

Universidad de Los Andes

Facultad de Ciencias

Departamento de Química

Post-Grado de Electroquímica Fundamental y Aplicada.



*Lab. Electroquímica
Celdas*

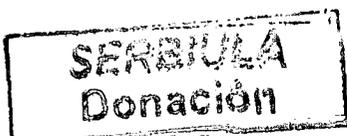
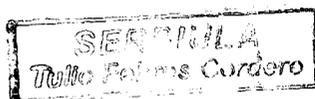
**“PREPARACIÓN ELECTROQUÍMICA Y
CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE CdTe EN
PRESENCIA DE Ni, Fe Y Cr EN MEDIO
ALCALINO”**

www.bdigital.ula.ve

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. Milagro Y. Montilla D.



Octubre, 2010.

www.bdigital.ula.ve *A todos gracias.*

A Dios Todo Poderoso.

A mis padres: José Montilla y Carmen de Montilla, pilares fundamentales en mi vida.

A mi esposo Domingo; fuente de amor y comprensión con quien he compartido mis triunfos y mis fracasos.

A mis hermanas, gracias por la confianza depositada en mi.

A mis sobrinos, cuñados, amigas y compañeros, que este seminario les sirva de estímulo para su vida.

AGRADECIMIENTOS.

Todo trabajo intelectual es el resultado de largas e intensas horas, dedicadas a la búsqueda de información, teóricas y prácticas, a la reflexión y análisis de contenidos entre otras. Estos procesos se dan en silencio, pero solo son posibles con el apoyo y auxilio oportuno de gente e instituciones que hacen que el trabajo intelectual fluya, y en particular, la culminación de este trabajo de investigación “PREPARACIÓN ELECTROQUÍMICA Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE CdTe EN PRESENCIA DE Ni, Fe Y Cr EN MEDIO ALCALINO” sea hoy una realidad.

Por ello, quiero expresar mi agradecimiento a Dios, por darme la vida y la oportunidad de lograr la culminación de esta etapa de mi vida.

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

Al CDCHT (ULA) por su colaboración.

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

A los profesores del laboratorio de electroquímica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de los Andes.

A mis padres José Montilla y María de Montilla por el amor, el apoyo incondicional y la comprensión que me han brindado. **Los quiero mucho.**

Mi más sincero afecto y gratitud a mis hermanas, con las que conté en todo momento, son especiales, e incondicionales.

A Domingo Alarcón mi esposo quien me acompañó en esta fase importante de mi vida académica, y en todo momento estuvo dándome apoyo Te Amo..

A mis sobrinos: motivo de alegría e ilusión en mi vida a ellos muy especialmente.

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

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 fuente de todo conocimiento y sabiduría, por haberme dado las herramientas necesarias para enfrentar la vida con éxito.

"La educación es el vestido de gala para asistir a la fiesta de la vida"

Miguel Rojas Sánchez

OBJETIVO GENERAL

Preparar Electroquímicamente películas de CdTe en presencia de Ni, Fe y Cr y su caracterización por medio de diferentes técnicas.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Estudiar la ventana de reducción electroquímica de los cationes Te^{4+} , Cd^{2+} , Ni^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}) sobre un electrodo de oro en solución alcalina.
- Realizar la síntesis de películas ternarias de CdTe-Ni; CdTe-Fe y CdTe-Cr sobre un electrodo de oro variando la concentración Ni^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} .
- Caracterizar las películas sintetizadas por medio de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB); Difracción de Rayos X (RX); Fotovoltametría y Espectroscopia de UV-Visible.

RESUMEN

La gran utilidad del CdTe en el campo de las celdas solares ha incrementado el estudio de nuevos materiales semiconductores, modificandolo con otros elementos; en el siguiente trabajo se realiza la preparación electroquímica del CdTe en presencia de Ni^{3+} , Fe^{3+} y Cr^{3+} , sobre electrodo de oro en medio alcalino pH 10.

Se realizó un estudio voltamétrico de soluciones contentivas de los precursores sobre oro, con el fin de determinar su comportamiento en este medio electrolítico; con este estudio se determinó que tanto el Ni^{3+} y el Cr^{3+} no sufren ninguna reacción redox bajo estas condiciones de trabajo, por otro lado el Fe^{3+} si se reduce a Fe^{2+} en este medio electroquímico; luego se realizó el estudio de la ventana de potencial del semiconductor Binario, donde se determinó que en -1000 mV se forma el Te^{2-} quien reacciona con el Cd^{2+} presente en solución para formar la película de CdTe sobre la superficie del electrodo.

Luego del estudio voltamétrico se determinó que las películas de CdTe-Ni y del CdTe-Fe se forman en -1000 mV, mientras que la película de CdTe-Cr se forma en -1050 mV; dichas películas se crecieron a potencial constante por 30 min, variando la concentración del tercer elemento (Ni, Fe y Cr) para su posterior caracterización.

Las películas sintetizadas bajo estas condiciones presentaron una alta concentración de Te; por lo cual se decidió realizar un tratamiento térmico a 400 °C bajo atmósfera inerte para eliminar el posible Te elemental que se codeposita con las películas; luego del tratamiento térmico se encontró una buena relación estequiométrica para todas las películas, encontrando que las sintetizadas a partir de soluciones de 0,001 M de Ni^{3+} , Fe^{3+} y Cr^{3+} son las

que presentaron un porcentaje menor al 5% del tercer elemento; por lo que se decidió sintetizar las películas utilizando esta concentración.

Las películas se caracterizaron por diferentes técnicas, por medio de Espectroscopía de Dispersión de Rayos X se estudio su composición y por medio de MEB se estudio su morfología; todas la películas sintetizadas mostraron un depósito uniforme con forma de aglomerados siendo más compactas después del tratamiento térmico; por medio de fotovoltametría las películas mostraron un comportamiento característico de los semiconductores tipo-p, siendo las películas de CdTe-Ni las que presentaron un mayor fotorespuesta.

Por medio de RX se determinó la inclusión del tercer elemento a la forma cristalina del CdTe, siendo la película de CdTe-Fe la que presentó máximos de difracción mas intensos y agudos.

Con los estudios de absorbancia en la región del Visible se determinó el valor de la brecha energética para cada una de las películas sintetizadas, utilizando el modelo del exciton de Elliot- Toyozawa encontrando para el CdTe-Ni 1,83 eV; CdTe-Fe 1,31 eV y CdTe-Cr 1,28 eV.

CONTENIDO

CAPITULO I INTRODUCCIÓN	8
1.1 ENERGIA FOTOVOLTAICA	9
1.2 GENERALIDADES DE CELDAS SOLARES	12
1.3 MATERIALES DE CELDAS SOLARES	14
1.4 GENERALIDADES DE SEMICONDUCTORES	15
1.5 TIPOS DE SEMICONDUCTORES	17
1.6 ANTECEDENTES	22
CAPITULO II PARTE EXPERIMENTAL	27
2.1.1 REACTIVOS	28
2.1.2 EQUIPOS UTILIZADOS	28
2.1.3 LIMPIEZA DE MATERIAL DE VIDRIO Y ELECTRODO	32
2.1.4 PARTE EXPERIMENTAL	33
CAPITULO III ESTUDIO ELECTROQUIMICO PRELIMINAR Y SINTESIS	35
3 ESTUDIO ELECTROQUIMICO	36
3.1 ESTUDIO ELECTROQUIMICO CdTe	36
3.2 ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE LA MEZCLA DE Te^{4+} , Cd^{2+} Y Ni^{3+} :	40
3.3 ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE LA MEZCLA DE Te^{4+} , Cd^{2+} Y Fe^{3+} :	42
3.4 ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE LA MEZCLA DE Te^{4+} , Cd^{2+} Y Cr^{3+} :	44
CAPITULO IV CARACTERIZACION	48
4.1 ESTUDIO DE LA COMPOSICION	49
4.2 ESTUDIO DE LA MORFOLOGIA	58
4.3 ESTUDIO FOTOVOLTAMETRICO	63
4.4 ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA	66
4.5 DETERMINACION DEL VALOR DE LA BRECHA ENERGETICA	70

CAPITULO V CONCLUSIONES Y REFERENCIAS	75
5.1 CONCLUSIONES	76
5.2 REFERENCIA	79

www.bdigital.ula.ve

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

www.bdigital.ula.ve

1.1 ENERGIA FOTOVOLTAICA.

La radiación solar total que en promedio recibe la superficie terrestre es del orden de 10^7 vatios, que distribuida en todo el globo terrestre corresponde a unos 170 W/m^2 por día, por consiguiente 1 m^2 de superficie terrestre recibe aproximadamente 4 KW-h diariamente. Esta radiación puede ser transformada en energía eléctrica a través de procesos de conversión directa utilizando dispositivos fotovoltaicos (más comúnmente llamados *celdas solares*) o través de procesos indirectos que incluyen una etapa previa de conversión térmica o fenómenos naturales tales como el viento, marea, etc. De todos los procesos de conversión de la energía solar en energía eléctrica, la conversión directa a través de celdas solares es la más eficiente y la que ha recibido la mayor atención por parte de los centros de investigación y desarrollos especializados en el área en el mundo.

La generación de potencia eléctrica a través de la conversión fotovoltaica de la radiación solar, basa su importancia en las siguientes propiedades:

- La fuente básica de energía es ilimitada y disponible en todos los sitios de la tierra.
- No genera contaminación ambiental, ni ruidos y es libre de mantenimiento.
- Capacidad de convertir radiación difusa en energía eléctrica con la misma eficiencia que la conversión de radiación directa.
- Su modularidad permite construir sistemas de generación de potencia desde unos pocos mW hasta una plantas de varios MW con aproximadamente la misma tecnología.

El efecto fotovoltaico fue observado por primera vez en 1839 por el físico francés E. Becquerel cuando realizaba unos experimentos con una celda electrolítica compuesta de dos electrodos de metal colocados en una solución conductora de electricidad, la generación de electricidad aumentaba con la exposición a la luz ⁽¹⁾; y en 1977 G. Adams y R.E. Day reportaron la primera celda solar de estado sólido⁽²⁾. Sin embargo, el inicio del desarrollo fotovoltaico moderno se dio en 1954 con la publicación “ A new silicon p-n junction solar cell for converting solar radiation into electrical power” por D.H Chaplin, C.S. Fuller and G.L. Pearson de los laboratorios Bell Telephone⁽³⁾.

Estos nuevos dispositivos fueron considerados inicialmente para aplicaciones terrestres en sistemas de telecomunicaciones en áreas remotas, para aplicaciones militares y en pequeños radios de transistores que aparecieron por aquella época, sin embargo, el mercado no aceptó la nueva tecnología para generar energía eléctrica y el uso terrestre de esta permaneció marginal durante los siguientes años.

A partir de 1956 se inició en Estados Unidos de Norte América un progresivo plan de desarrollo de generadores fotovoltaicos de potencia para uso en satélites espaciales. El primer satélite que utilizó energía fotovoltaica fue el Vanguard 1 en 1958, un año después con Spuntnik se consolidó definitivamente la utilización de la energía fotovoltaica en los programas espaciales.

En los años posteriores la eficiencia de conversión de celdas de silicio cristalino fue incrementada muy rápidamente como consecuencia del boom general de la tecnología de dispositivos electrónicos semiconductores y del rápido desarrollo de las bases teóricas. Sin embargo, el silicio cristalino por ser un material semiconductor “indirecto” que presenta muy bajo coeficiente de absorción, exige que los espesores de los dispositivos sean grandes. Este

hecho junto con el gran número de etapas tecnológicas que hay que realizar para fabricar una celda silicio cristalino incrementan fuertemente su costo de producción, de tal forma que el costo de generación de energía eléctrica a través de la celda de silicio cristalino difícilmente puede llegar a ser económicamente competitivo con la generación convencional de energía eléctrica, por lo menos a corto plazo.

Con el propósito de reducir costos de fabricación, otros materiales fueron materiales semiconductores con gap directo y otras tecnologías fueron investigadas para fabricar celdas solares para uso terrestre. En 1945 D.C. Reynolds y colaboradores⁽⁴⁾ observaron por primera vez el efecto fotovoltaico en dispositivos de CdS fabricados con una tecnología, denominada de capa delgada (porque el espesor de las celdas era del orden de unos pocos mm). Las eficiencias de las celdas basadas en capas delgadas de CdS fueron considerablemente más bajas que las Si- cristalino, pero estas fueron muy fáciles de fabricar a muy bajo costo y presentaron propiedades interesantes. En 1963 entró en la escena fotovoltaica el CdTe, a través de un trabajo citado por D.A. Cusano⁽⁵⁾ sobre celdas solares basadas en capas delgadas de CdTe con eficiencias del 6%. Las celdas de CdS y CdTe dominaron el sector de celdas solares de capa delgada hasta la mitad de la década del 70.

El desarrollo de celdas solares con tecnología de capa delgada se inició masivamente en 1975. Un considerable número de materiales fueron investigados en los años siguientes, sin embargo solo tres de ellos; el CdTe el CuInSe_2 (CIS) y el silicio amorfo (a-Si) presentaron características adecuadas para ser considerados como candidatos potencialmente importantes para la fabricación de celdas solares de bajo costo y alta eficiencia, para uso terrestre. En 1976 Kazmeski y sus colaboradores⁽⁶⁾ anunciaron las primeras celdas solares basadas en CuInSe_2 y la primera celda de a-Si fue reportada por C.R.

Wronski y D.E. Carlson en 1976⁽⁷⁾. Después de tener dificultades en la primera fase del desarrollo de celdas basadas en películas delgadas de CdTe fueron fabricadas con éxito a finales de la década de los 70.

1.2 GENERALIDADES DE LAS CELDAS SOLARES.

Las celdas solares o fotovoltaicas son dispositivos que convierten la energía de la luz del sol en energía eléctrica en forma directa, sin la necesidad de piezas móviles o algún tipo de combustión. El efecto fotovoltaico, es decir, convertir la luz solar en electricidad se produce en materiales conocidos como semiconductores, las cuales son materiales cuya conductividad puede ser modificada, y además generar una corriente eléctrica con cargas negativas, positivas o ambas.

Al incidir los rayos del sol en un semiconductor, algunos de los electrones de la banda de valencia absorben energía de los fotones y pasan a la banda de conducción donde pueden ser llevados fácilmente a un circuito externo generando por tanto una corriente eléctrica. Al dejar su lugar los electrones, provocan en el material “huecos”, considerados como una partícula de signo positivo, los cuales también se “mueven” como una corriente en sentido opuesto a la electrónica. Este movimiento se asemeja al desplazamiento de una burbuja en el agua. Para que los electrones y huecos generados por la luz solar no se recombinen dentro del semiconductor se debe contar con un campo eléctrico interno, en cuyo sentido se moverán los electrones. Este campo eléctrico es producido en general por una juntura similar a la del diodo semiconductor, producida por los iones del sistema.

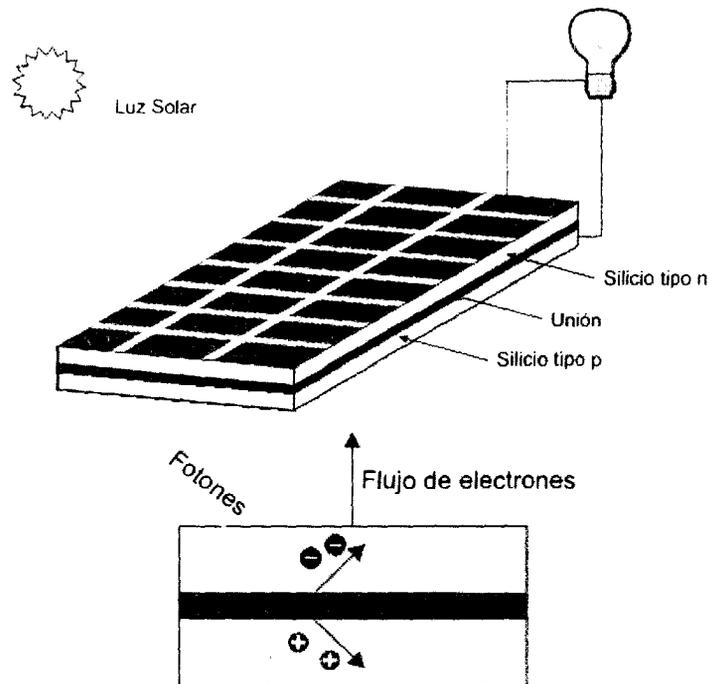


FIGURA 1 Efecto Fotovoltaico en una celda solar.

Ventajas y desventajas de las celdas solares o fotovoltaicas.

A continuación se mencionarán las ventajas y desventajas que las celdas solares o fotovoltaicas.

Ventajas:

- La operación de los sistemas fotovoltaicos es amigable con el medio ambiente.
- Los sistemas tienen una vida útil larga (más de 20 años).
- El mantenimiento de los sistemas fotovoltaicos es sencillo y tiene costos muy bajos.
- Los sistemas fotovoltaicos han experimentado una reducción de precios que los hace más accesibles para las poblaciones rurales y se espera que sigan bajando.

- La tecnología de equipos y sistemas fotovoltaicos ha alcanzado un grado de madurez que posibilita su utilización para resolver confiablemente algunos problemas energéticos.
- La instalación de los sistemas fotovoltaicos individuales es simple, rápida y sólo requiere de herramientas y equipos de medición básicos.

Desventajas:

- La inversión inicial es alta con respecto de la capacidad de pago de una gran mayoría de las familias rurales.
- La cantidad de energía producida es limitada y alcanza solamente para las necesidades básicas de electricidad.
- La disponibilidad de energía es variable y depende de las condiciones atmosféricas.

1.3 MATERIALES DE LAS CELDAS SOLARES.

Las celdas solares por sus características intrínsecas y material de construcción tienen un campo eléctrico interno el cual provee el voltaje necesario para llevar corriente a una carga externa.

La parte más importante de una celda solar son las capas de material semiconductor ya que en estas capas se forma la corriente de electrones. Existen diversos materiales, para confeccionar capas semiconductoras; entre los más usados tenemos silicio amorfo en películas delgadas y telurio de cadmio entre otros.

Además del material semiconductor, una celda solar esta constituida por una malla metálica frontal u otro contacto eléctrico que recogen los electrones del material semiconductor, aplicándolos a la carga externa, y por una malla

posterior para cerrar el circuito eléctrico. En la parte superior de la celda se encuentra típicamente una cubierta de vidrio u otro tipo de encapsulante transparente para sellar la celda y aislarla de las inclemencias climáticas y también tiene una capa de material antireflectivo para evitar que este fenómeno suceda con la luz solar.

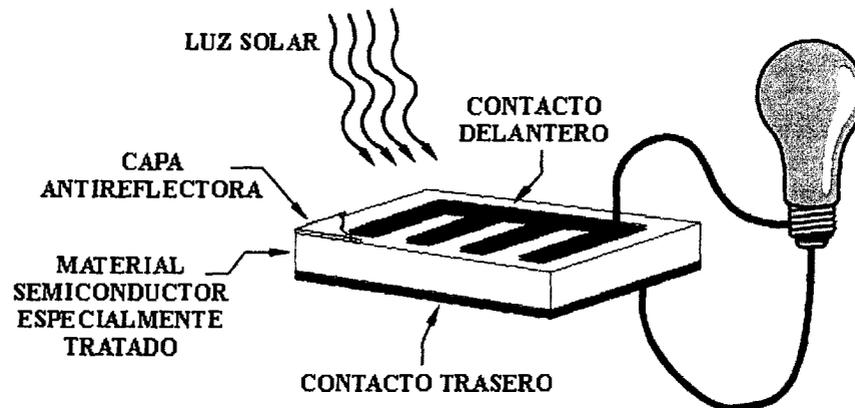


FIGURA 2 Esquema de una celda solar.

1.4 GENERALIDADES DE LOS SEMICONDUCTORES.

Los materiales semiconductores abarcan una amplia gama de sustancias con propiedades físicas y químicas diferentes. En los últimos años se han estudiado con mucho interés materiales semiconductores binarios y ternarios, en especial los pertenecientes a las familias de los semiconductores II y VI como CdTe y CdTe-Ni⁽⁸⁾, los cuales poseen interesantes propiedades eléctricas y ópticas.

Los semiconductores son materiales que poseen propiedades que los distinguen de los metales y aislantes, la estructura de bandas que presentan dichos semiconductores les dan la propiedad de comportarse como aisladores a la temperatura del cero absoluto y la capacidad de conducir aumenta cuando incrementa el valor de la temperatura; además son materiales que presentan

características de enlace covalente y otra característica de los semiconductores es que los portadores de carga pueden ser negativos (electrones) o positivos (huecos).

Los portadores de carga pueden ser generados por tres mecanismos diferentes: excitación térmica, excitación fotónica y por dopamiento ⁽⁹⁾. Si la energía de la brecha energética es lo suficientemente pequeña, entonces se puede por excitación térmica promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, generando movilidad tanto en el electrón como en el hueco, esto se aplica cuando el valor de la brecha energética es menor a 0,5 eV. De manera similar, un electrón también se puede promover desde de la banda de valencia a la banda de conducción por la absorción de un fotón de luz; la condición necesaria es que los fotones de energía superen el valor de la brecha energética ($h\nu \geq E_g$). En la Tabla 1 se muestra la energía de la brecha energética de algunos semiconductores a 300°K.

TABLA 1 Brecha energética de algunos semiconductores

MATERIAL	E_g (eV)	λ (nm)
SnO ₂	3,5	350
ZnO	3,2	390
TiO ₂	3,0	410
CdS	2,4	520
Fe ₂ O ₃	2,1	590
CdSe	1,7	730
CdTe	1,4	890
GaAs	1,4	690
InP	1,3	950
Si	1,1	1130

El tercer mecanismo que genera movilidad de transporte de carga es el proceso de dopaje; el dopaje es el proceso en el cual se introduce nuevos niveles de energía en la brecha energética, el dopaje puede ser efectuado por un cambio en la estequiometría de los semiconductores por reducción de material o por una sustitución de un elemento con ciertas características dentro del semiconductor.

1.5 TIPOS DE SEMICONDUCTORES.

Se caracterizan según su estructura pueden ser intrínseco o extrínsecos.

a) **Semiconductores intrínseco:**

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. 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, 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.

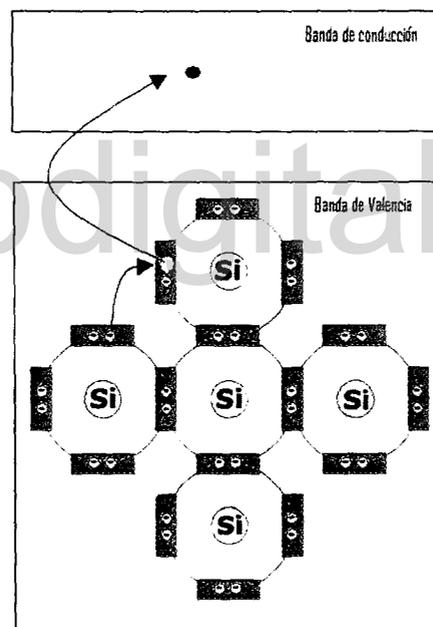


FIGURA 3 Esquema de un semiconductor Intrínseco⁽¹⁰⁾.

b) Semiconductores extrínseco:

Un semiconductor puro (intrínseco) se convierte en extrínseco por dopamiento, 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 extrínseco tipo n:

Es el que se ha dopado con elementos pentavalentes (As, P o Sb)⁽¹¹⁾. Al tener éstos 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).

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

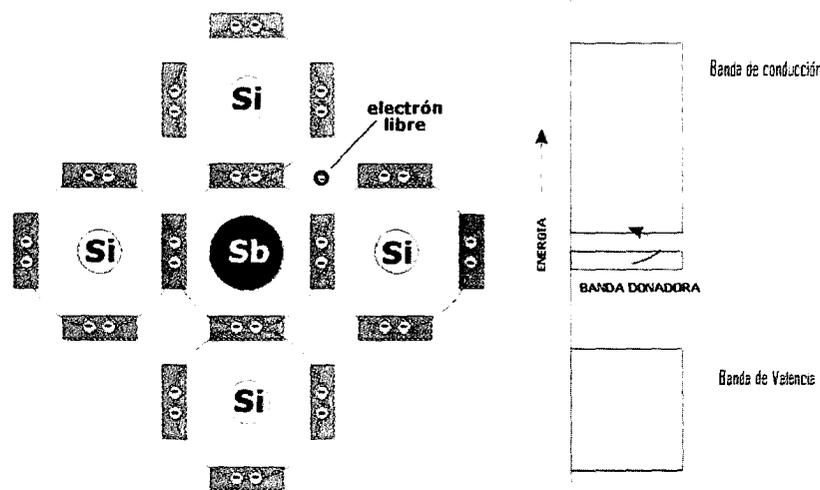


FIGURA 4. Esquema de un semiconductor extrínseco tipo-n

Semiconductores extrínseco 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.

En la figura 6 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

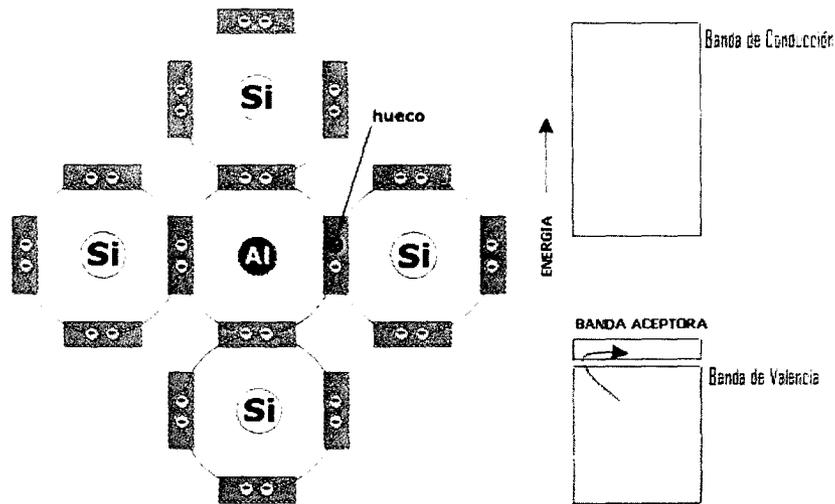


FIGURA 5. Esquema de un semiconductor extrínseco tipo-p

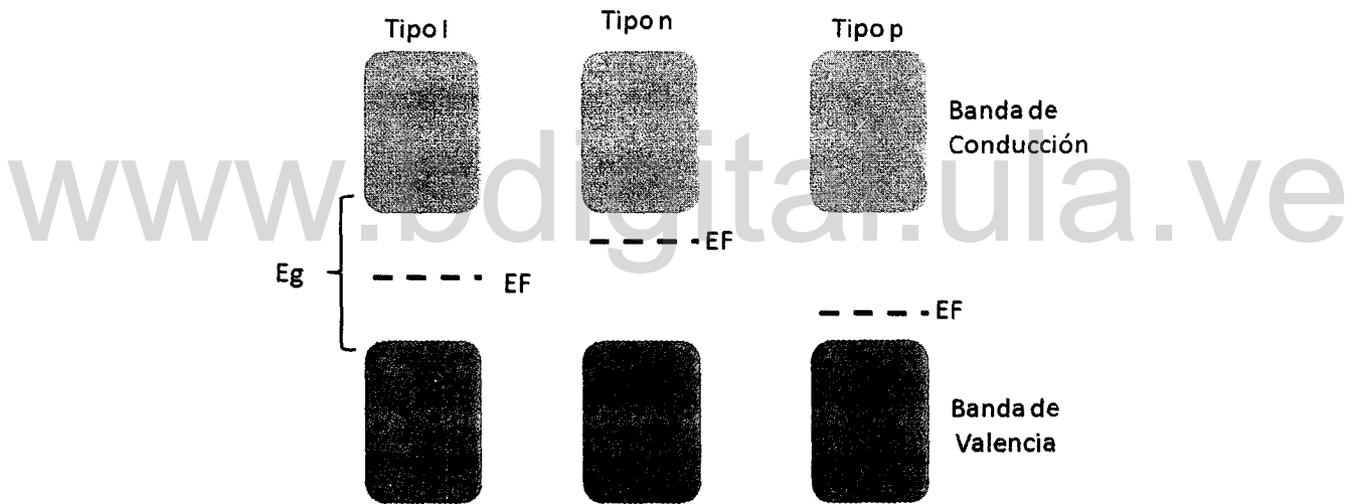


FIGURA 6. Estructura de bandas de los tres tipos de semiconductores.

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.

1.6. ANTECEDENTES.

En los últimos años se ha incrementado el estudio de películas delgadas de CdTe para su aplicación en celdas solares, a continuación se presentan algunos trabajos resaltantes sobre el estudio de dicho semiconductor con este fin.

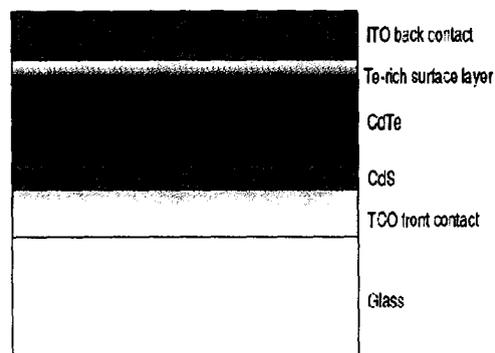
En el Laboratorio de electroquímica de la Universidad de los Andes se realizó el estudio del crecimiento electroquímico de películas delgadas de CdTe sobre oro⁽¹²⁾, utilizando soluciones acuosas de los precursores, Te^{4+} 0,01 M y Cd^{2+} 0,01 M a pH 10,4 en presencia de EDTA como agente acomplejante para el

Cadmio. Las películas fueron depositadas a potencial constante y se caracterizaron por SEM, EDAX, fotovoltametría, Uv-Visible y Rayos X, encontrando que las películas obtenidas presentaron una composición cercana a la estequiometría Cd 1: Te 1; también mostraron un comportamiento de semiconductor tipo p con un valor de brecha energética de 1,64 eV.

Otro trabajo realizado por G. Khrypunov y colaboradores⁽¹³⁾ estudio la eficiencia de películas delgadas de CdTe sintetizadas al vacío y a temperaturas elevadas (450°C), sobre ITO y un polímero flexible; para su aplicación en celdas solares; los autores reportan una mejor eficiencia de la celdas solares fabricadas con el semiconductor sintetizado bajo estas condiciones; la fabricación de estas celdas solares CdTe/CdS por evaporación muestran una alta eficiencia ya que la deposición de la capa de ITO sobre el polímero y el tratamiento térmico mejora la conductividad y la transparencia entre la capa del semiconductor y el contacto eléctrico.



(a)



(b)

FIGURA 7. Semiconductor depositado sobre un polímero (a); esquema de la celda solar fabricada (b).

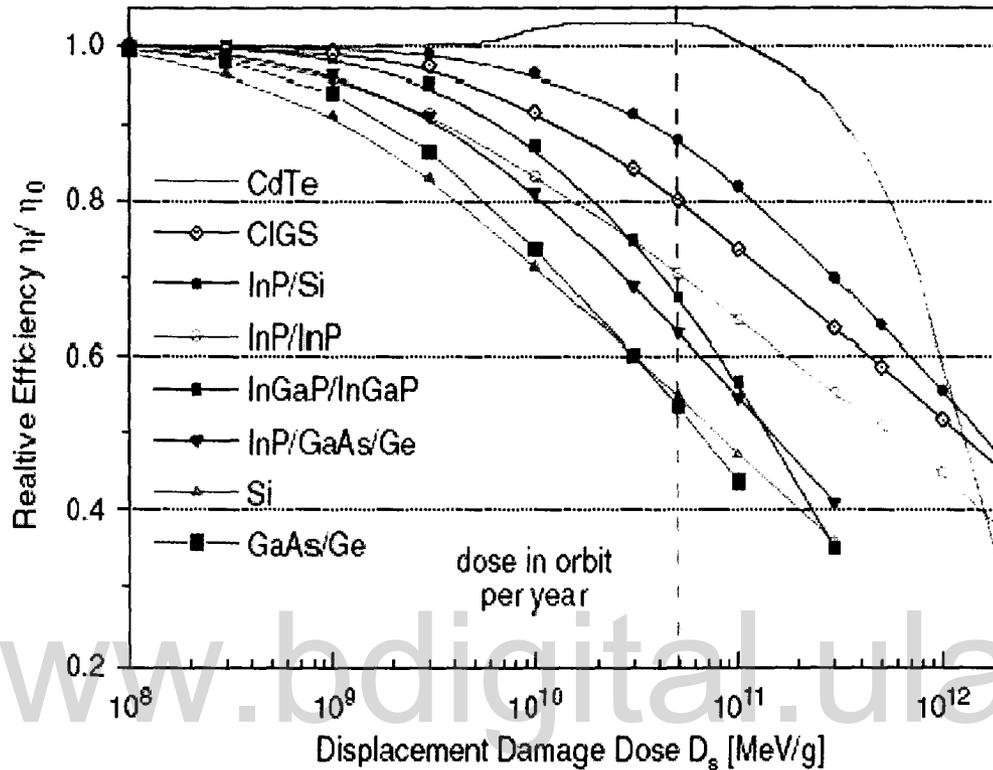


FIGURA 8. Comparación de la eficiencia de las películas sintetizadas.

Y.H. Hwang y colaboradores⁽¹⁴⁾ realizaron un trabajo donde se estudio las propiedades ópticas y magnéticas de un cristal de CdTe cuando se sintetiza en presencia de de Ni y Mg ($\text{Cd}_{0,65-y}\text{Mn}_{0,35}\text{Ni}_y\text{Te}$); encontrando que cuando se incrementa la presencia de Ni en dicho semiconductor decrece el valor de la brecha energética, la presencia del Ni se estudio por medio de Rayos X, donde se puede observar que la cristanilidad disminuye con el incremento del Ni; además que las propiedades magnéticas aumentan; esto es debido a la presencia del Ni que le proporciona propiedades magnéticas al semiconductor.

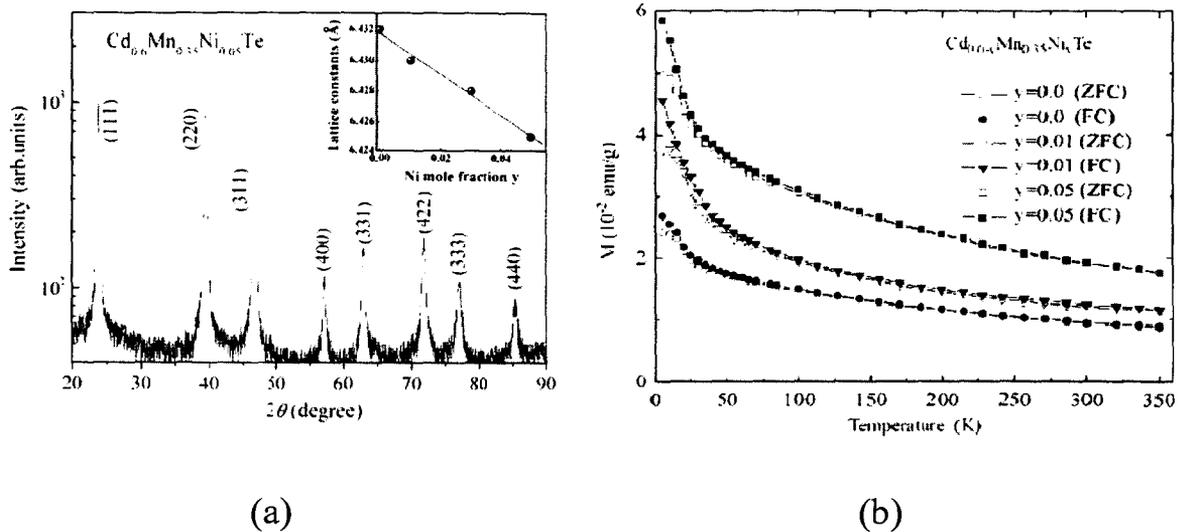
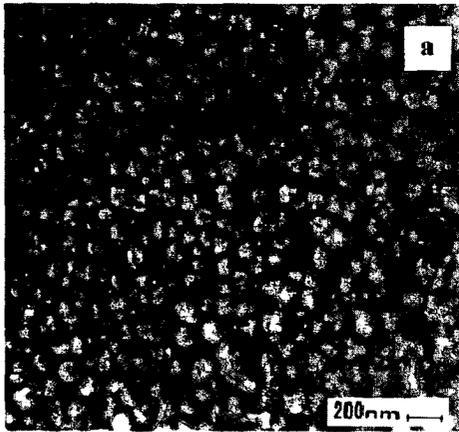


FIGURA 9. Difractograma del semiconductor (a); Estudio de la Dependencia de las propiedades magnéticas con Temperatura (b).

www.bdigital.ula.ve

Películas delgadas del semiconductor ternario CdNiTe fueron sintetizadas por O. Alvarez-Fregoso⁽¹⁵⁾ por medio de la técnica sputtering, se sintetizaron varias películas con diferente composición de Ni $\text{Cd}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Te}$ ($0 < x < 1$); la síntesis se realizó en atmósfera inerte ya una temperatura de 300 y 400 °C y se caracterizaron por medio de MEB, Rayos X; los autores reportan que al aumentar el contenido de Ni en la estructura del semiconductor disminuye el valor de la brecha energética (Figura 10 (b)).



(a)

x	ΔE_0 (meV)		
	200 °C	300 °C	400 °C
0,05	40	70	70
0,10	60	80	110
0,15	130	100	180

(b)

FIGURA 10. Microscopia de la película sintetizada (1); Dependencia del valor de la Brecha Energética con la presencia de Ni ($E_0 = 1,49$ eV; $\Delta E_0 = E - E_0$) (2).

T.P. Surkova y colaboradores⁽¹⁶⁾ estudiaron la variación de la brecha energética del semiconductor CdTe con la incorporación de Fe a su estructura cristalina, realizaron estudios de fotoluminiscencia a las películas sintetizadas encontrando que la energía de la brecha energética aumenta con el incremento del Fe debido al incremento de los portadores de carga.

La incorporación de Cr a la estructura cristalina del semiconductor de CdSe fue estudiada por V. Kasiyan y colaboradores⁽¹⁷⁾; dichos autores utilizaron el método de transporte de vapor para incorporar el Cr a la estructura cristalina, encontrando que esta incorporación de Cr crea un fuerte absorción por debajo del límite de la absorción fundamental del semiconductor, originando de esta manera una disminución en la brecha energética del semiconductor.

CAPITULO II

PARTE EXPERIMENTAL

www.bdigital.ula.ve

2.1 DETALLES EXPERIMENTALES.

2.1.1 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 ₂ SO 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%
Ferrocianuro de Potasio (K ₃ Fe(CN) ₆)	Aldrich	99,9%
Solución Amoniacal (NH ₃)	Aldrich	30%
Dióxido de Teluro (TeO ₂)	Merck	99%
Nitrato de Cadmio Pentahidratado (Cd(NO ₃) ₂ *5H ₂ O)	Merck	99%
Nitrato de Cromo (Cr(NO ₃) ₃)	Merck	98%
Nitrato de Niquel (Ni(NO ₃) ₃)	Merck	98%

2.1.2 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 potenciostato / 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 Radiometer Analytical Voltalab PST050.

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

estudios espectroelectroquímicos se utilizó un celda con una ventana óptica diseñada para tal fin (figura 2.2 b).

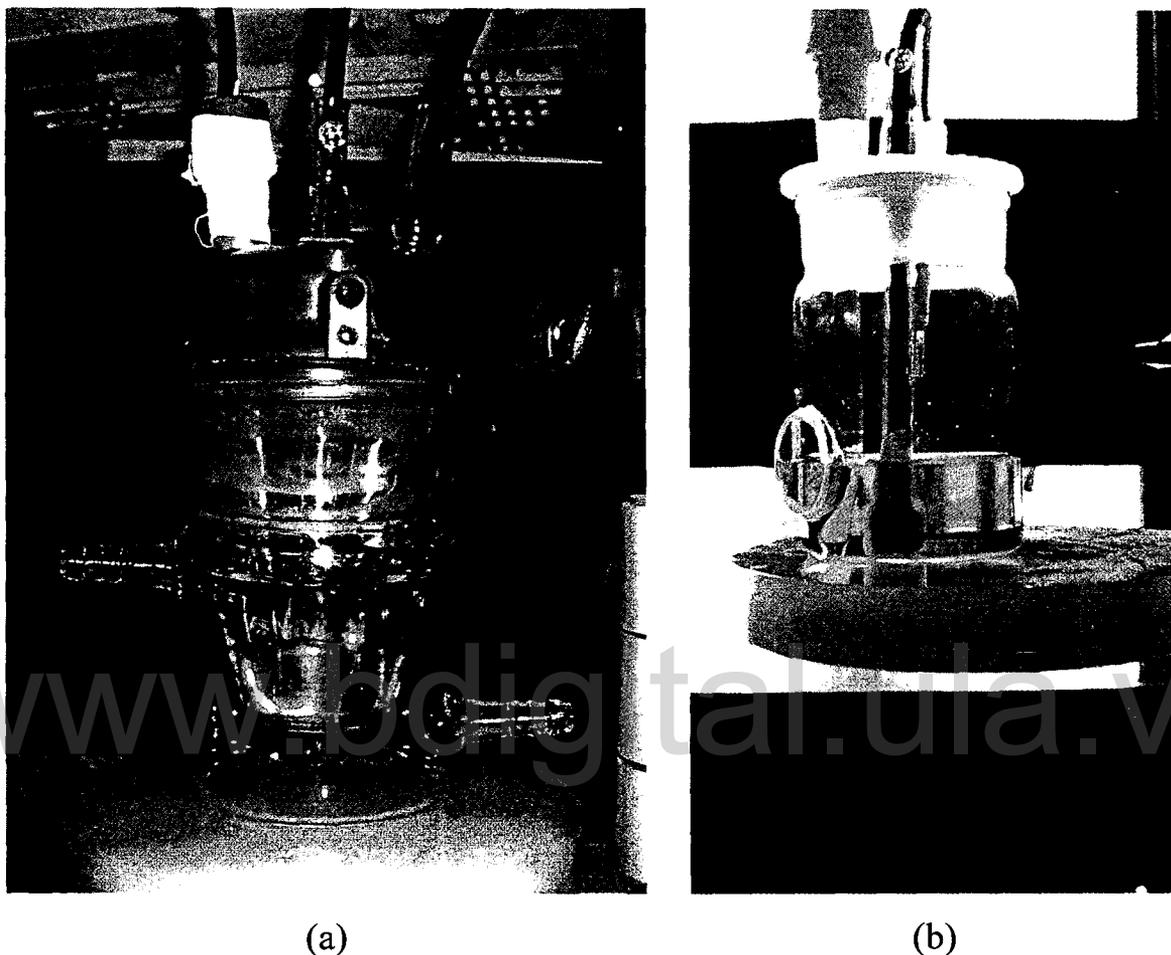
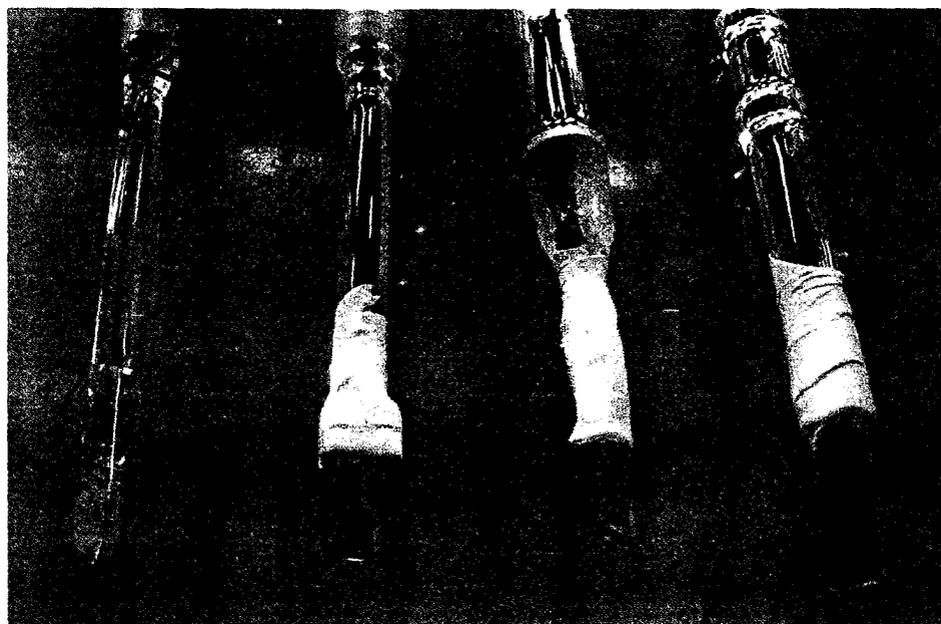


Figura 2.2 Celda electroquímica (a), Celda espectroelectroquímica (b).

En todos los experimentos electroquímicos se empleó una placa de oro (Au) de $0,66 \text{ cm}^2$ 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 ($18 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$); para los experimentos espectroelectroquímicos 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 lamina de platino (Figura 2.3).



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

Figura 2.3 (a) Electrodo de Referencia Ag/AgCl_(sat); (b) Electrodo de Trabajo de Oro; (c) Electrodo de trabajo ITO; (d) Contaelectrodo de Platino.

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.

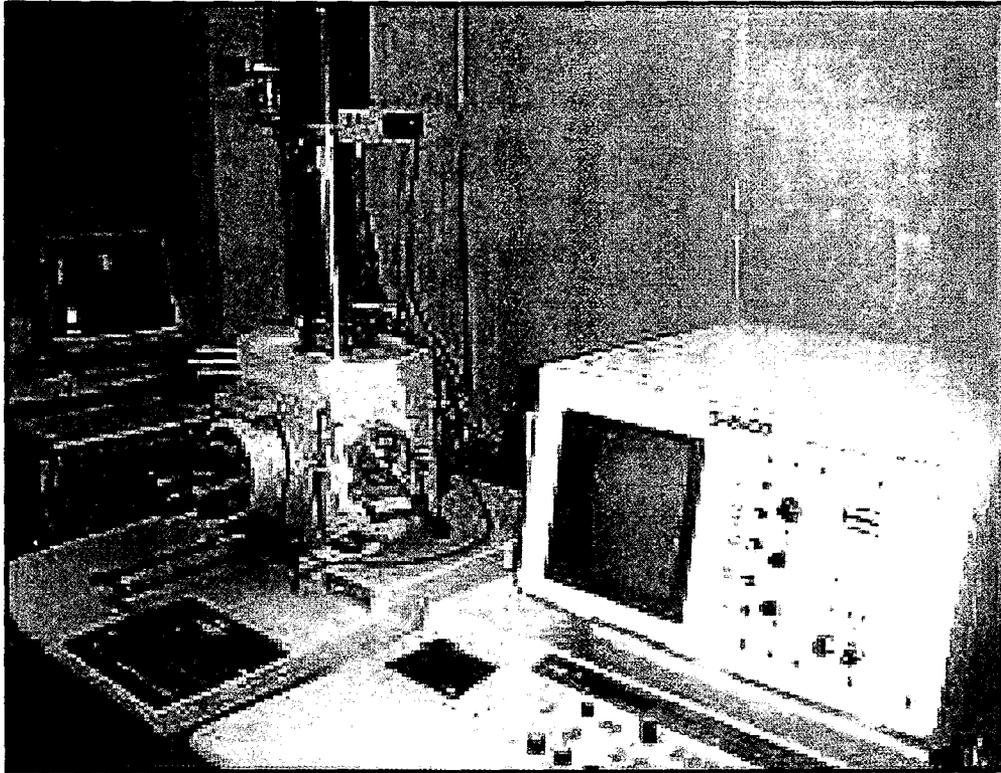


Figura 2.4 Microscopio de Barrido marca Hitachi, modelo S-2500.

2.1.3 LIMPIEZA DEL MATERIAL DE VIDRIO Y ELECTRODO

La celda electroquímica y el material volumétrico utilizado se lavo inicialmente con abundante agua, luego se preparo una mezcla de permanganato de potasio (KMnO_4) con acido 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 (H_2O_2), se volvió a enjuagar con agua y se colocaron en una solución de acido sulfúrico y acido nítrico 1:1 y por último se lavaron con agua ultra pura.

2.1.4 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 Ag/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 (SEM): La morfología de la superficie de las películas sintetizadas en las diferentes condiciones de trabajo, fueron analizadas por medio de SEM y la composición se estudio por medio de Dispersión 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) Estudios Fotoelectroquímicos: Los estudios fotoelectroquímicos de las películas sintetizadas se realizaron utilizando una celda electroquímica diseñada para este experimento en particular, que consta de una ventana óptica, en dicho experimento se utilizó el mismo potenciostato de los experimentos electroquímicos acoplado a un sistema compuesto por un lámpara de tungsteno y un Chopper figura 4.11, lo cual nos permite estudiar la

fotorepuesta de los semiconductores obtenidos, estos experimentos se realizaron a temperatura ambiente y bajo atmosfera inerte (atmosfera de Ar), utilizando una solución de sulfato de potasio 1 M.

e) Difracción de Rayos X: La 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° a 60° en 2θ , 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).

www.bdigital.ula.ve

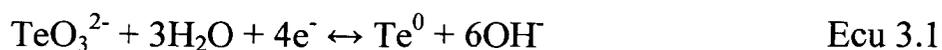
www.bdigital.ula.ve
CAPITULO III
ESTUDIO ELECTROQUIMICO PRELIMINAR Y
SINTESIS

3. ESTUDIO ELECTROQUIMICO

El estudio electroquímico preliminar se realizó por medio de Voltametría de barrido Lineal (VL); todos los experimentos se realizaron a 50 mV/seg como velocidad de barrido y se utilizó como electrolito soporte medio amoniacal (NH₄OH) a pH 10. En este estudio se registra la respuesta voltamétrica de soluciones contentivas de los precursores de semiconductor CdTe por separado y luego se estudia la respuesta de ambos precursores presentes en solución.

3.1 ESTUDIO ELECTROQUIMICO CdTe:

En la figura 3.1 se muestra la respuesta voltamétrica de una solución de Te⁴⁺ 0,01 M sobre electrodo de oro (Au); donde se puede observar dos picos catódicos, uno en -625 mV y el otro en -970 mV; dichos aumentos en la corriente catódica es debida a la reducción de Te⁴⁺ a Te⁰ y de Te⁰ a Te²⁻ respectivamente, de acuerdo con las reacciones 3.1 y 3.2.



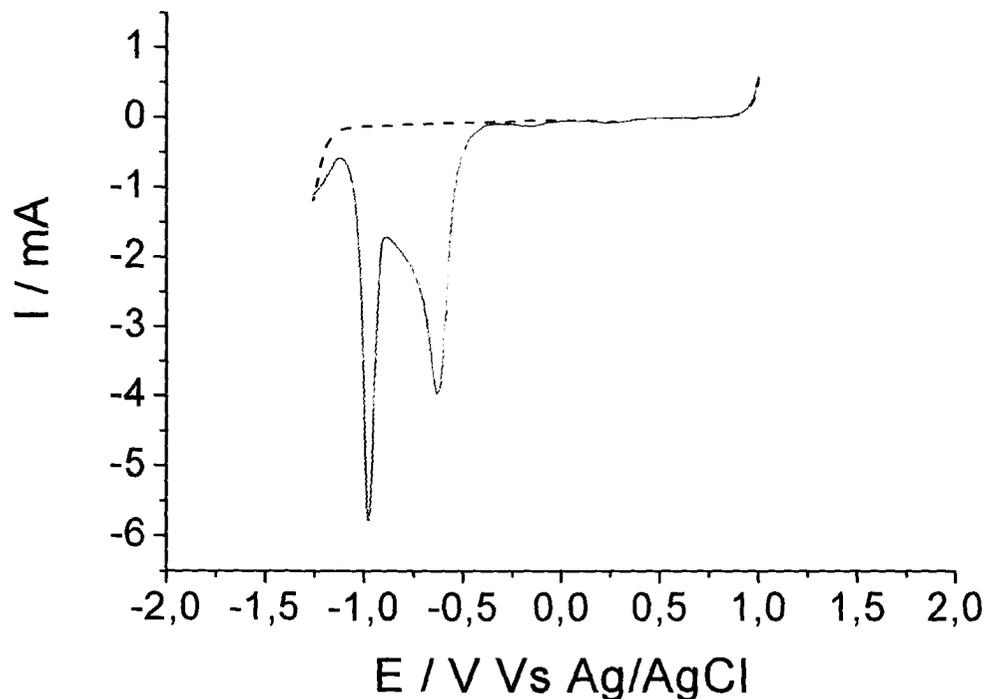
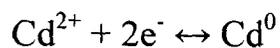


FIGURA 3.1 Respuesta voltamétrica de una solución de Te^{4+} 0,01 M a pH 10 (NH_4OH), sobre oro.

En la figura 3.2 se puede observar la respuesta voltamétrica de una solución de Cd^{2+} 0,01 M en el mismo medio electrolítico, en la cual se evidencia un gran aumento de la corriente catódica alrededor de -1050 mV, debida a la reducción de Cd^{2+} a Cd^0 que corresponde con la ecuación 3.3.



Ecu 3.3

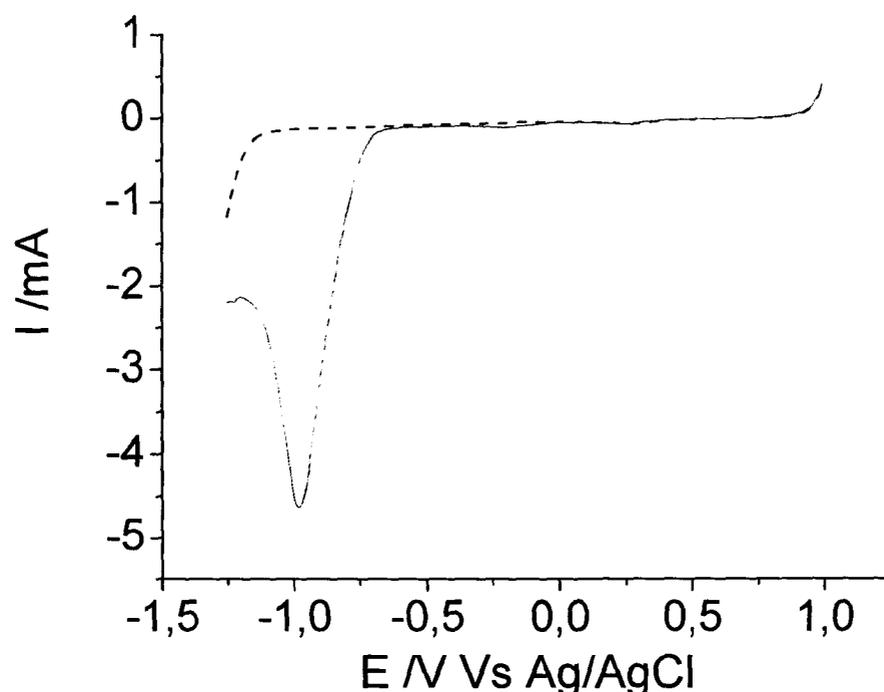


FIGURA 3.2 Respuesta voltamétrica de una solución de Cd^{2+} 0,01 M a pH 10 (NH_4OH), sobre oro.

La respuesta voltamétrica de la solución que contiene ambos precursores, Te^{4+} 0,01 M y Cd^{2+} 0,01 M, se muestra en la figura 3.3, en dicha voltamétrica se puede observar un pico catódico alrededor de -1000 mV, característico de la formación de películas delgadas⁽¹²⁾, este aumento de la corriente catódica es debido a la formación de Te^{2-} , esta formación corresponde con las ecuaciones 3.1, 3.2 y 3.4, en las cuales se forma el Te^{2-} por dos contribuciones, una que viene de la reducción directa del Te^{4+} presente en solución hasta el Te^{2-} ecuación 3.4 y otra contribución que corresponde a la reducción del Te^{4+} a Te^0 ecuación 3.1 y luego la formación de Te^{2-} por reducción del Te^0 ecuación 3.2; una vez formado el Te^{2-} este reacciona directamente con el Cd^{2+} presente en solución para formar el CdTe que precipita sobre la superficie electrodoica en forma de película delgada ecuación 3.5.

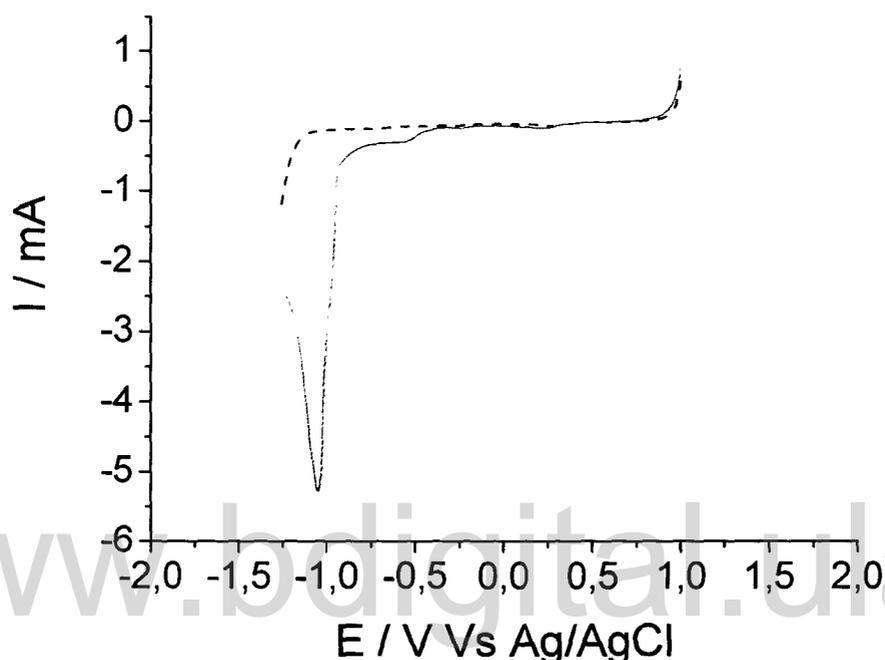
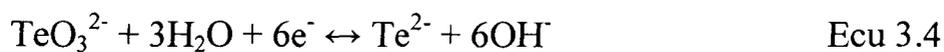


FIGURA 3.3 Respuesta voltamétrica de una solución de TeO₂ y Cd(NO₃)₂

0,01 M a pH 10 (NH₄OH), sobre oro.

De acuerdo con lo observado en el estudio electroquímico y con lo reportado en trabajos anteriores, las películas de CdTe se forma en medio amoniacal a pH 10 alrededor de -1000 mV sobre oro, por lo cual se sintetizan el CdTe a potencial constante (-1000 mV) por un tiempo de 30 minutos, los películas obtenidas se caracterizan por diferentes técnicas posteriormente.

3.2 ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE LA MEZCLA DE Te^{4+} , Cd^{2+} Y Ni^{3+} :

La electrodeposición de películas delgadas de CdTe se ha estudiado ampliamente para introducir en su estructura elementos que permita mejorar sus propiedades optoelectrónicas, en este caso se realiza el estudio preliminar electroquímico de la electrodeposición de CdTe en presencia de una solución Ni^{3+} 0,01 M, en medio amoniacal a pH 10.

La repuesta voltamétrica sobre oro de una solución que contiene Ni^{3+} 0,01 M se muestra en la figura 3.4; en esta respuesta voltamétrica no se evidencia ningún pico catódico que refleje un proceso de reducción de los iones Ni^{3+} presente en solución, lo cual indica que en esta ventana de potencial y en este medio electrolítico los iones Ni^{3+} no se reducen; por otro lado el aumento de la corriente catódica que se observa a partir de -1100 mV es claramente debida a la descomposición del medio electrolítico.

En la figura 3.5 se puede observar la respuesta voltamétrica de una solución de Te^{4+} 0,01 M, Cd^{2+} 0,01 M y Ni^{3+} 0,01 M sobre oro, la cual muestra un aumento en la corriente catódica (-1000 mV) debida a la formación de Te^{2-} explicada en el punto 3.1; en este caso el Te^{2-} formado reacciona con el Cd^{2+} y el Ni^{3+} para formar la película de CdTe-Ni que precipita sobre la superficie del electrodo según la reacción 3.6; teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto se realizó la síntesis del CdTe en presencia de Ni^{3+} variando su concentración en solución (Ni^{3+} 0,01; 0,005 y 0,001 M).

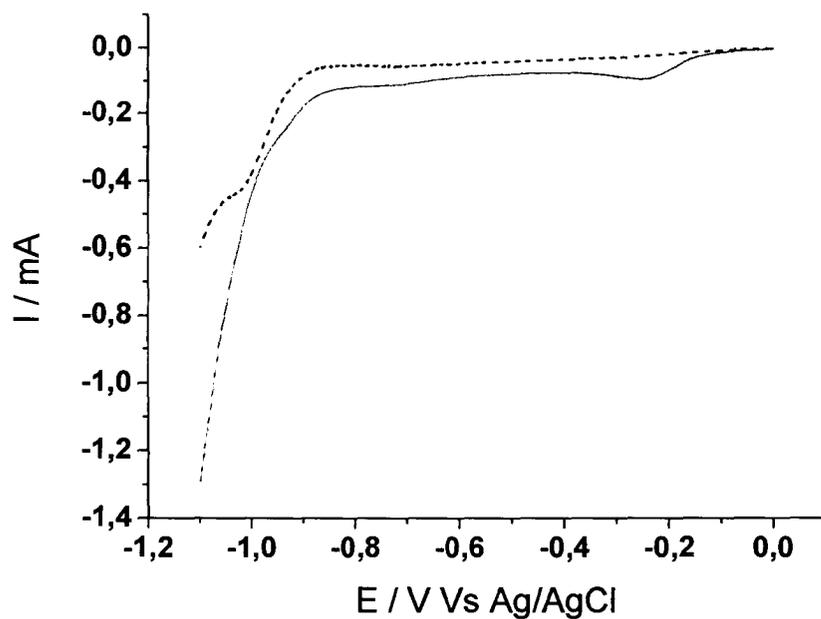


FIGURA 3.4 Respuesta voltamétrica de una solución de Ni³⁺ 0,01 M a pH 10 (NH₄OH), sobre oro.

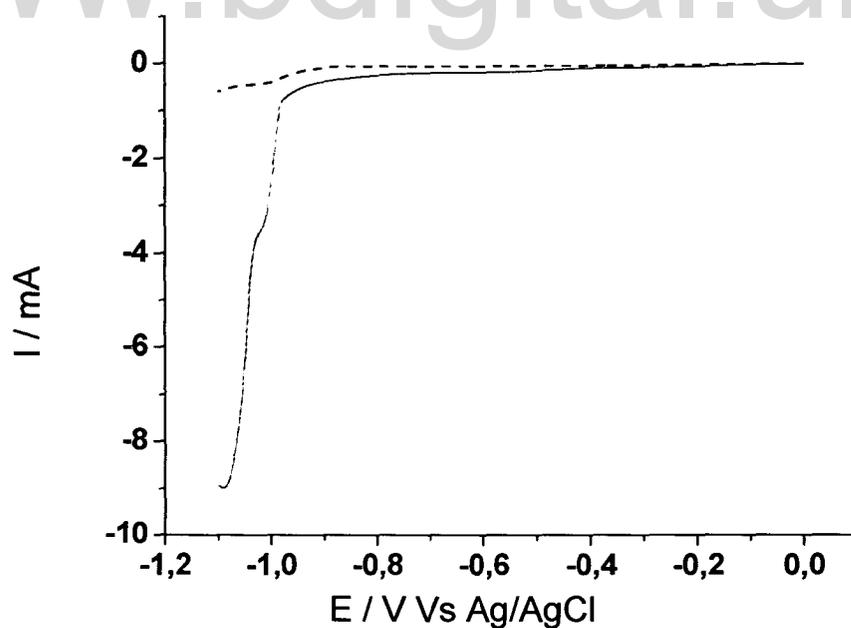
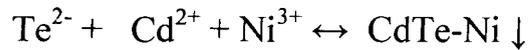


FIGURA 3.5 Respuesta voltamétrica de una solución de Te⁴⁺, Cd²⁺ y Ni³⁺ 0,01 M a pH 10 (NH₄OH), sobre oro.



Ecu 3.6

3.3 ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE DE LA MEZCLA DE Te^{4+} , Cd^{2+} Y Fe^{3+} :

La síntesis del CdTe también se realizó en presencia de iones Fe^{3+} , para ello se estudio la respuesta electroquímica de una solución de Ferrocianuro de Potasio ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) 0,01 M en medio amoniacal a pH 10 sobre oro; en la figura 3.6 se muestra dicha respuesta donde se puede observar un pico catódico en +200 mV debido a la reducción de los iones Fe^{3+} a Fe^{2+} según la ecuación 3.7.

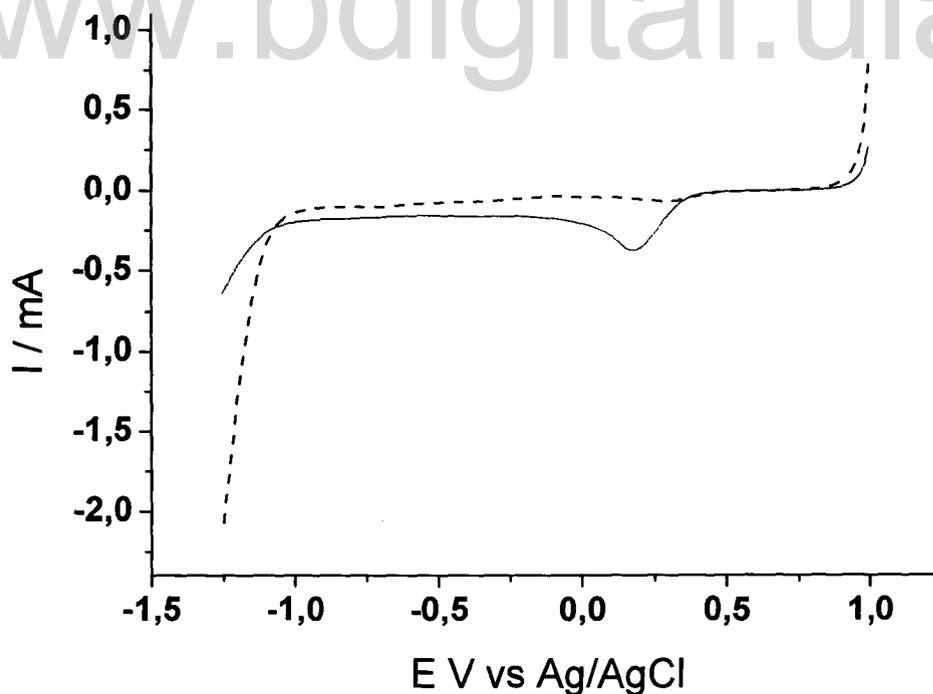
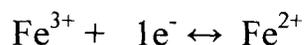


FIGURA 3.6 Respuesta voltamétrica de una solución de Fe^{3+} 0,01 M
pH 10 (NH_4OH), sobre oro.



Ecu 3.7

La figura 3.7 se muestra la respuesta voltamétrica de una solución de Te^{4+} 0,01 M, Cd^{2+} 0,01 M y Fe^{3+} 0,01 M sobre oro, en la cual se puede observar dos picos catódicos, uno en +200 mV debido a la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} según la ecuación 3.7 y otro alrededor de -1000 mV debido a la formación del Te^{2-} quien reacciona con los iones de Fe^{2+} presentes en la cercanías de la superficie electródica según la ecuación 3.8 para formar la película de CdTe-Fe que precipita sobre el electrodo de oro; teniendo en cuenta estos resultados se sintetizó varias películas variando la concentración de Fe^{3+} .

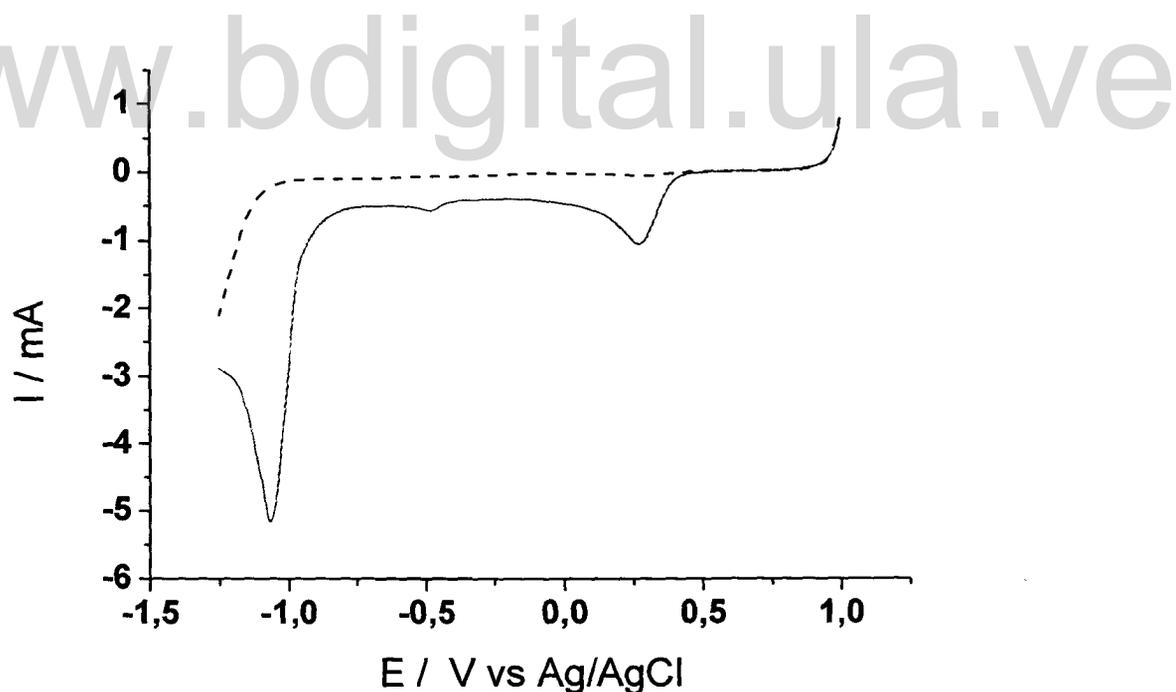
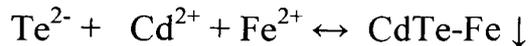


FIGURA 3.7 Respuesta voltamétrica de una solución de Te^{4+} , Cd^{2+} y Fe^{3+} 0,01 M a pH 10 (NH_4OH), sobre oro.



Ecu 3.8

3.4 ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE DE LA MEZCLA DE Te^{4+} , Cd^{2+} y Cr^{3+} :

Para el estudio electroquímico de la síntesis del CdTe en presencia de Cr^{3+} se modificó el medio electrolítico anteriormente usado, debido a que los iones Cr^{3+} en medio amoniacal (pH 10) precipita, entonces se utilizo una solución de hidróxido de sodio 0,1 M para justar el pH a 13,5 donde no precipitan los iones Cr^{3+} y EDTA 0,01 M para acomplejar el Cd^{2+} ya que a este pH (13,5) el cadmio hidroliza; por lo tanto en este caso el medio electrolítico es pH 13,5 ajustado con hidróxido de sodio y EDTA 0,01 M.

La figura 3.8 muestra la respuesta voltamétrica de una solución de Te^{4+} 0,01 M, Cd^{2+} 0,01 M sobre oro, donde se observa un pico catódico en -1150 mV el cual es debido a la formación de Te^{2-} explicada en el punto 3.1; el desplazamiento del potencial es consecuencia del cambio de pH y del medio electrolítico.

La respuesta de la solución de Cr^{3+} y EDTA 0,01M sobre oro a pH 13,5 (NaOH) se muestra en la figura 3.9, en esta respuesta voltamétrica no se evidencia ningún pico catódico que refleje un proceso de reducción de los iones Cr^{3+} presente en solución, lo cual indica que en esta ventana de potencial y en este medio electrolítico los iones Cr^{3+} no se reducen; por otro lado el aumento de la corriente catódica que se observa a partir de -1500 mV es claramente debida a la descomposición del medio electrolítico.

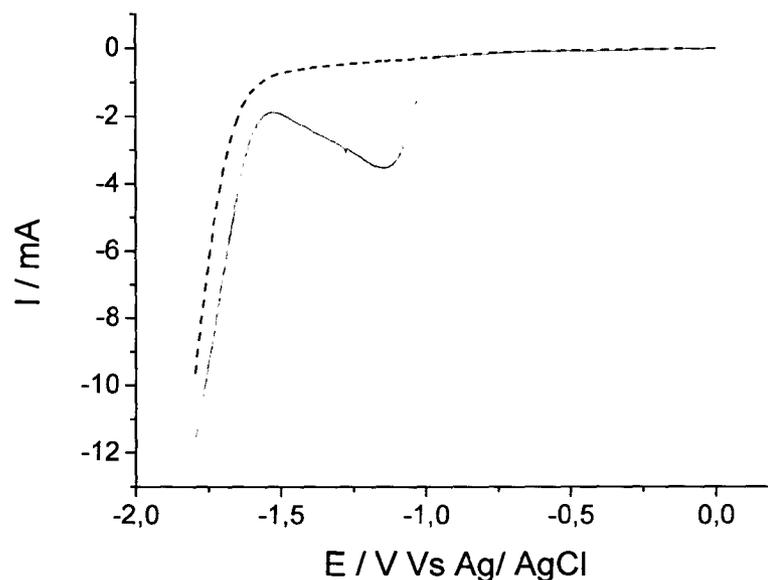


FIGURA 3.8 Respuesta voltamétrica de una solución de Te^{4+} , Cd^{2+} y EDTA 0,01 M a pH 13,5 (NaOH), sobre oro.

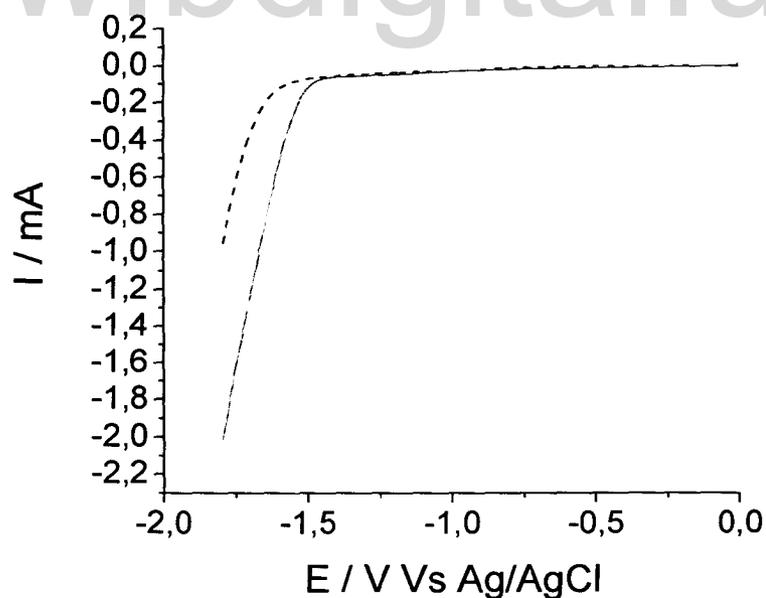


FIGURA 3.9 Respuesta voltamétrica de una solución de Cr^{3+} y EDTA 0,01 M a pH 13,5 (NaOH), sobre oro.

La figura 3.10 muestra la respuesta voltamétrica de una solución de Te^{4+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} y EDTA 0,01 M a pH 13,5 (NaOH), sobre oro; en la cual se observa un aumento de corriente catódica a partir de -1050 mV debido a la formación de Te^{2-} quien reacciona con el Cd^{2+} y el Cr^{3+} presentes en solución para formar el CdTe-Cr el cual precipita sobre la superficie electrodoica según la ecuación 3.9; teniendo en cuenta estos resultados se procede a sintetizar varias películas de CdTe-Cr variando la concentración de Cr^{3+} en solución (0,01; 0,005 y 0,001 M).

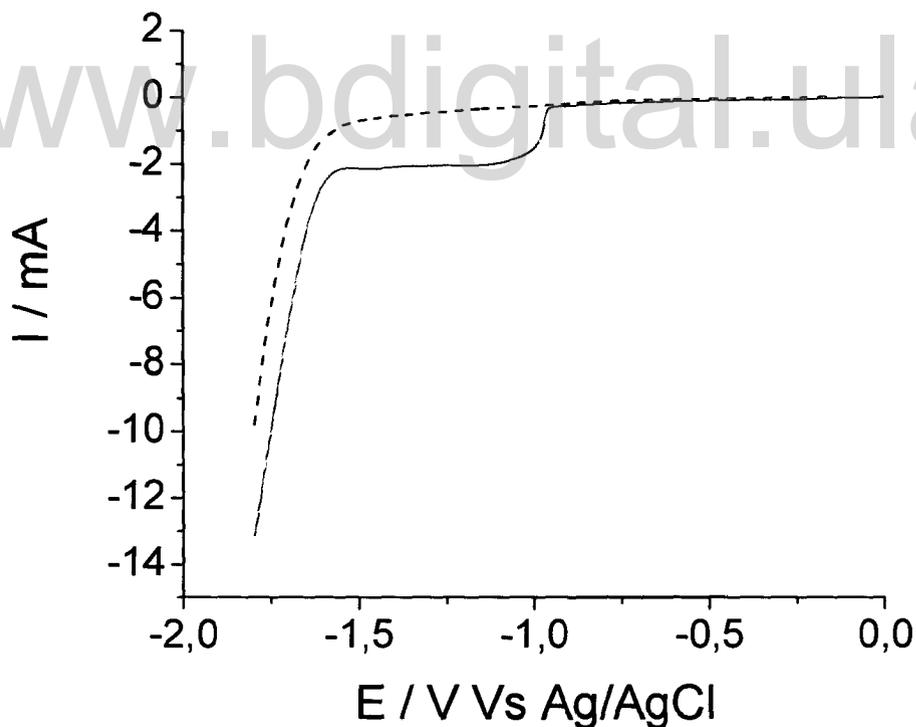
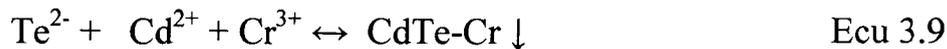


FIGURA 3.10 Respuesta voltamétrica de una solución de Te^{4+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} y EDTA 0,01 M a pH 13,5 (NaOH), sobre oro.

Con los resultados obtenidos anteriormente se procedió a sintetizar películas de CdTe en presencia de Ni³⁺ y Fe³⁺ en medio amoniacal pH 10, dichas películas se crecieron a potencial constante durante 30 minutos variando la concentración de Fe³⁺ y Ni³⁺; también se sintetizaron película de CdTe en presencia de Cr³⁺ y EDTA 0,01 M a potencial constante variando la concentración de Cr³⁺; en la tabla 3.1 se muestra un resumen de las condiciones de síntesis, en todos los casos la concentración de Te⁴⁺ y Cd²⁺ son 0,01M.

TABLA 3.1 CONDICIONES DE SINTESIS.

PELICULA	PRECURSOR	CONCENTRACION (M)	POTENCIAL (mV)	pH	EDTA (M)
CdTe-Ni	Ni ³⁺	0,010	-1000	10	0
		0,005			
		0,001			
CdTe-Fe	Fe ³⁺	0,010	-1000	10	0
		0,005			
		0,001			
CdTe-Cr	Cr ³⁺	0,010	-1050	13,5	0,01
		0,005			
		0,001			

CAPITULO IV
CARACTERIZACIÓN

4. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS SINTETIZADAS.

4.1 ESTUDIO DE LA COMPOSICIÓN

Las películas sintetizadas se caracterizaron por medio de Espectroscopia de Rayos X por Energía Dispersiva (EDAX) para determinar la composición atómica de los depósitos realizados, a continuación se muestran los resultados para cada una de las películas electrodepositadas.

En la figura 4.1 se muestra el espectro EDAX para la película de CdTe sintetizada en medio amoniacal a pH 10 y en la tabla 4.1 se muestran los valores de la composición atómica del depósito obtenido, dichas películas presentaron un alto porcentaje de Te por lo que se decide realizar un tratamiento térmico a 400°C bajo atmosfera de Nitrógeno para eliminar el posible Te elemental presente en los depósitos, las películas a las que se le realizó el tratamiento térmico presentaron un menor porcentaje de Te y una composición muy cercana a la estequiometrica indicando que con el tratamiento térmico se eliminó el Te elemental presente en los depósitos obtenidos.⁽¹²⁾

TABLA 4.1 COMPOSICION DE LA PELICULA DE CdTe SINTETIZADO.

TRATAMIENTO	ELEMENTO	%	ERROR
TERMICO		ATOMICO	
	Cd	39,37	± 0,03
NO	Te	61,63	± 0,07
400 °C	Cd	49,17	± 0,04
	Te	50,83	± 0,06

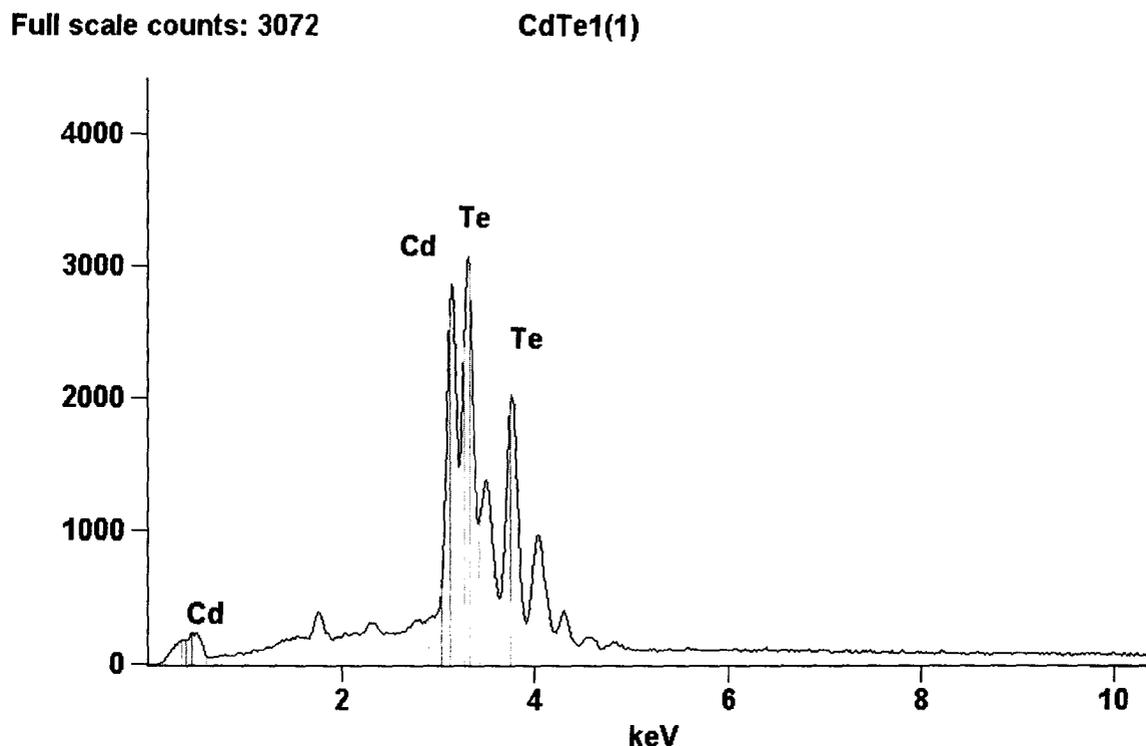


FIGURA 4.1 Espectro EDAX de la película de CdTe sintetizado (400°C).

El espectro EDAX correspondiente a la película de CdTe sintetizada en presencia de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3$ se muestra en la figura 4.2 y en la tabla 4.2 se pueden observar los valores de la composición atómica de las películas obtenidas utilizando varias concentraciones de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3$ con y sin tratamiento térmico; donde se puede observar que la películas de CdTe-Ni sintetizadas a partir de una concentración de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3$ 0,001 M y sometidas a tratamiento térmico son las que presentan un porcentaje atómico de Ni adecuado, ya que se ha reportado que las películas de CdTe-Ni con un porcentaje menor al 3%⁽¹⁸⁾ de Ni no pierde las propiedades optoelectrónicas del CdTe y adquiere propiedades magnéticas proporcionadas por la presencia del Ni en su

estructura, obteniéndose un nuevo semiconductor con características interesante para su uso en celdas solares.

Full scale counts: 2640

CdTeNi1(1)

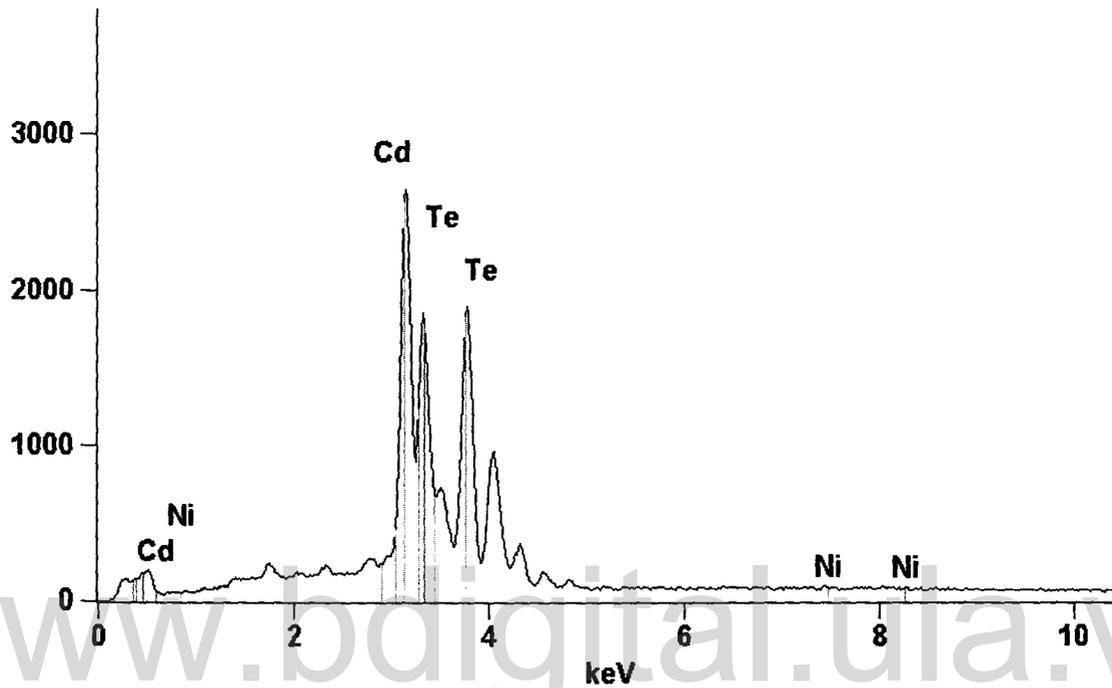


FIGURA 4.2 Espectro EDAX de la película de CdTe-Ni sintetizado (400°C)

TABLA 4.2 COMPOSICIÓN DE LA PELÍCULA DE CdTe-Ni SINTETIZADO.

TRATAMIENTO	CONC.	ELEMENTO	%	ERROR
TERMICO	Ni ³⁺		ATOMICO	
NO	0,01 M	Cd	28,37	± 0,04
		Te	66,13	± 0,06
		Ni	5,50	± 0,08
	0,005 M	Cd	29,23	± 0,05
		Te	65,31	± 0,07
		Ni	5,46	± 0,09
	0,001 M	Cd	30,01	± 0,04
		Te	67,83	± 0,08
		Ni	2,16	± 0,06
400°C	0,01 M	Cd	46,27	± 0,04
		Te	47,33	± 0,06
		Ni	6,40	± 0,08
	0,005 M	Cd	47,73	± 0,05
		Te	48,03	± 0,07
		Ni	4,24	± 0,09
	0,001 M	Cd	48,33	± 0,04
		Te	49,63	± 0,08
		Ni	2,14	± 0,06

La figura 4.3 muestra el espectro EDAX de la película de CdTe-Fe depositada, y en la tabla 4.3 se muestran los valores de la composición atómica del semiconductor con y sin tratamiento térmico, todas las películas que no se sometieron a tratamiento térmico presentan un porcentaje muy alto tanto de Te como de Fe, además de indicar la presencia de carbono y nitrógeno, lo cual indica la formación de compuesto adicional al semiconductor deseado; pero las películas sometidas al tratamiento térmico no muestran la presencia de carbono y nitrógeno a demás que disminuye tanto el porcentaje de Te como el de Fe, indicando que con el tratamiento térmico se elimino tanto el Te elemental como el compuesto que contenía carbono y nitrógeno; el posible compuesto que se forma simultáneamente con el semiconductor es el llamado azul de prusia⁽¹⁹⁾ el cual contiene carbono, nitrógeno y Hierro y se descompone a altas temperaturas. Las películas obtenidas cuando se uso una concentración de Fe^{3+} de 0,001 M son las que presentaron una % de Fe adecuado, ya que según lo reportado los semiconductores CdTe-Fe que tienen un porcentaje de Fe menor a 6% adopta propiedades ferromagnética ⁽¹⁹⁾ del Fe sin perder las propiedades optoelectrónica del CdTe.

Full scale counts: 2384

CdTeFe1(1)

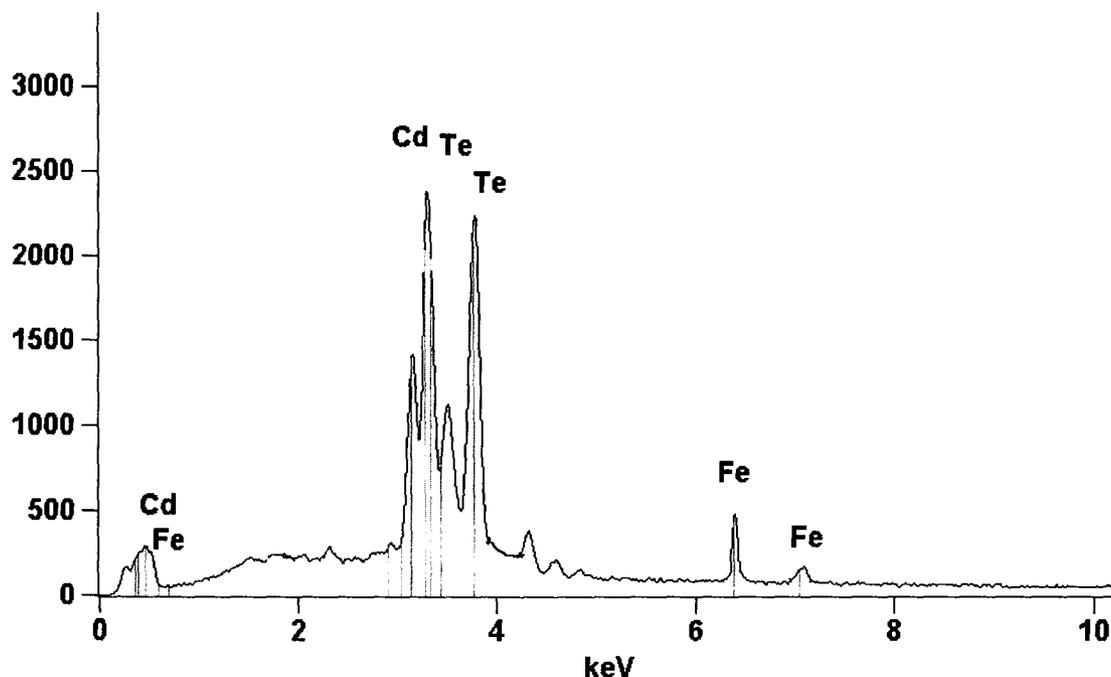


FIGURA 4.3 Espectro EDAX de la película de CdTe-Ni sintetizado (400°C)

Las películas de CdTe-Cr sintetizadas a pH 13,5 también se caracterizaron por medio de EDAX para estudiar su composición, la figura 4.4 muestra el espectro EDAX de la película a la cual se le aplicó tratamiento térmico y en la tabla 4.4 se muestran los valores de la composición atómica de todas las películas sintetizadas a partir de varias concentraciones de Cr^{3+} , con y sin tratamiento térmico a 400 °C en atmosfera de nitrógeno; igualmente que los casos anteriores las películas sintetizadas y a las que no se les aplico tratamiento térmico presentan un alto % atómico de Te, el cual desaparece después de someterlas al tratamiento térmico; las película de CdTe-Cr que presentan un % atómico de Cr menor al 5 % son las electrodepositadas a partir de una concentración de Cr^{3+} de 0,001 M; siendo estas películas de CdTe-Cr con un % de 4,35 de Cr.

TABLA 4.2 COMPOSICIÓN DE LA PELÍCULA DE CdTe-Fe SINTETIZADO.

TRATAMIENTO TERMICO	CONC. Fe ³⁺	ELEMENTO	% ATOMICO	ERROR
NO	0,01 M	C	15,73	± 0,04
		N	20,85	± 0,05
		Cd	14,65	± 0,04
		Te	22,46	± 0,06
		Fe	23,30	± 0,08
	0,005 M	C	14,73	± 0,06
		N	19,01	± 0,05
		Cd	17,89	± 0,05
		Te	27,33	± 0,07
		Fe	21,04	± 0,09
	0,001 M	C	10,21	± 0,03
		N	14,51	± 0,06
		Cd	24,19	± 0,04
		Te	30,42	± 0,08
		Fe	19,67	± 0,06
400°C	0,01 M	C	0,00	± 0,07
		N	0,00	± 0,09
		Cd	47,37	± 0,04
		Te	48,23	± 0,06
		Fe	6,40	± 0,08
	0,005 M	C	0,00	± 0,00
		N	0,00	± 0,00
		Cd	46,63	± 0,05
		Te	48,1 ²	± 0,07
		Fe	5,24	± 0,09
	0,001 M	C	0,00	± 0,00
		N	0,00	± 0,00
		Cd	47,13	± 0,04
		Te	48,83	± 0,08
		Fe	4,04	± 0,06

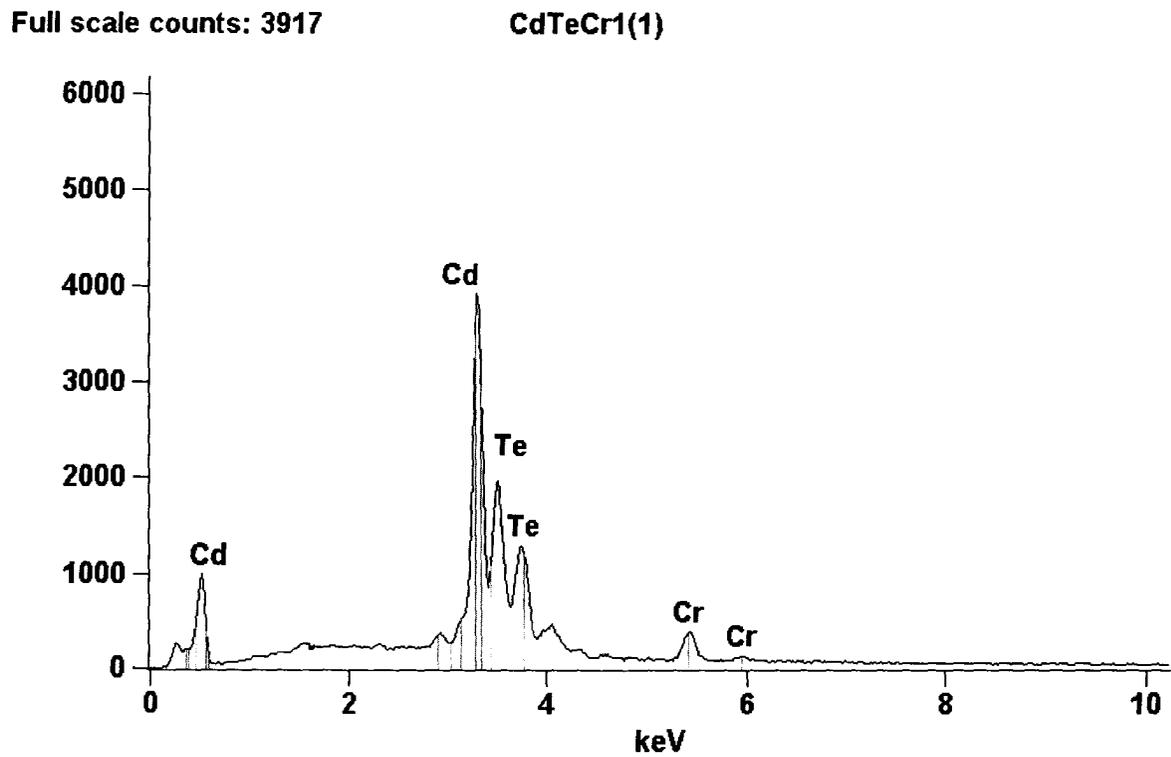


FIGURA 4.4 Espectro EDAX de la película de CdTe-Cr sintetizado (400°C)

TABLA 4.3 COMPOSICIÓN DE LA PELÍCULA DE CdTe-Cr SINTETIZADO.

TRATAMIENTO TÉRMICO	CONC. Cr ³⁺	ELEMENTO	% ATOMICO	ERROR
NO	0,01 M	Cd	26,97	± 0,05
		Te	67,93	± 0,07
		Cr	5,10	± 0,09
	0,005 M	Cd	27,04	± 0,04
		Te	68,81	± 0,06
		Cr	4,15	± 0,08
	0,001 M	Cd	28,85	± 0,05
		Te	69,24	± 0,07
		Cr	1,91	± 0,09
400°C	0,01 M	Cd	46,83	± 0,04
		Te	46,12	± 0,08
		Cr	7,05	± 0,06
	0,005 M	Cd	45,43	± 0,05
		Te	48,33	± 0,07
		Cr	6,24	± 0,09
	0,001 M	Cd	43,25	± 0,04
		Te	51,49	± 0,06
		Cr	5,26	± 0,08

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos de los estudios de la composición atómica se decidió sintetizar películas de CdTe-Ni partiendo de soluciones de Te⁴⁺, Cd²⁺ 0,01 M y Ni³⁺ 0,001 M a pH 10; CdTe-Fe partiendo de soluciones Te⁴⁺, Cd²⁺ 0,01 M y Fe³⁺ 0,001 M a pH 10 y las películas de CdTe-Cr partiendo de soluciones de Te⁴⁺, Cd²⁺ 0,01 M y Cr³⁺ 0,001 M a pH 13,5; ya

que partiendo de estas soluciones se encontraron películas con la composición atómica deseada, también se decide realizar tratamiento térmico a 400°C en atmosfera de nitrógeno a todas las películas sintetizadas para eliminar el Te elemental que se co-deposita con el semiconductor.

4.2 ESTUDIO DE LA MORFOLOGÍA

La morfología de la superficie de los depósitos se estudio por medio de Microscopia de Barrido electrónico (MEB), el siguiente estudio se le realizó a las películas sintetizadas a partir de soluciones de Te^{4+} y Cd^{2+} 0,01 M y Ni^{3+} 0,001 M a pH 10 para el caso de CdTe-Ni; Fe^{3+} 0,001 M a pH 10 para el caso de CdTe-Fe y Cr^{3+} 0,001 M a pH 13,5 para el caso de CdTe-Cr.

Los depósitos de CdTe-Ni se muestran en la microscopía de la figura 4.5; donde se puede observar que es un depósito uniforme sobre toda la superficie y no tiene una forma definida antes del tratamiento térmico Figura 4.5 (a), luego del tratamiento térmico el depósito sigue siendo uniforme y adquiere una forma de aglomerados sobre la superficie electroda Figura 4.5 (b).

A los depósitos de CdTe-Ni que se sometieron a tratamiento térmico también se le realizo un estudio de la distribución atómica por medio de EDAX la cual se muestra en la figura 4.6, donde se puede notar que la distribución atómica de cada uno de los elementos precursores del semiconductor están distribuidos uniformemente en todo el depósito y no están localizados.

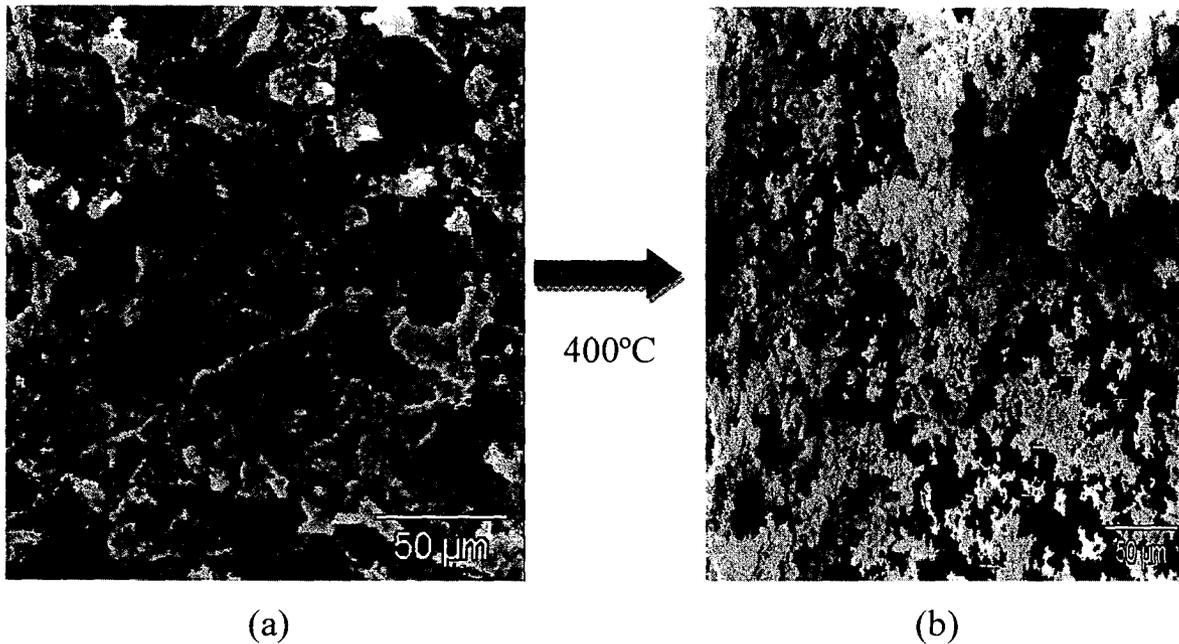


FIGURA 4.5 SEM de las películas de CdTe-Ni sintetizadas (a) sin tratamiento térmico, (b) Con tratamiento térmico 400°C.

www.bdigital.ula.ve

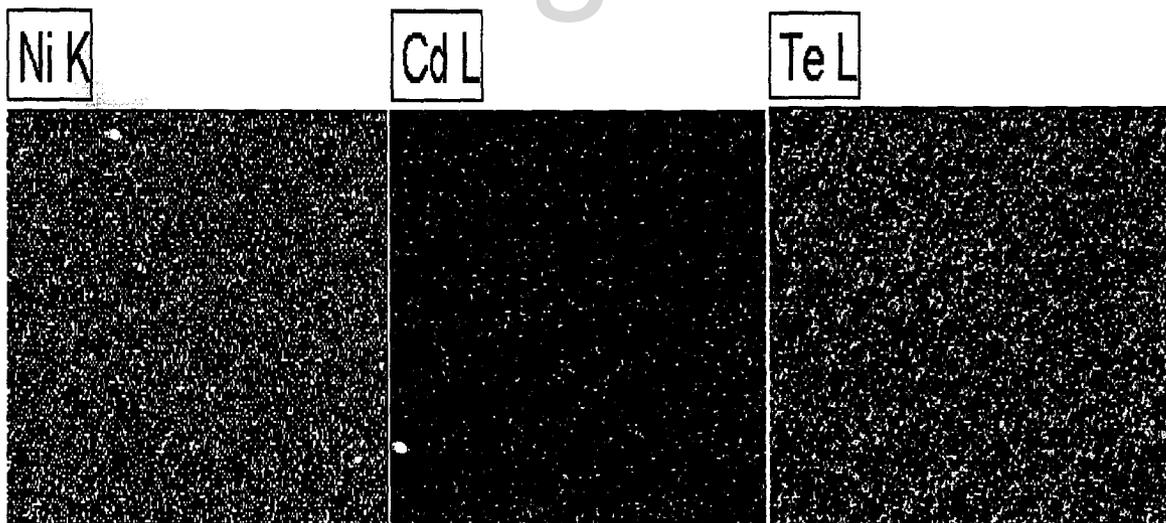


FIGURA 4.6 Distribución atómica del CdTe-Ni después del tratamiento térmico 400°C.

La figura 4.7 muestra las microscopias de las películas de CdTe-Fe sintetizadas donde se puede observar que el depósito del semiconductor que no se sometió al tratamiento térmico (figura 4.7 (a)) presenta dos formas, una como aglomerados y otra como pequeños cubos y luego del tratamiento térmico el depósito (figura 4.7 (b)) presenta una forma de aglomerados y los cubos desaparecen; lo que indica que con el semiconductor se codeposita otro compuesto que se elimina con el calentamiento, este otro compuesto es el llamado “Azul de Prusia” el cual tiene forma de cubos y se descompone a altas temperaturas ⁽²⁰⁾.

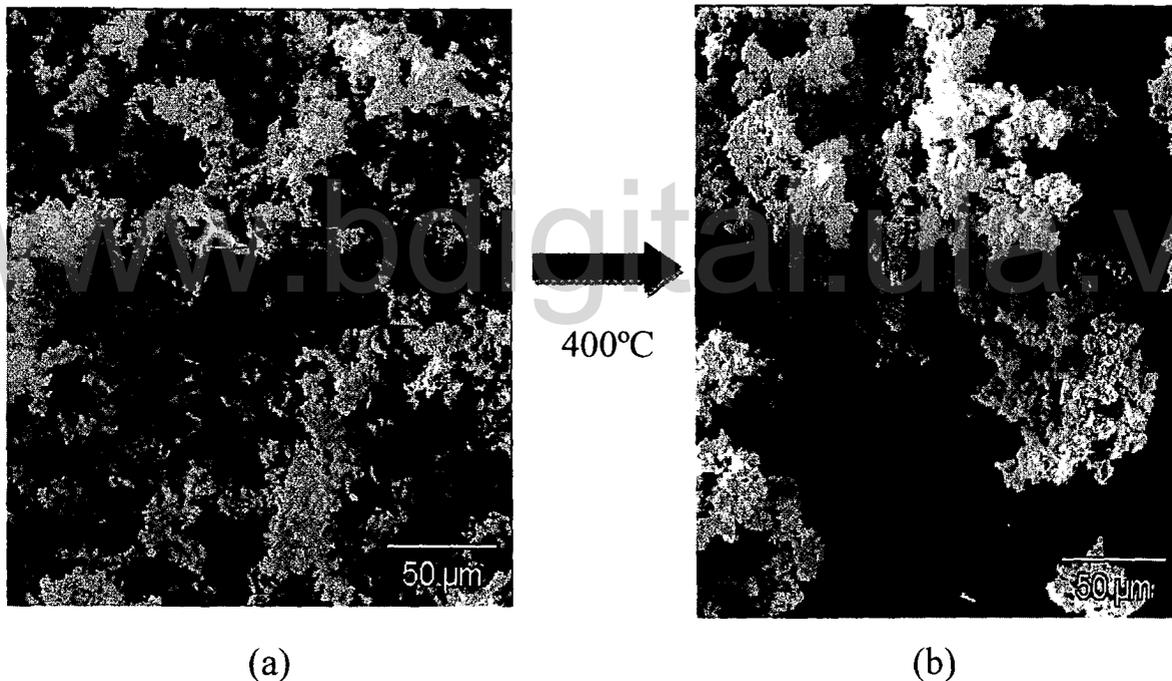


FIGURA 4.7 SEM de las películas de CdTe-Fe sintetizadas (a) sin tratamiento térmico, (b) Con tratamiento térmico 400°C.

La distribución atómica para los depósitos del CdTe-Fe sometidas a tratamiento térmico se muestran en la figura 4.8 donde se observa claramente

que los elementos precursores se distribuyen uniformemente sobre todo el depósito.

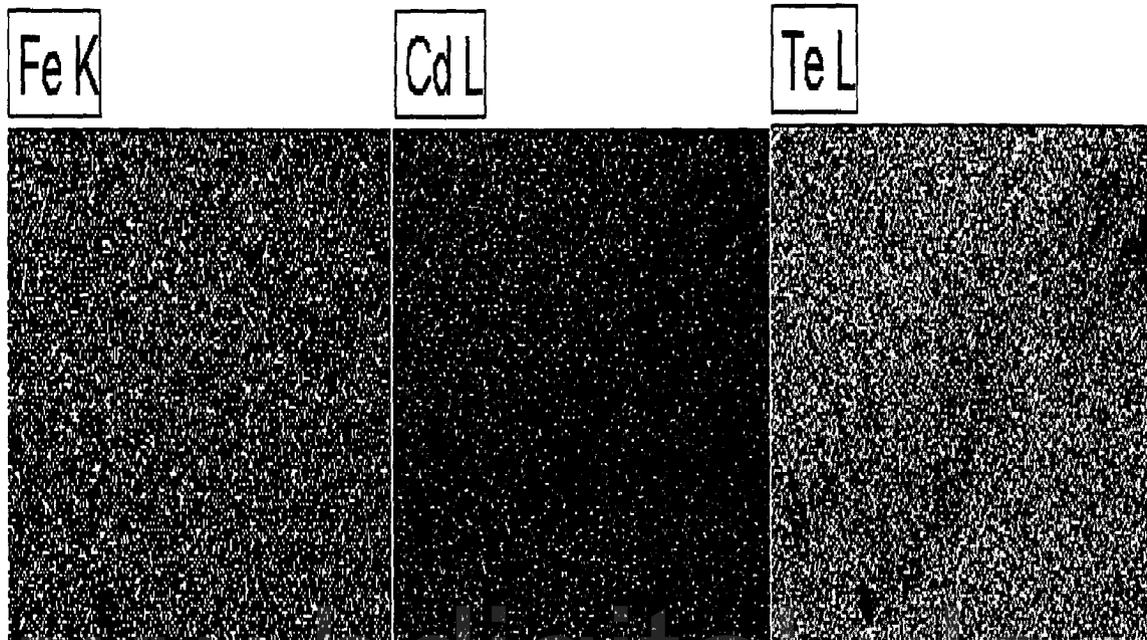


FIGURA 4.8 Distribución atómica del CdTe-Fe después del tratamiento térmico 400°C.

Las microscopía que se muestran en la figura 4.9 corresponde a los depósitos de las películas sintetizadas de CdTe-Cr, donde se puede observar que antes del tratamiento térmico (Figura 4.9 (a)) los depósitos son uniformes sobre toda la superficie electrodoica y después del tratamiento térmico el depósito sigue siendo uniforme pero se logra apreciar que es un poco más compactos (Figura 4.9 (b)).

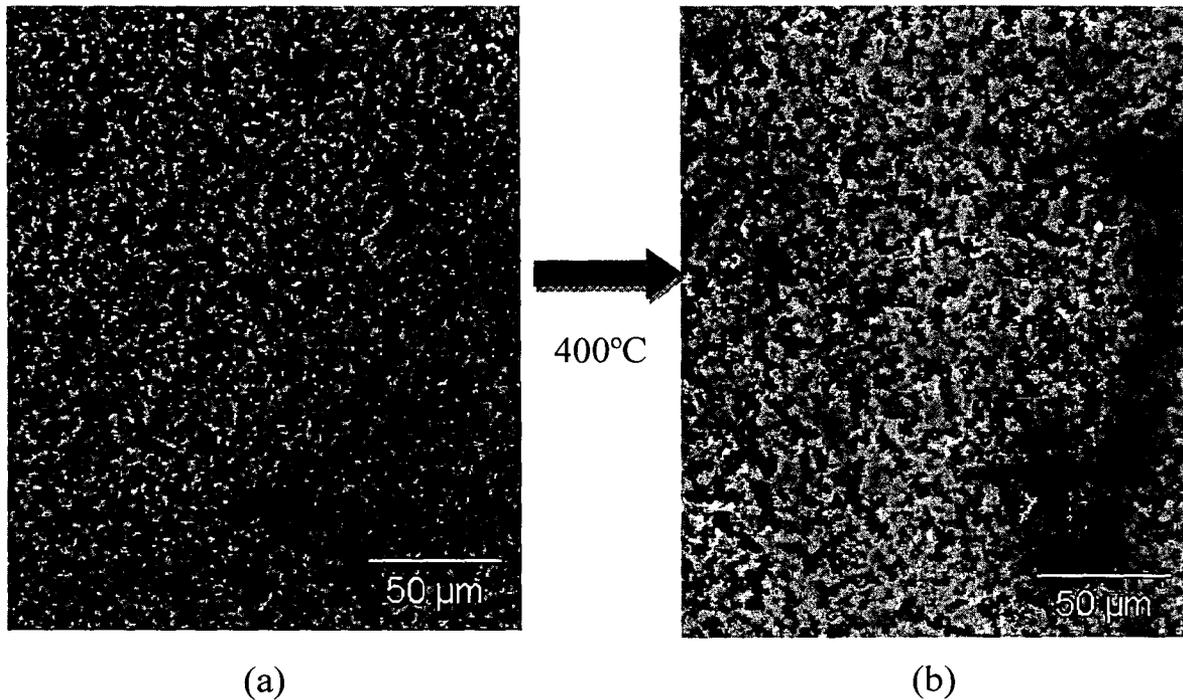


FIGURA 4.9 SEM de las películas de CdTe-Cr sintetizadas (a) sin tratamiento térmico, (b) Con tratamiento térmico 400°C.

La distribución atómica que presentaron las películas de CdTe-Cr sometidas a tratamiento térmico se muestran en la figura 4.10, y su distribución es uniforme en la superficie del deposito.

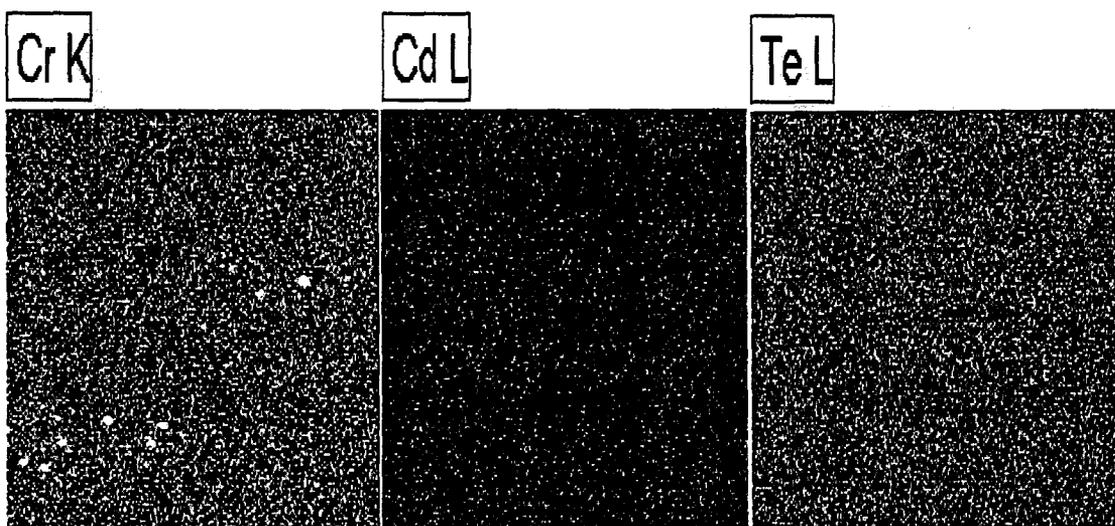


FIGURA 4.10 Distribución atómica del CdTe-Cr después del tratamiento térmico 400°C.

4.3 ESTUDIO FOTOVOLTA MÉTRICO

Los estudio fotovoltametricos consiste en analizar la repuesta voltamétrica de la película semiconductor con iluminación y sin iluminación, para esto se utiliza una celda electroquímica diseñada particularmente para este experimento y consta de una ventana y un sistema de tres electodos, además se utiliza una lámpara de tungsteno para la iluminación y un chopper para iluminar intermitentemente la superficie del electrodo, la figura 4.11 muestra el esquema utilizado para realizar estos experimentos.

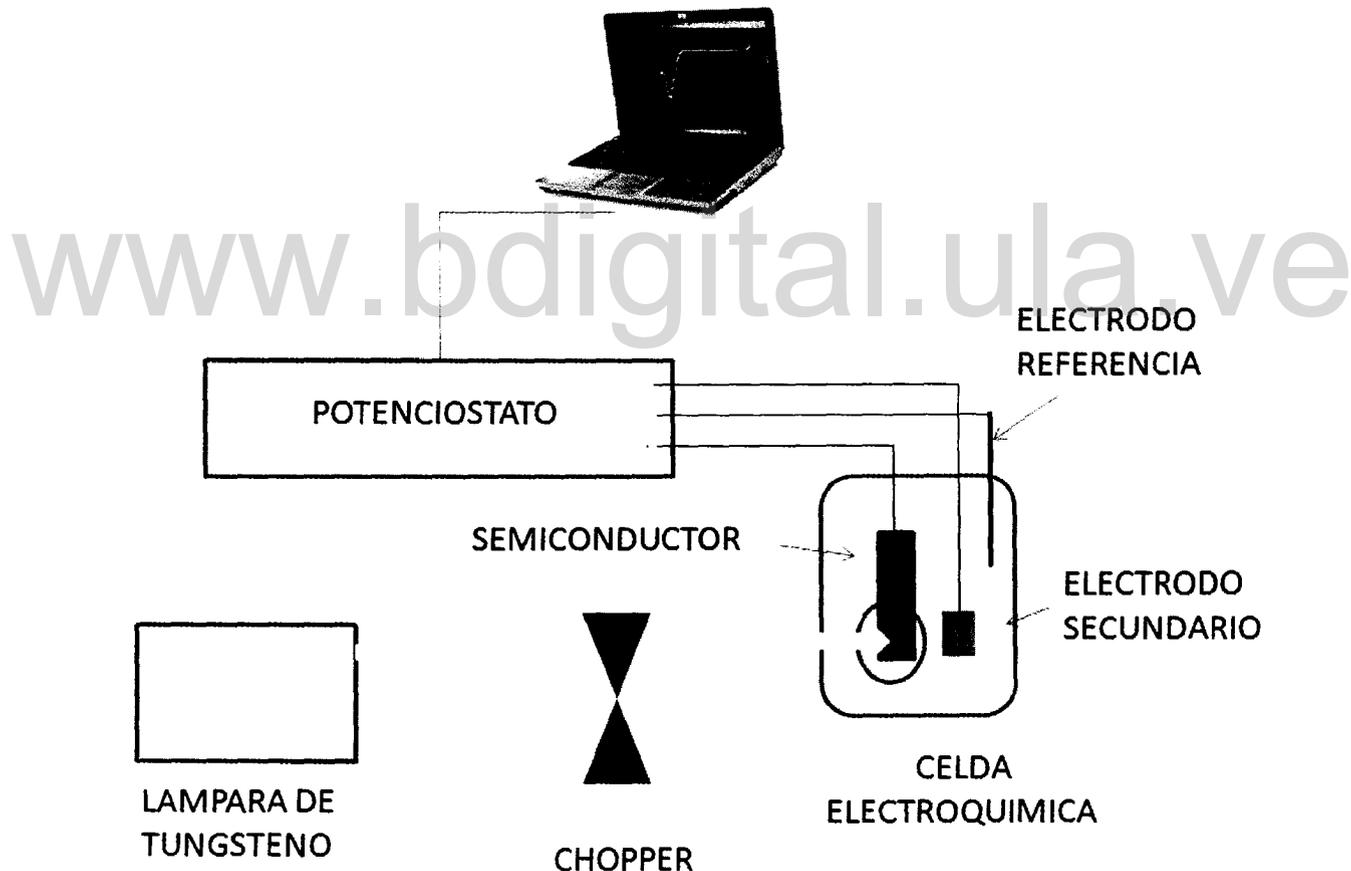


FIGURA 4.11 Esquema para las medidas de fotovoltametría.

La figura 4.12 muestra la repuesta fotovoltametrica de una solución de sulfato de potasio 1 M sobre la película de CdTe-Ni sintetizada, donde se puede

observar que cuando el electrodo es iluminado la corriente catódica aumenta lo que es característico de los semiconductores tipo-p, esto indica que con la inclusión del Ni en la estructura del semiconductor se da un proceso de dopaje tipo-p

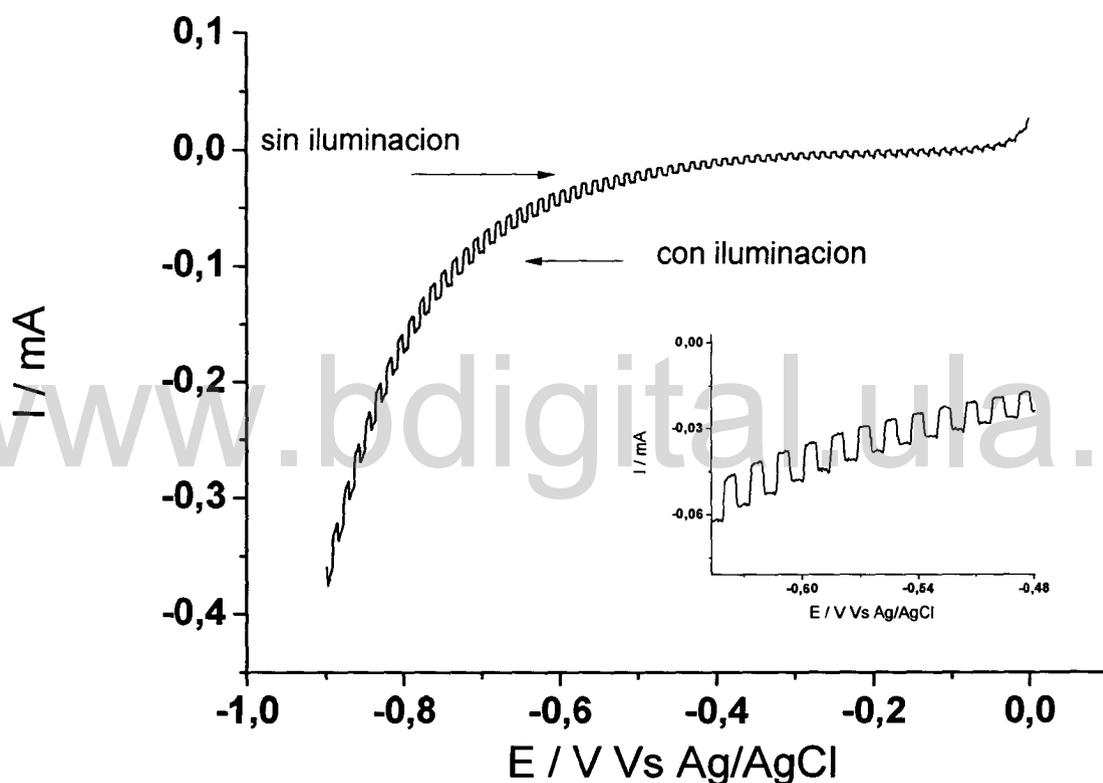


FIGURA 4.12 Respuesta foto voltametrica de la película de CdTe-Ni.

La respuesta foto voltametrica de la película de CdTe-Fe que se muestra en la figura 4.13 indica que dicho semiconductor presenta un comportamiento tipo-p; ya que cuando el electrodo es iluminado se observa un aumento en la corriente catódica.

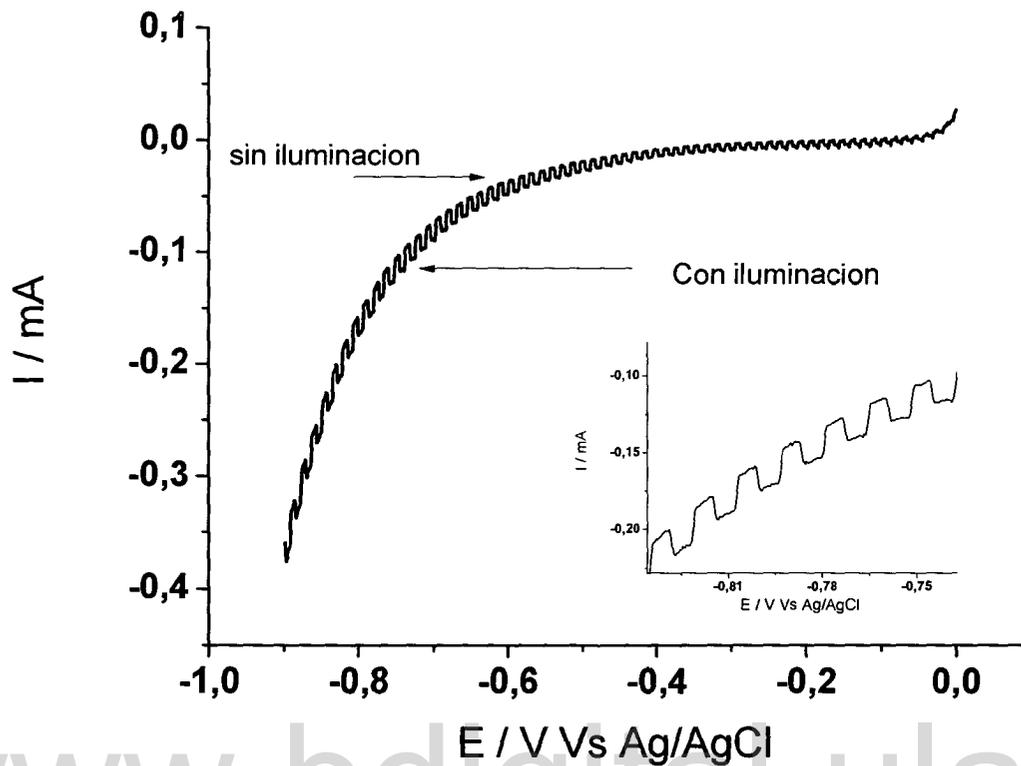


FIGURA 4.13 Respuesta fotovoltametrica de la película de CdTe-Fe.

La figura 4.14 muestra la repuesta fotovoltametrica de una solución de sulfato de potasio 1 M sobre la película de CdTe-Cr sintetizada, donde se puede observar que cuando el electrodo es iluminado la corriente catódica aumenta lo que es característico de los semiconductores tipo-p.

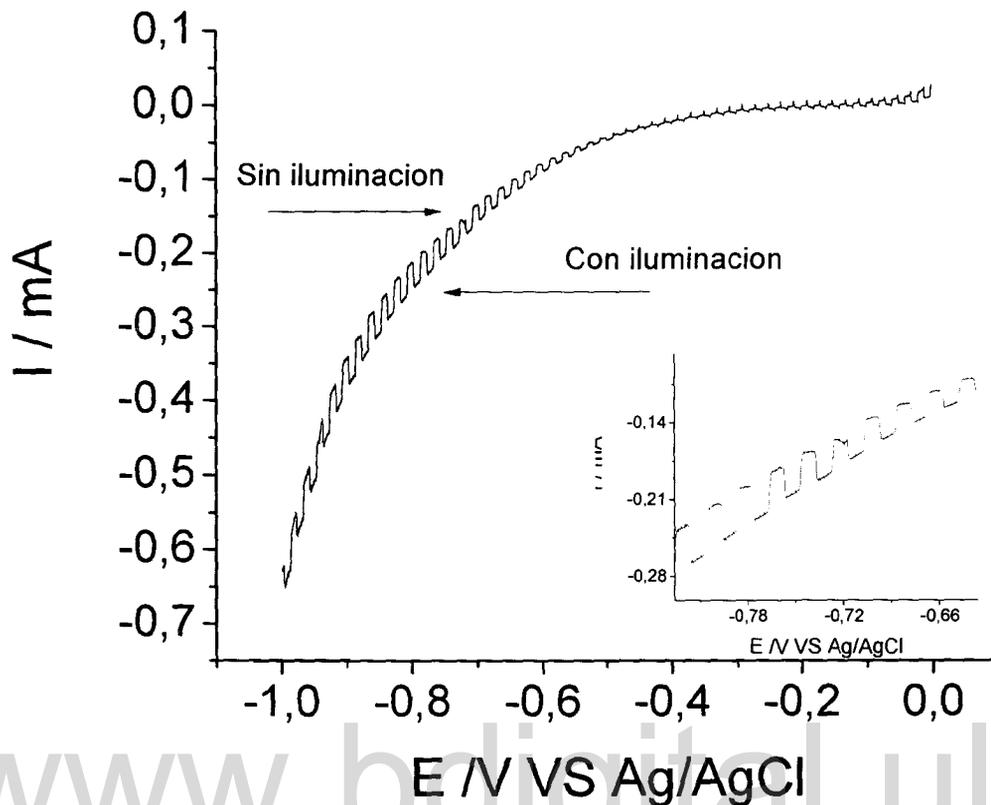


FIGURA 4.14 Respuesta fotovoltametrica de la película de CdTe-Cr.

4.4 ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA

Los difractogramas de Rayos X de las películas sintetizadas se registraron en el intervalo de 5° a 70° en 2Θ , 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°C para mejorar la cristalinidad ya que las películas que no se sometieron al tratamiento térmico no presentaron máximos de difracción.

La figura 4.15 muestra el difractograma para la película de CdTe-Ni sintetizada a partir de soluciones de Te^{4+} y Cd^{2+} 0,01 M y Ni^{3+} 0,001 M, la

película fue depositada a potencial constante (-1000 mV) por un tiempo de 30 min, el difractograma presenta dos máximos de difracción uno en 24° y otro en 40° debidos a los planos (111) y (100) respectivamente que corresponde con una forma cubica del semiconductor CdTe-Ni; lo cual concuerda con lo reportado para la forma cristalina cubica de CdTe (20° y 38°) indicando que la inclusión en la estructura del Ni se dio efectivamente sin alterar significativamente la forma cristalina del semiconductor binario, los otros máximos que aparecen en el difractograma son debido a la forma cristalina del sustrato (ITO).

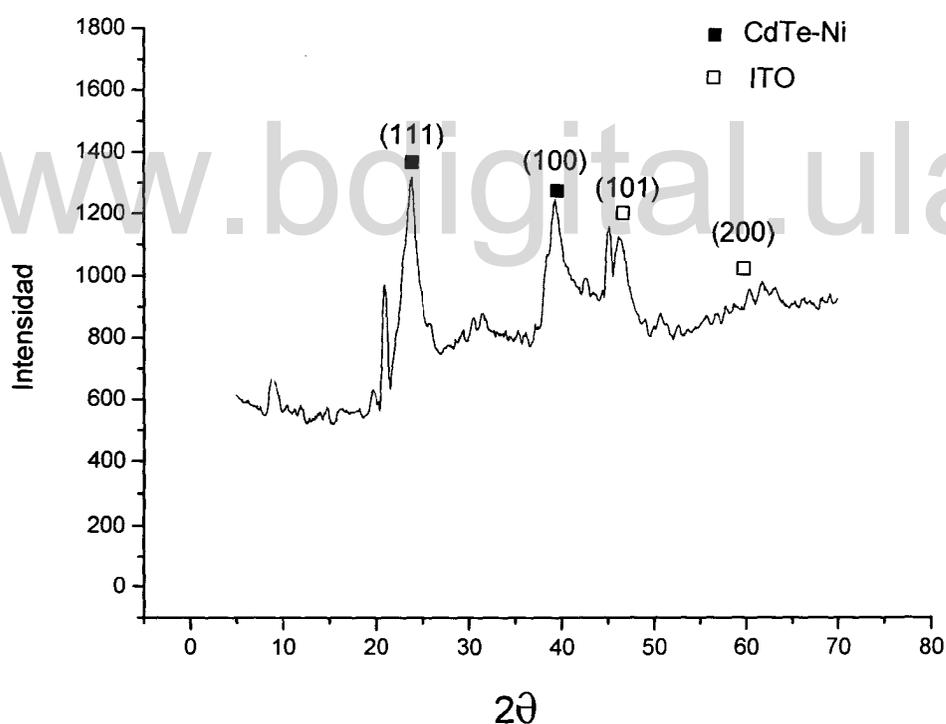


FIGURA 4.15 Difractograma de la película de CdTe-Cr con tratamiento térmico a 400°C .

El difractograma de la película de CdTe-Fe sintetizada a partir de soluciones de Te^{4+} y Cd^{2+} 0,01 M y Fe^{3+} 0,001 M, la película fue depositada a potencial constante (-1000 mV) por un tiempo de 30 min, se muestra en la figura 4.16

en la cual se observan dos máximos muy agudos uno en 24° y otro 39° que son debidos a los planos (111) y (100) respectivamente que corresponde con una forma cubica del semiconductor CdTe-Ni, y los otros máximos que se observan son debido a la forma cristalina del ITO.

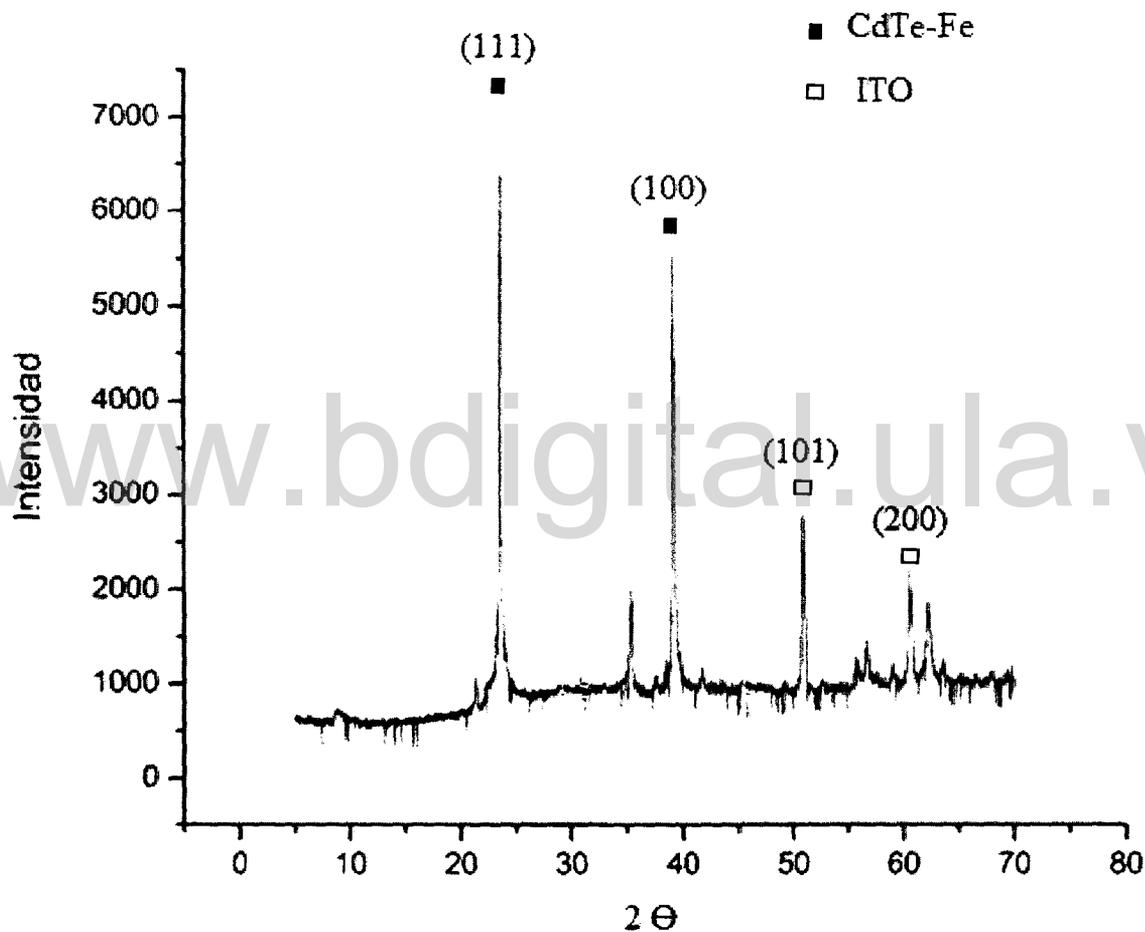


FIGURA 4.16 Difractograma de la película de CdTe-Fe con tratamiento térmico a 400°C .

Las películas de CdTe-Cr sintetizadas y que se sometieron a tratamiento térmico presentan un difractograma (figura 4.17) de pocos máximos uno en 25° poco intenso y otro en 36° de intensidad media lo cual indica de que esta película semiconductor es poco cristalina indicando que la inclusión de Cr a

la estructura del CdTe afecta significativamente la cristalinidad del semiconductor.

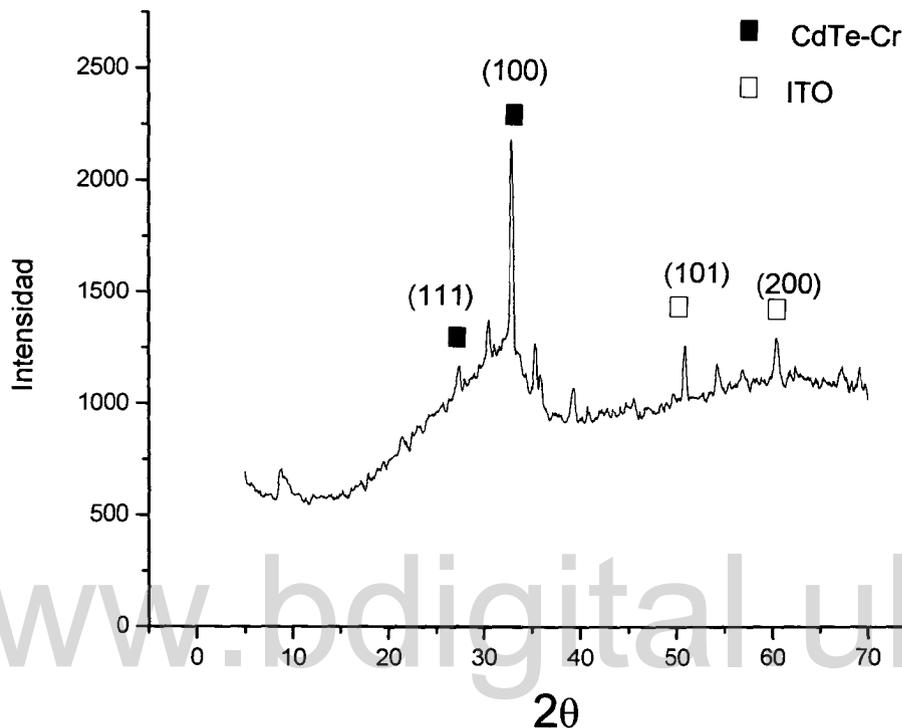


FIGURA 4.17 Difractograma de la película de CdTe-Cr con tratamiento térmico a 400°C.

Los resultados de Rayos X muestran que la películas sintetizadas conservan la fase cubica del CdTe con ligeros desplazamientos de los máximos de difracción lo cual indica la inclusión efectiva del elemento dopante en cada caso, la película de CdTe-Cr fue la que presento mayor desplazamiento de los máximos de difracción y menor intensidad siendo de esta manera la menos cristalina, por otro lado la que presento mayor intensidad en los máximos de difracción fue la película de CdTe-Fe siendo de esta manera la mas cristalina

de las tres películas; en la tabla 4.4 se muestra un resumen de los máximos de difracción presentes en las tres películas obtenidas.

TABLA 4.4 MÁXIMOS DE DIFRACCIÓN DE LAS PELÍCULAS SINTETIZADAS.

SEMICONDUCTOR	(111)	(100)
CdTe (reportado ¹²)	20°	38°
CdTe-Ni	24°	39°
CdTe-Fe	23°	40°
CdTe-Cr	25°	36°

4.5 DETERMINACIÓN DEL VALOR DE LA BRECHA ENERGÉTICA.

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 de los semiconductores con el modelo del exciton de Elliot- Toyozawa⁽²¹⁾, 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 4.1) se puede ajustar con el espectro de absorbancia para calcular el valor de E_g .

$$\alpha = C_2 [\pi/2 + \arctan((h\nu - E_g) / (\Gamma_C / 2))] \quad \text{Ecuación 4.1}$$

En la figura 4.18 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 1,83 eV para el semiconductor CdTe-Ni con tratamiento termico; para la película de CdTe-Fe con tratamiento térmico se obtuvo un valor de brecha energética de 1,31 eV lo cual se puede observar en la figura 4.19 y el ajuste con el modelo de Elliot-Toyozawa para la película del semiconductor CdTe-Cr se muestra en la figura 4.20 y de donde se obtuvo un valor de brecha energética de 1,28 eV; en la tabla 4.5 se muestra un resumen de los valores de brecha energética obtenidos usando el modelo teórico de Elliot-Toyozawa.

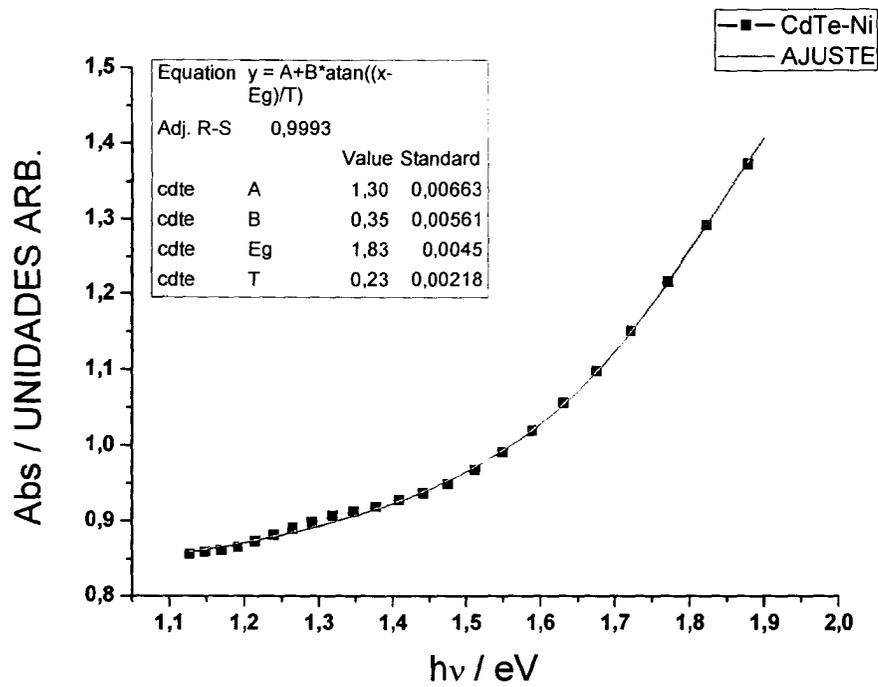


FIGURA 4.18 Espectro de Absorbancia de la película de CdTe-Ni con tratamiento térmico.

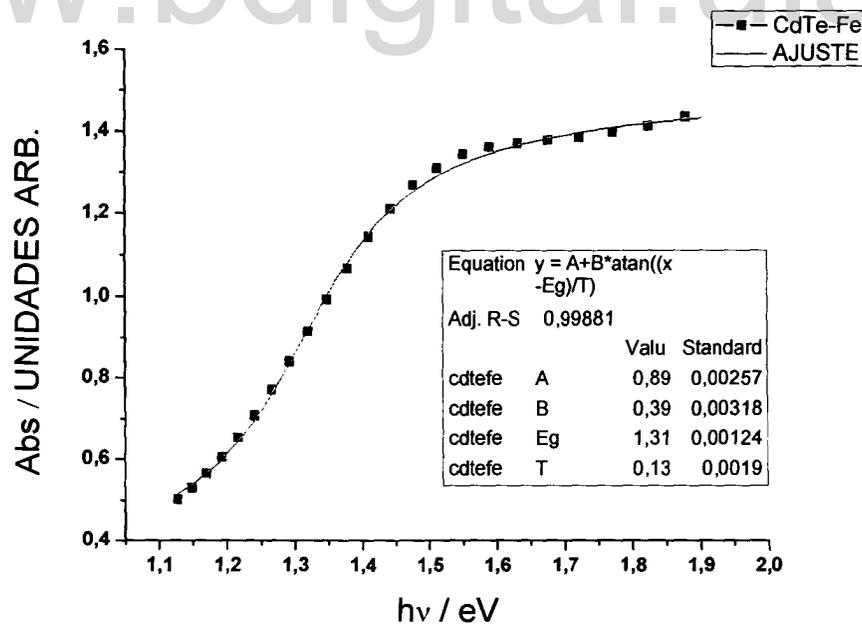


FIGURA 4.19 Espectro de Absorbancia de la película de CdTe-Fe con tratamiento térmico.

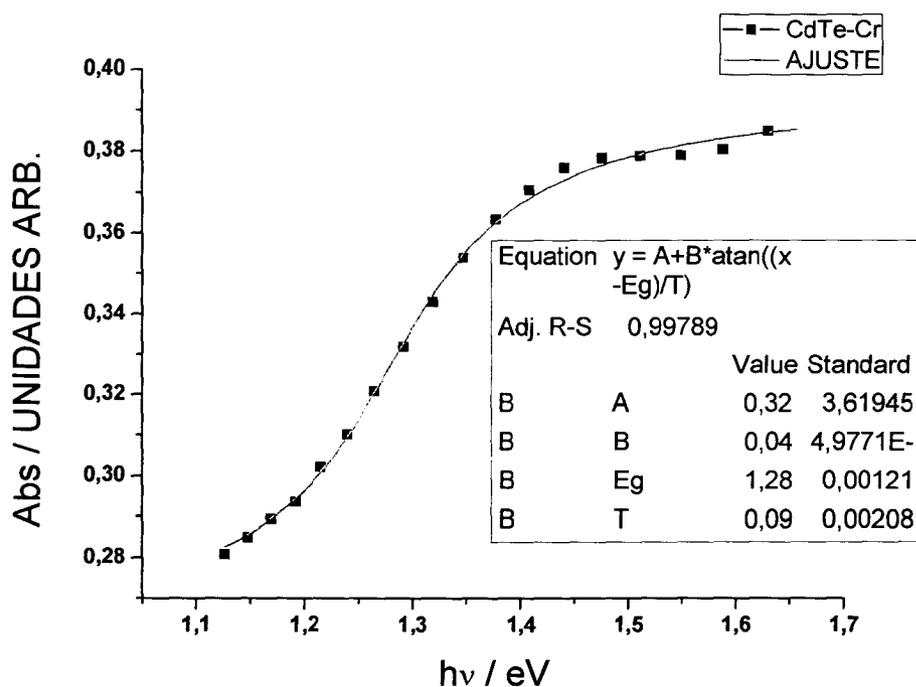


FIGURA 4.20 Espectro de Absorbancia de la película de CdTe-Cr con tratamiento térmico.

TABLA 4.5 Valores de Brecha Energética de las películas sintetizadas.

Semiconductor	E_g (eV)
CdTe (Reportado ¹²)	1,64
CdTe-Ni	1,83
CdTe-Fe	1,31
CdTe-Cr	1,28

Los valores de brecha energética de los semiconductores ternarios CdTe-Fe y CdTe-Cr están por debajo del valor de brecha energética reportado para el semiconductor binario CdTe crecido en estas condiciones el cual es 1,64 eV, lo cual indica la presencia del tercer elemento en la estructura de CdTe ya que la literatura reporta que la inclusión de elementos como el Cr y Fe; a la estructura del CdTe tienden a disminuir el valor de la brecha energética ⁽²¹⁾, en el caso del semiconductor CdTe-Ni el valor brecha energética obtenido es mayor que el reportado para el CdTe, lo cual indica la presencia del Ni en la estructura del semiconductor ya que la literatura reporta que la inclusión de este elemento tiende a aumentar el valor de la brecha energética.

www.bdigital.ula.ve

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y REFERENCIAS

www.bdigitalula.ve

5.1 CONCLUSIONES

- ✓ Se realizó el estudio electroquímico de soluciones contentivas de los elementos precursores, Teluro y cadmio sobre electrodo de oro, de Niquel, Hierro y Cromo; de donde resultó que tanto el Ni^{3+} y el Cr^{3+} no sufren ningún proceso redox bajo estas condiciones, mientras que el Fe^{3+} se reduce a Fe^{2+} ; cuando se tienen los tres precursores (Cd, Te y Ni) en solución se encontró que la película del CdTe-Ni se forma en -1000 mV y para el caso del (Cd, Te y Fe) CdTe-Fe también se obtiene alrededor de -1000mV, mientras que para la película (Cd, Te y Fe) del CdTe-Cr se obtuvo en -1050 mV; teniendo en cuenta los resultados de los estudios voltamétricos se realizó la síntesis a potencial constante, todas las películas se sintetizaron sobre oro utilizando un tiempo de 30 minutos, las películas de CdTe-Ni y de CdTe-Fe se sintetizaron en -1000 mV y las películas de CdTe-Cr se sintetizaron en -1050 mV.
- ✓ En los estudios de la composición química por medio de EDAX, todas las películas obtenidas presentaron un exceso de Te por lo que se les realizó tratamiento térmico bajo atmósfera inerte de Argón a 400°C para la eliminación del posible Te elemental que se codeposita con los semiconductores, luego del tratamiento térmico los resultados de la distribución atómica en los depósitos fue uniforme sobre toda la superficie; de estos estudios se determinó que las películas de CdTe-Ni sintetizadas a partir de una concentración de Ni^{3+} de 0,001 M fue la que presentó un porcentaje de Ni adecuado (Cd= 48,33%, Te= 49,63 y Ni= 2,14), las películas de CdTe-Fe sintetizadas a partir de una concentración de Fe^{3+} de 0,001 M presentaron la siguiente composición

atómica Cd= 47,13%, Te= 48,83% y Fe= 4,04% y las películas de CdTe-Cr que presentaron la mejor composición atómica fueron las sintetizadas a partir de una concentración de Cr^{3+} de 0,001 M (Cd= 43,25%; Te= 51,49% y Cr= 5,26%); en todos los casos se mantiene una composición atómica con respecto al Cd/Te cercana a la estequiometrica del semiconductor binario CdTe.

- ✓ La morfología de las películas sintetizadas se estudió por medio de SEM encontrando que para los tres semiconductores sintetizados se obtienen depósitos uniformes sobre toda la superficie eléctrica con una apariencia de aglomerados, por otro lado, todas las películas presentaron imágenes más compactas después del tratamiento térmico.
- ✓ Con los estudios fotovoltamétricos se determinó que los semiconductores presentan comportamiento característico de semiconductores Tipo-p, ya que aumentan la corriente catódica cuando el semiconductor es iluminado; siendo la película de CdTe-Ni la que presento un mayor aumento de la corriente catódica lo cual hace que este semiconductor sea el de mayor carácter tipo-p.
- ✓ Con los estudio de RX se determinó la presencia de tercer elemento en la estructura del CdTe, la película del CdTe-Fe fue la que presento máximos de difracción mas intensos y agudos, siendo este semiconductor el mas cristalino de los tres; en el caso del CdTe-Cr fue el que presento los máximos de difracción menos intensos y agudos indicando que es el menos cristalino; en los tres casos CdTe-Ni, CdTe-

Fe y CdTe-Cr presentaron los máximos de difracción indicando una forma cristalina cubica similar a la del semiconductor binario CdTe.

- ✓ Las medidas de absorbancia muestran que los tres semiconductores obtenidos tienen su mayor absorbancia en la región del visible lo que hace que los semiconductores sintetizados tengan una gran aplicación en el campo de celdas solares; y del ajuste con el modelo del exciton de Elliot- Toyozawa se obtuvo los valores de la brecha energética para cada película, para el CdTe-Ni 1,83 eV; CdTe-Fe 1,31 eV y CdTe-Cr 1,28 eV.

www.bdigital.ula.ve

5.2 REFERENCIAS

- (1) Becquerel E. 1839 Comptes Rendues 9:561
- (2) Adams G.& R.E. Day.1977. Proc. Royal Soc. A 25:131
- (3) Chaplin, D.H; C.S. Fuller and G.L. Pearson. 1945. J. Appl. Phys. 25:676
- (4) Reynolds D.C. et al. 1954. Phys.Rev. 96; 533
- (5) Cusano, D.A. 1963. Solid State Electron 6:217
- (6) Kazmerski, L: F.R. White & G.K. Morgan. 1976. Appl. Phys. Lett; 29:268
- (7) Carlson, D.E. & C.R. Wronsky. 1976. Appl. Phys. Lett; 28:671
- (8) Purcek, G.; Bacaksız, E.; 2008Journal of materials processing technology, , 198, 202–206
- (9) H. O. Finklea (1983) “Photoelectrochemistry: Introductory concepts” Journal of chemical education. Vol 60, N° 4 325-327
- (10) R. Simon, R. Bourke and E. H. Lougher; (1963) Advanced Energy Conversion V 3, I 2, 481-505.
- (11) Yong Cui, Gang Chen, Jin Ren, Mingwang Shao, Yi Xie and Yitai Qian; (2003) Journal of solid state chemistry, 172 17-21.
- (12) Montilla M., Ortiz R., (2004). Tesis de Lic. Química “Electrodeposicion del semiconductor CdTe”
- (13) G. Khrypunova, A. Romeob, F. Kurdesauc, D.L. Ba(2006) ” tznerd, H. Zogge, A.N. Tiwarie, Solar Energy Materials & Solar Cells 90 664–677.

- (14) Y.H. Hwanga, H.K. Kima, S. Choa, Y.H. Uma, H.Y. Parkb (2007)
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 310 2702–2704
- (15) O. Alvarez-Fregoso, O. Zelaya-Angelb, J.G. Mendoza-Alvarezb (2003)
Journal of Physics and Chemistry of Solids 64 565–570
- (16) T.P. Surkova, S.A. Permogorov, L.N. Tenishev, V.R. Galakho (1998)
Journal of Crystal Growth 184/185 1128-1131
- (17) V. Kasiyana, Z. Dashevskya, R. Shnecka, E. Toweb (2006), Journal of
Crystal Growth 290 50–55
- (18) Y.H. Hwang, H.K. Kim, S. Cho, Y.H. Um, (2007), Journal of Magnetism
and Magnetic Materials 310 2702–2704.
- (19) S.H. Deulkar, C.H. Bhosale, M. Sharon (2005), Materials Chemistry and
Physics 89 211–215.
- (20) Virender, K.; Ria, A.; 2008, *Radiation Physics and Chemistry*, 77,
761–767.
- (21) Tripathi, B.; Singh, F.; 2008, *Journal of Alloys and Compounds*, 454, 97–
101.