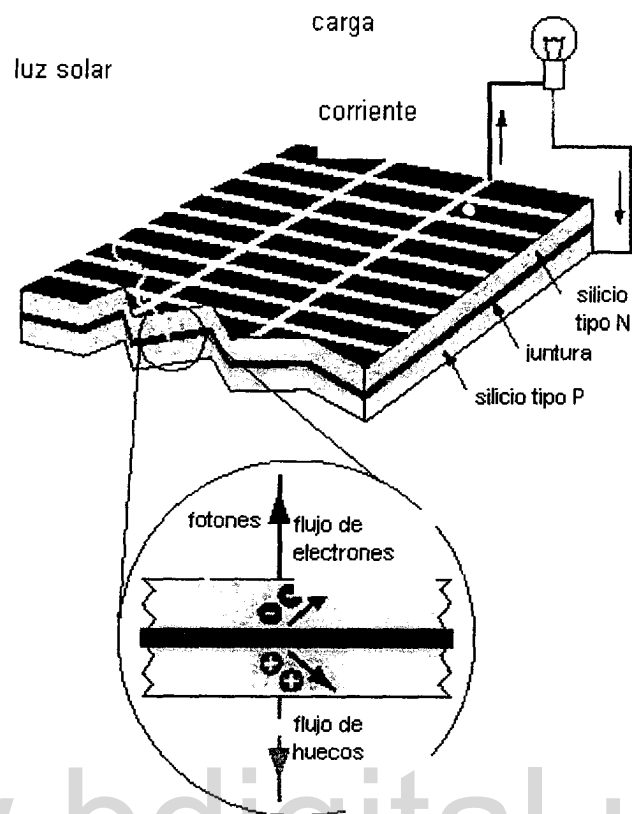
Para entender la operación de una célula fotovoltaica<sup>(9)</sup>, necesitamos considerar la naturaleza del material y la naturaleza de la luz del sol. Las

celdas solares están formadas por dos tipos de material, generalmente silicio tipo p y silicio tipo n. La luz de ciertas longitudes de onda puede ionizar los átomos en el silicio y el campo interno producido por la unión que separa algunas de las cargas positivas ("agujeros") de las cargas negativas (electrones) dentro del dispositivo fotovoltaico. Los agujeros se mueven hacia la capa positiva o capa de tipo p y los electrones hacia la negativa o capa tipo n. Aunque estas cargas opuestas se atraen mutuamente, la mayoría de ellas solamente se pueden recombinar pasando a través de un circuito externo fuera del material debido a la barrera de energía de potencial interno. Por lo tanto si se hace un circuito se puede producir una corriente a partir de las celdas iluminadas, puesto que los electrones libres tienen que pasar a través del circuito para recombinarse con los agujeros positivos.

La cantidad de energía que entrega un dispositivo fotovoltaico está determinado por:

- El tipo y el área del material
- La intensidad de la luz del sol
- La longitud de onda de la luz del sol

Por ejemplo, las celdas solares de silicio monocristalino actualmente no pueden convertir más del 25% de la energía solar en electricidad, porque la radiación en la región infrarroja del espectro electromagnético no tiene suficiente energía como para separar las cargas positivas y negativas en el material.



**Figura 1.7** Efecto fotovoltaico en una célula solar.

Las celdas solares de silicio policristalino en la actualidad tienen una eficiencia de menos del 20% y las celdas amorfas de silicio tienen actualmente una eficiencia cerca del 10%, debido a pérdidas de energía internas más altas que las del silicio monocristalino.

Una típica célula fotovoltaica de silicio monocristalino de 100 cm<sup>2</sup> producirá cerca de 1,5 vatios de energía a 0,5 voltios y 3 amperios de Corriente Continua bajo la luz del sol en pleno verano. La energía de salida de la célula es casi directamente proporcional a la intensidad de la luz del sol. (Por ejemplo, si la intensidad de la luz del sol se divide por la mitad, la energía de salida también será disminuida a la mitad).

Una característica importante de las celdas fotovoltaicas es que el voltaje de la célula no depende de su tamaño, y sigue siendo bastante constante con el cambio de la intensidad de luz. La corriente en un dispositivo, sin embargo, es casi directamente proporcional a la intensidad de la luz y al tamaño. Para comparar diversas celdas se las clasifica por densidad de corriente, o amperios por centímetro cuadrado del área de la célula.

La potencia entregada por una célula solar se puede aumentar con bastante eficacia empleando un mecanismo de seguimiento para mantener el dispositivo fotovoltaico directamente frente al sol, o concentrando la luz del sol usando lentes o espejos. Sin embargo, hay límites a este proceso, debido a la complejidad de los mecanismos, y de la necesidad de refrescar las celdas. La corriente es relativamente estable a altas temperaturas, pero el voltaje se reduce, conduciendo a una caída de potencia a causa del aumento de la temperatura de la celda.

Otros tipos de materiales fotovoltaicos que tienen potencial comercial incluyen el diselenuro de cobre e indio ( $\text{CuInSe}_2$ ) y telurio de cadmio ( $\text{CdTe}$ ) y silicio amorfo como materia prima.

Tomando en cuenta lo anteriormente expuesto a continuación se mencionaran los antecedentes mas relevantes donde se sintetizan varios semiconductores.

### **1.7 ANTECEDENTES**

En el laboratorio de Electroquímica de la Facultad de Ciencia de la Universidad de los Andes en el año 2004 Jesús Araujo y colaboradores <sup>(10)</sup>, sintetizaron electroquímicamente el semiconductor ternario  $\text{CuInSe}_2$  (CIS), las

películas se sintetizaron a potencial constante de -1.100 mV sobre electrodo de Oxido de Indio y Estaño (ITO), Aluminio y Acero, obteniendo películas con espesores de 3 y 4  $\mu\text{m}$ ; su caracterización se realizó por diferentes técnicas encontrándose que las películas sintetizadas muestran la estructura cristalina de la calcopirita con un valor de brecha energética de 1,14 eV; lo cual hace que estas películas tengan gran aplicación en dispositivos fotovoltaicos.

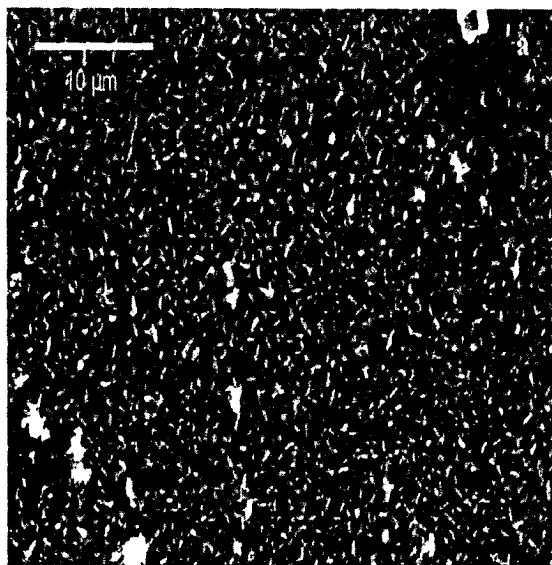
Majunatha Pattabi y colaboradores <sup>(11)</sup> en el año 2000 estudiaron la preparación de películas de  $\text{CuInSe}_2$  (CIS) empleando la técnica de electrodeposición. Las películas las depositaron sobre sustrato de molibdeno (Mo) en una solución acuosa que contenía los precursores ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Se}^{4+}$  y LiCl como electrolito soporte; el pH de la solución era 2,2 ajustado con ácido clorhídrico diluido. Las películas se caracterizaron por difracción de Rayos X, Microscopía electrónica de barrido, espectroscopia de energía dispersiva de rayos X y espectroscopia óptica. Los resultados indican que las películas sintetizadas bajo estas condiciones presentan una relación estequiometría y su estructura cristalina mejora después del tratamiento térmico bajo atmósfera de Se.

La preparación del semiconductor  $\text{Cu}_2\text{Se}$  por medio de la modificación química sobre sustrato de vidrio fue estudiada por H.M. Pathan y colaboradores<sup>(12)</sup>; se sintetizaron varias películas variando los ciclos de inmersión del sustrato, el pH se ajustó alrededor de 2 en la solución de sulfato de cobre; las películas sintetizadas fueron caracterizadas por medio de microscopía electrónica de barrido, análisis de energía dispersiva de rayos X, difracción de rayos X. Encontrando que las películas preparadas mostraron una estructura cristalina monoclinica y un depósito uniforme sobre toda la

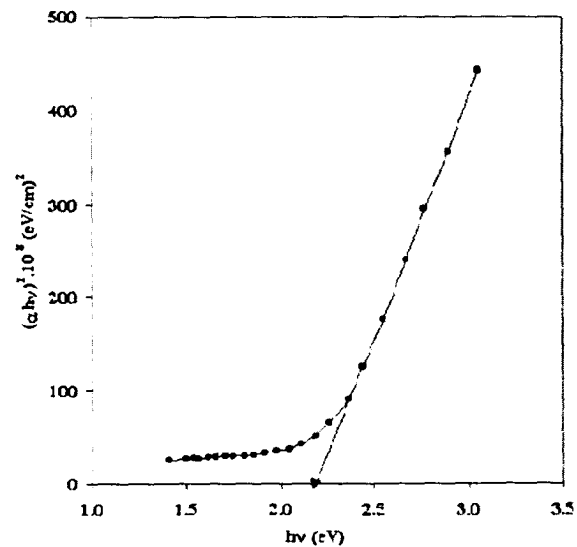
superficie del sustrato, con un valor de brecha energética de 2,35 eV y presentaron un comportamiento de semiconductor tipo-p.

**TABLA 1. CONDICIONES DE SÍNTESIS**

Precursor	CuSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SeSO <sub>3</sub>
Concentración	0,1 M	0,05 M
pH	~5	~12
Tiempo de Inmersión	30	30
Números de inmersiones	65	65
Temperatura de deposición	300 K	300 K



a) Microscopia del Cu<sub>2</sub>Se

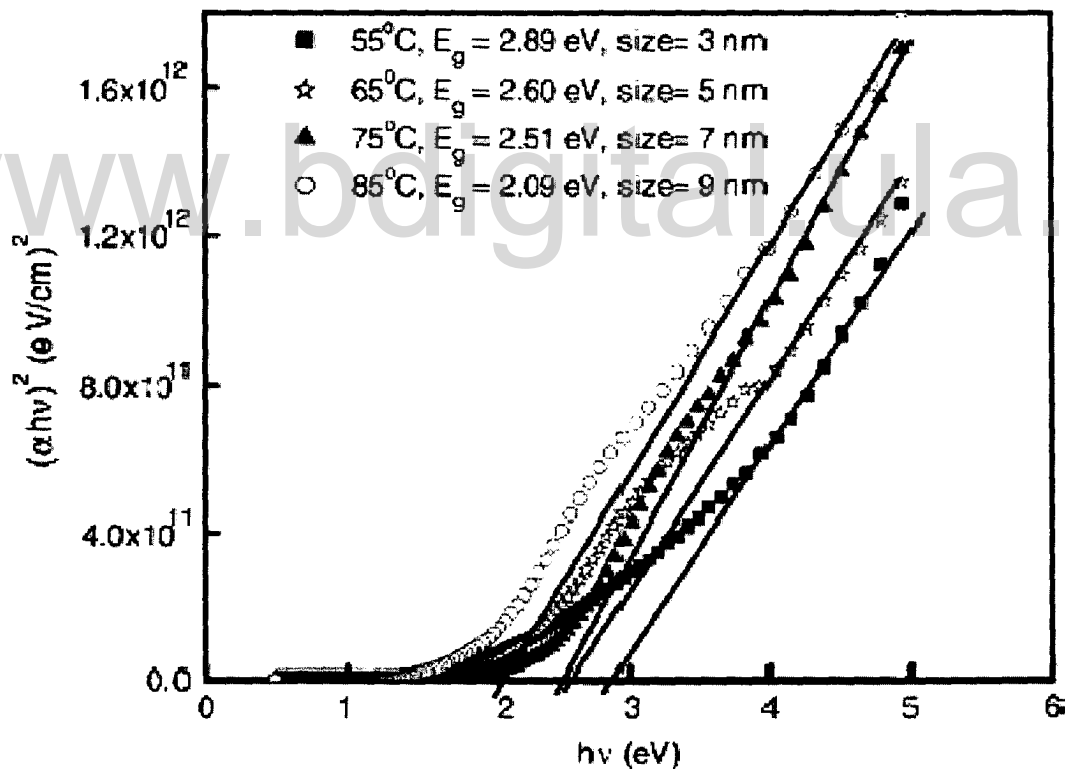


b) Determinación del valor de E<sub>g</sub>

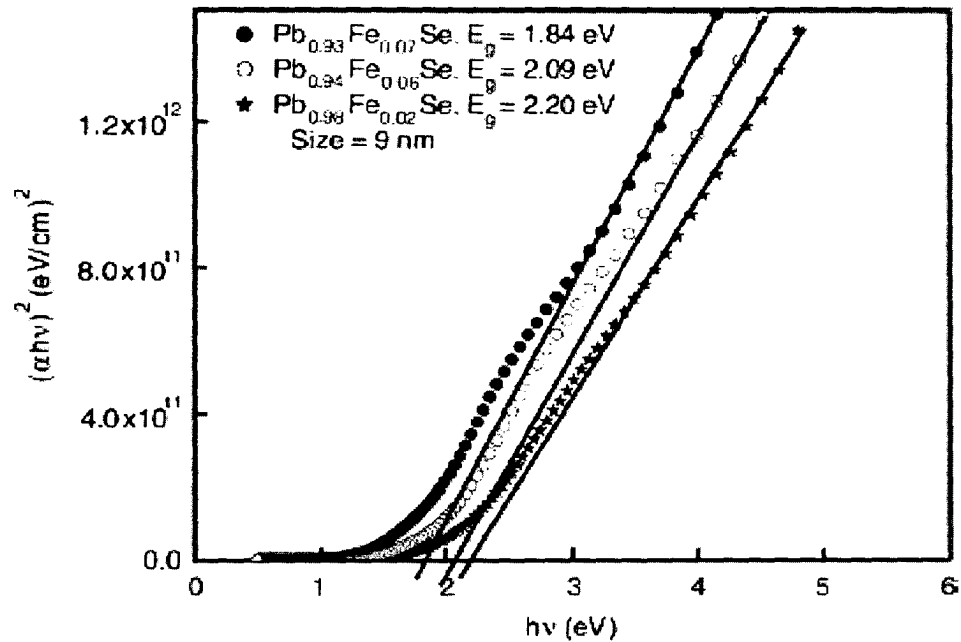
**Figura 1.8.** Caracterización de las películas de Cu<sub>2</sub>Se sintetizadas.



Asha Bhardwaj y colaboradores<sup>(13)</sup> sintetizaron por el método de deposición química el semiconductor ternario  $Pb_{(1-x)}Fe_xSe$  donde el valor de  $x$  varía entre 0 y 0,07; los autores reportan que para valores de  $x$  mayores a 0,08 se codeposita una fase de  $Fe_2O_3$ ; se depositaron varias películas variando la temperatura y el tiempo de deposición; encontrándose que cuando se aumenta la temperatura de deposición el valor de la brecha energética decrece desde 2,09 a 2,89 eV debido a la formación de las fases binarias y con el aumento del % atómico de Fe en el semiconductor ternario decrece el valor de  $E_g$  desde 2,20 a 1,84 eV.



**Figura 1.9.** Dependencia del valor de la brecha energética con la temperatura de deposición



**Figura 1.10.** Dependencia del valor de la brecha energética con % A de Fe

Teniendo en cuenta la relevancia de los resultados obtenidos en estas investigaciones, en nuestro trabajo nos planteamos preparar electroquímicamente el semiconductor ternario  $\text{Cu}_{(2-2x)}\text{Pb}_x\text{Se}$ .

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)  
**CAPITULO II**  
**PARTE EXPERIMENTAL**

## 2. DETALLES EXPERIMENTALES

### 2.1 REACTIVOS

Todos los reactivos químicos fueron empleados sin previa purificación, y sus características principales se muestran en la tabla 2.1.

**TABLA 2.1** Características principales de los reactivos químicos empleados.

Reactivo	Marca	Pureza
Acido Sulfúrico ( $H_2SO_4$ )	Riedel de Haën	98%
Hidróxido de Sodio ( $NaOH$ )	Merck	99%
Cloruro de Potasio ( $KCl$ )	Aldrich	99,9%
Acido Nítrico ( $HNO_3$ )	Riedel de Haën	39%
Nitrato de Plomo ( $Pb(NO_3)_2$ )	Aldrich	99,9%
Sulfato de cobre pentahidratado ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ )	Aldrich	99,99%
Dióxido de Selenio ( $SeO_2$ )	Merck	99%
Solución amoniacal ( $NH_3$ )	Aldrich	30%

### 2.2 EQUIPOS UTILIZADOS

A continuación se describen los materiales electroquímicos, celdas y equipos utilizados en la preparación y caracterización de las películas semiconductoras.

Equipos Utilizados:

Las medidas experimentales utilizando las técnicas electroquímicas fueron realizadas usando un potencióstato / galvanostático Radiometer Analytical

Voltalab PST050, acoplado a un sistema computarizado para el registro y procesamiento de datos (Figura 2.1).



**Figura 2.1** Potenciostato / Galvanostático Radiómetro Analítico Voltalab PST050.

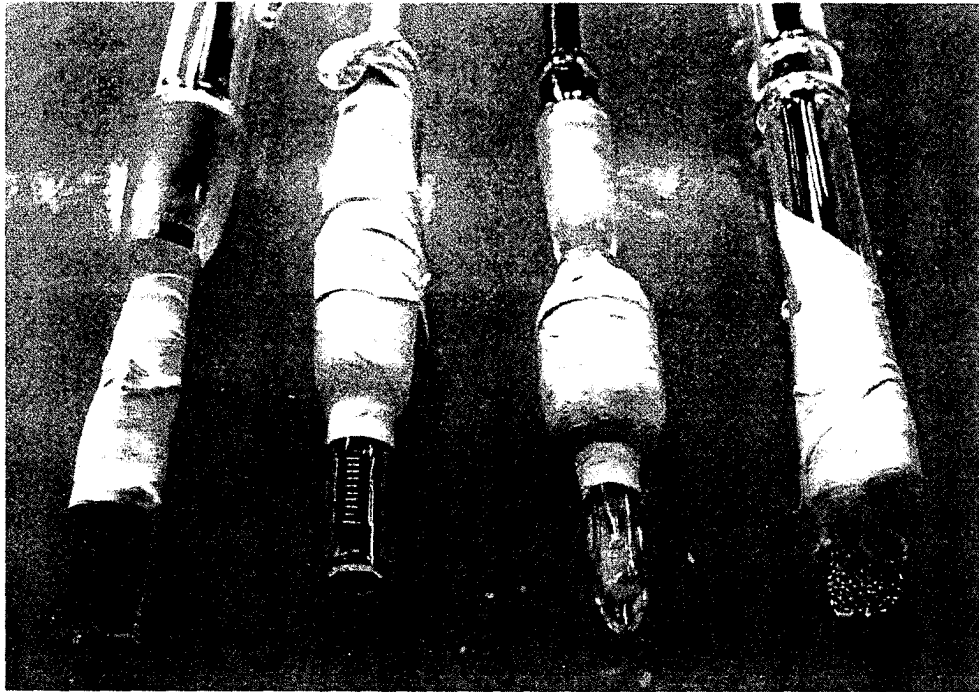
En los estudios electroquímicos se emplea una celda convencional de un solo compartimiento, con un sistema de tres electrodos (Figura 2.2a)

En todos los experimentos electroquímicos se empleó un disco de carbón vítreo (CV) de  $0,50 \text{ cm}^2$  de área, las superficies fueron pulidas con pasta de alúmina de diferentes grados, sumergida en un baño de ultrasonido con agua y finalmente se lavaron con agua ultra pura ( $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ); para los experimentos ópticos se utilizó un electrodo de vidrio con una película delgada conductora de Óxido de Indio y Estaño (ITO); como electrodo de referencia se empleó uno de  $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat})}$  y como contraelectrodo una lámina de platino (Figura 2.3).



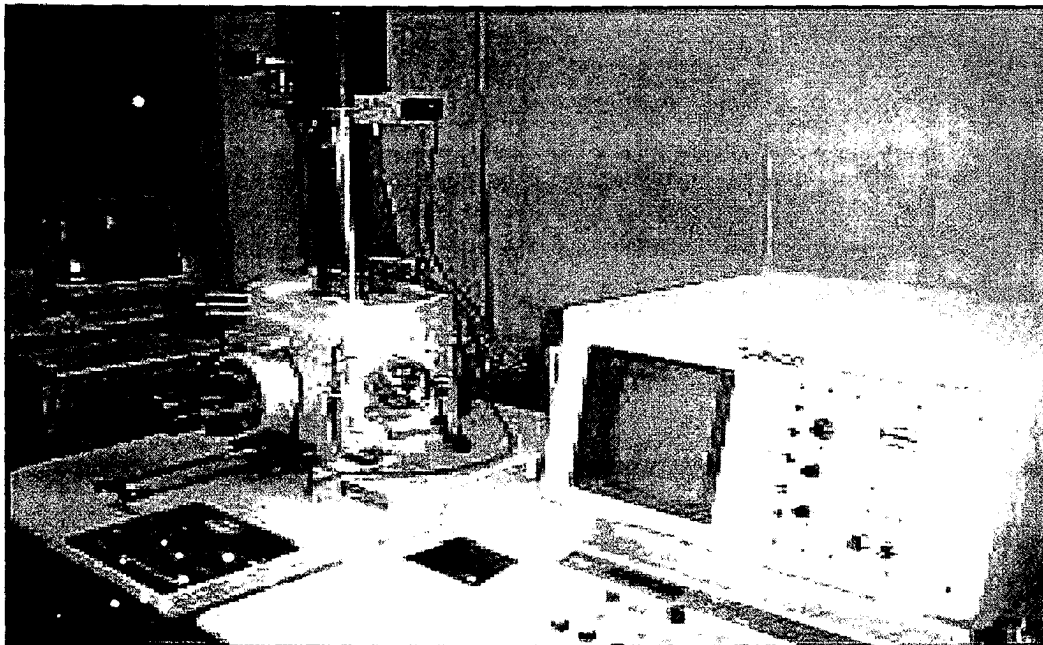
**Figura 2.2** Celda electroquímica.

Los análisis de Dispersión de Rayos X (EDAX) y Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) se realizaron con un microscopio de Barrido marca Hitachi, modelo S-2500 (Figura 2.4); para los análisis de Difracción de Rayos X (DRX) se utilizó un difractómetro de polvo marca Philips modelo PW1050/25 automatizado, el difractómetro operó a 40 KV y 20 mA con geometría Bragg-Brentano, para los experimentos de Uv-visible se realizaron en un Espectrómetro Uv-Visible Perkin Elmer Modelo Lambda 25 acoplado a un sistema computarizado para el procesamiento de los datos (Figura 2.5) y para el tratamiento térmico se utilizó un Horno Termolyne Modelo # F 21125 acoplado a un sistema de flujo de Argón (Figura 2.6).

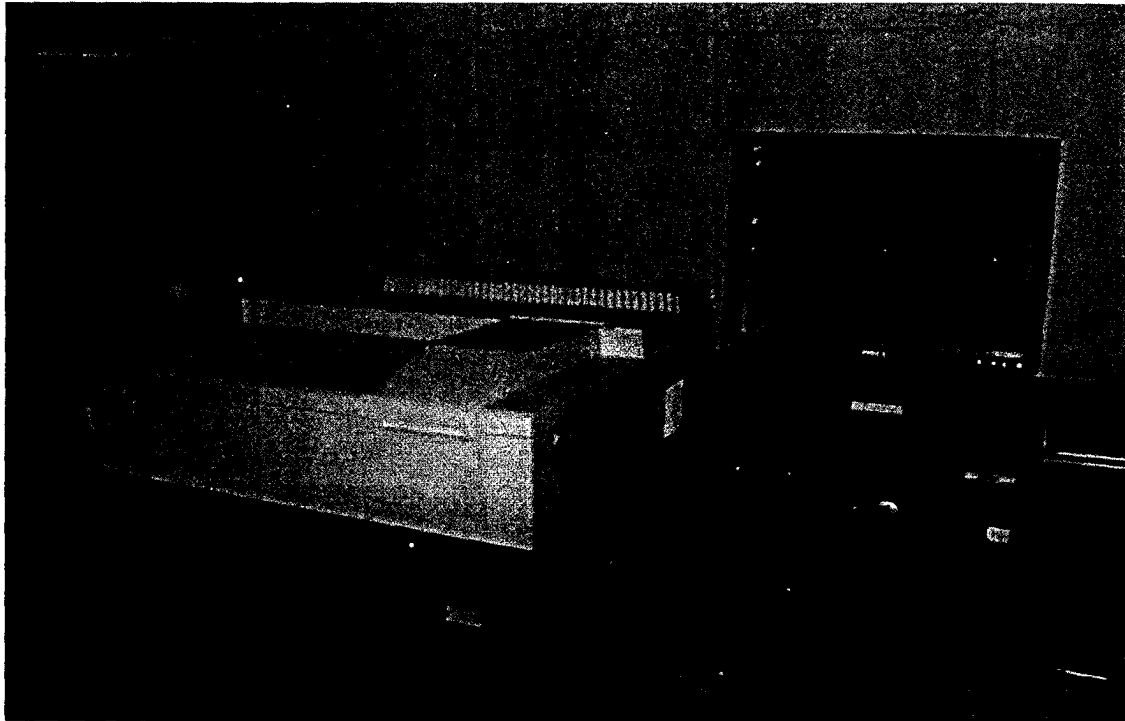


(a) (b) (c) (d)

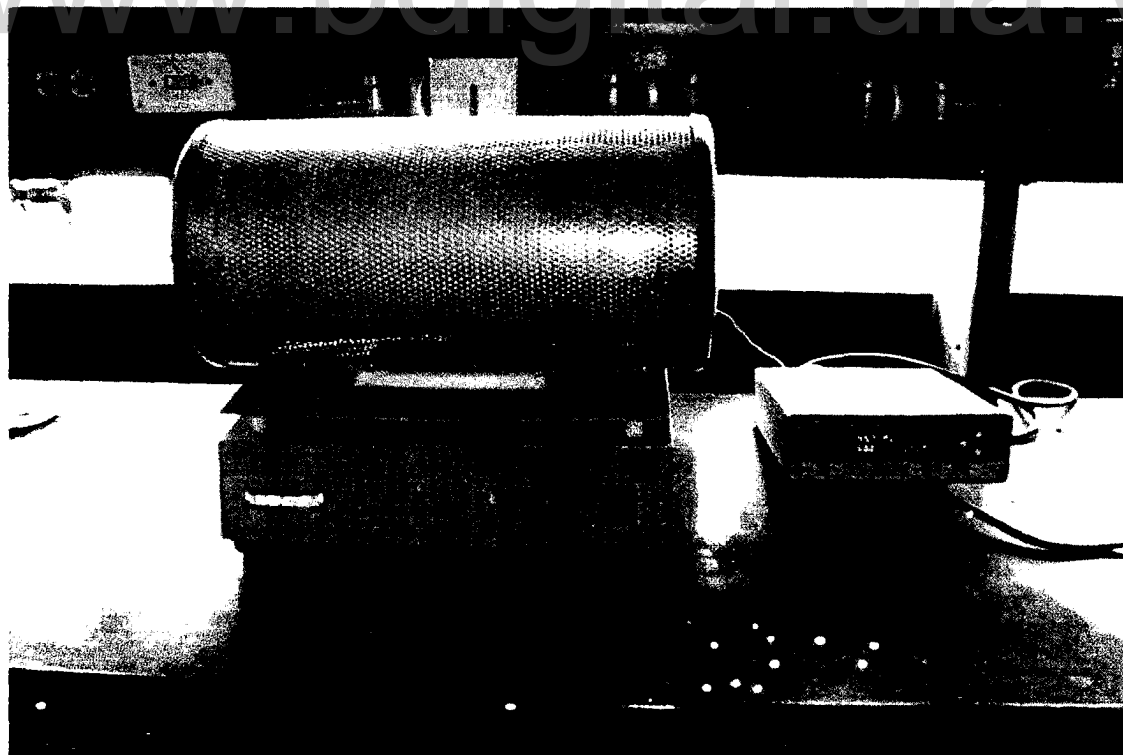
**Figura 2.3** (a) Electrodo de trabajo ITO; (b) Electrodo de Trabajo de C.V.; (c) Electrodo de Referencia Ag/AgCl<sub>(sat)</sub>; (d) Contaelectrodo de Platino.



**Figura 2.4** Microscopio de Barrido marca Hitachi, modelo S-2500.



**Figura 2.5** Espectrometro Uv-Visible Perkin Elmer Modelo Lambda 25.



**Figura 2.6** Horno Termolyne Modelo # F 21125



### 2.3 LIMPIEZA DEL MATERIAL ELECTRODICO Y DE VIDRIO.

La celda electroquímica y el material volumétrico utilizado se lavó inicialmente con abundante agua, luego se preparó una mezcla de permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ) con ácido sulfúrico concentrado y se procedió a sumergir cada material durante 20 minutos, luego se enjuagaron con agua ultra pura y se sumergieron en una solución de peróxido de hidrogeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), se volvió a enjuagar con agua y se colocaron en una solución de ácido sulfúrico y ácido nítrico 1:1 y por último se lavaron con agua ultra pura.

### 2.4 PARTE EXPERIMENTAL

a) Estudio Electroquímico: Los experimentos electroquímicos se realizaron empleando la celda y electrodos descritos previamente a una temperatura ambiente, se evaluó la limpieza del sistema electroquímico empleando un electrodo de platino en ácido sulfúrico. Luego se realizó un blanco con el electrodo de trabajo para observar su comportamiento y seleccionar las ventanas de potencial adecuadas. Todos los valores de potenciales son reportados en función del electrodo de referencia de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ; para cada experiencia se burbujearon las soluciones con nitrógeno durante 10 minutos para la eliminación del oxígeno del sistema.

b) Microscopia Electrónica de Barrido (MEB): La morfología de la superficie de las películas sintetizadas en las diferentes condiciones de trabajo, fueron analizadas por medio de MEB y la composición se estudio por medio

de Análisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDAX) así como la distribución atómica de cada elemento en la superficie del depósito.

c) Espectroscopia de Absorción óptica: Las medidas para la caracterización de las películas obtenidas se realizaron a temperatura ambiente, en este caso las películas fueron sintetizadas utilizando como soporte un electrodo de Oxido de Indio y Estaño (ITO) el cual permite realizar estas medidas ya que dicho electrodo no absorbe en la región del visible.

d) Difracción de Rayos X: Las medidas para la caracterización estructural de los semiconductores sintetizados, se realizaron a las películas depositadas sobre electrodos de ITO, con y sin tratamiento térmico, los datos de difracción de rayos X fueron obtenidos a temperatura ambiente utilizando el equipo descrito anteriormente, Todos los difractogramas de Rayos X de la películas obtenidas se registraron en el intervalo de  $20^\circ$  a  $60^\circ$  en  $2\theta$ , con un ancho de paso de  $0,02^\circ$  y un tiempo de conteo de 20 seg por paso, empleando la base de datos *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

**CAPITULO III**

**ESTUDIO ELECTROQUIMICO PRELIMINAR DEL  
CRECIMIENTO DEL SEMICONDUCTOR  $\text{Cu}_2\text{Se}$**

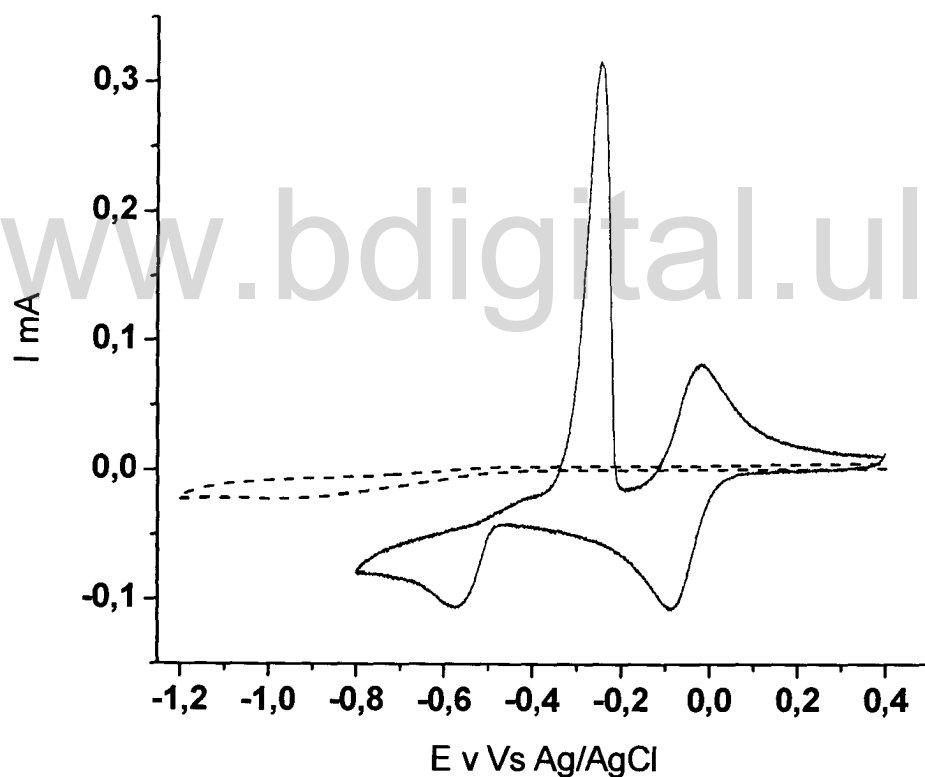
### 3. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO.

El estudio electroquímico preliminar para el semiconductor binario  $\text{Cu}_2\text{Se}$  se realizó por medio de Voltamétrica cíclica (VC); todos los experimentos se realizaron a 50 mV/seg como velocidad de barrido y se utilizó como electrolito soporte cloruro de potasio (KCl) 0,1 M, a pH 11 ajustado con solución amoniacal ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ); todas las soluciones se burbujearon con Nitrógeno durante 10 minutos antes de cada experimento, para la eliminación del Oxígeno presente en solución. En este estudio se registra la respuesta voltamétrica de soluciones contentivas de los precursores de semiconductor  $\text{Cu}_2\text{Se}$  por separado y luego se estudia la respuesta de ambos precursores presentes en solución.

#### 3.1 ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL SEMICONDUCTOR BINARIO $\text{Cu}_2\text{Se}$ .

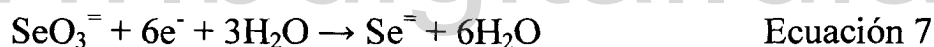
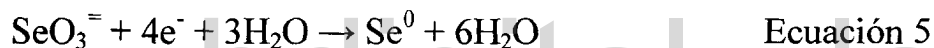
En la figura 3.1 se muestra la respuesta voltamétrica de una solución de  $\text{Cu}^{2+}$   $1 \times 10^{-3}$  M ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), sobre un electrodo de Carbón Vítreo (CV); en el medio electrolítico descrito previamente; en dicha figura se pueden observar dos picos catódicos en -90 mV y en -580 mV respectivamente, dichos picos corresponden a la reducción de  $\text{Cu}^{2+}$  presente en solución a  $\text{Cu}^{1+}$  (-100mV) según la ecuación 1; el otro pico catódico presente en -580 mV corresponde a la reducción del  $\text{Cu}^{1+}$  a  $\text{Cu}^0$  según la ecuación 2; también se pueden observar dos picos anódicos en -250 mV y en -20 mV; que corresponden con la oxidación del  $\text{Cu}^0$  a  $\text{Cu}^{1+}$  (-250mV) según ecuación 3 y el otro pico anódico

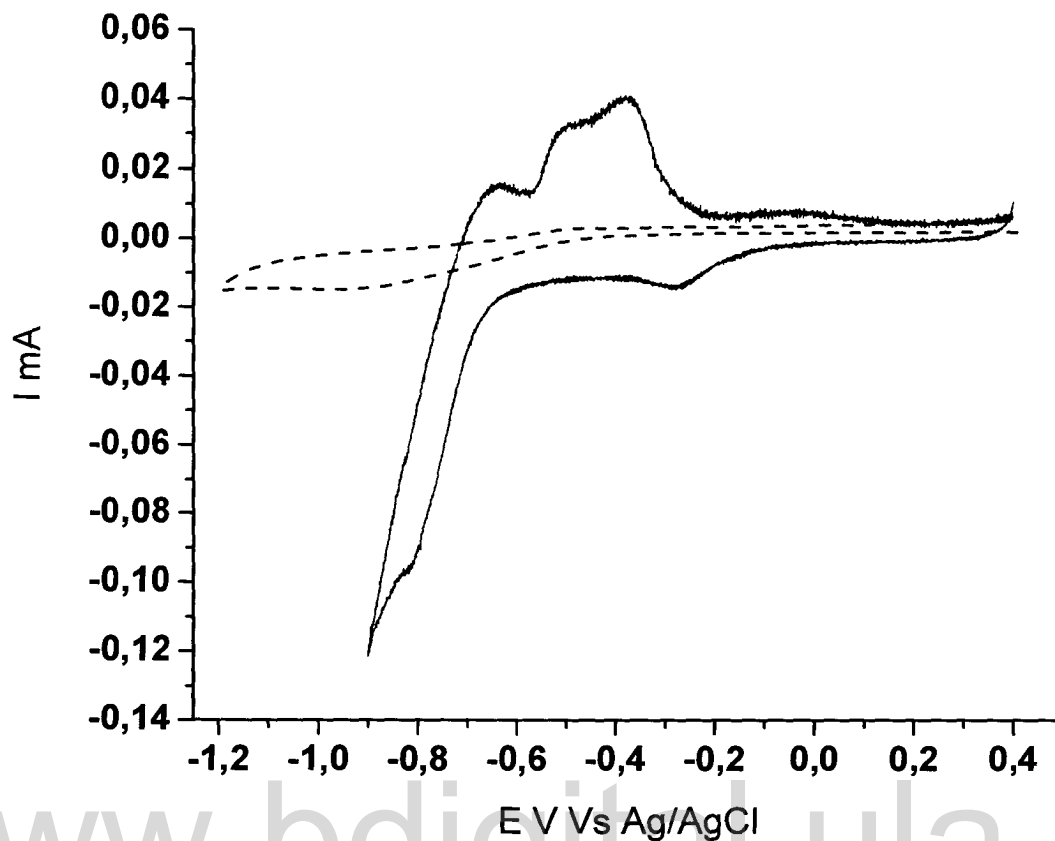
presente en -20 mV corresponde a la oxidación del  $\text{Cu}^{1+}$  a  $\text{Cu}^{2+}$  según la ecuación 4.



**Figura 3.1** Respuesta voltamétrica de una solución de  $\text{Cu}^{2+}$  a pH 11 sobre electrodo de C.V.

La respuesta voltamétrica de la solución de  $\text{Se}^{4+}$  ( $\text{SeO}_2$ )  $1 \times 10^{-2}$  M, a pH 11 sobre el electrodo de C.V. en el mismo medio electrolito, se muestra en la figura 3.2, en esa figura se puede observar un aumento en la corriente catódica a partir de -250 mV debido a la reducción del  $\text{Se}^{4+}$  presente en solución a  $\text{Se}^0$  según la ecuación 5; luego en -700mV se produce un aumento de la corriente catódica debido a la formación del  $\text{Se}^{2-}$  por dos contribuciones, una debido a la reducción del  $\text{Se}^0$  a  $\text{Se}^{2-}$  según la ecuación 6 y otra debida a la reducción del  $\text{Se}^{4+}$  presente en solución a  $\text{Se}^{2-}$  según la ecuación 7; en el barrido anódico se puede observar dos ondas una en -500 mV y otra en - 370 mV, dichas ondas son debidas a la oxidación del  $\text{Se}^{2-}$  a  $\text{Se}^0$  y a la oxidación del  $\text{Se}^0$  a  $\text{Se}^{4+}$  respectivamente, según las ecuaciones 8 y 9.

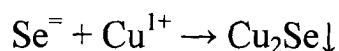




**Figura 3.2** Respuesta voltamétrica de una solución de  $\text{Se}^{4+}$  a pH 11 sobre electrodo de C.V.

Luego del estudio voltamétrico de las soluciones contentivas de los precursores, se procedió a realizar la voltametría cíclica de una solución de  $\text{Cu}^{2+}$   $1 \times 10^{-3}$  M y de  $\text{Se}^{4+}$   $1 \times 10^{-2}$  M a pH 11, sobre C.V. ; la respuesta voltamétrica de esta solución se muestra en la figura 3.3 donde se puede observar un pico catódico en -100 mV debido a la reducción del  $\text{Cu}^{2+}$  presente en solución a  $\text{Cu}^{1+}$  según la ecuación 1, otro pico catódico en -600 mV que corresponde a la reducción de  $\text{Cu}^{1+}$  a  $\text{Cu}^0$  (ecuación 2); también se observa una onda a partir de -750 mV debido a la formación de  $\text{Se}^-$  por las dos contribuciones, una por la reducción del  $\text{Se}^{4+}$  presente en solución a  $\text{Se}^-$  y la

otra contribución es la debida a la reducción del  $\text{Se}^0$  a  $\text{Se}^-$  según las ecuaciones 7 y 6 respectivamente; en el barrido anódico se observan dos picos uno en  $-200$  mV debido a la primera oxidación del Cu y otro en  $+10$  mV debido a la segunda oxidación del Cu ( según ecuaciones 3 y 4); a partir de  $-750$  mV comienza a formarse el  $\text{Se}^-$  el cual reacciona inmediatamente con el  $\text{Cu}^{1+}$  presente en las cercanías de la superficie electroda para formar la película semiconductor de  $\text{Cu}_2\text{Se}$  según la ecuación 10.



Ecuación 10

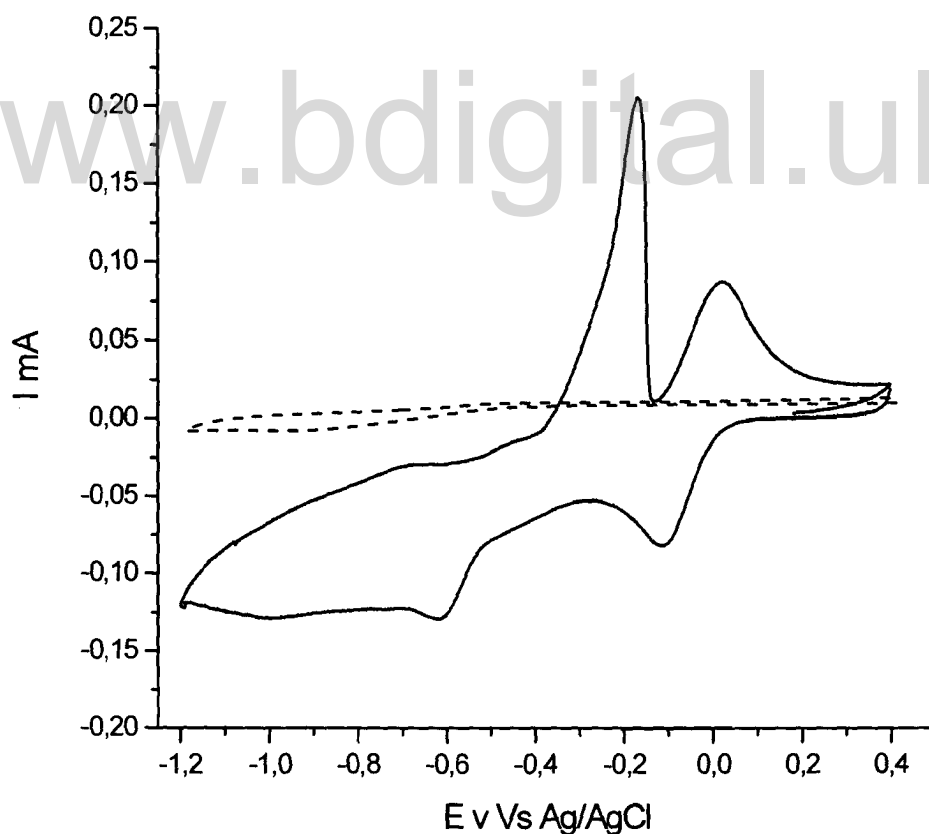


Figura 3.3 Respuesta voltamétrica de una solución de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Se}^{4+}$  a pH 11 sobre electrodo de C.V.



Teniendo en cuenta estos resultados voltamétricos se decidió realizar la síntesis del semiconductor por medio de dos programas de pulsos de potencial; el programa (A) se realizó de la siguiente manera: se aplicó un pulso de potencial en -100 mV durante 10 minutos, con la finalidad de obtener una concentración considerable de los iones  $\text{Cu}^{1+}$  (ecuación 1) en la cercanías del electrodo, y otro pulso de potencial en -750 mV por 20 minutos, para formar el  $\text{Se}^-$  el cual reaccionará químicamente con el  $\text{Cu}^{1+}$  presente en las cercanías de la superficie del electrodo para formar el semiconductor  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ; el segundo programa de pulsos de potencial, Programa (B), consistió en aplicar un pulso de potencial en -750 mV durante 20 minutos para formar directamente el  $\text{Se}^-$  que reaccionara químicamente con el  $\text{Cu}^{1+}$  presente en las cercanías de la superficie del electrodo para formar el semiconductor  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , y otro pulso de potencial en -150 mV durante 10 minutos, con la finalidad de reducir el  $\text{Cu}^0$  que se codeposita con la película semiconductor ya que a este potencial se oxida el  $\text{Cu}^0$  a  $\text{Cu}^{1+}$  (ecuación 3); en la tabla 3.1 se muestra un resumen de las condiciones de síntesis de las películas sintetizadas, la películas semiconductoras obtenidas se caracterizaron por medio de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para estudiar su morfología y por medio del Análisis de Energía Dispersiva de Rayos X (AEDX) para determinar la composición de los depósitos.

TABLA 3.1 CONDICIONES DE SINTESIS DEL  $\text{Cu}_2\text{Se}$ .

Medio Electrolítico	Programa de pulso	Potencial 1	Tiempo 1	Potencial 2	Tiempo 2
$\text{Cu}^{2+} 1 \times 10^{-3} \text{ M}$ $\text{Se}^{4+} 1 \times 10^{-2} \text{ M}$ KCl 0,1 M pH 11 ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )	A	-100 mV	10 min.	-750 mV	20 min.
	B	-750 mV	20 min.	-150 mV	10 min.

### 3.2 ESTUDIO DE LA COMPOSICION DE LAS PELICULAS DE $\text{Cu}_2\text{Se}$ SINTETIZADAS.

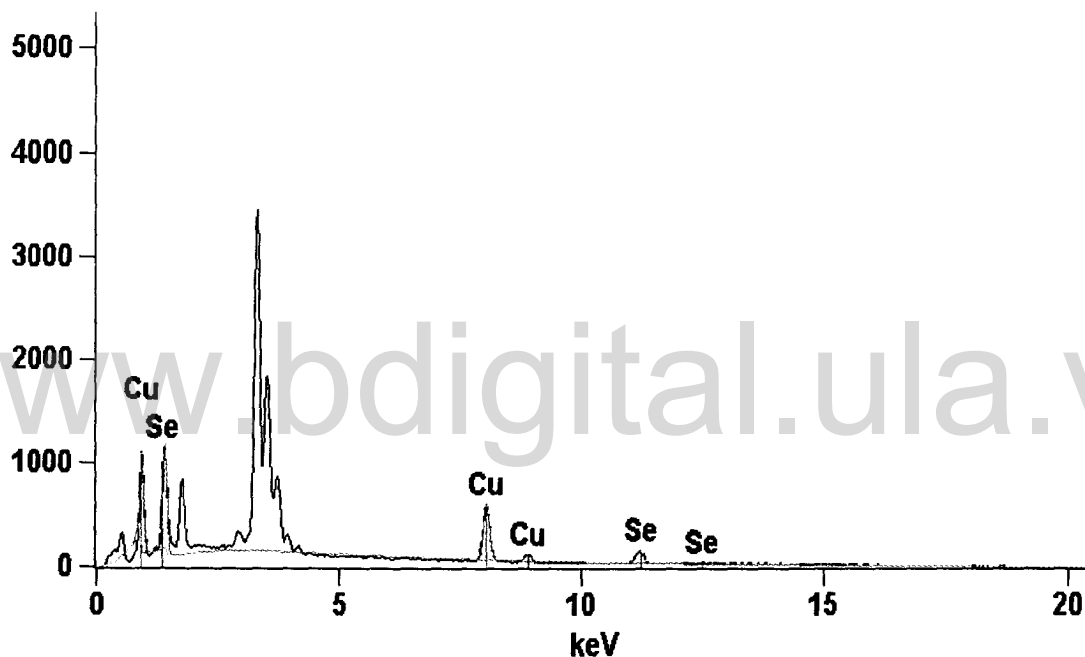
A las películas sintetizadas sobre Carbón Vítreo (C.V.) se les estudio la composición después de realizarles un tratamiento térmico, ya que se ha reportado en trabajos previos que el tratamiento térmico a 400 °C bajo atmosfera de argón elimina el posible Se elemental que se pudiera codepositar con la película semiconductor, además el tratamiento térmico mejora la estructura cristalina de las películas semiconductoras crecidas bajo estas condiciones.

En la figura 3.4 se muestra espectro del Análisis de Energía Dispersiva de Rayos X (AEDX) para la película sintetizada con el programa de pulso de potencial (B), siendo esta película la que mostró la composición atómica más cercana a la estequiometrica del  $\text{Cu}_2\text{Se}$  (% A Cu = 68,35 y % A Se = 33,65); ya que la película obtenida con el programa de Pulso de potencial (A) presentó

una composición atómica de %ACu = 72,08 y de %aSe = 27,92 la cual no corresponde a la composición estequiométrica del Cu<sub>2</sub>Se, lo cual indica que con este programa de pulso de potencial (A) no se obtiene el semiconductor deseado.

Full scale counts: 4595

■ E1(1)  
■ Synthetic Spectrum  
■ Background Spectrum



**Figura 3.4** Espectro AEDX para la película sintetizada con el programa de potencial (B)

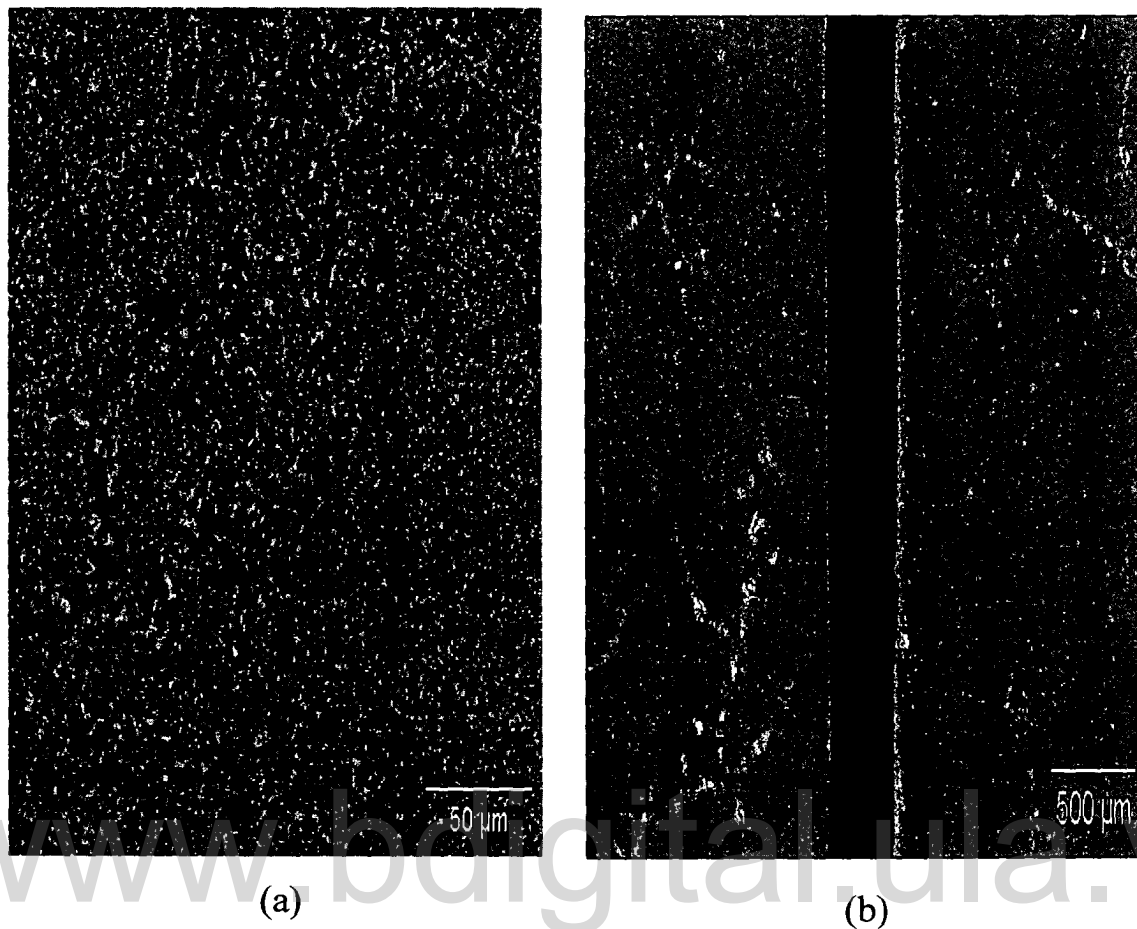
En la Tabla 3.2 se muestra un resumen de la composición de las películas sintetizadas; teniendo en cuenta que con el programa de pulso de potencial (B) se obtiene una composición cercana a la estequiométrica del semiconductor deseado, se procede a estudiar la morfología de esta película por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

TABLA 3.2 COMPOSICION DE LAS PELICULAS SINTETIZADAS.

Programa de potencial	% Atómico de Cu	% Atómico de Se	Relación Cu/Se
(A)	72,08	27,92	2,58
(B)	67,35	32,65	2,06

### 3.3 ESTUDIO DE LA MORFOLOGIA DE LA PELICULA $\text{Cu}_2\text{Se}$ .

La morfología de la película sintetizada por medio del programa de pulso (B) sobre electrodo de Carbón Vítreo, fue estudiada por medio de Microscopia electrónica de Barrido (MEB); en la figura 3.5 se muestra las microscopia de las películas obtenidas con dos acercamientos (3.5(a) y 3.5(b)) , donde se puede observar que el depósito se da de manera uniforme en toda la superficie electrodoica, además en la figura 3.5 (b) se puede ver una franja realizada a la película depositada con el fin de diferenciar dicha película de la superficie del electrodo, lo que nos permite observar la apariencia de la película que se forma sobre el electrodo.



**Figura 3.5** MEB de la película de  $\text{Cu}_2\text{Se}$  sintetizada.

www.bdigital.ula.ve

**CAPITULO IV**

**ESTUDIO ELECTROQUIMICO PRELIMINAR DEL**

**CRECIMIENTO DEL SEMICONDUCTOR PbSe.**

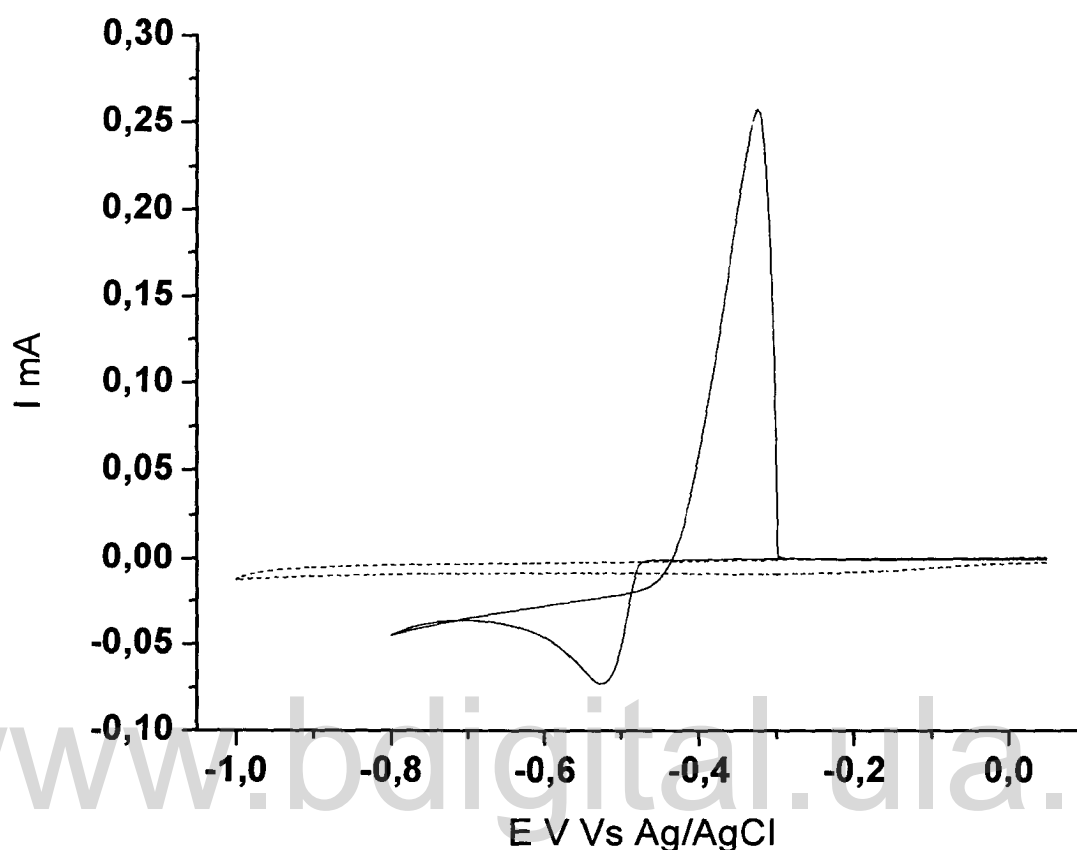
#### 4. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO.

El estudio electroquímico preliminar para el semiconductor binario PbSe se realizó por medio de Voltamétrica cíclica (VC); todos los experimentos se realizaron a 50 mV/seg como velocidad de barrido y se utilizó como electrolito soporte Nitrato de potasio ( $\text{KNO}_3$ ) 0,1 M, a pH 3 ajustado con ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ); todas las soluciones se burbujearon con Nitrógeno durante 10 minutos antes de cada experimento, para la eliminación del Oxígeno presente en solución. En este estudio se registra la respuesta voltamétrica de soluciones contentivas de los precursores de semiconductor PbSe por separado y luego se estudia la respuesta de ambos precursores presentes en solución.

##### 4.1 ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL SEMICONDUCTOR BINARIO PbSe.

En la figura 4.1 se muestra la respuesta voltamétrica de una solución de  $\text{Pb}^{2+}$   $1 \times 10^{-2}$  M ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) sobre electrodo de Carbón vítreo, en el medio electrolítico descrito previamente, donde se puede observar un pico catódico en -520 mV que corresponde a la reducción del  $\text{Pb}^{2+}$  presente en solución a  $\text{Pb}^0$  según la ecuación 11; en el barrido anódico se observar un pico en -320 mV debido a la oxidación del  $\text{Pb}^0$  a  $\text{Pb}^{2+}$  según la ecuación 12.





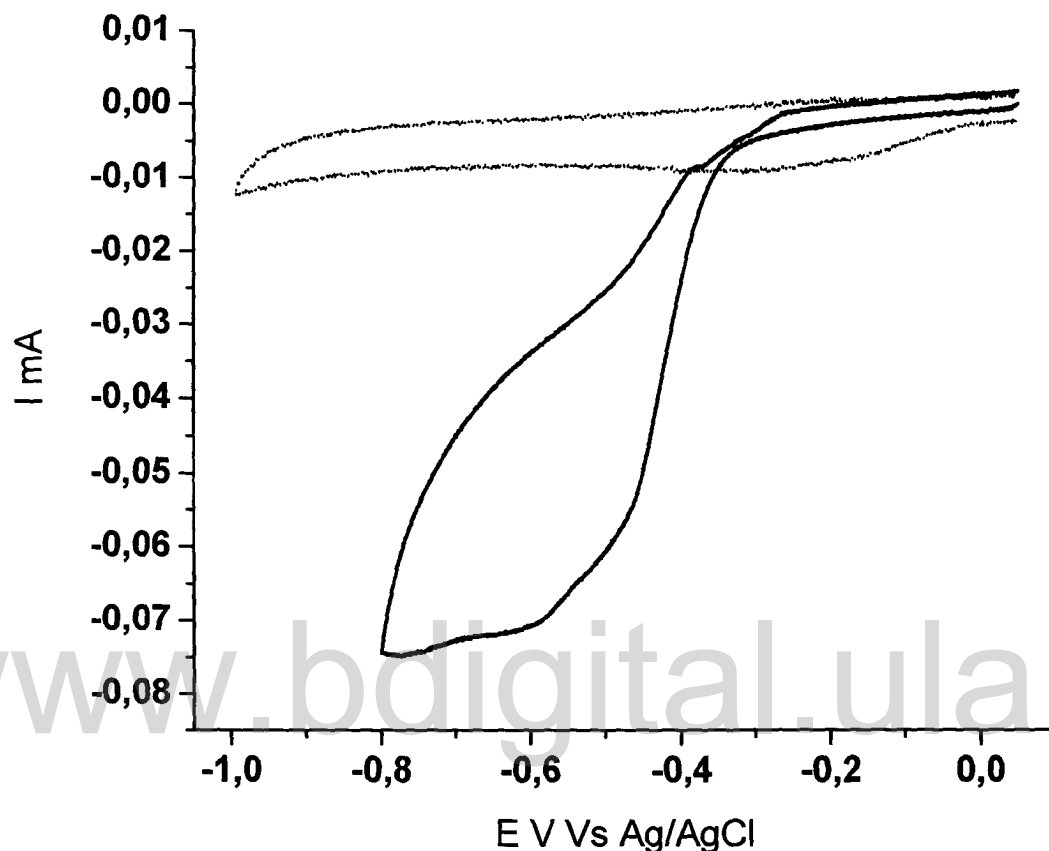
**Figura 4.1** Respuesta voltamétrica de una solución de  $\text{Pb}^{2+} 1 \times 10^{-2} \text{ M}$  sobre C.V. a pH 3.

La respuesta voltamétrica de la solución de  $\text{Se}^{4+} 1 \times 10^{-3} \text{ M}$  sobre carbón vítreo a pH 3 se muestra en la figura 4.2, donde se observa un aumento en la corriente catódica a partir de -450 mV, debido a la reducción del  $\text{Se}^{4+}$  presente en solución a  $\text{Se}^-$  según la ecuación 13.



Ecuación 13

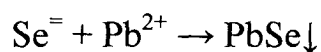




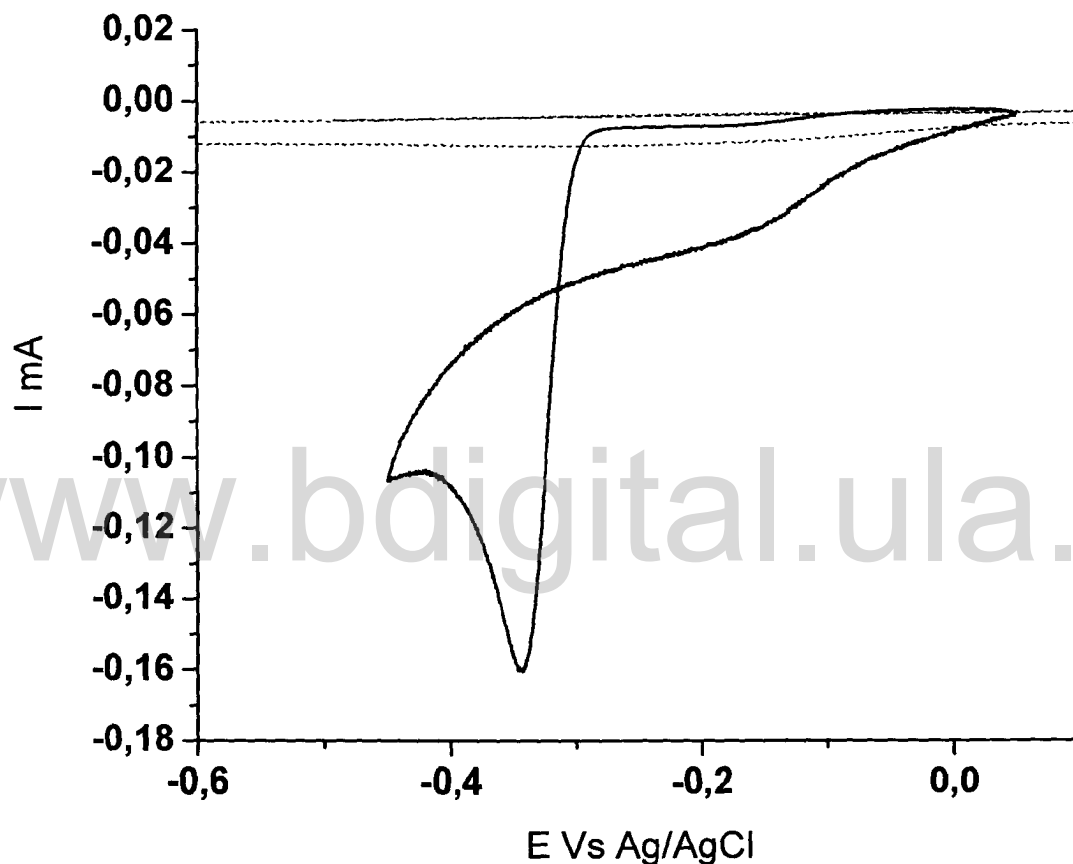
**Figura 4.2** Respuesta voltamétrica de una solución de  $\text{Se}^{4+} 1 \times 10^{-3} \text{ M}$  sobre C.V. a pH 3.

Luego del estudio voltamétrico de las soluciones contentivas de los elementos precursores, se procedió a realizar la voltametría cíclica de una solución de  $\text{Pb}^{2+} 1 \times 10^{-2} \text{ M}$  y de  $\text{Se}^{4+} 1 \times 10^{-3} \text{ M}$  a pH 3, sobre C.V. ; la respuesta voltamétrica de esta solución se muestra en la figura 4.3; donde se puede observar un pico catódico en -340 mV debido a la reducción del  $\text{Se}^{4+}$  presente en solución a  $\text{Se}^=$  según la ecuación 13; el cual reacciona químicamente con el

$Pb^{2+}$  presente en la solución para formar el PbSe sobre la superficie del electrodo según la ecuación 14.



Ecuación 14



**Figura 4.3** Respuesta voltamétrica de una solución de  $Pb^{2+}$   $1 \times 10^{-3}$  M y  $Se^{4+}$   $1 \times 10^{-2}$  M sobre C.V. a pH 3.

Teniendo en cuenta estos resultados voltamétricos se decidió realizar la síntesis del semiconductor binario a potencial constante, variando el potencial de deposición, para determinar el potencial de deposición óptimo para la síntesis del semiconductor binario bajo estas condiciones; en este caso se

realizó la síntesis partiendo de soluciones contentivas de los precursores del semiconductor binario;  $Pb^{2+} 1 \times 10^{-3} M$  ( $Pb(NO_3)_2$ ) y  $Se^{4+} 1 \times 10^{-2} M$  ( $SeO_2$ ), a pH 3 ajustado con ácido nítrico y como electrolito soporte se empleó nitrato de potasio 0,1 M ( $KNO_3$ ); las condiciones de síntesis se resumen en la tabla 4.1 y las películas sintetizadas fueron caracterizadas por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) para estudiar su morfología y por medio del Análisis de Energía Dispersiva de Rayos X (AEDX) para determinar la composición de los depósitos.

**TABLA 4.1 CONDICIONES DE SINTESIS DEL PbSe.**

PRECURSORES	POTENCIAL DE DEPOSICIÓN	TIEMPO DE DEPOSICION
$Pb^{2+} 1 \times 10^{-3} M$	-410 mV	30 minutos
$Se^{4+} 1 \times 10^{-2} M$	-390 mV	30 minutos
pH 3 ( $HNO_3$ )	-370 mV	30 minutos
$KNO_3$ 0,1 M	-350 mV	30 minutos
	-330 mV	30 minutos

**4.2 ESTUDIO DE LA COMPOSICION DE LAS PELICULAS DE PbSe SINTETIZADAS.**

Se estudió la composición de las películas sintetizadas sobre Carbón Vítreo (C.V.) después de realizarle un tratamiento térmico, ya que se ha reportado en trabajos previos que el tratamiento térmico a 400 °C bajo atmósfera de argón elimina el posible Se elemental que se pudiera codepositar con la película

semiconductora, además el tratamiento térmico mejora la estructura cristalina de las películas semiconductoras crecidas bajo estas condiciones.

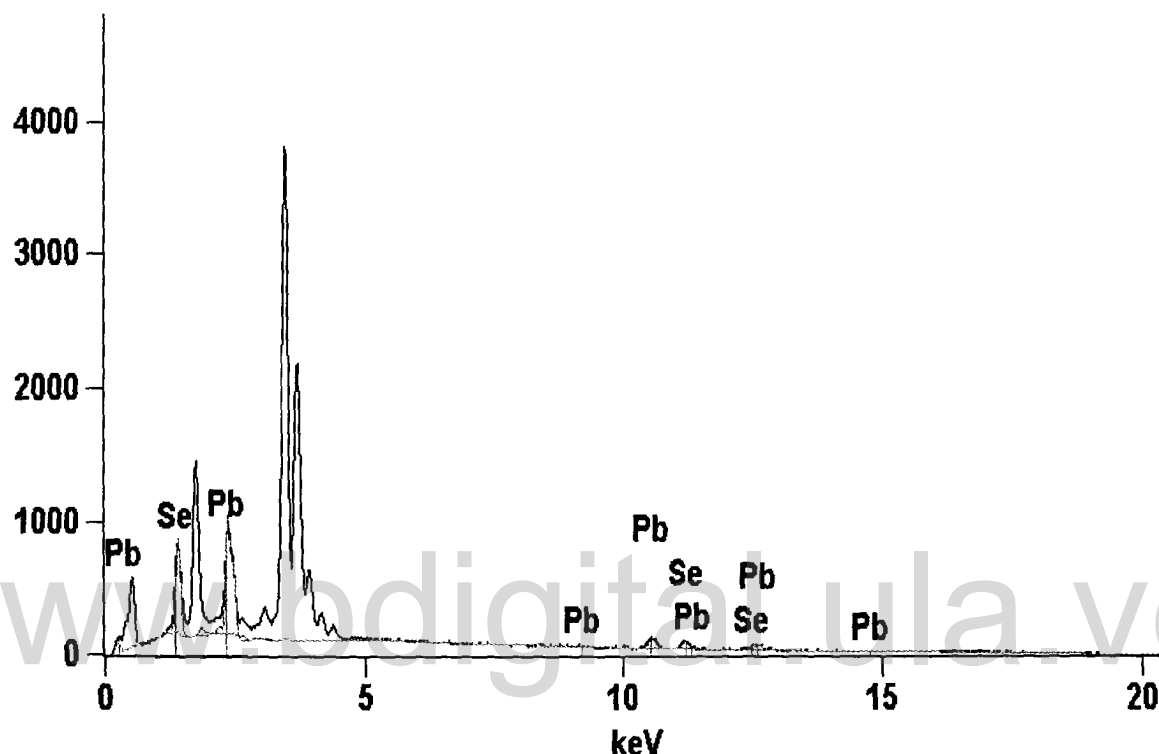
En la tabla 4.2 se muestran los resultados de las películas sintetizadas a diferentes potenciales, donde se puede observar que cuando el potencial de deposición es más negativo que el potencial de pico (-370, -390 y -410 mV) el porcentaje atómico de Pb en el depósito es muy elevado (desde 55% a 93%), lo cual indica que a potenciales mas catódicos se codeposita Pb con la película semiconductora ya que los potenciales están mas cercanos al potencial de deposición del Pb; mientras que cuando los potenciales de deposición están alrededor del potencial de pico de formación del  $\text{Se}^{\ominus}$  (-340 mV), la composición de las películas es cercana a la composición estequiometrica del semiconductor binario PbSe, en la figura 4.4 se muestra el espectro del Análisis de Energía Dispersiva de Rayos X (AEDX) para la película crecida en -350 mV, por lo cual se decide crecer películas bajo estas condiciones a un potencial de -350 mV durante 30 minutos, para su caracterización morfológica.

**TABLA 4.2 COMPOSICION DE LAS PELICULAS DEL SEMICONDUCTOR PbSe SINTETIZADAS.**

Potencial de deposición mV	% A Se	% A Pb	Se/Pb
-410	6,01	93,99	0,06
-390	37,54	62,46	0,6
-370	44,18	55,82	0,79
-350	48,21	51,79	0,97
-330	51,04	48,96	1,04
-320	54,66	45,34	1,18

Full scale counts: 3805

- E1(1)
- Synthetic Spectrum
- Background Spectrum

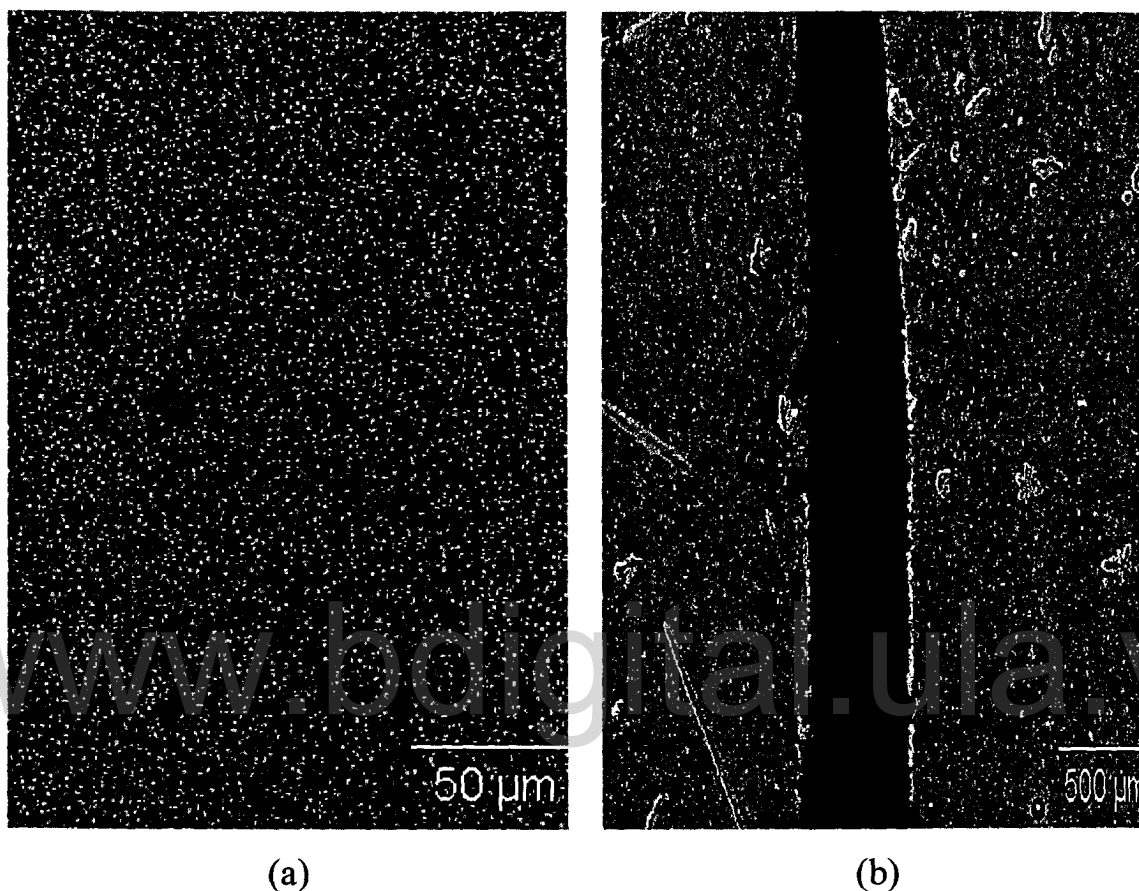


**FIGURA 4.4** Espectro AEDX para la película sintetizada A -350 mV.

### 4.3 ESTUDIO DE LA MORFOLOGIA DE LA PELICULA PbSe.

La morfología de la película sintetizada a potencial constante de -350 mV durante 30 minutos sobre electrodo de Carbón Vítreo, fue estudiada por medio de Microscopia electrónica de Barrido (MEB); en la figura 4.5 se muestra las microscopia de las películas obtenidas con dos acercamientos (4.5(a) y 4.5(b)) , donde se puede observar que el depósito se da de manera uniforme en toda la superficie electrodoica, además en la figura 4.5 (b) se puede ver una franja

realizada a la película depositada con el fin de diferenciar dicha película de la superficie del electrodo, lo que nos permite observar la apariencia de película que se forma sobre el electrodo, la cual es poco adherente.



**Figura 4.5** MEB de la película de PbSe sintetizada.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el capítulo III y en el capítulo IV sobre la síntesis de los semiconductores binarios  $\text{Cu}_2\text{Se}$  y  $\text{PbSe}$  respectivamente, sobre carbón vítreo, se procede a la realización del estudio voltamétrico para realizar la síntesis del semiconductor ternario.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

**CAPITULO V**  
**ESTUDIO ELECTROQUIMICO PRELIMINAR DEL**  
**CRECIMIENTO DEL SEMICONDUCTOR**  
**TERNARIO.**

## 5. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO.

El estudio electroquímico preliminar para el semiconductor ternario se realizó por medio de Voltamétrica cíclica (VC); todos los experimentos se realizaron a 50 mV/seg como velocidad de barrido y se utilizó como electrolito soporte Nitrato de potasio ( $\text{KNO}_3$ ) 0,1 M, a pH 3 y 4,5 ajustado con ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ); en este caso solo se realizaron experimentos a pH ácidos (pH 3 y 4,5) ya que a pH alcalinos los iones  $\text{Pb}^{2+}$  precipitan, por otro lado también se utilizó EDTA para complejar los iones  $\text{Cu}^{2+}$  y de esta manera desplazar el potencial de deposición de cobre y evitar la codeposición de Cu con las películas semiconductoras, ya que a pH ácidos el cobre tiende a depositarse a subpotenciales menos negativos; todas las soluciones se burbujearon con Nitrógeno durante 10 minutos antes de cada experimento, para la eliminación del Oxígeno presente en solución. En este estudio se registra la respuesta voltamétrica de soluciones contentivas de los precursores del semiconductor ternario por separado, luego los semiconductores binarios bajo estas condiciones y por último se estudió la respuesta de los tres precursores presentes en solución.

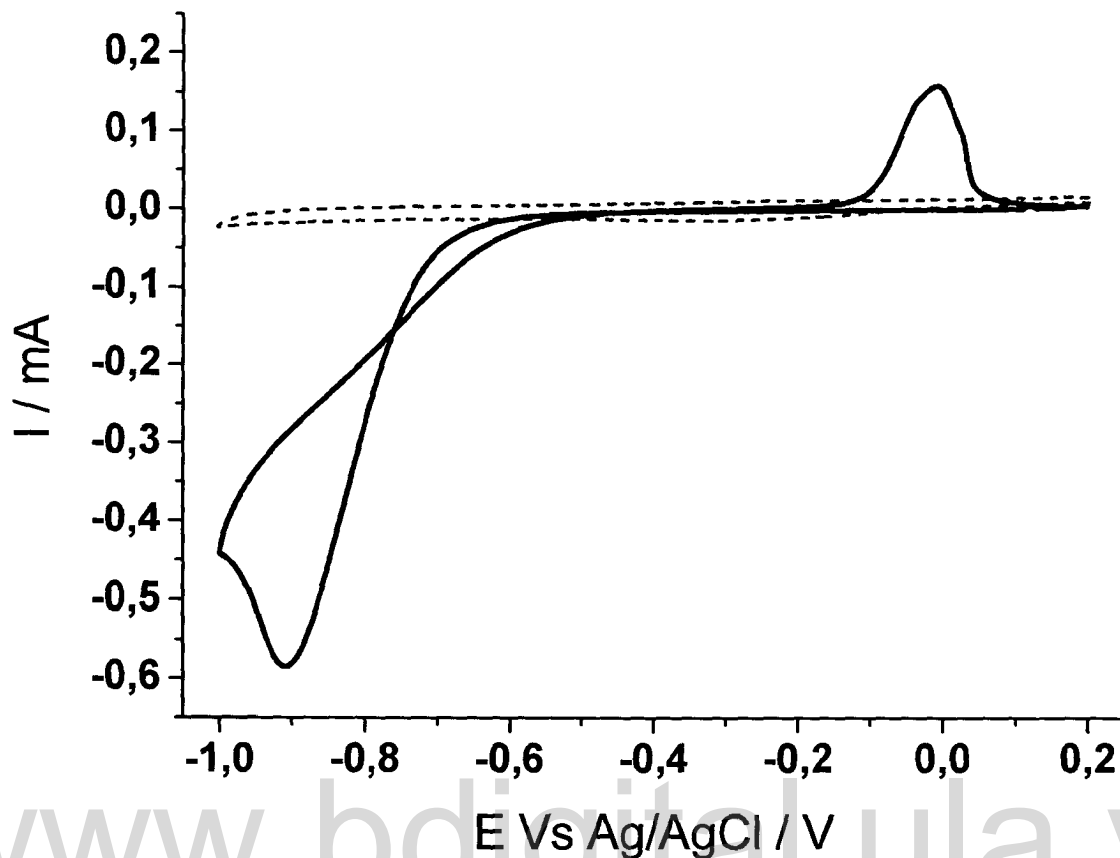
### 5.1 ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL SEMICONDUCTOR TERNARIO.

En la figura 5.1 se muestra la respuesta voltamétrica de una solución de  $\text{Cu}^{2+}$   $1 \times 10^{-2}$  M ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) sobre electrodo de carbón vítreo, a pH 3 con EDTA  $1 \times 10^{-2}$  M y como electrolito soporte nitrato de potasio 0,1 M ( $\text{KNO}_3$ ); donde



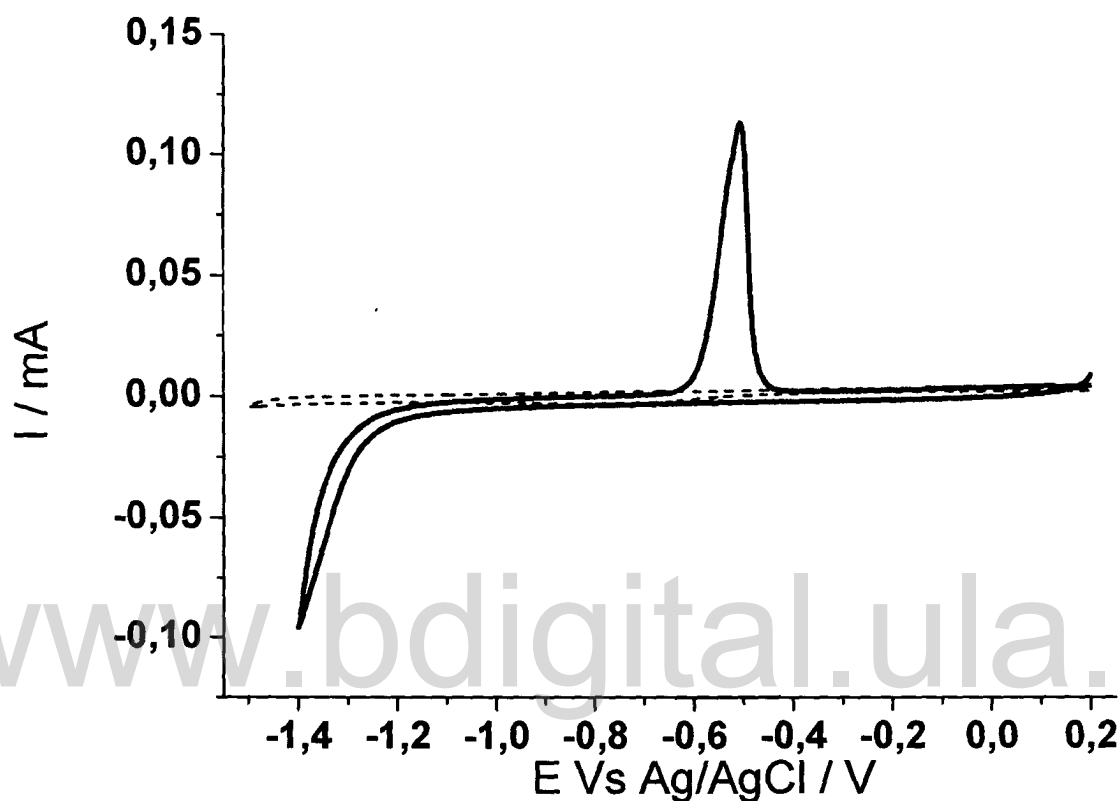
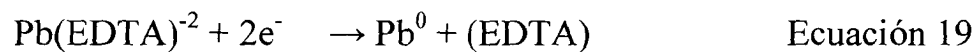
se puede observar un aumento de la corriente catódica a partir de -700 mV debido a la primera reducción del  $\text{Cu}^{2+}$  presente en solución a  $\text{Cu}^{1+}$  (ecuación 15), ya que a este pH no es estable el  $\text{Cu}^{1+}$  no se observa un pico bien definido y el  $\text{Cu}^{1+}$  formado a partir de -700 mV se reduce inmediatamente a  $\text{Cu}^0$  lo cual se evidencia en la aparición de un pico en -900 mV debido a la reducción del  $\text{Cu}^{+1}$  a  $\text{Cu}^{2+}$  según la ecuación 16; en el barrido anódico se puede observar una onda ancha alrededor de -10mV característica de dos procesos de oxidación que se dan a potenciales muy cercanos, uno debido a la oxidación del  $\text{Cu}^0$  a  $\text{Cu}^{+1}$  (ecuación 17) el cual es inestable en pH ácidos y se oxida a  $\text{Cu}^{2+}$  (ecuación 18).





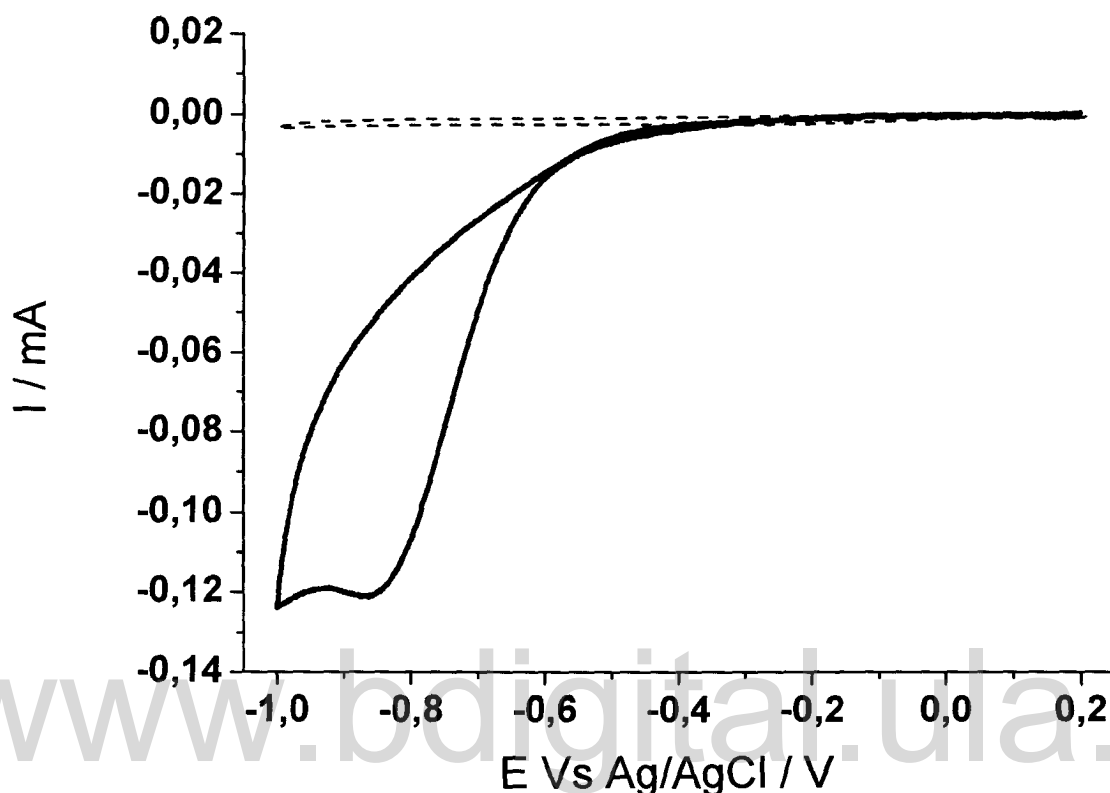
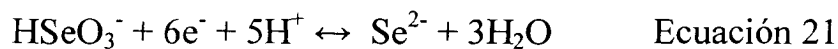
**Figura 5.1** Respuesta voltamétrica de una solución de  $\text{Cu}^{2+}$  con EDTA a pH 3 sobre C.V.

La respuesta voltamétrica de una solución de  $\text{Pb}^{2+}$   $1 \times 10^{-3}$  M ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) con EDTA  $1 \times 10^{-2}$  M a pH 3 se muestra en la figura 5.2; donde se puede observar un aumento en la corriente catódica a partir de  $-1250$  mV debida a la reducción del  $\text{Pb}^{2+}$  presente en solución según la ecuación 19, el potencial de deposición de Pb se desplaza a potenciales mas negativos debido a la presencia de EDTA que compleja los iones  $\text{Pb}^{2+}$  y esto hace que dicha deposición se de a potenciales mas catódicos; mientras que en el barrido anódico se puede observar un pico en  $-500$  mV debido a la oxidación del  $\text{Pb}^0$  a  $\text{Pb}^{2+}$  (según la ecuación 20).



**Figura 5.2** Respuesta voltamétrica de una solución de  $\text{Pb}^{2+}$  con EDTA sobre C.V. a pH 3

En la figura 5.3 se puede observar la respuesta voltamétrica de la solución que contiene  $\text{Se}^{4+} 1 \times 10^{-3} \text{ M}$  ( $\text{SeO}_2$ ) con EDTA  $1 \times 10^{-2} \text{ M}$  a pH 3, sobre electrodo de carbón vítreo, en dicha respuesta se observa una onda catódica alrededor de -800 mV que corresponde a la reducción del  $\text{Se}^{4+}$  presente en solución a  $\text{Se}^{\ominus}$  según la ecuación 21.

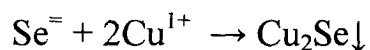


**Figura 5.3** Respuesta voltamétrica de una solución de  $\text{Se}^{4+}$  con EDTA sobre C.V. a pH 3

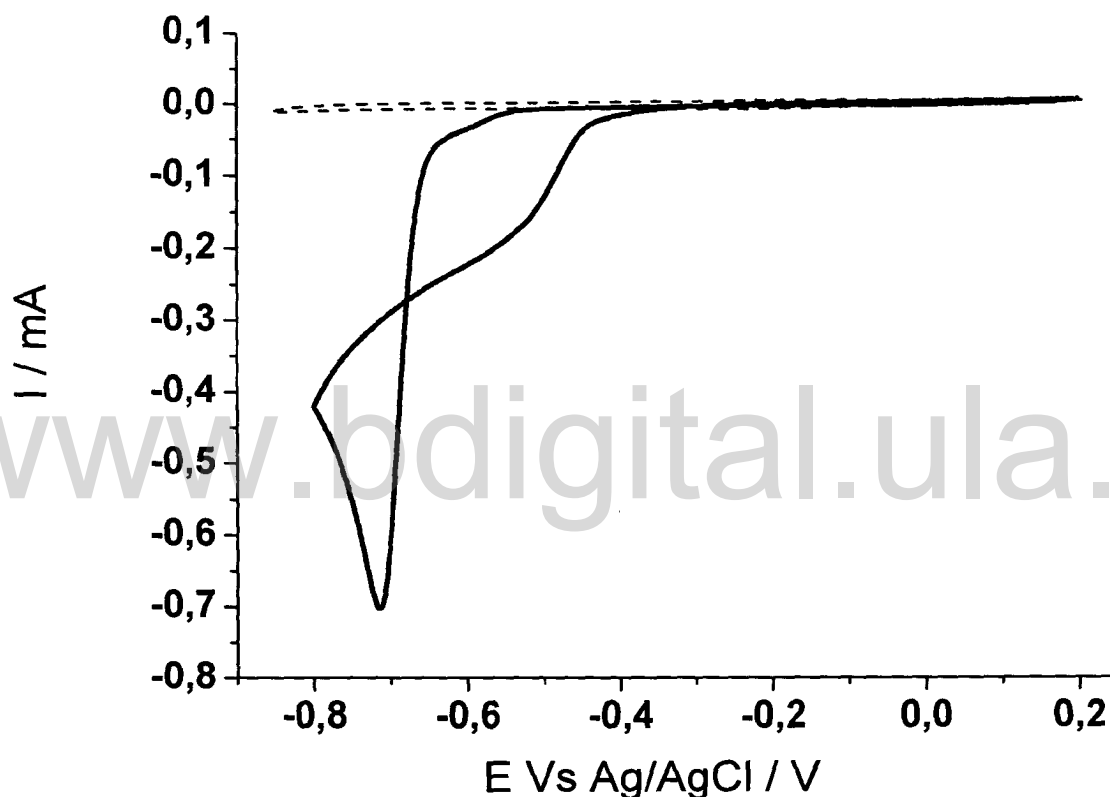
Una vez estudiada la respuesta voltamétrica de cada uno de los precursores del semiconductor por separado en este medio electrolítico, se procedió a estudiar la respuesta de los precursores de los semiconductores binarios  $\text{Cu}_2\text{Se}$  y  $\text{PbSe}$  respectivamente bajo estas condiciones.

La respuesta voltamétrica de la solución contentiva de los precursores del semiconductor binario,  $\text{Cu}^{2+} 1 \times 10^{-2} \text{ M}$  y  $\text{Se}^{4+} 1 \times 10^{-3} \text{ M}$  con EDTA a pH 3, se muestran en la figura 5.4; donde se puede observar un pico catódico en -750 mV debido la reducción del  $\text{Se}^{4+}$  a  $\text{Se}^{2-}$  según la ecuación 21; al formarse el

$\text{Se}^-$  reacciona químicamente con los iones  $\text{Cu}^{+1}$  presentes en las cercanías de la superficie electródica para formar el  $\text{Cu}_2\text{Se}$  según la ecuación 22.



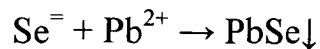
Ecuación 22



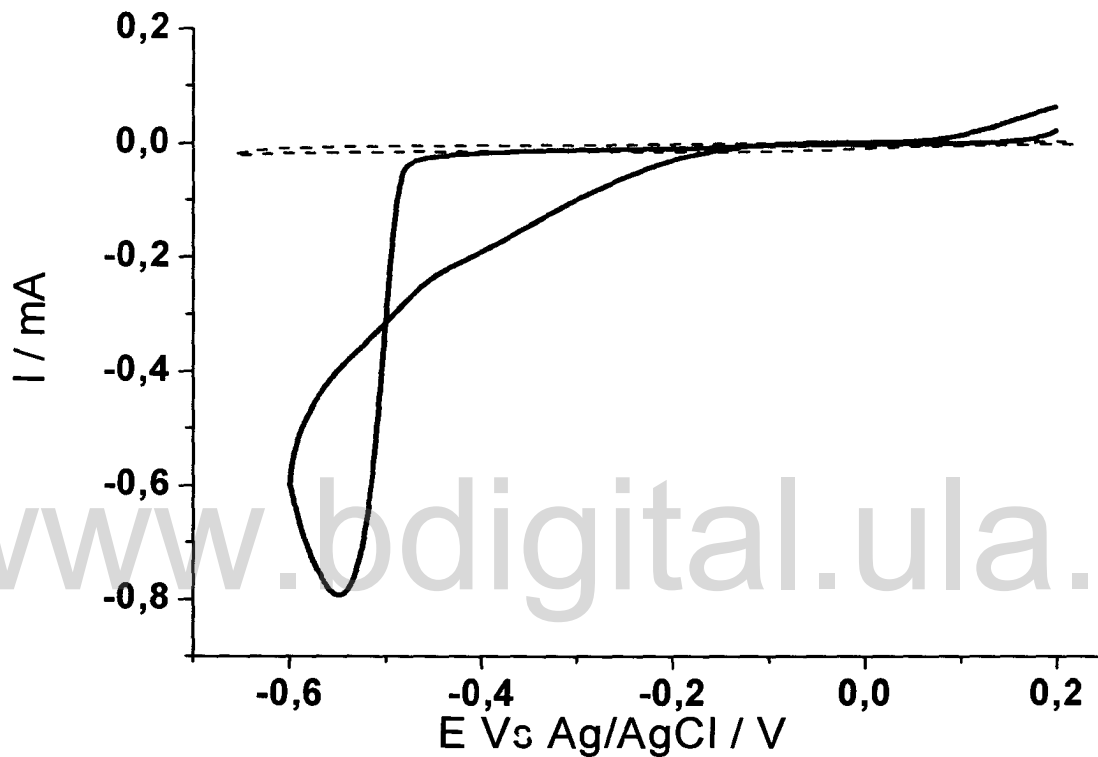
**Figura 5.4** Respuesta voltamétrica de una solución de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Se}^{4+}$  con EDTA sobre C.V. a pH 3

En la figura 5.5 se muestra la respuesta voltamétrica de una solución de  $\text{Pb}^{2+}$   $1 \times 10^{-3}$  M y de  $\text{Se}^{4+}$   $1 \times 10^{-3}$  M con EDTA a pH 3 sobre carbón vítreo; en la cual se observa un pico catódico en -550 que es debida a la formación de  $\text{Se}^-$  el

cual reacciona químicamente con el  $\text{Pb}^{2+}$  presente en solución para formar el semiconductor binario según la ecuación 23.



Ecuación 23

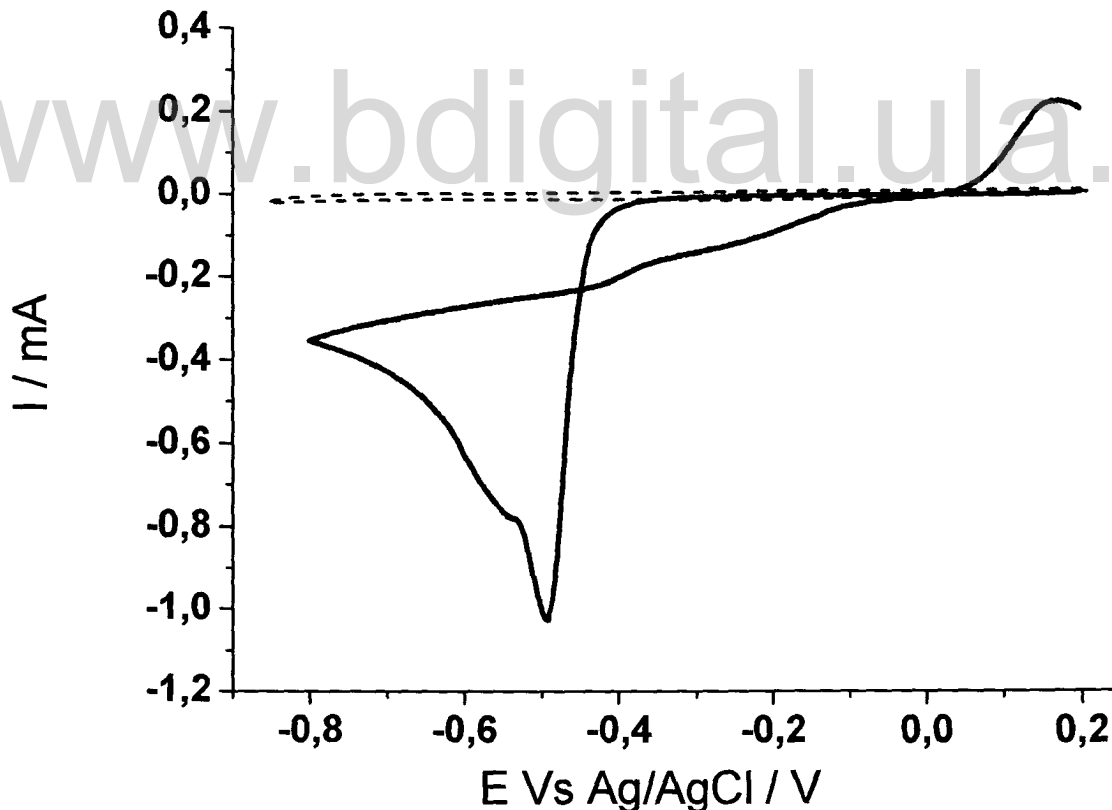
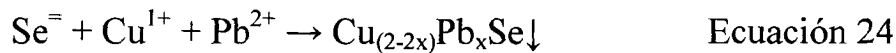


**Figura 5.5** Respuesta voltamétrica de una solución de  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Se}^{4+}$  con EDTA sobre C.V. a pH 3.

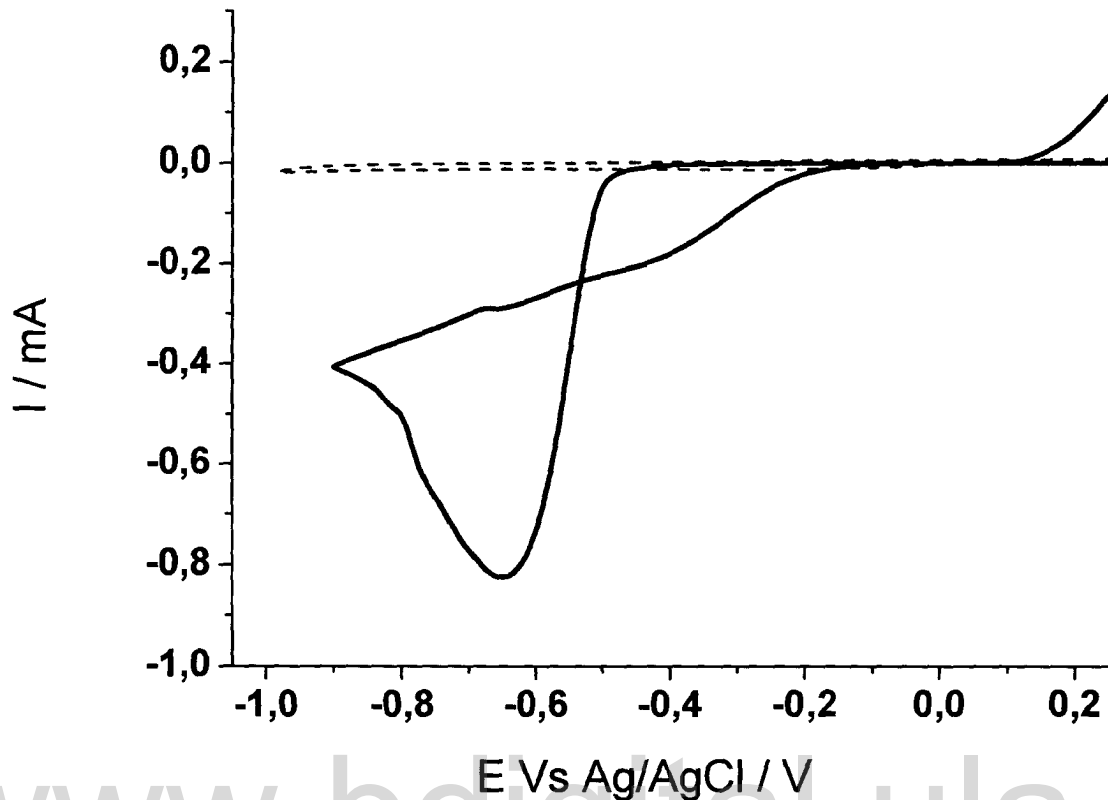
Teniendo en cuenta estos resultados voltamétricos se decide crecer los semiconductores binarios  $\text{Cu}_2\text{Se}$  y  $\text{PbSe}$  a potencial constante de -750 mV y -550 mV respectivamente bajo estas condiciones durante 30 minutos sobre carbón vítreo, un resumen de las condiciones de síntesis se muestran en la tabla 5.1.

En la figura 5.6 se muestra la respuesta voltamétrica de una solución de  $\text{Cu}^{2+}$   $1 \times 10^{-2}$  M,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Se}^{4+}$   $1 \times 10^{-3}$  M con EDTA a pH 3 sobre electrodo de carbón vítreo, en dicha figura se puede observar un pico catódico en -500 mV que

corresponde a la formación del  $\text{Se}^-$  (según la ecuación 21) el cual reacciona químicamente con los iones de  $\text{Cu}^{1+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  presente en solución para formar el semiconductor ternario según la ecuación 24; por otro lado en la figura 5.7 se muestra la respuesta voltamétrica de los tres precursores en solución bajo el mismo medio electrolítico siendo el pH en este caso 4,5; se observa el pico catódico en -650 mV que corresponde a la formación del  $\text{Se}^-$  quien reacciona con el  $\text{Cu}^{1+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  para formar el semiconductor ternario de manera similar a lo anteriormente explicado.



**Figura 5.6** Respuesta voltamétrica de una solución de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Se}^{4+}$  con EDTA sobre C.V. a pH 3



**Figura 5.7** Respuesta voltamétrica de una solución de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Se}^{4+}$  con EDTA sobre C.V. a pH 4,5.

Teniendo en cuenta estos resultados voltamétricos se decidió realizar la síntesis de los semiconductores binarios  $\text{Cu}_2\text{Se}$  y  $\text{PbSe}$ , y la síntesis del semiconductor ternario a pH 3 y a pH 4,5; el tiempo de deposición para todas las películas fue de 30 minutos, y a todos los depósitos se les aplicó tratamiento térmico a 400 °C por 1 hora bajo atmósfera inerte; las condiciones de síntesis se resumen en la tabla 5.1 y las películas sintetizadas fueron caracterizadas por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) para estudiar su morfología, por medio del Análisis de Energía Dispersiva de Rayos X (AEDX) para determinar la composición de los depósitos, además al



semiconductor ternario se le determino el valor de la brecha energética y se determino su estructura cristalina por medio de Difracción de Rayos X.

**TABLA 5.1 CONDICIONES DE SINTESIS DE LAS PELICULAS SEMICONDUCTORAS.**

ELEMENTOS PRECURSORES	pH	POTENCIAL DE DEPOSICIÓN
$\text{Cu}^{2+} 1 \times 10^{-2} \text{ M}$ $\text{Se}^{-} 1 \times 10^{-3} \text{ M}$	3	-750 mV
$\text{Se}^{-}$ y $\text{Pb}^{2+}$ $1 \times 10^{-3} \text{ M}$	3	-550 mV
$\text{Cu}^{2+} 1 \times 10^{-2} \text{ M}$ $\text{Pb}^{2+}$ y $\text{Se}^{-}$ $1 \times 10^{-3} \text{ M}$	3	-500 mV
$\text{Cu}^{2+} 1 \times 10^{-2} \text{ M}$ $\text{Pb}^{2+}$ y $\text{Se}^{-}$ $1 \times 10^{-3} \text{ M}$	4,5	-650 mV

## 5.2 ESTUDIO DE LA COMPOSICIÓN DE LOS DEPOSITOS OBTENIDOS ( $\text{Cu}_2\text{Se}$ , $\text{PbSe}$ y $\text{Cu}_{(2-2x)}\text{Pb}_x\text{Se}$ ).

Se estudio la composición de las películas sintetizadas sobre Carbón Vítreo (C.V.) después de realizarle un tratamiento térmico a 400 °C bajo atmosfera de argón, para eliminar el posible Se elemental que se pudiera codepositar con

las películas semiconductoras, y además mejorar la estructura cristalina de las películas semiconductoras crecidas bajo estas condiciones.

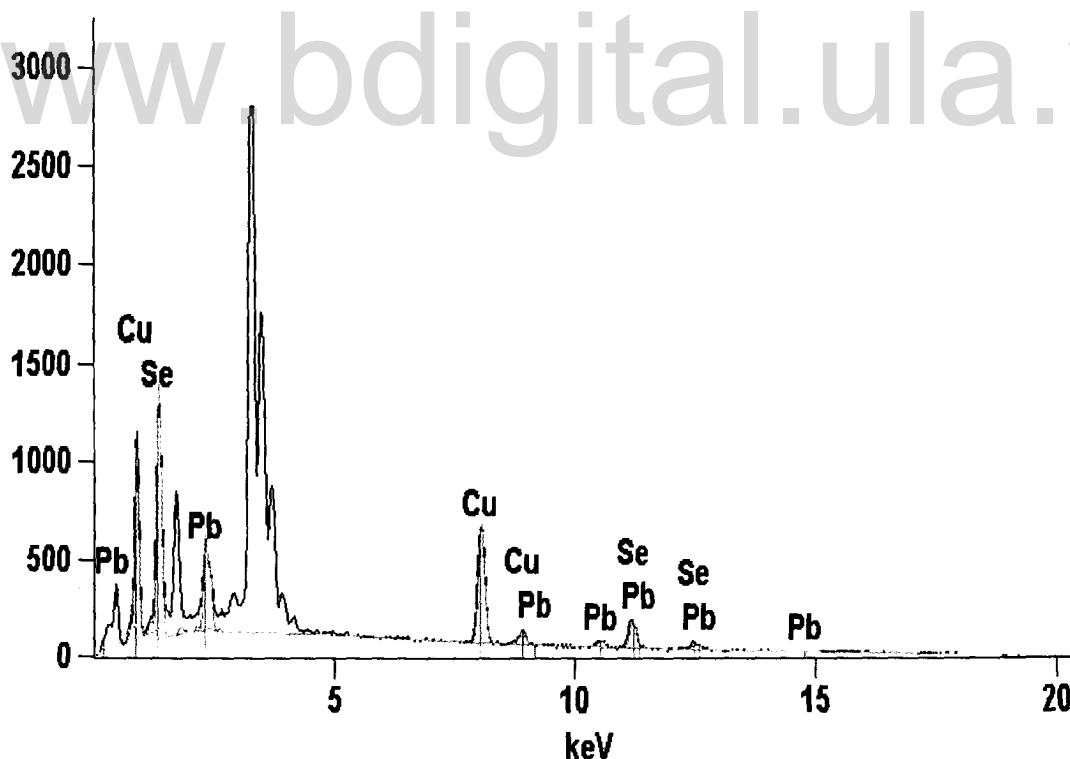
En la tabla 5.2 se muestran los valores de la composición atómica de las películas sintetizadas, donde se puede observar que en el caso de los semiconductores binarios  $\text{Cu}_2\text{Se}$  y  $\text{PbSe}$  se obtienen valores cercanos a la composición estequiométrica de cada semiconductor, indicando que el cambio de medio electrolítico no causa una variación significativa en los depósitos obtenidos; en dicha tabla también se puede observar que la composición del semiconductor ternario sintetizado a pH 3, presenta un porcentaje atómico de Pb de 12,36 %, siendo este un porcentaje muy alto en la composición del semiconductor ternario y causaría cambios muy significativos en las propiedades estructurales y ópticas del semiconductor  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , dando como resultado un semiconductor con una estructura poco cristalina y con un valor de brecha energética fuera de la región del visible; mientras que el semiconductor ternario crecido a pH 4,5, presenta un porcentaje atómico de Pb de 2,30%, en este caso el porcentaje de Pb es relativamente pequeño, obteniéndose un semiconductor con características estructurales y ópticas similares a la del semiconductor binario  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , además que la relación Cu/Se corresponde a la relación para dicho semiconductor binario; en la figura 5.8 se muestra el espectro del Análisis de Energía Dispersiva de Rayos X (AEDX) para la película del semiconductor ternario crecida a pH 3.

**TABLA 5.2 COMPOSICION DE LAS PELICULAS SINTETIZADAS DE Cu<sub>2</sub>Se, PbSe Y Cu<sub>(2-2x)</sub>Pb<sub>x</sub>Se.**

SEMICOND.	pH	POTENCIAL DE DEPOSICION	% A Cu	% A Se	% A Pb
Cu <sub>2</sub> Se	3	-750 mV	62,55	37,45	-----
PbSe	3	-550 mV	-----	52,08	47,92
Cu <sub>(2-2x)</sub> Pb <sub>x</sub> Se	3	-500 mV	39,29	48,35	12,36
Cu <sub>(2-2x)</sub> Pb <sub>x</sub> Se	4,5	-650 mV	64,73	32,97	2,30

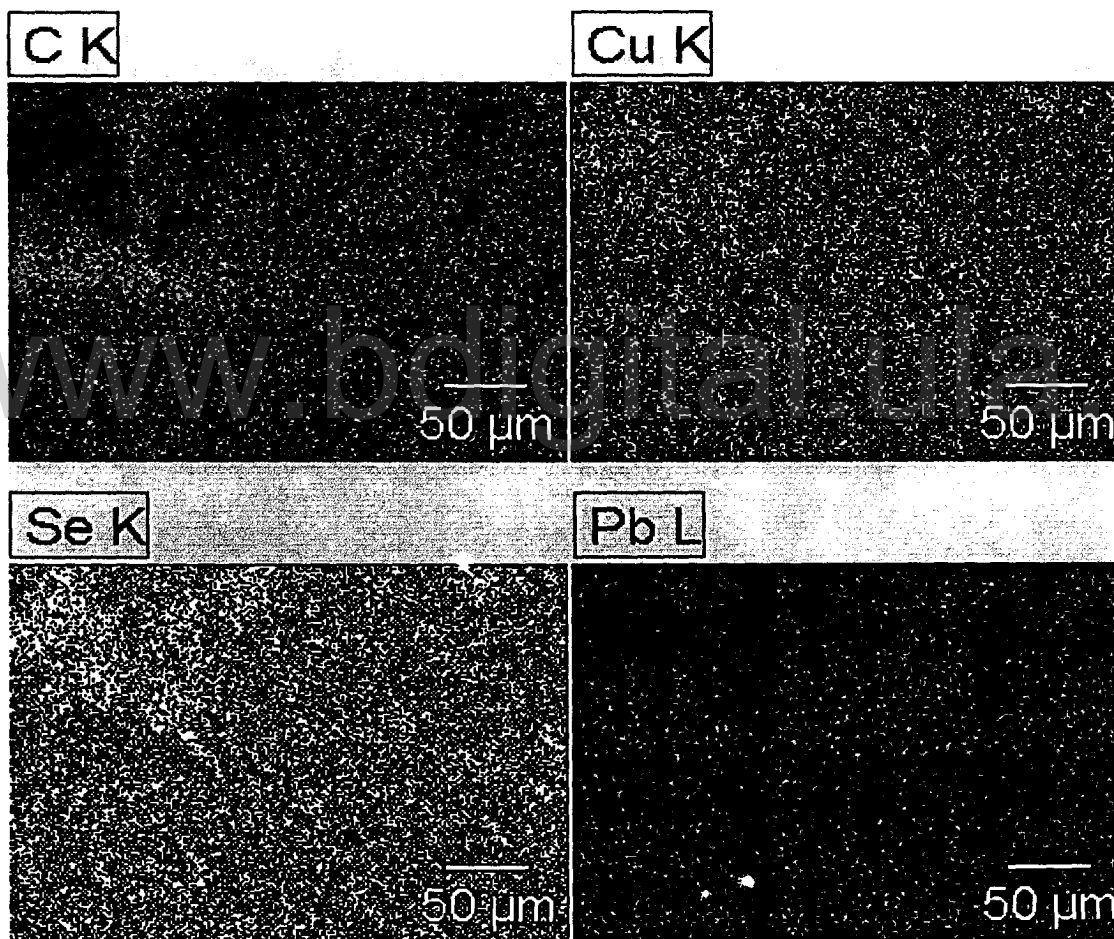
Full scale counts: 2803

- E3(1)
- Synthetic Spectrum
- ▨ Background Spectrum



**Figura 5.8** Espectro AEDX para la película del semiconductor ternario sintetizada A -650 mV a pH 4,5.

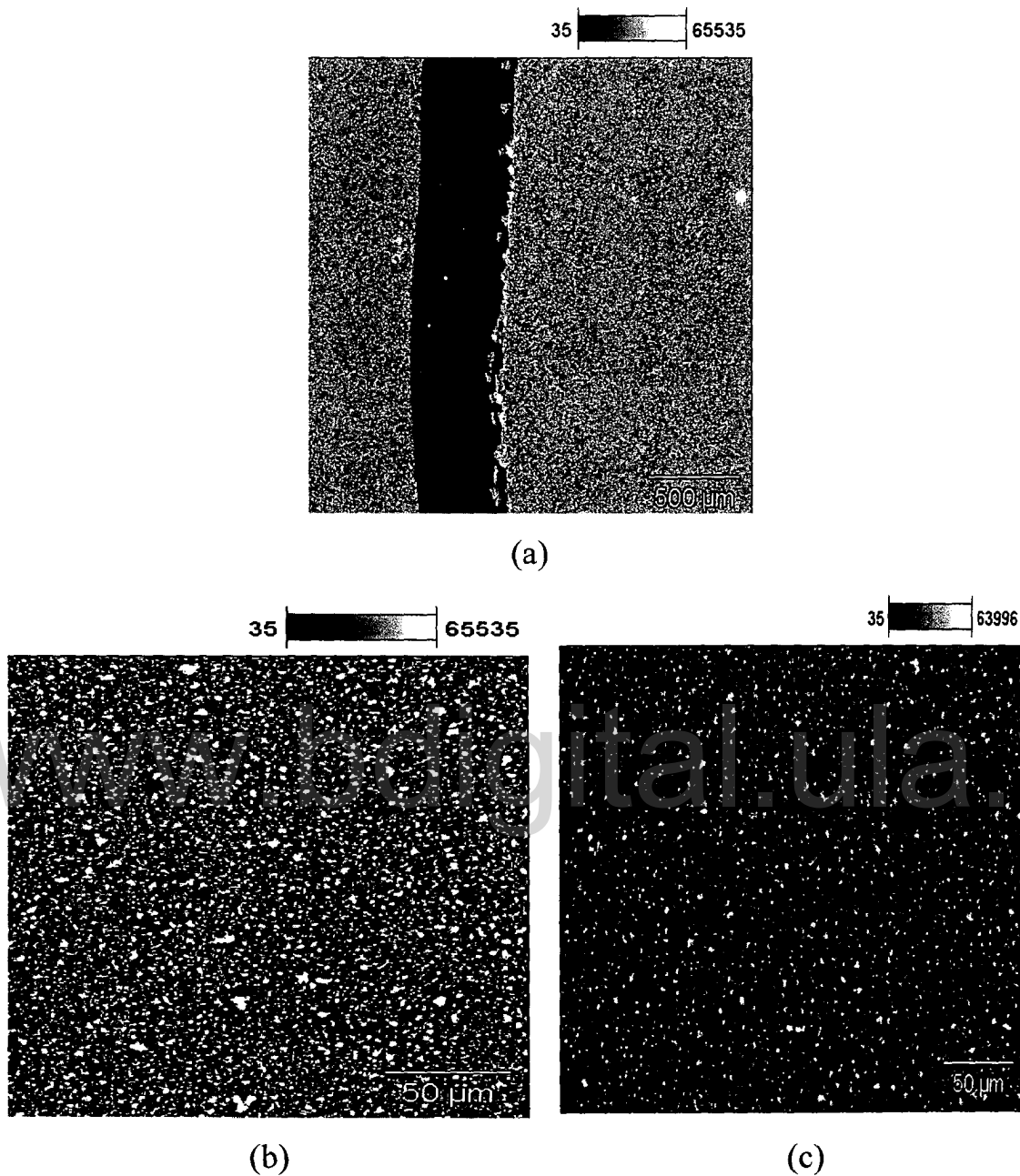
A los depósitos del semiconductor ternario sintetizado a pH 4,5, que se sometieron a tratamiento térmico también se le realizó un estudio de la distribución atómica por medio de EDAX la cual se muestra en la figura 5.9, donde se puede notar que la distribución atómica de cada uno de los elementos precursores del semiconductor es uniforme en todo el depósito, lo cual indica que los precursores no están localizados o no se depositan de manera aislada.



**Figura 5.9** Distribución atómica del semiconductor ternario sintetizado a pH 4,5, después del tratamiento térmico 400°C

### 5.3 CARACTERIZACION DE LA MORFOLOGIA DEL SEMICONDUCTOR TERNARIO.

La morfología de la película sintetizada a potencial constante de -650 mV durante 30 minutos sobre electrodo de Carbón Vítreo a pH 4,5; fue estudiada por medio de Microscopia electrónica de Barrido (MEB); en la figura 5.10 se muestra las microscopia de las películas obtenidas a varios acercamientos (5.10(a) y 5.10(b)), además se muestra también la películas antes y después del tratamiento térmico ( 5.10 (c) ), donde se puede observar que el depósito se da de manera uniforme en toda la superficie electroda, además en la figura 5.10 (a) se puede ver una franja realizada a la película depositada con el fin de diferenciar dicha película de la superficie del electrodo, lo que nos permite observar la apariencia de la película que se forma sobre el electrodo, la cual es poco adherente; después del tratamiento térmico se observa una película menos densa.

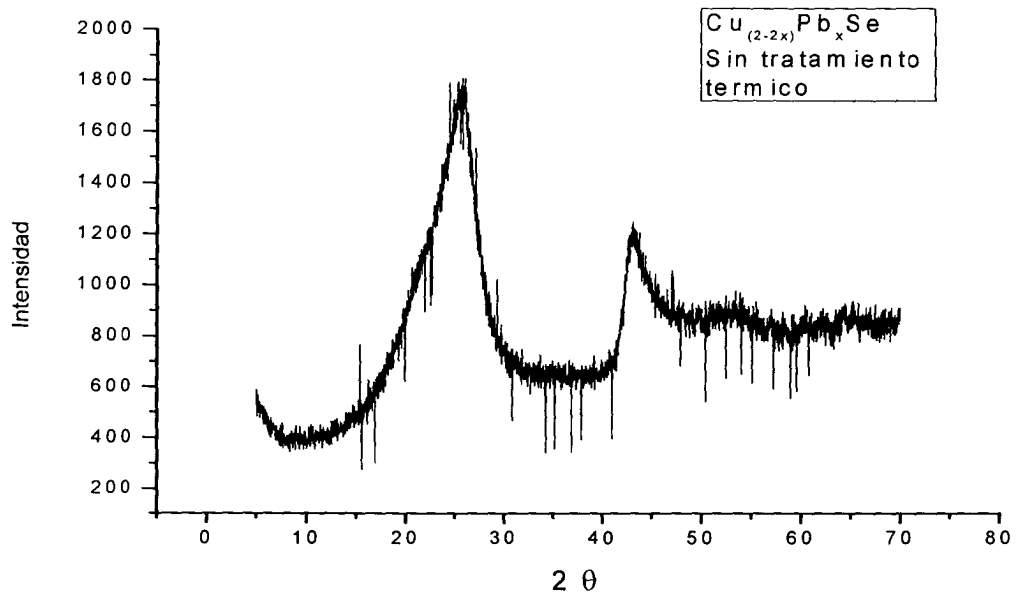


**Figura 5.10** MEB de la película del semiconductor ternario sintetizada a pH 4,5; (b) sin tratamiento térmico, (c) Con tratamiento térmico a 400°C.

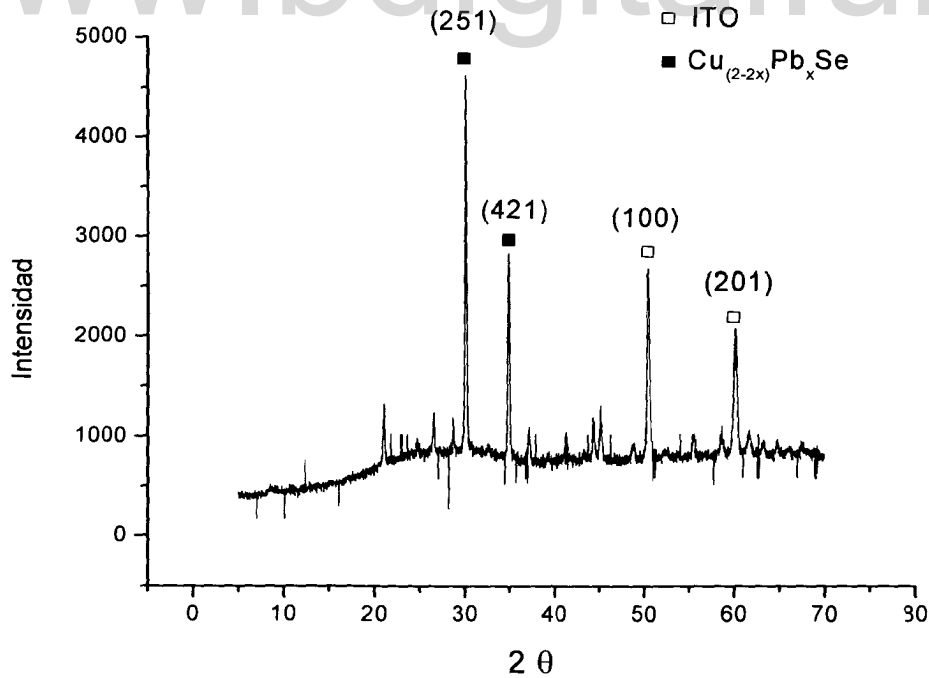
#### 5.4 ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA DE LA PELICULA DEL SEMICONDUCTOR TERNARIO SINTETIZADA A pH 4,5.

Los difractogramas de Rayos X de las películas sintetizadas se registraron en el intervalo de  $5^\circ$  a  $70^\circ$  en  $2\Theta$ , con un ancho de paso  $0,02^\circ$  y un tiempo de conteo de 20 seg por paso empleando la base de datos ICDD, las películas semiconductoras fueron depositadas sobre un electrodo de Oxido de Indio y Estaño (ITO) y se sometieron a tratamiento térmico a  $400^\circ\text{C}$  para mejorar la cristalinidad ya que las películas que no se sometieron al tratamiento térmico no presentaron máximos de difracción.

La figura 5.11 se muestran los difractogramas de rayos X de la película del semiconductor ternario sintetizada a pH 4,5, sin tratamiento térmico (figura 5.11(a)), con tratamiento térmico a  $400^\circ\text{C}$  (figura 5.11 (b)); donde se puede observar que la película a la cual no se le aplicó tratamiento térmico presenta máximos de difracción muy anchos lo cual es característicos de películas amorfas, mientras que a la película que se le aplicó tratamiento térmico, si presenta picos agudos e intensos característicos de películas cristalinas, lo cual indica que el tratamiento térmico si mejora efectivamente la cristalinidad de los depósitos; por otro lado los máximos de difracción ubicados en  $30^\circ$  y  $35^\circ$  corresponde a los planos (251) y (421) respectivamente de una estructura monoclinica, dicha estructura es la que presenta  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , lo cual indica que la inclusión del Pb en el semiconductor no varía significativamente la estructura del semiconductor binario; en la tabla 5.3 se muestra un resumen de los máximos de difracción para el semiconductor ternario crecido a pH 4,5 y su composición estequiometria.



**Figura 5.11(a)** Difractograma de Rayos X para la película del semiconductor ternario sintetizada a pH 4,5; sin tratamiento térmico.



**Figura 5.11(b)** Difractograma de Rayos X para la película del semiconductor ternario sintetizada a pH 4,5; después del tratamiento térmico.



**TABLA 5.3 MAXIMOS DE DIFRACION DEL SEMICONDUCTOR TERNARIO SINTETIZADO.**

Semiconductor	(251)	(421)
$\text{Cu}_{(2-2x)}\text{Pb}_x\text{Se}$	30°	35°
Composición	$\text{Cu}_{1,96}\text{Pb}_{0,07}\text{Se}$	

Tomando en cuenta que los resultados de rayos X demuestran la inclusión de Pb en la estructura cristalina del semiconductor y además que la película a la que no se le aplicó tratamiento térmico es amorfo se decidió determinar el valor de la brecha energética al semiconductor ternario al cual se aplicó tratamiento térmico a 400 °C.

### 5.5 DETERMINACIÓN DEL VALOR DE LA BRECHA ENERGETICA.

El valor de la brecha energética se determinó mediante la absorción óptica en el UV-Visible, en este caso los semiconductores ternarios se crecieron sobre un electrodo transparente a la radiación de la región visible (Óxido de indio y estaño ITO); el valor de la brecha energética se calculó ajustando la curva obtenida para la absorción del semiconductor con el modelo del exciton de Elliot- Toyozawa<sup>(21)</sup>, este modelo describe la dependencia del coeficiente de absorción con la primera transición directa ; la cual supone que los estados de los excitones son continuos ( $n=\infty$ ) y la solución

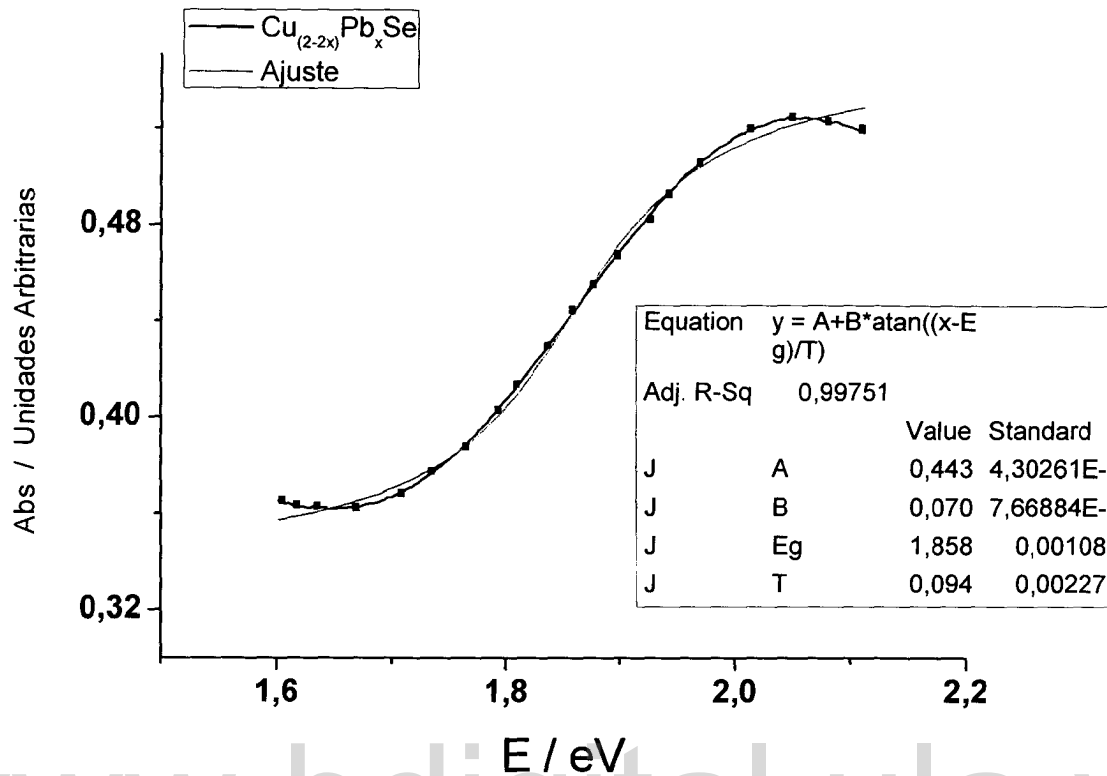
para este modelo (ecuación 25) se puede ajustar con el espectro de absorbancia para calcular el valor de  $E_g$ .

$$\alpha = C_2 [ \pi/2 + \arctan( (hv - E_g) / (\Gamma_C / 2) ) ] \quad \text{Ecuación 25}$$

En la figura 5.12 se muestra el gráfico de absorción para la película del semiconductor ternario crecida sobre ITO ajustada con el modelo de Elliot-Toyozawa; y el valor de la brecha energética para este depósito fue de 1,85 eV para el semiconductor ternario al cual se le aplicó tratamiento térmico, dicho valor de brecha energética obtenido le proporciona gran aplicabilidad al semiconductor ternario sintetizado en el campo de celdas solares; en la tabla 5.4 se muestra un resumen de los valores de brecha energética ( $E_g$ ) obtenidos usando el modelo teórico de Elliot-Toyozawa, además se muestran los valores de  $E_g$  reportados para los semiconductores binarios.

**TABLA 5.4** Valores de Brecha Energética de las películas sintetizadas.

SEMICONDUCTOR	$E_g$ ev
$Cu_2Se$ (reportado) <sup>18-19</sup>	2,18
$PbSe$ (reportado) <sup>20</sup>	0,28
$Cu_{(2-2x)}Pb_xSe$	1,86



**Figura 5.12** Espectro de Absorbancia de la película del semiconductor ternario sintetizada a pH 4,5 con tratamiento térmico.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)  
**CAPITULO VI**  
**CONCLUSIONES Y REFERENCIAS.**

## 6.1 CONCLUSIONES.

✓ Con los estudios voltamétricos preliminares se pudo estudiar la ventana de potencial de los elementos precursores de los semiconductores binarios  $\text{Cu}_2\text{Se}$  y  $\text{PbSe}$ , para determinar el potencial de deposición de cada uno de los semiconductores; encontrándose que el semiconductor  $\text{Cu}_2\text{Se}$  se forma por medio de la aplicación de un programa de pulso de potencial ( -750 mV , 20 min.; -150 mV 10 min) a pH 11, obteniéndose una película con una estequiometría similar a la relación estequiométrica del semiconductor binario; y el semiconductor  $\text{PbSe}$  se forma por medio de la aplicación de un pulso de potencial en -350 mV durante 30 minutos a pH 3.

✓ Se estudio la ventana de potencial de cada uno de los precursores del semiconductor ternario a pH 3, usando EDTA como complejante de los iones  $\text{Cu}^{2+}$ ; y se sintetizaron los semiconductores binarios bajo estas condiciones, encontrándose que el medio electrolítico no afectó significativamente la estequiometría de los semiconductores binarios.

✓ Se sintetizaron las películas del semiconductor ternario por medio de potencial constante sobre electrodo de carbón vítreo, luego del estudio voltamétrico se encontró que el semiconductor ternario se forma en -500 mV a pH 3 y en -650 mV a pH 4,5.

✓ El estudio de la composición de las películas reveló que después de aplicar tratamiento térmico a  $400^\circ\text{C}$ , se eliminó efectivamente el exceso de Se elemental que se codeposita con las películas, además las películas ternarias

depositadas a pH 3 mostraron un alto porcentaje atómico de Pb, y las depositadas a pH 4,5 presentaron un porcentaje atómico de Pb de 2,30 %.

✓ Las películas sintetizadas a pH 4,5 mostraron una morfología uniforme sobre toda la superficie del electrodo antes y después del tratamiento térmico, además el estudio de la distribución atómica mostró que todos los precursores del semiconductor ternario se depositaron de manera homogénea sobre toda la superficie electroda.

✓ La películas del semiconductor ternario sintetizadas a pH 4,5 presentaron una estructura monocónica después del tratamiento térmico, indicando la presencia de los tres elementos en la película semiconductor con la siguiente estequiometría  $\text{Cu}_{1,96}\text{Pb}_{0,07}\text{Se}$ .

✓ Las medidas de absorbancia muestran que el semiconductor ternario obtenido tiene su mayor absorbancia en la región del visible lo que hace que el semiconductor sintetizado tenga una gran aplicación en el campo de celdas solares; y del ajuste con el modelo del exciton de Elliot- Toyozawa se obtuvo el valor de la brecha energética para la película resultando 1,85 eV.

**6.2 REFERENCIAS.**

1. Becquerel E. 1839 Comptes Rendues 9:561
2. Adams G.& R.E. Day.1977. Proc. Royal Soc. A 25:131
3. Poortmans Jef and Arkhipov Vladimir. Thin Film Solar Cells, Fabrication, Characterization and Applications. John Wiley & Sons. Belgium.
4. Reynolds D.C. et al. 1954. Phys. rev. 96; 533
5. C.M. Vera y R. Aragón; “Evidencia óptica de semiconductores de Gap directa en  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ”; 1986, 1850-1158
6. T. Gruszecki, B. Holmstrm. “ Preparation of thin of polycristaline CdSe for solar energy conversión”; Solar energy Materials and solar energy cells, 1993; 227-234.
7. K.S. Das, G.C. Moris; ”; Solar energy Materials and solar energy cells, 1993; 107-118.
8. G.A. Wieggers, “The crystal structure of the low-temperature form of silver selenide”, The American mineral, V 56, 1971; 1882-1888.
9. H. O. Finklea ; “Photoelectrochemistry: Introductory concepts” Journal of chemical education. 1983Vol 60, N° 4 325-327
- 10.J. Araujo, R. Ortiz; “ Crecimiento electroquímico de películas delgadas del semiconductor ternario CuInSe. Caracterización óptica y estructural. 2004.
- 11.M. Pattabi, P. J. Sebastian. Solar energy Materials and solar energy cells. 2000; 315-323.

- 12.H.M. Pathana, C.D. Lokhandea,\* , D.P. Amalnerkarb, T. Sethb.  
“Modified chemical deposition and physico chemical properties of copper(I) selenide thin films, *Applied Surface Science*. 2003; 48–56.
- 13.Asha Bhardwaja,\_, E. Varadarajanb, P. Srivastavaa, H.K. Sehgal.  
“Structural, optical and electrical properties of chemically grown  $Pb_{1-x}Fe_xSe$  nanoparticle thin. *Solid State Communications*. 2008; 53–56.
- 14.Savant Jr., C. J.; Roden, M. S.; Carpenter, G. L. *Diseño Electrónico, Circuito y Sistemas*. Pearson Hall. 3ra Edición. California State University.
- 15.O. Alvarez-Fregosoa,O. Zelaya-Angelb,2, J.G. Mendoza-Alvarezb  
*Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2003; 64 565–570
- 16.T.P. Surkovaa, S.A. Permogorov’, L.N. Tenishev, V.R. Galakho  
*Journal of Crystal Growth*, 1998; 184/185 1128-1131
- 17.V. Kasiyana, Z. Dashevskya,\_, R. Shnecka, E. Toweb; *Journal of Crystal Growth*, 2006, 290 50–55
- 18.Y.H. Hwang, H.K. Kim, S. Cho, Y.H. Um, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, 310 2702–2704.
- 19.S.H. Deulkar, C.H. Bhosale , M. Sharon *Materials Chemistry and Physics*; 2005, 89 211–215.
- 20.Virender, K.; Ria, A.; *Radiation Physics and Chemistry*, 2008,, 77, 761–767.
- 21.Tripathi, B.; Singh, F.;, *Journal of Alloys and Compounds*, 2008454, 97–101.