



FACULTAD DE CIENCIAS

PROGRAMA DE LICENCIATURA EN CIENCIAS MENCIÓN BIOLOGÍA  
O QUÍMICA

ELECTRODEPOSICION DE NANOHILOS SEMICONDUCTORES DE  
SELENIURO DE CADMIO Y SULFURO DE CADMIO  $CdS_xSe_{1-x}$

UNIDAD DE INVESTIGACIÓN II PARA OPTAR AL GRADO DE  
LICENCIADO/LICENCIADA EN CIENCIAS MENCIÓN QUÍMICA

CARLA VALESKA BÁEZ AGUILERA

DIRECTOR

DR. GONZALO ANTONIO RIVEROS PATRONI

Valparaíso, Chile

# Dedicatoria

A Dios.

Por haberme permitido llegar hasta este punto y darme la oportunidad de cumplir uno de mis sueños, y por demostrarme en el camino que los mejores comienzos vienen de los peores finales.

A Guillermo Aguilera Díaz.

Porque conoces mejor que nadie lo difícil que fue este camino. Lo bueno, lo malo, las penas y las alegrías. Lo último que me dijiste fue que lograría todo lo que quisiera en la vida y que solo debía ser fuerte y sabes que lo hice. Sé que siempre estuviste y seguirás estando junto a mí y que donde quiera que estés estas orgulloso de los logros de tu nieta.

A mi familia.

A mis padres Edith y Carlos por darme la oportunidad de lograr uno de mis mayores sueños y ser incondicionales en todo momento. Porque todo lo que soy hoy en día es gracias a sus esfuerzos, valores y sobre todo al amor que me entregaron siempre. A mis hermanas Rossana y Jocelyn, y mi cuñado Leonel por confiar siempre en mí y regalarme la posibilidad de ser tía de tres hermosas princesitas, las cuales sin duda me alegran día a día la vida: Martina, Antonella e Isidora.

A mis familiares.

En especial a mi Abuela Edilia, a mi tía Mela, por sus consejos y ayuda siempre que lo necesite y fueron personas importantes y parte fundamental en este proceso y a mi tía Lucy,

A mis amigos.

Debo reconocer que soy muy afortunada de tener grandes amigos y amigas, los cuales fueron, son y seguirán siendo incondicionales. Porque siempre confiaron en mí y mis capacidades. Estuvieron cuando los necesite, por su preocupación a pesar de la distancia. Agradezco a la vida el por en mi camino: Yasna, Nicole, Verónica, Claudia, Vanessa, Amelia, Erick, Felipe y Alfonso.

Y todas aquellas personas que siempre creyeron en mí.

## **AGRADECIMIENTOS**

Antes de concluir la presentación de esta tesis de pregrado quisiera agradecer a todas aquellas personas e instituciones que hicieron posible la realización de esta memoria.

En primer lugar quiero agradecer a mi director de tesis: Doctor Gonzalo Riveros Patroni, por darme la posibilidad de formar parte de su grupo de investigación, por su apoyo y ayuda incondicional en el desarrollo de esta investigación, por la paciencia y la confianza depositada en mí durante todo este tiempo, por sus consejos y por sobre todo su preocupación.

Al Doctor Enrique Dalchiele académico de la Universidad de Uruguay, por la ayuda brindada en la realización de esta investigación, por compartir sus conocimientos científicos durante su estadía en Chile.

A mis compañeros de Universidad y amigos Claudia Contreras, Verónica Núñez, Amelia Garmendia y Erick Pizarro por su apoyo y amistad incondicional en todo momento. Por ser parte fundamental en este proceso a nivel personal como académico, por darme ánimo siempre y por sobre todo siempre confiar en mí.

A mis primas por sus consejos, apoyo y su confianza. A mi tía Sole y a Leslie por dejar que formara parte de sus familias y hacerme sentir como en casa.

Y finalmente agradecer a mi hermosa familia que a pesar la distancia siempre estuvo presente en mi corazón, a mis princesitas que son la razón de mi vida y que con solo una sonrisa tienen la capacidad de borrar de mí, todos los malos momentos.

Y a todos lo que de forma directa o indirectamente formaron parte de uno u otra forma de proceso que hoy culmina.

# Índice de contenidos

1. Resumen.....	1
2. CAPÍTULO I: Introducción .....	2
1.1 <i>Introducción</i> .....	2
1.1.1 <i>Semiconductores</i> .....	5
1.1.2 <i>Nanomateriales</i> .....	2
2.4 <i>Semiconductores II-VI</i> .....	5
2.2 <i>Electrodeposición de CdS en film y nanoestructuras</i> .....	5
2.3 <i>Electrodeposición de CdSe en film y nanoestructuras</i> .....	10
2.4 <i>Electrodeposición de CdS<sub>x</sub>-Se<sub>(1-x)</sub> en film y nanoestructuras</i> .....	15
2.5 <i>Hipótesis</i> .....	17
2.6 <i>Objetivos</i> .....	19
2.6.1 <i>Objetivos generales</i> .....	19
2.6.2 <i>Objetivos específicos</i> .....	19
3. CAPÍTULO III: Sección experimental .....	20
3.1 <i>Soluciones</i> .....	20
3.2 <i>Experiencias electroquímicas</i> .....	21
3.2.1 <i>Voltametría Cíclica</i> .....	21
3.2.2 <i>Electrodeposición de películas de CdS, CdSe y mezclas sobre vidrio conductor y membranas de alúmina porosa a través de la técnica de Depósitos Potenciostáticos</i> .....	23
3.2.3 <i>Sellado de las membranas de alúmina porosa mediante Sputtering</i> .....	25
3.3 <i>Técnicas de caracterización</i> .....	27
3.3.1 <i>Difracción de rayos X (XRD)</i> .....	27
3.3.2 <i>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</i> .....	27
3.3.3 <i>Espectrometría de energía dispersiva (EDS)</i> .....	28
3.3.4 <i>Espectroscopia de fotoelectrones excitados por rayos X (XPS)</i> .....	28
3.3.5 <i>Espectrometría UV-Visible</i> .....	29

4. CAPÍTULO V: Resultados y discusiones.....	30
4.1 Estudios Voltamétricos de las diferentes soluciones en medio ácido sobre Au como electrodo de trabajo.....	30
4.2 Estudios Voltamétricos de las diferentes soluciones en medio ácido sobre SnO <sub>2</sub> :F (FTO) como electrodo de trabajo.....	39
4.3 Electrodeposición de películas delgadas de CdS y CdSe sobre Vidrio conductor SnO <sub>2</sub> : F como electrodo de trabajo.....	47
4.4 Electrodeposición de películas delgadas de CdS <sub>x</sub> -Se <sub>(1-x)</sub> sobre Vidrio conductor SnO <sub>2</sub> : F como electrodo de trabajo.....	50
4.5 Análisis de las películas de CdS, CdSe y sus mezclas mediante difracción de rayos-X (XRD).....	52
4.6 Análisis de composición de las diferentes mezclas obtenidas, mediante la técnica espectrometría de energía dispersiva (EDS) .....	62
4.7 Análisis de óptico de las diferentes películas obtenidas, mediante espectroscopia UV-Visible .....	65
4.8 Electrodeposición de multicapas de películas delgadas de CdS <sub>x</sub> -Se <sub>(1-x)</sub> sobre Vidrio conductor SnO <sub>2</sub> : F como electrodo de trabajo.....	68
4.9 Análisis de composición de las multicapas de películas delgadas de CdS <sub>x</sub> -Se <sub>(1-x)</sub> (Rainbow) sobre FTO mediante la técnica XPS.....	70
4.10 Análisis de óptico de las multicapas de películas delgadas de CdS <sub>x</sub> -Se <sub>(1-x)</sub> (Rainbow), mediante espectroscopia UV-Visible .....	72
4.11 Conclusiones.....	75
4.12 Referencias .....	76

# Índice de figuras

FIGURA 1.1 Principios de operación de una célula fotovoltaica.

FIGURA 1.2. Funcionamiento de una celda multiunión.

FIGURA 1.3 Estructura de bandas en materiales del tipo: a) conductor, b) semiconductores, y c) aislante, a temperaturas próximas al cero absoluto.

FIGURA 2.1. Esquema seguido para la formación de nanohilos sobre un molde de alúmina porosa.

FIGURA 2.2. Esquema de la electrodeposición, donde se muestran las curvas densidad de corriente  $v/s$  potencial, del cadmio, telurio y CdTe en un sistema. Las dos curvas superiores corresponden a la deposición de los elementos en sus soluciones correspondientes (condiciones ácidas). Las curvas inferiores corresponden al caso de deposición, a partir de una solución que contiene tanto las especies de cadmio y telurio. La línea continua se espera que ocurra, cuando no hay interacción entre los elementos, Cd y Te es solo la superposición de las curvas de Cd y Te superpuestas. Mientras que la línea punteada, se produce cuando la energía libre de formación de CdTe es considerada. Es aquí donde aparece un amplio rango de potencial donde puede ser depositado estequiométrica CdTe.

FIGURA 2.3. Muestra como las diferentes películas depositadas de CdSe, CdS y sus mezclas  $CdS_xSe_{(1-x)}$  ( $0 < X < 1$ ) presentarían una mayor absorción del espectro solar debido a que ocurriría una solapación de ambas longitud de onda (CdS y CdSe), lo que debiera traducirse en una mayor eficiencia en cuanto al rendimiento de conversión de la energía solar a energía eléctrica.

Figura 2.4. Muestra como sería la obtención de los nanohilos de composición  $CdS_xSe_{(1-x)}$  mediante la utilización la membrana de alúmina porosa.

FIGURA 3.1: Programa de perturbación empleado en cada uno de los diferentes sistemas estudiados. En todos los casos, la velocidad de barrido anódica y catódica fue la misma,  $50 \text{ mVs}^{-1}$ .  $E_1$  = Potencial de partida del voltamograma.  $E_2$  = Potencial de inflexión.  $E_3$  = Potencial final del voltamograma.

FIGURA 3.2: Programa de perturbación empleado en la electrodeposición de películas delgadas de CdS, CdSe y  $CdS_xSe_{(1-x)}$  a potencial controlado.  $E_1$  = Potencial más positivo, en donde no se observa ningún proceso electroquímico.  $E_2x$  = Potencial más negativo, en donde es posible la

electrodeposición del compuesto CdSe.  $\Delta E_2$  = Intervalo de potencial en donde es realizada la electrodeposición.

FIGURA 3.3: Cuadro esquemático de la estructura de la membrana de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  porosa comercial.

FIGURA 3.4: Figura representativa de la preparación de las placas de cobre previo al sellado de la membrana de alúmina porosa con Au.

FIGURA 4.1: Voltamograma cíclico de la interfase Au /  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05 M, a temperatura ambiente. Velocidad de barrido anódica y catódica =  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

FIGURA 4.2: Voltamograma cíclico de la interfase Au /  $\text{CdSO}_4$  0,1 M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05 M, a temperatura ambiente. Velocidad de barrido anódica y catódica =  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

FIGURA 4.3: Voltamograma cíclico de la interfase Au /  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,005 M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05 M, a temperatura ambiente. Velocidad de barrido anódica y catódica =  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , solución fresca.

FIGURA 4.4: Voltamograma cíclico de la interfase Au /  $\text{CdSO}_4$  0,1 M +  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,01 M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05 M, a temperatura ambiente. Velocidad de barrido anódica y catódica =  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

FIGURA 4.5: Voltamograma cíclico de la interfase Au /  $\text{SeO}_2$  0,001 M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05 M, a temperatura ambiente. Velocidad de barrido anódica y catódica =  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

FIGURA 4.6: Voltamograma cíclico de la interfase Au /  $\text{SeO}_2$  0,001 M +  $\text{CdSO}_4$  0,1 M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05 M, a temperatura ambiente. Velocidad de barrido anódica y catódica =  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

FIGURA 4.7: Voltamograma cíclico de la interfase FTO/  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05M, a temperatura ambiente. Velocidad de Barrido anódica y catódica =  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

FIGURA 4.8: Voltamograma cíclico de la interfase  $\text{SnO}_2$ : F/  $\text{CdSO}_4$  0,1M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05M, a temperatura ambiente. Velocidad de Barrido anódica y catódica =  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

FIGURA 4.9: Voltamograma cíclico de la interfase  $\text{SnO}_2$ : F/  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,01 M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05M, a temperatura ambiente. Velocidad de Barrido anódica y catódica =  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , solución fresca.

FIGURA 4.10: Voltamograma cíclico de la interfase  $\text{SnO}_2$ : F/  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,01 M +  $\text{CdSO}_4$  0,05 M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05M, a temperatura ambiente. Velocidad de Barrido anódica y catódica =  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

FIGURA 4.11: Voltamograma cíclico de la interfase  $\text{SnO}_2$ : F/  $\text{SeO}_2$  0,001 M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,01M, a temperatura ambiente. Velocidad de Barrido anódica y catódica =  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

FIGURA 4.12: Voltamograma cíclico de la interfase SnO<sub>2</sub>: F/ SeO<sub>2</sub> 0,001 M + CdSO<sub>4</sub> 0,1 M en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05 M, a temperatura ambiente. Velocidad de barrido anódica y catódica = 20 mV s<sup>-1</sup>.

FIGURA 4.13: Depósito Potenciostático de la interfase FTO/ Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,01 M + CdSO<sub>4</sub> 0.05 M en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05M a 50 °C. A diferentes valores de potencial por un tiempo de 3600 segundos cada una.

FIGURA 4.14: Depósito Potenciostático de la interfase SnO<sub>2</sub>: F/ SeO<sub>2</sub> 0,002 M + CdSO<sub>4</sub> 0,2 M en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05M a 50 °C. A diferentes valores de potencial por un tiempo de 3600 segundos cada una.

FIGURA 4.15: Depósitos Potenciostáticos de la interfase SnO<sub>2</sub>: F/ CdSO<sub>4</sub> 0,2 M (pH: 1.96) + Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,01 M + SeO<sub>2</sub> 0,002 M (pH: 1,98) a 50 °C. A un valor de potencial de -640 mV por un tiempo de 3600 segundos cada una.

FIGURA 4.16: Muestras del compuesto CdS<sub>x</sub>-Se<sub>(1-x)</sub> para diferentes valores de x, entre x=0 y x=1.

FIGURA 4.17: Difractograma del Vidrio conductor SnO<sub>2</sub>: F.

FIGURA 4.18: Difractograma la película de CdS obtenida a un potencial de -0,640 V a 50 °C. En donde \*: indica las señales del FTO y o: señales del CdS.

FIGURA 4.19: Difractograma la película de CdSe obtenida a un potencial de -0,640 V a 50 °C y patrón de difracción JCPDS CdSe Cúbico. En donde \*: indica las señales del FTO y o: señales del CdSe.

FIGURA 4.20: Difractograma de la mezcla 1 obtenida a un potencial de -0,640 V a 50 °C. En donde \*: indica las señales del FTO y o: señales del CdS.

FIGURA 4.21: Difractograma de la mezcla 2 obtenida a un potencial de -0,640 V a 50 °C. En donde \*: indica las señales del FTO y o: señales del CdS.

FIGURA 4.22: Difractograma de la mezcla 3 obtenida a un potencial de -0,640 V a 50 °C. En donde \*: indica las señales del FTO, o: señales del CdS +: señal aparentemente correspondiente al CdSe.

FIGURA 4.23: Difractograma de la mezcla 4 obtenida a un potencial de -0,640 V a 50 °C. En donde \*: indica las señales del FTO, o: señales del CdS +: señal aparentemente correspondiente al CdSe.

FIGURA 4.24: Difractograma de la mezcla 5 obtenida a un potencial de -0,640 V a 50 °C. En donde \*: indica las señales del FTO, o: señal CdS +: señal correspondientes al CdSe.

FIGURA 4.25: Análisis XRD de las películas obtenidas desde cada una de las soluciones especificadas en la tabla anterior. En el fondo, se muestran los patrones JCPDS del CdS cúbico (Negro) y del CdSe cúbico (Rojo). Las señales asignadas (\*) corresponden a las difracciones del substrato (FTO).

FIGURA 4.26: muestra la grafica obtenida al graficar el número de muestra v/s la relación de S y Se en las películas obtenidas tanto de CdS (0), mezcla 1 (1), mezcla 2 (2), mezcla 3 (3), mezcla 4 (4), mezcla 5 (5) y CdSe (6).

FIGURA 4.27: muestra la gráfica obtenida al graficar  $[(S)/(S+Se)]$  sol v/s  $[(S)/(S+Se)]$  film. De las diferentes mezclas obtenidas 50 ° C y a un potencial de -0,640 V.

FIGURA 4.28: Espectros de transmitancias de las películas obtenidas de CdS, CdSe y  $CdS_xSe_{(1-x)}$  de composición variada.

FIGURA 4.29: variación de  $(\alpha hv)^2$  frente  $hv$  con la composición de las películas delgadas de CdS, CdSe y sus mezclas.

FIGURA 4.30: Depósitos Potenciostáticos de la interfase  $SnO_2$ : F/  $CdSO_4$  0,2 M (pH: 1.96) +  $Na_2S_2O_3$  0,01 M +  $SeO_2$  0,002 M (pH: 1.98) +  $H_2SO_4$  0,05 M a 50 °C. A un valor de potencial de -640 mV por un tiempo de 7200 segundos (en el caso del CdS) y 3600 segundos en el caso de cada una de las mezclas.

FIGURA 4.31: Muestras del compuesto  $CdS_x-Se_{(1-x)}$  en forma de "Rainbow" para diferentes valores de x, entre  $x=0$  y  $x=1$ .

FIGURA 4.32: muestra la composición de la mezcla 5 en el Rainbow, el porcentaje atómico de cada elemento que forma la película y el espesor en nm de ésta.

FIGURA 4.33: espectros de transmitancias de la película en forma de Rainbow de composición variada  $CdS_xSe_{(1-x)}$  subdivido en capas.

FIGURA 4.34:  $E_g$  en Rainbow A y B +  $E_g$  de películas individuales de composiciones similares (Aumenta el número de zona conforme decrece el parámetro x).

## **Índice de tablas**

Tabla 2.1. Representa las propiedades termodinámicas de algunos semiconductores y óxido de calcogenuros que muestran las relaciones entre la energía libre de formación y sus potenciales de electrodeposición (en soluciones acuosas ácidas).

Tabla 4.1. Muestras las soluciones y sus correspondientes concentraciones de cada una de estas, las cuales fueron empleadas en esta investigación.

Tabla 4.2: muestra la composición de las mezclas y la relación de S/(S+Se) conforme al número de muestra.

## Resumen

Debido a las altas demandas energéticas en los últimos años a nivel nacional y mundial, es de gran utilidad la creación de nuevas fuentes de energía con la finalidad de compensar los déficits energéticos. En la actualidad existen diversas formas de obtención de energías amigable con el medio ambiente. Una de las fuentes que ha alcanzado un gran auge en los últimos años, es la energía fotovoltaica, la cual se fundamenta en la transformación de la energía solar en energía eléctrica. Esto mediante la uso de celdas fotovoltaica, las cuales son construidas a través de la utilización de semiconductores. Los semiconductores más utilizados para este tipo de tecnología pueden ser intrínsecos como el Si (puro) o elementos dopados con impurezas (esto con la finalidad disminuir la resistividad) denominados extrínsecos y son ejemplos de este tipo de semiconductores CdS y CdSe. Estos semiconductores (CdS y CdSe) han sido ampliamente estudiados debido a sus aplicaciones en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos.

En el estudio de nuevos materiales con aplicaciones fotovoltaicas, la formación de mezclas de distintos semiconductores es un tema ampliamente estudiado en la actualidad, debido a la dependencia del band-gap con la composición de las películas formadas. Esto puede llevar a la formación de películas que presenten una mayor absorción del espectro solar, aumentando la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos convencionales. De esta manera lo que tiene como finalidad este trabajo es la formación electroquímica y la caracterización de nanohilos de  $\text{CdS}_x\text{-Se}_{(1-x)}$ , primeramente sobre FTO ( $\text{SnO}_2\text{:F}$ ) y posteriormente sobre membranas de alúmina porosa. A partir de soluciones ácidas de composición variable obteniendo películas de composición variada de S-Se. Las películas  $\text{CdS}_x\text{Se}_{(1-x)}$  fueron obtenidas potencioestáticamente a una temperatura de 50 °C y a un valor de potencial de -0,640 V.

Las películas obtenidas fueron analizadas por medio de diferentes técnicas (XRD, SEM-EDS, XPS y Espectrómetro UV-Visible).

# **CAPÍTULO I: Introducción**

## **1.1 Introducción**

El suministro de energía es uno de los problemas más urgente que enfrenta la humanidad en el siglo XXI, debido a que las principales fuentes energéticas empleadas actualmente se basa en el uso de combustibles fósiles tales como el carbón, petróleo y gas natural. Sin embargo, cabe recordar que estos recursos son limitados y cada vez más escasos, y su producción y consumo altera de forma irreversible las condiciones ambientales producto de la emisión de gases de invernadero, principalmente CO<sub>2</sub> [1].

Debido a esto se hace imprescindible la utilización de otras fuentes de energía que sean más bien amigable con el medio ambiente, conocidas como energías renovables. Existen diferentes fuentes de energía alternativa, como por ejemplo, la energía eólica, aquella energía obtenida mediante el viento, es decir, la energía cinética generada por efecto de las corrientes de aire, y que es transmutada en otras formas útiles para las actividades humanas. Otra alternativa es la energía conseguida mediante hidrógeno; se obtiene por la descomposición química del agua en oxígeno e hidrógeno por medio de una corriente eléctrica (electrólisis). La energía solar térmica es otra opción la cual se basa en la transformación de la energía radiante solar en calor o energía térmica. La energía solar térmica se encarga de calentar el agua de forma directa alcanzando temperaturas que oscilan entre los 40° y 50° gracias a la utilización de captadores solares (siempre temperaturas inferiores a los 80°C). Por tanto, la energía solar térmica utiliza directamente la energía que recibimos del sol para calentar un fluido. Otra alternativa es la transformación de la energía solar directamente en electricidad por medio de celdas fotovoltaicas las cuales aprovechan las propiedades físicas de ciertos materiales semiconductores para generar el efecto fotoeléctrico. Alternativamente, esta corriente eléctrica puede ser aprovechada para la transformación química de una especie en una sustancia química de interés, lo que se conoce como sistema fotoelectroquímico [2].

Así, la utilización de la energía solar presenta un acceso inagotable, gratuito e inocuo desde el punto de vista medioambiental, permitiendo el desarrollo sustentable de

una economía competitiva sin perjudicar el medio ambiente. Sin embargo, es necesaria una diversificación de las matrices energéticas empleadas, ya que una sola es incapaz de sustentar el consumo energético actual.

Como se mencionó anteriormente, la energía solar puede ser convertida en calor y electricidad y productos químicos de interés. De todas estas alternativas, la más atractiva es el empleo de celdas solares fotovoltaicas debido a su conversión directa de la radiación solar en electricidad para utilización industrial y doméstica [3].

La Figura 1.1 ilustra los principios de operación de una célula fotovoltaica hecha de materiales semiconductores (normalmente silicio). Son especialmente tratados para la formación de dos capas dopadas diferentes (tipo p y tipo n) que establecen un campo eléctrico, dando lugar a una cara positiva y otra negativa. Cuando la luz solar incide en la célula se liberan electrones que pueden ser separados por el campo eléctrico generado en la interfase, dando lugar a una corriente eléctrica. Una célula fotovoltaica típica de 100 cm<sup>2</sup> puede producir en torno a 1,5 W de potencia.

Un módulo fotovoltaico consiste en un conjunto de células fotovoltaicas eléctricamente conectadas unas a otras, encapsuladas, montadas en un laminado en una estructura soporte o marco. Los módulos están diseñados para suministrar electricidad a un determinado voltaje (normalmente 12 ó 24 V). La corriente producida depende del nivel de exposición a la radiación solar. La estructura del módulo protege a las células del medio ambiente, haciendo que sean muy duraderas y fiables.

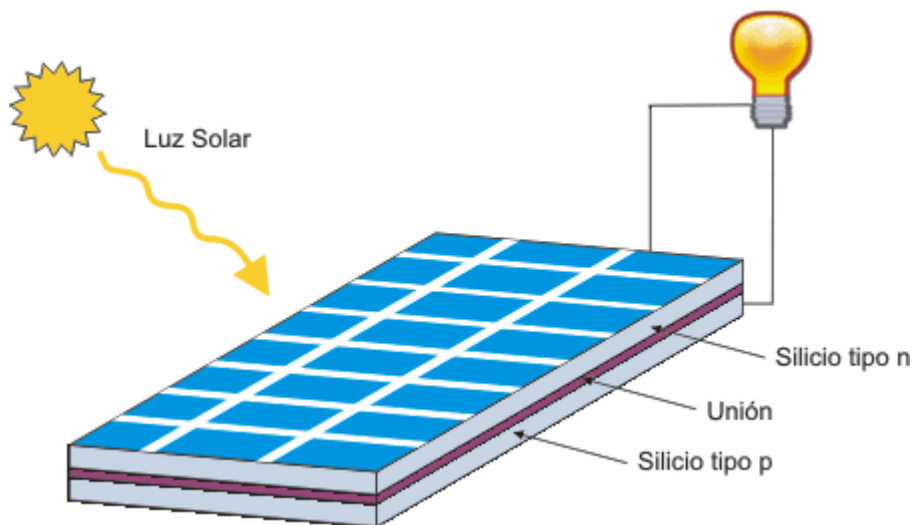


FIGURA 1.1 Principios de operación de una célula fotovoltaica.

El efecto fotovoltaico no fue entendido hasta el año 1839 y la construcción de la primera celda solar no fue sino hasta el año 1883 por Charles Fritts, quien recubrió un material semiconductor como el selenio, con una capa muy delgada de oro.

Las células resultantes tenían una eficiencia de conversión de sólo un 1% debido a las propiedades del selenio, que en combinación con el alto costo del material impide la utilización de estas células para el suministro de energía. El rendimiento de conversión de la energía solar en electricidad es de suma importancia en estos dispositivos y es lo que hace que la energía solar fotovoltaica sea una de las fuentes de energía más competitivas. Como se dijo anteriormente los primeros dispositivos presentaban un rendimiento que fluctuaba 1%-2%, mientras que en la actualidad los dispositivos comerciales presentan rendimientos que van 7%-17% en función de su tecnología [4]. Sin embargo, en laboratorios de investigación, se han producido prototipos que alcanzan un rendimiento cercano al 40% [5]. Estos rendimientos han sido alcanzados gracias a la utilización de celdas multiunión, también conocidas como células solares en tándem, las cuales contienen varias uniones n-p. Cada unión se ajusta a una diferente longitud de onda de la luz, de manera que reduce así las mayores fuentes inherentes de pérdidas y aumentando la eficiencia de la celda. La Figura 1.2, ilustra el funcionamiento de una celda multiunión mostrando como cada unión se ajusta a una longitud de onda diferente de la luz incidente. En este caso específico, la primera parte de la celda absorbe longitudes de onda correspondientes al color celeste. Dejando pasar así las otras longitudes de ondas a la segunda parte de la celda multiunión, la cual absorbe otra longitud de onda y así sucesivamente hasta absorber la mayor cantidad de longitudes de ondas a través de las diferentes uniones [6].

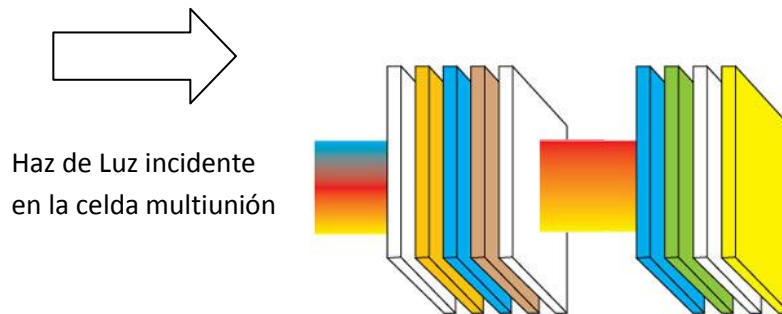


FIGURA 1.2. Funcionamiento de una celda multiunión.

### 1.1.1 Semiconductores

Los semiconductores tienen propiedades eléctricas intermedia entre conductores eléctricos (metales) y aislantes. Además, sus propiedades eléctricas son fuertemente dependientes de pequeñas cantidades de impurezas.

En un sólido de estructura cristalina, a muy bajas temperaturas (alrededor de 0 K), los electrones de los átomos ocupan los menores valores de energía posibles, es decir, llenan todos los niveles inferiores permitidos. Recibe el nombre de banda de valencia la banda de mayor energía que, a esta temperatura, permanece completamente llena, esto es, con la totalidad de sus niveles energéticos ocupados por electrones. A la banda de energía inmediatamente superior, completamente vacía a dicha temperatura, se la denomina banda de conducción. Ambas pueden estar separadas por una banda prohibida ( $E_g$ ), inaccesible para los electrones.

En los sólidos conductores, las bandas de valencia y de conducción están solapadas, con lo que los electrones están dotados de una gran movilidad al disponer, en la práctica, de una única banda de niveles de energía ocupada tan sólo parcialmente. En

los sólidos aislantes, en cambio, la banda de valencia está completamente llena, y la de conducción completamente vacía, siendo la banda prohibida que las separa de muy alta energía (del orden de unos 7 eV), por lo que es necesario sobrepasar esta gran barrera energética para pasar un electrón de la banda de valencia a la de conducción para generar una corriente eléctrica.

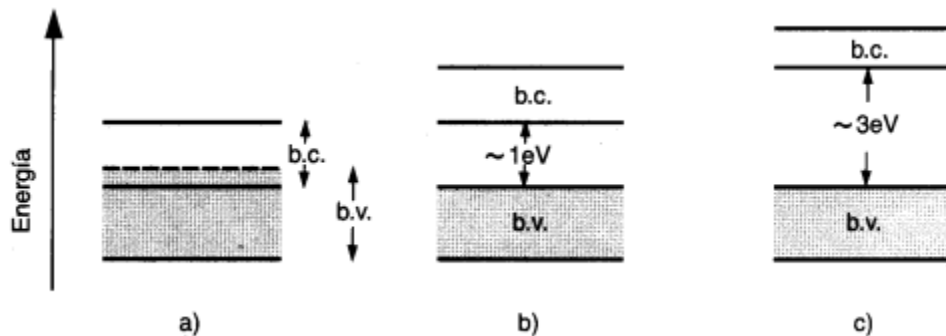


FIGURA 1.3 Estructura de bandas en materiales del tipo: a) conductor, b) semiconductores, y c) aislante, a temperaturas próximas al cero absoluto.

Los materiales semiconductores, en cambio, si bien poseen una disposición de bandas de energía análoga a la de los aislantes, la anchura de la banda prohibida es considerablemente menor (normalmente inferior a unos 3 eV) [4]. En la Figura 1.3 se muestran las diferencias energéticas tanto de los metales como de los semiconductores y aislantes.

Los semiconductores presentan las siguientes características:

- Conductividad eléctrica entre un aislante y un conductor
- La resistividad disminuye rápidamente al aumentar la temperatura, a diferencia de un metal. Por lo tanto, al disminuir la temperatura, la resistividad es mayor siendo un buen aislante y un mal conductor.
- Su resistividad depende del grado de pureza del material, lo que permite clasificarlos en semiconductores intrínsecos (puros) y extrínsecos (cuando contienen muy bajas dosis de impurezas).

La resistividad ( $\rho$ ) es inversa a la conductividad ( $\sigma$ ). Pero en los semiconductores la resistividad también depende de la presión y de la frecuencia de la radiación electromagnética, así como también de la pureza y la perfección de sus estructuras cristalinas. Por ejemplo, la resistividad del sulfuro de cadmio. (CdS) disminuye 13 órdenes de magnitud ( $10^{13}$  veces menos que su valor original) cuando se le añade tan sólo el 0.01% de una impureza [7].

#### 1.1.1.1 Semiconductores tipo n y p

Los semiconductores extrínsecos se caracterizan, por poseer pequeños porcentajes de impurezas, por lo que se dice que el material está dopado. Dependiendo del tipo de dopante (dador o aceptor de electrones), los semiconductores se pueden clasificar en dos tipos:

Semiconductores de Tipo-n: Son aquellos materiales dopados con elementos dadores de electrones. Un ejemplo de esto, es el silicio cristalino dopado con un elemento pentavalente, como por ejemplo (As, P, Sb). Pentavalente, quiere decir que posee cinco electrones en la última capa de valencia, de manera que al formarse la estructura cristalina con el silicio, cuatro de los cinco electrones formarán enlaces. A temperatura ambiente el quinto electrón pasará a la banda de conducción, quedando las impurezas ionizadas con carga positiva.

Los electrones en la banda de conducción son móviles, con lo que el semiconductor adquiere cierta conductividad debido a las cargas negativas, denominándose semiconductor de tipo-n por tener predominancia de portadores de carga negativas: electrones. Estos electrones pasan a denominarse portadores mayoritarios.

Semiconductores de Tipo-p: En este caso son semiconductores dopados con elementos aceptores de electrones. Siguiendo el ejemplo anterior, el silicio cristalino dopado con elementos trivalentes, (Al, B, Ga, In) es un semiconductor de tipo-p. El hecho de que las impurezas sean trivalentes, hace que a la hora de formar la estructura cristalina, dejen una vacante con un nivel energético ligeramente superior al de la banda de valencia, pues no existe el cuarto electrón que lo completaría. A temperatura ambiente, prácticamente

todos los átomos trivalentes han captado un electrón de la banda de valencia y poseen, por tanto, carga negativa, quedando en dicha banda de valencia los huecos correspondientes, que actúan como partículas cargadas positivamente, generando la conducción eléctrica en el material. El semiconductor con estas características eléctricas se denomina semiconductor de tipo p por tener predominancia de portadores de carga positivos: huecos [4]. En este caso, los huecos pasan a denominarse portadores mayoritarios.

Además del silicio, existe un gran número de compuestos químicos con propiedades semiconductoras, como por ejemplo: óxido de cobre (II), sulfuro de zinc (ZnS), telururo de zinc (ZnTe), arseniuro de galio (GaAs), antimonio de indio (InSb), seleniuro de zinc (ZnSe), seleniuro de cadmio (CdSe), sulfuro de cadmio (CdS), óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), óxido de zinc (ZnO), y sulfuros, seleniuros y telururos de metales de transición entre otros [7].

Muchos de estos materiales son obtenidos por métodos físicos de preparación, que requieren alta temperatura de operación y altos vacíos (Chemical vapor deposition CVD, molecular organic Chemical vapor deposition, entre otras). Sin embargo, la electrodeposición de semiconductores es relativamente fácil y mucho más económica que los métodos de deposiciones físicas, ya que es una técnica que opera a presión atmosférica y en algunos casos a temperatura inferior a los 100°C. De esta manera es posible obtener la formación de películas delgadas de estos compuestos, de composición estequiométrica y de buena cristalinidad [7].

### **1.1.2 Nanomateriales**

La síntesis y estudio de las llamadas “nanopartículas” o “nanoestructuras” ha alcanzado una gran importancia dentro de la investigación en los últimos 10 años, lo cual es demostrado por el explosivo aumento en el número de publicaciones relacionadas con este tema. Una nanopartícula o nanoestructura se refiere a materiales que ostentan arreglos atómicos o moleculares que tienen al menos una de sus dimensiones en el rango de los nanómetros, generalmente entre 1 – 200 nm [7,8].

Los nanomateriales poseen propiedades diferentes a los del bulk por la gran cantidad de átomos superficiales que poseen. De manera que esto permite estudiar los cambios que ocurren, en sus propiedades químicas y electrónicas simplemente controlando el tamaño de las partículas generadas.

Los semiconductores como nanopartículas juegan un rol sumamente importante en las nuevas tecnologías. Las pequeñas dimensiones de estas partículas difieren de las propiedades físicas y químicas en comparación al “bulk” del material, lo cual abre un amplio campo de estudio debido a las nuevas propiedades y aplicaciones de estos materiales con propiedades hasta ahora desconocidas. Por ejemplo, CdS disminuye su punto de fusión de 1600 °C a 400 °C a medida que disminuye el diámetro de la partícula estudiada. También exhiben cambios en sus propiedades electrónicas y ópticas, debido a que al disminuir el tamaño aumenta la separación entre las bandas de valencia y de conducción lo que tiene como consecuencia el aumento del  $E_g$ .

La variación del band gap en semiconductores nanoestructurados es de vital importancia para la construcción de celdas fotovoltaicas más eficientes. Así, se pueden obtener materiales con band gap variables en función del tamaño de la partícula del material, de manera de obtener una mayor absorción del espectro solar aumentando la eficiencia del dispositivo.

Una manera distinta de obtener band gap variables, es en función de la composición del material. Un ejemplo claro de esto, es el trabajo realizado por Murali et al. [10] donde utiliza la variación de composición entre CdS y CdSe para obtener materiales de band gap variable. Así, se obtienen materiales que van desde un band gap de 2.42 eV (CdS puro) hasta 1.74 eV (CdSe puro) pasando por valores intermedios dependiendo de la composición  $CdS_xSe_{(1-x)}$ . Un estudio similar ha sido realizado en nanohilos de  $CdS_xSe_{(1-x)}$  [11] donde la modulación del band gap es producto tanto del tamaño del material como de su composición.

De esta manera, es interesante el estudio de la formación de semiconductores nanoestructurados de composición variable por vía electroquímica. Estos materiales

pueden ser usados en la formación de celdas de multiunión para aumentar la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos basados en estos materiales.

## **CAPÍTULO II: Análisis bibliográfico**

### **2.1 Semiconductores II-VI**

Una amplia investigación se ha hecho sobre la deposición y caracterización de sulfuro de cadmio (CdS) en la formación de películas delgadas debido a su aplicación potencial en el área de fabricación de dispositivos optoelectrónicos [12-16]. Su banda prohibida directa es de 2,4 eV [17]. Otro semiconductor II-VI es el seleniuro de cadmio (CdSe) su banda prohibida directa posee un valor de 1,74 eV [7]. Los nanocristales de CdSe (diámetro <100 nm) son de particular interés para una amplia gama de aplicaciones debido a que su fotoluminiscencia abarca longitudes de onda visibles [18]. Nanopartículas de CdSe se han empleado en diodos emisores de luz (LED) [19-23], sensores [24,25], imágenes Biomédicas [26], acción láser [24] y las células solares [27-31].

En consecuencia es posible apreciar que los calcogenuros de cadmio, específicamente CdS y CdSe, son importantes materiales semiconductores para el uso en dispositivos fotovoltaicos y fotoelectroquímicos, debido a sus propiedades ópticas. Se sugiere que la adición de una pequeñas cantidades de CdSe a películas de CdS para formar mezclas  $CdS_xSe_{(1-x)}$  de diferente composición ( $0 < x < 1$ ) mejora en gran medida la eficiencia de conversión a energía eléctrica [32].

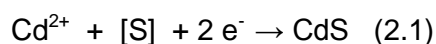
### **2.2 Electrodeposición de CdS en film y nanoestructuras**

Las películas delgadas de CdS pueden ser obtenidas mediante diversas técnicas de deposición, tales como CVD (deposición química de vapor) [33] y CBD (deposición por baño químico) entre otras [34]. También puede ser obtenidas a través de métodos electroquímicos en medios acuosos [35-39] o mediante soluciones orgánicas [40-43, 9], mediante la utilización de diferentes precursores de Cd (II) tales como  $CdCl_2$ ,  $Cd(NO_3)_2$  y  $CdSO_4$ , entre otros. Sin embargo, también otras condiciones de trabajo pueden ser igualmente modificadas, con la finalidad de obtener películas de CdS con características

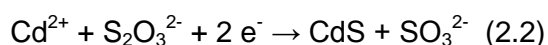
diferentes, estas condiciones pueden ser: pH, temperatura y tiempo de posición [39,44-49].

Las técnicas de electrodeposición en soluciones acuosas son procesos que ocurren a bajas temperaturas (~ 80 ° C o menos), de manera que esta característica le proporciona a la técnica una mayor ventaja para su utilización y obtención de deposición de CdS. Otra característica que presenta la electrodeposición, es la utilización de precursores químicos en bajas concentraciones, lo que reduce enormemente la cantidad de cadmio que presentan los residuos generados [39]. Es debido a lo anteriormente que la técnica de electrodeposición es ampliamente utilizada en la actualidad frente a otros métodos de obtención de películas delgadas y nanoestructuras.

La electrodeposición del CdS mediante esta técnica ocurre a través de la siguiente reacción.  $\text{Cd}^{2+}$  y S están presentes en solución y se codepositan de la siguiente manera:



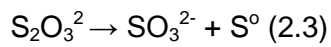
donde [S] denota una fuente de azufre en la solución. Una fuente posible de [S] es el ión tiosulfato en solución acuosa, en este caso la reacción global que ocurriría sería la siguiente:



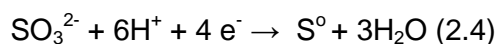
A pH neutro (6,7) esta reacción no es significativa, debido a que es lenta y además se desprende hidrógeno en desmedro de la formación del CdS [44].

La deposición de CdS también puede llevarse a cabo mediante el mismo método en medio alcalino, esto mediante la utilización de un buffer  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ . Las soluciones que se utilizan son las siguientes: 5 mM  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 0,2 M  $\text{CdCl}_2$  y 0,2 M EDTA, en donde la utilización del EDTA inhibe la deposición de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  debido a que los iones de cadmio presentes forman un complejo con esta especie. Es aparentemente esta inhibición en la deposición de cadmio, lo que hace posible la deposición de CdS [45].

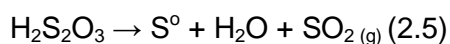
A pH más bien ácido (2,8), ocurre la descomposición lenta del ión tiosulfato ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) a S favoreciendo la formación de CdS por la reducción del S coloidal presente en la solución [44]. La descomposición del  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  se muestra a continuación:



Esto debido a que a pH muy ácido, el tiosulfato se vuelve inestable, y se descompone espontáneamente formando azufre elemental y el ión sulfito ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) [39]. Este último también puede ser reducido electroquímicamente a S [50], favoreciendo la formación de CdS.



El ácido tiosulfúrico también puede disociarse lentamente en soluciones fuertemente ácidas como se muestra a continuación:



Debido a lo expuesto anteriormente, el pH ideal para realiza la deposición del CdS se encuentra en un intervalo de pH de 2 a 5.

Otra manera de llevar a cabo la deposición del CdS, es mediante un método galvánico en donde las películas se depositan en un baño de 0,1 M  $\text{CdCl}_2$  y 0,01 - 0,05 M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  a pH= 2 a 5 (ajustado con HCl) y una temperatura = 85 °C, en donde se estudió la dependencia del pH y el intervalo de concentración del tiosulfato, midiendo de esta forma la tasa de deposición CdS. Como se ha dicho anteriormente, la descomposición de tiosulfato se encuentra directamente relaciona con el pH, debido a esto los mejores resultados se obtuvieron en un intervalo de pH= 3-4 [39].

La temperatura es otra variable fundamental en la electrodeposición de CdS, esto debido a que las películas depositadas a temperatura ambiente presentan una estructura más bien amorfas, mientras que las películas obtenidas a 85 °C presenta una estructura cristalina hexagonal [48].

Existen otras experimentaciones en donde se utiliza gelatina, como una sustancia que impide el crecimiento y la sedimentación de partículas de azufre, estabilizándolo en un tamaño pequeño de alrededor de 30-40 nm [51].

Como hemos visto anteriormente, se han utilizado los métodos de deposición electroquímica para la obtención de películas delgadas y nanoestructuradas de CdS. Es el caso de la deposición de CdS que se lleva a cabo en un baño acuoso 2 M  $\text{CdSO}_4$ , 0,02 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  en donde las condiciones de trabajo son a pH= 2,5 a 85 °C por 2 horas. En ambos casos las condiciones fueron las mismas tanto para la formación de películas

delgadas y nanoestructuras. Solo se modifica el electrodo de trabajo en el caso de la formación de las nanoestructuras de CdS, en donde se utiliza como sustrato ITO (óxido de indio dopado con estaño) con una resina polimérica. Las nanoestructuras depositadas fueron sometidas a un tratamiento térmico, en una atmósfera de  $N_2$  a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 minutos, con la finalidad de modificar su estructura cristalina desde una estructura amorfa a una estructura hexagonal. Los nanohilos de CdS obtenidas mediante esta técnica presentaban una longitud de 80 nm-100 nm y una estructura del tipo hexagonal.

La utilización de nanotubos como material soporte abre una nueva vía de investigación. Los nanotubos de  $TiO_2$  son un ejemplo de esto, siendo utilizados para la obtención de nanoestructuras de CdS. En este caso las soluciones utilizadas son 50 mM  $CdCl_2$  y 10 mM  $Na_2S_2O_3$  a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  aplicando una densidad de corriente  $0,5\text{ mA/cm}^2$  (método galvanostático). De esta forma, se obtienen de manera uniforme semiconductores de heterounión de CdS/ $TiO_2$ . El tamaño de las nanohilos obtenidas es dependiente del tiempo que se emplea para su obtención, de esta manera los nanoestructuras depositadas durante 2 minutos presentaban un diámetro aproximado de 60 nm. Al aumentar el tiempo a 3 min y 5 min se observó que los nanohilos de CdS obtenidas, presentaban un aumento en su diámetro de a  $\sim 125\text{ nm}$  y  $150\text{ nm}$ , respectivamente. Por lo que el tiempo de electrodeposición tiene una clara influencia sobre el tamaño de las películas de CdS [52].

Otra manera de obtener los nanohilos de CdS es mediante la utilización de membranas de alúmina porosa [53], disminuyendo los costos y permitiendo la deposición de una amplia gama de materiales, con la posibilidad de obtener hilos muy finos (5 nm a 10 micras de longitud) [55]. Además, existe una amplia gama de membranas las cuales presentan diferentes tamaños en cuanto a sus poros, lo que permite obtener nanohilos de diferentes diámetros. Algunos de estos incluyen membranas de policarbonato [56-58] y los cristales de mica [53], las membranas de alúmina formadas a partir de la oxidación anódica de aluminio [59-61] y copolímeros de dos bloques [62].

Como se ha dicho con anterioridad las nanoestructuras metálicas y semiconductoras son de gran interés en la actualidad, debido a que presentan diversas

propiedades ópticas y electrónicas, por lo que generación de nanohilos de estos materiales se ha convertido en los últimos años en un área ampliamente estudiada.

Existen diversas técnicas para la obtención de nanoestructuras de semiconductores, algunas de ellas son: descarga de arco [87], ablación por láser [88], catalización de crecimiento [89] y la plantilla de síntesis [90], en donde la síntesis electroquímica mediante la utilización de plantilla (como soporte) es uno de los métodos más eficientes para la obtención de nanohilos, esto debido a que el crecimiento se produce exclusivamente en una dirección [41].

La electrodeposición mediante la utilización de membranas de alúmina porosa comercial, como moldes dan como resultados nanohilos metálicos y semiconductores, largos, uniformes y controlados por el tamaño de poro de la membrana utilizada, tales fueron los casos de: nanohilos de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), nanohilos de CdSe, síntesis de nanohilos de cobalto, electrodeposición potenciostática de nanohilos de plata sobre membranas anódicas, electrodeposición de níquel sobre estas plantillas y nanohilos de aleaciones como Ni-Fe-Co [7].

Las membranas son térmicamente estables, lo que permite trabajar a diferentes temperaturas permitiendo así, la formación de nanohilos más definidos.

A continuación, la Figura 2.1, nos muestra un esquema del proceso de formación de los nanohilos que serán obtenidos en el estudio.

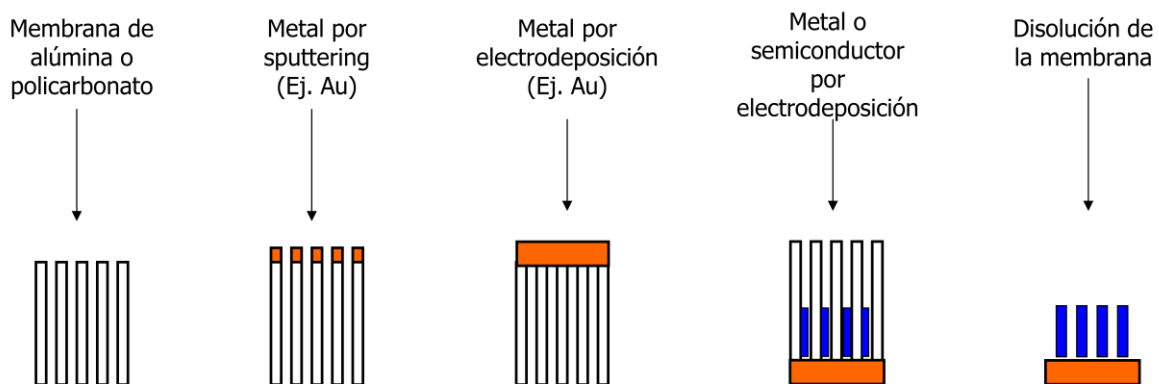


FIGURA 2.1. Esquema seguido para la formación de nanohilos sobre un molde de alúmina porosa.

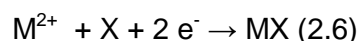
En el caso de la formación de nanohilos CdSe y sus mezclas  $CdS_xSe_{(1-x)}$ , los cuales serán mostrados más adelante, siguen el mismo conducto con respecto a la formación mediante la utilización de membranas de alúmina porosa.

### **2.3 Electrodeposición de CdSe en film y nanoestructuras**

Como ya se ha dicho anteriormente, la electrodeposición se está convirtiendo en uno de los métodos más utilizados para la síntesis de películas delgadas y nanoestructuras de semiconductores, especialmente calcogenuros y óxidos. Uno de los aspectos clave en la electrodeposición de semiconductores principalmente en la formación del CdSe es la energía libre de formación, que juega un papel importante en la formación de los diferentes compuestos semiconductores.

Las películas delgadas y nanoestructuras de CdSe pueden ser fabricadas mediante una diversidad de métodos, los cuales incluyen la evaporación térmica [63,64], electrodeposición [65,66], rocío pirolítico [67], la precipitación detenida en solución [82], la síntesis en un medio estructurado (por ejemplo, en un polímero como matriz) [82], adsorción y reacción de capas iónicas sucesivas (SILAR) [68,69], deposición química de vapor (CVD) [70,71] y deposición de baño químico (CDB) [72-81]. A partir de precursores disueltos, principalmente solución en este caso en la forma iónica ácida.

Para la electrodeposición de un semiconductor II-VI, la reacción general es la siguiente donde X es un calcógeno y M un metal:



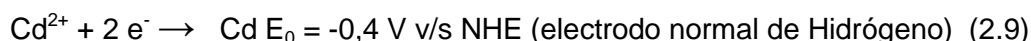
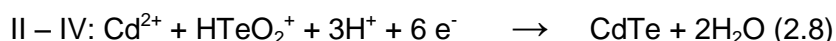
Y su potencial estándar está dado por:

$$E_{MX} = E_M - \Delta G^{\circ} / 2F \quad (2.7)$$

En consecuencia, la formación de compuesto MX se desplaza anódicamente en la cantidad  $\Delta G^\circ / 2F$ , definiendo un dominio de potencial donde el elemento M puede ser depositado selectivamente sobre el calcógeno a subpotenciales

Si se considera que el calcógeno en solución se encuentra generalmente como  $X^{4+}$  y el metal como  $M^{2+}$ , y tomando en cuenta que la concentración de  $M^{2+}$  es mucho mayor que la de  $X^{4+}$ . Algunos ejemplos que siguen este tipo de formación y correspondiente electrodeposición son el caso del CdSe y CdTe (teluro de cadmio), las cuales se asemeja bastante la una a la otra, variando solamente las reacciones que se producen en el proceso electroquímico.

Las siguientes reacciones muestran como ocurriría la formación del CdTe:



La figura. 4a, muestra la deposición del Cd, mientras que en la ecuación (2.9) se observa la reacción que se lleva a cabo en este proceso. Lo mismo ocurre en el caso de la deposición del Te (teluro) pero a un potencial mayor, representado esquemáticamente en la figura. 4b, mientras que la reacción del proceso que ocurre en ese caso, se muestra en ecuación (2.10).

Cuando se desea la formación de CdTe se debe tener en solución ambos precursores, dando lugar a la superposición electroquímica de ambos procesos expuestos con anterioridad, como se muestra en la Fig. 2.2 (línea continua). En donde, tanto el cadmio como el teluro serán depositados a potenciales más bajos que el potencial de deposición del cadmio solo, dando paso de esta manera a la formación del CdTe. Para que esto ocurra, se deben ajustar las condiciones necesarias para evitar así, la presencia de Te o Cd en exceso.

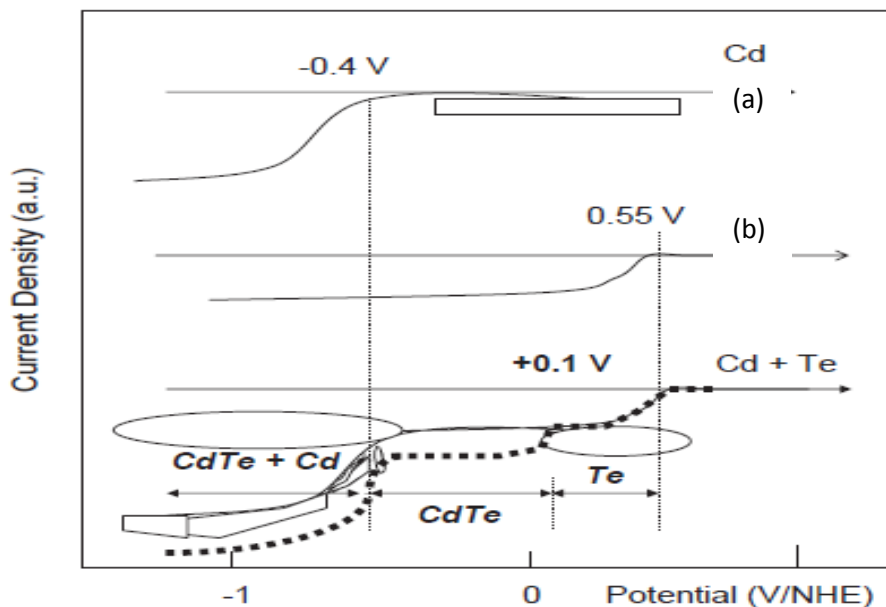
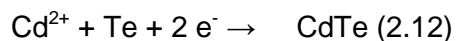


FIGURA 2.2. Esquema de la electrodeposición, donde se muestran las curvas densidad de corriente v/s potencial, del cadmio, telurio y CdTe en un sistema. Las dos curvas superiores corresponden a la deposición de los elementos en sus soluciones correspondientes (condiciones ácidas). Las curvas inferiores corresponden al caso de deposición, a partir de una solución que contiene tanto las especies de cadmio y telurio. La línea continua se espera que ocurra, cuando no hay interacción entre los elementos, Cd y Te es solo la superposición de las curvas de Cd y Te superpuestas. Mientras que la línea punteada, se produce cuando la energía libre de formación de CdTe es considerada. Es aquí donde aparece un amplio rango de potencial donde puede ser depositado estequiométrica CdTe.

Con la finalidad de evitar lo anterior, se debe tener en cuenta la energía de libre de formación del CdTe  $\Delta G_f^\circ = 98,8 \text{ k J/mol}$ , la energía necesaria para la formación de CdTe como se muestra en la siguiente reacción:



la reacción tiene lugar a partir de:



a un potencial más positivo que el potencial de el cadmio solo (-0,4 V), donde  $\Delta G_f^\circ / 2F = 0,5$  V, dando lugar a un potencial de formación de 0,1 V.

Este concepto puede ser aplicado, para la mayoría de compuesto semiconductores tal como se muestra en la Tabla 2.1, en el caso de compuestos que contienen los elementos de las columnas VI (O, S, Se, Te).

Tabla 2.1. Representa las propiedades termodinámicas de algunos semiconductores y óxido de calcogenuros que muestran las relaciones entre la energía libre de formación y sus potenciales de electrodeposición (en soluciones acuosas ácidas).

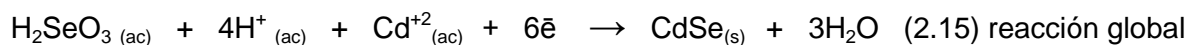
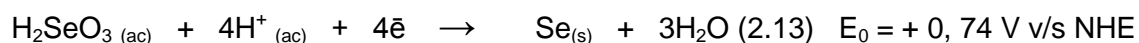
Compound	$\Delta G_f^\circ$ kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta G_f^\circ/nF$ , V	$E_0(M/M^{n+})$ , V vs. ENH	$E_0(MX/X)$ , V vs. ENH	$E_0(X/X^{4+})$ , V vs. ENH
CdTe	-98.4	0.5	-0.4	0.1	0.55
CdSe	-100.4	0.52		0.12	0.74
CdS	-140	0.73		0.33	0.45
ZnTe	-117.7	0.61	-0.76	-0.15	0.55
ZnSe	-137	0.71		-0.05	0.74
ZnS	-193	1		0.24	0.45
ZnO	-318	1.64		0.88	-
In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	-386	0.65	-0.35	0.31	0.74

$\Delta G_f^\circ$ : es la energía libre de formación del compuesto de los elementos en cuestión.  $\Delta G_f^\circ / 2F$  correspondiente al cambio del potencial de deposición de la reacción electroquímica como se muestra la ecuación. (10) en el texto. F: es la constante de Faraday en Coulombs (96.500 C/ mol).  $E_0(M / M^{n+})$  es el potencial normal de la deposición del metal sola versus al potencial de referencia NHE (electrodo normal de hidrógeno).  $E_0(MX / X)$  es el potencial de deposición estándar del compuesto versus al potencial de referencia NHE.  $E_0(X/X^{4+})$  es el potencial de deposición estándar de elemental calcógeno en su forma oxidada en la solución (IV).

Como consecuencia, una vez que un átomo de telurio es depositado, atrae la deposición de un átomo de cadmio en un razón 1:1. La película está cerca de una estequiometría sin exceso metálico Cd (que no puede ser depositado) y Te (si el flujo de Te es suficientemente baja para permitir que ocurra la reacción con el Cd). La presencia de un exceso de Cd<sup>2+</sup> en solución favorecería incluso la formación de CdTe, mediante la

aceleración de la cinética de la reacción (10). Este concepto se introdujo y fue analizado por Panicker et al. [83] y es un concepto clave para explicar la deposición exitosa de CdTe. Mediante este mecanismo altamente selectivo, la autorregulación de la composición (y la estructura) a nivel atómico es posible a través de la electrodeposición, que conduce a materiales de buena calidad cristalina, a temperaturas de deposición tan bajo como 70 °C utilizando agua como solvente [84,85].

Los conceptos expuestos anteriormente pueden ser aplicados también para la formación del CdSe. En este caso las reacciones que se producen para la formación de CdSe se muestran a continuación son:



En donde los principales precursores de Se son los óxidos correspondientes, disueltos en solución. En la Tabla 2.1, se muestra que la energía libre de formación en el caso del CdSe es  $\Delta G_f^\circ = -100,4 \text{ kJ/ mol}$  y  $\Delta G_f^\circ/2F = 0,52 \text{ V}$ . Obteniendo de esta un potencial de deposición estándar de 0,12 V .

En conclusión la electrodeposición de CdSe se asemeja a la del CdTe y puede llevarse a cabo tanto en soluciones ácidas y alcalinas.

El CdSe puede ser obtenido también a nivel de nanoestructura mediante la utilización de membranas de crecimiento, como por ejemplo: membranas de alúmina porosa, máscaras de polímero, o las membranas coloidales [86], a través de diferentes técnicas nombradas con anterioridad.

Es un proceso que se lleva a cabo potencioestáticamente mediante la utilización de solución 0.01M de  $\text{SeO}_2$ , 0.01M- 0.20 M de  $\text{CdSO}_4$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido a diferentes temperaturas que oscilan entre los 60 °C -80 °C, en donde la preparación de los microhilos de CdSe es exitosa mediante la utilización de membranas de alúmina porosa (óxido de aluminio anódico). Los microhilos obtenidos presentaban una buena alineación, una alta densidad de empaquetado, y una longitud de aproximadamente 11µm. [91].

La electrodeposición de nanohilos de semiconductores mediante la utilización de alúmina porosa como molde, también ha sido estudiada, tales son los trabajos en los que se electrodepositan semiconductores del grupo II-VI como CdS, CdSe y CdTe. También se pueden obtener nanohilos de AgI, CuS, Ag<sub>2</sub>S, CuSe y Ag<sub>2</sub>Se y nanotubos de CdS sobre este mismo molde [7].

## **2.1 Electrodeposición de CdS<sub>x</sub>-Se<sub>(1-x)</sub> en film y nanoestructuras**

Como se ha nombrado anteriormente, en los últimos años se ha comenzado a estudiar la variación de la composición de ambos compuestos de manera de obtener aleados ternarios de CdS<sub>x</sub>Se<sub>(1-x)</sub> con la finalidad de aumentar el rendimiento de las celdas fotovoltaicas.

Las nanoestructuras de las diferentes mezclas (CdS<sub>x</sub>Se<sub>(1-x)</sub>) pueden ser sintetizadas mediante la asistencia de membranas, a través de la electrodeposición, en donde se controló la variación de S y Se en la obtención de los nanocables [10].

Los electrodeósitos fueron obtenidos mediante la técnica de pulso, sobre sustratos de vidrio y titanio. Las sustancias químicas utilizadas en la experimentación son CdSO<sub>4</sub> 0,25 M (concentración constante), Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SeO<sub>2</sub> en donde sus concentraciones varían desde 5 a 50 mM. Las películas obtenidas presentan estructuras policristalinas. El valor de la banda prohibida de las películas obtenidas, varía desde 1,68 a 2,49 eV. Cuando aumenta la concentración de CdS, se sugiere que la adición de pequeñas cantidades de CdSe a la película de CdS mejora en gran medida la absorción del espectro solar y hace aumentar de esta forma la eficiencia de conversión de energía solar a energía eléctrica de la celda fotovoltaica [10].

Las películas pueden ser obtenidas también electroquímicamente bajo condiciones galvanostáticas. Los electrodeósitos serán obtenidos sobre un sustrato de níquel (1cm<sup>2</sup> de área). Para la electrodeposición de CdS, el cadmio se depositó utilizando el sustrato nombrado anteriormente, mediante un baño de deposición que contenía una solución de sulfato de cadmio 1M a una temperatura de 30 °C ± 1, aplicando una densidad de

corriente de  $20\text{mA}/\text{cm}^2$  durante 45 minutos con agitación lenta. La película delgada fue lavada con agua desionizada y se anodizó en una solución alcalina unimolar de sulfuro de sodio ( $\text{NaSO}_4$ ) aplicando una densidad de corriente  $20\text{mA}/\text{cm}^2$  durante 30 minutos. La película delgada de CdSe se anodizó sobre la película de cadmio (depositado bajo las mismas condiciones anteriores), esta vez sobre una solución acuosa de selenita de sodio ( $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$ ).

En el caso de la formación de las mezclas semiconductoras  $\text{CdS}_x\text{Se}_{(1-x)}$  utilizando la técnica antes expuesta, estas fueron obtenidas sumergiendo el CdS electrodepositado en una solución acuosa de  $0,4\text{ M Na}_2\text{SeSO}_3$  durante un periodo de 30 minutos a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ .

Posterior a esto, las películas obtenidas fueron sometidas a un tratamiento térmico a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por media hora, el valor espesor de las películas depositadas fluctuaba entre 2-4 micras [32].

La deposición química es otra técnica utilizada para la obtención de película delgada de CdSe. El sustrato empleado en este caso es un vidrio y las películas se depositan a partir de una solución que contiene Cd (II), esto ha sido estudiada en detalle por Kainthla et. al [3].

## 2.5 Hipótesis

Sobre la base de lo discutido anteriormente, las hipótesis que sustentan este trabajo son las siguientes:

1. La electrodeposición de CdS, CdSe y sus mezclas  $\text{CdS}_x\text{Se}_{(1-x)}$  ( $0 < X < 1$ ), es posible de llevarse a cabo desde soluciones ácidas de sus respectivos precursores. De esta manera, al realizar la deposición conjunta de estos compuestos, es posible la obtención de heteroestructuras de composición variable desde CdS, pasando por  $\text{CdS}_x\text{Se}_{(1-x)}$  y finalmente llegando a CdSe tal como se muestra en la figura 2.3.

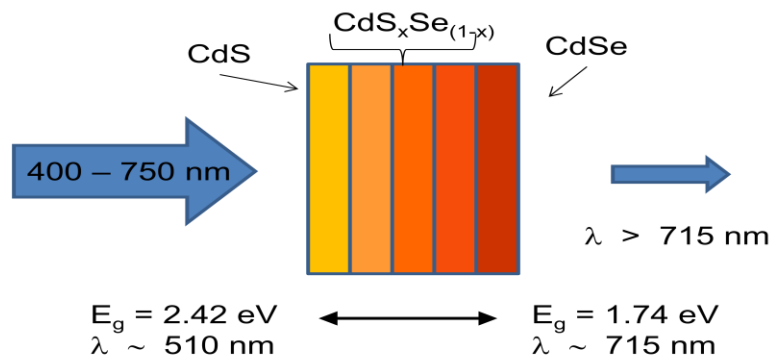


FIGURA 2.3. Muestra como las diferentes películas depositadas de CdSe, CdS y sus mezclas  $\text{CdS}_x\text{Se}_{(1-x)}$  ( $0 < X < 1$ ) presentarían una mayor absorción del espectro solar debido a que ocurriría una solapación de ambas longitud de onda (CdS y CdSe), lo que debiera traducirse en una mayor eficiencia en cuanto al rendimiento de conversión de la energía solar a energía eléctrica.

La formación de las mezclas como se muestra en la Figura 2.3, tiene como finalidad aumentar la absorción del espectro solar debido a que ocurriría una solapación de ambas longitudes debido a la formación de las mezclas de  $\text{CdS}_x\text{Se}_{(1-x)}$ , lo cual se traduciría en un aumento en la eficiencia de conversión del dispositivos fotovoltaico.

2. La realización de la electrodeposición conjunta de CdS, CdSe y sus mezclas  $\text{CdS}_x\text{Se}_{(1-x)}$  en moldes alúmina porosa, llevará a la formación de nanohilos de

composición variables desde CdS, pasando por  $\text{CdS}_x\text{Se}_{(1-x)}$  y finalmente llegando a CdSe (Fig. 2.4)

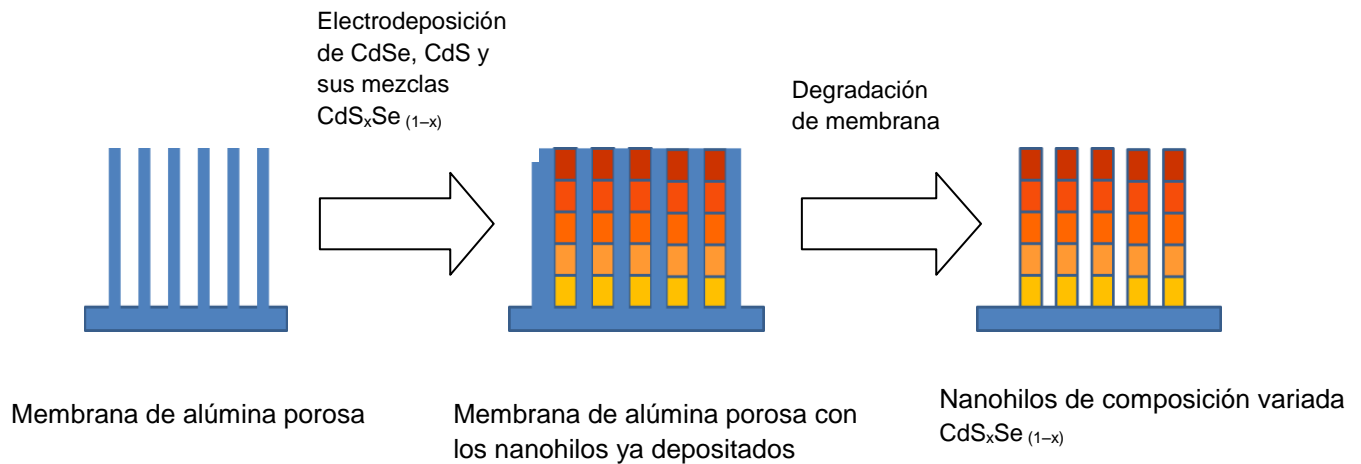


Figura 2.4. Muestra como sería la obtención de los nanohilos de composición  $\text{CdS}_x\text{Se}_{(1-x)}$  mediante la utilización la membrana de alúmina porosa.

La formación de estas nanoestructuras presentará propiedades ópticas y eléctricas diferentes a las obtenidas en películas, que pueden ayudar a mejorar el rendimiento de dispositivos fotovoltaicos.

## **2.6 Objetivos**

### **2.6.1 Objetivos generales**

- Llevar a cabo la electrodeposición conjunta y caracterización de películas de composición variable de CdS, CdSe y sus mezclas  $\text{CdS}_x\text{Se}_{(1-x)}$  en películas y nanohilos.

### **2.6.2 Objetivos específicos**

- Estudiar las condiciones experimentales en las cuales es posible la electrodeposición de CdS, CdSe y sus mezclas  $\text{CdS}_x\text{Se}_{(1-x)}$  en forma separada y en películas finas.
- Llevar a cabo la electrodeposición conjunta de películas delgadas de mezclas de CdS, CdSe y  $\text{CdS}_x\text{Se}_{(1-x)}$  y su posterior caracterización.
- Estudiar las condiciones experimentales en las cuales es posible la electrodeposición de nanohilos de CdS, CdSe y sus mezclas  $\text{CdS}_x\text{Se}_{(1-x)}$  en forma separada sobre una membrana de alúmina comercial.
- Realizar la electrodeposición conjunta de nanohilos de mezclas de CdS, CdSe y  $\text{CdS}_x\text{Se}_{(1-x)}$  y su posterior caracterización.

## **CAPÍTULO III: Sección experimental**

### **3.1 Soluciones**

Todas las soluciones empleadas fueron preparadas con agua desionizada. Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico, y se emplearon sin un tratamiento previo. Antes de cada medida, las soluciones fueron desaireadas por medio de un flujo de Argón (Indura 99.998%) por un periodo de 5-10 minutos. Durante las medidas, se mantuvo este flujo sobre la solución para mantener una atmósfera inerte.

La temperatura de cada una de las experimentaciones de electrodeposición a altas temperaturas, fue controlada por medio de un termostato.

Para los estudios de voltametría cíclica y la electrodeposición, en medio ácido se utilizaron los siguientes reactivos:

- $\text{CdSO}_4$  , Aldrich Chemical Company, 99%
- $\text{SeO}_2$  , Aldrich Chemical Company, 99.999%
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ , Merck, 99%
- $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Merck p.a. 95-97%

### **3.2 Experiencias electroquímicas**

El estudio de las diferentes respuestas voltamétricas de las soluciones estudiadas, y la posterior electrodeposición (potenciostáticos), fueron realizados en una celda electroquímica que consta de tres electrodos: un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un contraelectrodo.

Electrodo de trabajo: Los electrodos de trabajo utilizados en las diferentes experimentaciones son; electrodo de disco de oro (1.6 mm de diámetro), vidrio conductor FTO ( $\text{SnO}_2$ : F) y membranas de alúmina porosa (sellada con Au).

Electrodo de referencia: En esta experiencia los electrodos de referencias utilizados fueron: Electrodo de plata / cloruro de plata Ag/AgCl (3M, 0.222 V v/s ENH). Todos los potenciales nombrados en este trabajo están referidos a este electrodo de referencia.

Electrodo auxiliar o contraelectrodo: El electrodo auxiliar utilizado en las diferentes experimentaciones es un alambre de platino.

Todas las experiencias electroquímicas se realizaron en un equipo Potenciostato-Galvanostato, CH Instruments, Modelo 604 C, conectado al PC, y a una temperatura de 50 °C.

Los métodos descritos en este apartado y en el siguiente son detallados en numerosos libros de textos electroquímicos [36, 97-103]. En esta sección serán mencionadas las técnicas utilizadas en el desarrollo de esta tesis.

#### **3.2.1 Voltametría Cíclica**

Este estudio se realizó con la finalidad de determinar y caracterizar las respuestas voltamétricas de las interfases electrodo/solución estudiadas. El método consiste en variar de una manera cíclica el potencial de un electrodo estacionario inmerso en una solución en reposo y medir la corriente resultante continua de potencial en el tiempo al electrodo de trabajo.

En estas medidas se tomaron como variables la concentración de las especies en solución, manteniéndose las otras condiciones constantes.

Los electrodos, son sumergidos en la celda electroquímica que contiene la solución de trabajo, previamente desaireada (con argón) con la finalidad de eliminar  $O_2$ . La interfase electrodo/solución fue sometida a una perturbación. En general, las perturbaciones fueron las mismas para todos los casos estudiados, cambiando solo el límite de potencial según el sistema. El programa de perturbación empleado se muestra en la Fig.3.1 [7].

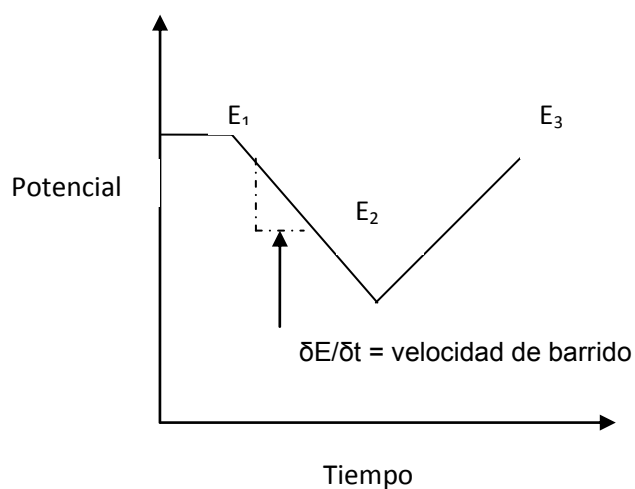


FIGURA 3.1: Programa de perturbación empleado en cada uno de los diferentes sistemas estudiados. En todos los casos, la velocidad de barrido anódica y catódica fue la misma,  $50 \text{ mVs}^{-1}$ .  $E_1$  = Potencial de partida del voltamograma.  $E_2$  = Potencial de inflexión.  $E_3$  = Potencial final del voltamograma.

Todos los electrodos (de trabajo y auxiliares), antes de cada medida, fueron limpiados para evitar la interferencia de especies que hayan quedado depositadas o adsorbidas en experiencias anteriores.

En el caso del electrodo de Au, este fue pulido sobre una superficie que contenía alúmina 3  $\mu\text{m}$  haciendo un movimiento constante en forma de ocho y enjuagado posteriormente con abundante agua desionizada.

En el caso del FTO, también se le realizó un tratamiento previo a la experimentación con la finalidad de limpiar la superficie del electrodo de trabajo. El tratamiento consistió sumergir los vidrios en acetona y sometidos por 5 minutos al ultrasonido mediante la utilización del equipo Ultrasonido Branson 2510 MT. Posteriormente se volvió a realizar el mismo procedimiento esta vez con etanol y se repite por última vez el proceso utilizando agua desionizada.

El electrodo de Platino fue limpiado, sometiéndolo a través de un mechero a altas temperaturas, para luego enjuagarlo con agua desionizada.

Una vez limpios los electrodos, son sumergidos en la solución de trabajo, previamente desaireada, y la interfase electrodo/solución fue sometida al programa de perturbación, descrito anteriormente.

### 3.2.2 Electrodeposición de películas de CdS, CdSe y mezclas sobre vidrio conductor y membranas de alúmina porosa a través de la técnica de Depósitos Potenciostáticos

La técnica de electrodeposición consistió en realizar una perturbación en la interfase electrodo/solución. Se aplicó un potencial determinado entre el electrodo de trabajo y el de referencia, mientras se midió la variación de la intensidad de corriente que circula entre ambos electrodos. La ventaja que presenta esta técnica frente a otra es, que la información obtenida procede directamente de la medida experimental y no de un cálculo matemático posterior. El proceso que ocurre se observa mejor en la Figura 3.2, que se muestra a continuación.

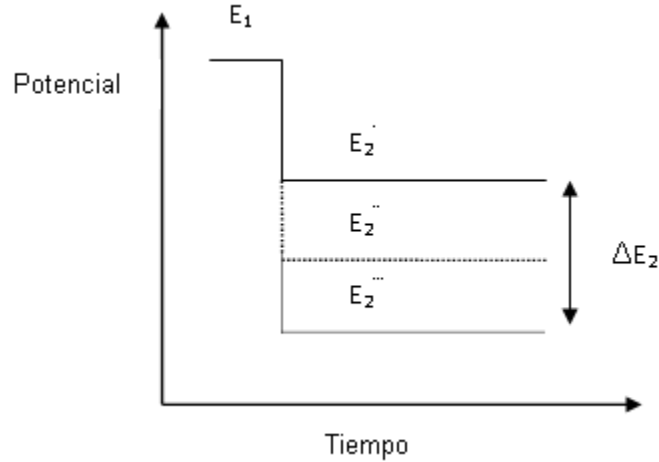


FIGURA 3.2: Programa de perturbación empleado en la electrodeposición de películas delgadas de CdS, CdSe y  $CdS_xSe_{(1-x)}$  a potencial controlado.  $E_1$  = Potencial más positivo, en donde no se observa ningún proceso electroquímico.  $E_{2x}$  = Potencial más negativo, en donde es posible la electrodeposición del compuesto CdSe.  $\Delta E_2$  = Intervalo de potencial en donde es realizada la electrodeposición.

En el caso del CdS las películas fueron depositadas a potenciales que fluctúan entre -600 mV-640 mV. En el caso de la electrodeposición de nanohilos de CdS el potencial empleado tiene un valor de -640 mV.

En el caso del CdSe las películas fueron depositadas a potenciales que fluctúan entre -600 mV-640 mV. En el caso de la electrodeposición de nanohilos de CdSe el potencial empleado tiene un valor de -640 mV.

En el caso del las películas  $CdS_xSe_{(1-x)}$  fueron depositadas a un valor de potencial -640 mV. En el caso de la electrodeposición de nanohilos de  $CdS_xSe_{(1-x)}$  el potencial empleado tiene un valor de -640 mV. (Agrego que obtuvimos los nanohilos a 610 mV debido al cambio del electrodo de referencia).

Antes de cada electrodeposición, los electrodos de trabajo empleados fueron limpiados cuidadosamente para así obtener una superficie limpia y homogénea.

### 3.2.3 Sellado de las membranas de alúmina porosa mediante Sputtering

La pulverización catódica es un proceso físico en el que se produce la vaporización de los átomos de un material sólido denominado “blanco” mediante el bombardeo de éste por iones energéticos. Este es un proceso muy utilizado en la formación de las películas delgadas sobre materiales.

El sellado de las membranas de alúmina porosas ANOPORE<sup>®</sup>, compradas en la compañía Whatman, se hizo mediante la técnica expuesta anteriormente.

Las membranas de alúmina porosa presentan un diámetro de poro nominal de 20nm, una altura de 60  $\mu\text{m}$  y una estructura asimétrica. Un cuadro esquemático de la estructura de la membrana ANOPORE<sup>®</sup>, se demuestra en la Figura 3.3. Las membranas consisten en una capa soporte de alúmina porosa y una capa activa. La capa activa consiste en poros interconectados de 20 nm (lado ramificado) y tiene una altura de 2  $\mu\text{m}$ , es en esta capa en donde se produce el sellado de la membrana mediante la utilización de Au. La capa soporte comprende de poros cilíndricos y derechos de un diámetro de 180-200 nm, con una densidad del poro de  $1 \cdot 10^9$  poros/ $\text{cm}^2$ , y con una altura de 58  $\mu\text{m}$ . Por lo tanto, los poros en la capa soporte de la alúmina son los más útiles en el crecimiento de nanohilos de semiconductores por electrodeposición de CdS, CdSe y CdS<sub>x</sub>Se<sub>(1-x)</sub>. El sputtering se realizó sobre la capa activa [7].

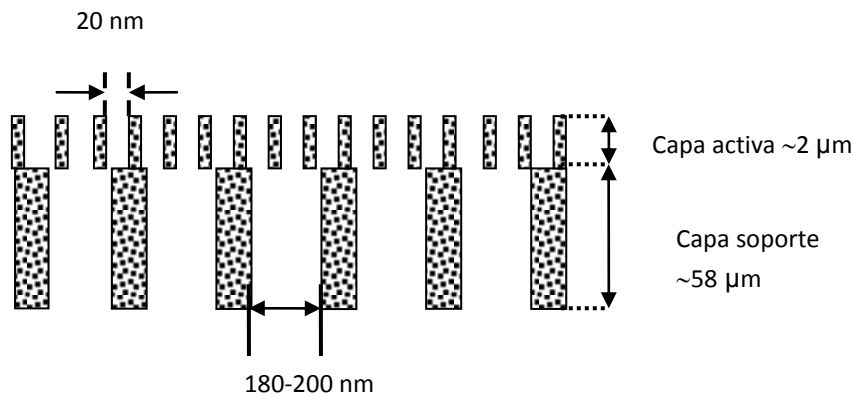


FIGURA 3.3: Cuadro esquemático de la estructura de la membrana de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  porosa comercial.

Posterior al sellado de las membranas fueron colocadas sobre una placa de cobre (Cu), a través la cual se conducirá posteriormente la corriente desde el equipo hasta la membrana, para esto se hizo contacto utilizando una cinta de Cu como se muestra en Figura 3.4 A. Luego la placa de cobre se cubrió con una cinta aislante, para impedir la reducción del cobre en esta, de manera que la corriente registrada en la experimentación corresponda netamente al los procesos deseados Figura 3.4 B.

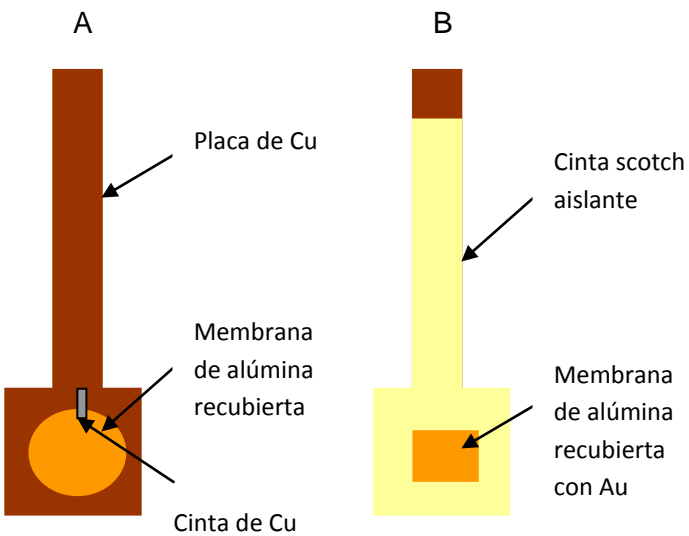


FIGURA 3.4: Figura representativa de la preparación de las placas de cobre previo al sellado de la membrana de alúmina porosa con Au.

### **3.3 Técnicas de caracterización**

En este apartado se describen brevemente los principios básicos, las aplicaciones en láminas delgadas y la instrumentación y condiciones experimentales empleadas de las técnicas de caracterización química y estructural. Estas técnicas, descritas en este apartado, son detalladas en numerosos libros de textos [95]. Aquí se mencionarán los aspectos de mayor interés en relación al uso hecho de las mismas en esta tesis.

#### **3.3.1 Difracción de rayos X (XRD)**

La difracción de rayos X es una técnica muy poderosa usada para identificar fases cristalinas presentes en los materiales y para medir propiedades estructurales tales como tensiones, tamaños de grano, estado epitaxial, composición de fase, orientación preferencial y defectos estructurales. También permite determinar el espesor de las capas delgadas y multicapas y los ordenamientos y espaciados atómicos de los materiales amorfos y de las interfases (incluidos los polímeros).

La caracterización de los compuestos obtenidos en este trabajo se realizaron en un barrido  $\theta$ - $2\theta$  en un difractómetro Philips PW 180 (30 kV, 40 mA) usando una radiación de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ).

#### **3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La microscopía electrónica de barrido es una técnica usada para obtener imágenes superficiales de una capa. El objetivo fundamental perseguido al aplicar esa técnica es obtener información acerca del grado de recubrimiento de la muestra sobre el sustrato, de la textura y morfología superficial, así como el tamaño del grano y/o cristal formado. Esto último se puede obtener siempre y cuando la resolución de las imágenes lo permita.

Las imágenes se obtuvieron mediante la utilización del equipo JEOL JSM/5900LV SEM.

### 3.3.3 Espectrometría de energía dispersiva (EDS)

El EDS (Energy Dispersive X-rays Spectroscopy), se determina como el análisis de la dispersión energética de los rayos X, emitidas por el material. Se conoce a veces también como análisis de EDAX. Es una técnica usada para identificar la composición elemental de un espécimen y muestra. El sistema de análisis de EDS trabaja como un equipo acoplado a un microscopio electrónico de barrido (SEM nombrado anteriormente), ya que aprovecha las energías características de los rayos X emitidas en el SEM debido a las interacciones del haz de electrones y el material. La emisión del espectro de línea de rayos X es medida para identificar la composición elemental de la muestra. El átomo de cada elemento emite rayos X con cantidades únicas de energía durante este proceso de transferencia. Nos entrega información acerca de la composición de las muestras analizadas. El equipo utilizado VANTAGE TERMONORAND acoplado al SEM.

### 3.3.4 Espectroscopia de fotoelectrones excitados por rayos X (XPS)

La técnica XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) identifica los elementos que constituyen las primeras capas atómicas y determina que compuestos químicos forman. Es una técnica semicuantitativa para estimar estequiometría (con un error del 10 %). Los resultados se obtienen cuando una muestra es irradiada con rayos X (habitualmente Al y Mg) al tiempo que se mide la energía cinética y el número de electrones que escapan de la superficie del material. La experimentación se lleva a cabo en condiciones de Ultra-alto vacío [tesis]. La caracterización de los compuestos obtenidos en este trabajo se realizaron en un equipo PHI 5700 con una fuente de rayos X 15 kV, 300 W usando radiación Mg K $\alpha$  (1253,6 eV) [46].

### 3.3.5 Espectrometría UV-Visible

La espectrometría ultravioleta-visible o espectrofotometría UV-Vis se basa en el estudio de la radiación electromagnética absorbida por una muestra en la zona del UV y del Visible del espectro electromagnético. El análisis espectral se basa en detectar la absorción o emisión de radiación electromagnética a ciertas longitudes de onda y se relacionan con los niveles de energía implicados en una transición cuántica. Utiliza la luz en los rangos visible y adyacentes (el ultravioleta (UV) cercano y el infrarrojo (IR) cercano).

El instrumento utilizado en la espectrometría ultravioleta-visible se llama espectrofotómetro UV-Vis. Mide la intensidad de luz que pasa a través de una muestra ( $I$ ), y la compara con la intensidad de luz antes de pasar a través de la muestra ( $I_0$ ). La relación  $I / I_0$  se llama transmitancia, y se expresa habitualmente como un porcentaje (%T). La absorbancia ( $A$ ) se basa en la transmisión:

$$A = -\text{Log}(T) \text{ ó } A = 2 - \text{Log}(\%T) \text{ (Ec. 3.1)}$$

Las medidas de transmitancia fueron obtenidas con un espectrómetro OceanOptics (OO-S2000) acoplado por fibra óptica (100  $\mu\text{m}$ ) e iluminando la zona deseada con una lámpara OO-HL2000, también acoplada por fibra óptica (600  $\mu\text{m}$ ) [95].

## **CAPÍTULO V: Resultados y discusiones**

### **4.1 Estudios Voltamétricos de las diferentes soluciones en medio ácido sobre Au como electrodo de trabajo**

Los primeros estudios voltamétricos fueron realizados con la finalidad de conocer las respuestas corriente-potencial características de cada compuesto en solución (Cd, S, Se) y de las mezclas entre ellos, pudiendo así observar el comportamiento de cada una de las soluciones, bajo la aplicación de una perturbación.

El primer medio estudiado se muestra a continuación, y corresponde a estudio de la solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05 M a temperatura ambiente.

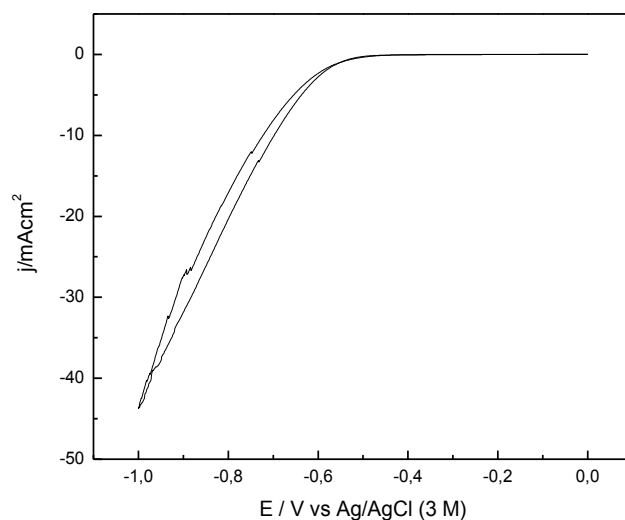
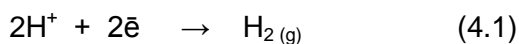


FIGURA 4.1: Voltamograma cíclico de la interfase Au /  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05 M, a temperatura ambiente. Velocidad de barrido anódica y catódica =  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

La Fig. 4.1 muestra la respuesta voltamétrica de la interfase Au/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05M. En ella, es posible apreciar que el substrato empleado (Au) es prácticamente inerte bajo estas condiciones. En cercanías de un valor de potencial de -0,6 V, es posible observar el desprendimiento de hidrogeno, debido a la acidez del medio de trabajo, la reacción que se produce a partir de ese potencial se muestra a continuación [7]:



El segundo medio estudiado se muestra a continuación, y corresponde a estudio de la solución de CdSO<sub>4</sub> 0,1 M en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M a temperatura ambiente.

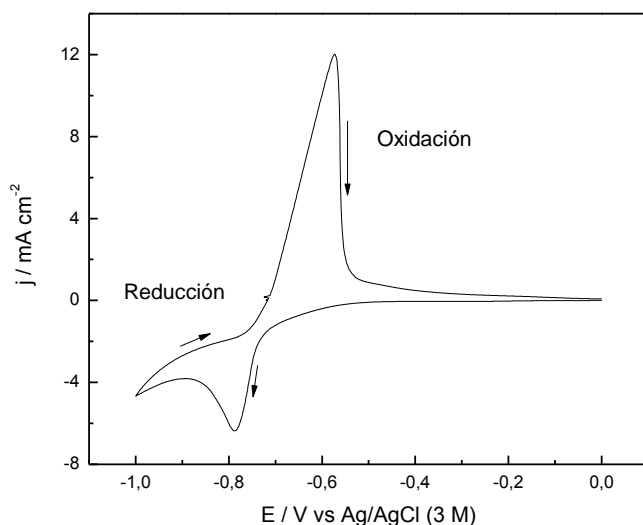


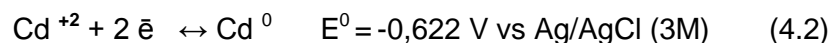
FIGURA 4.2: Voltamograma cíclico de la interfase Au / CdSO<sub>4</sub> 0,1 M en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M, a temperatura ambiente. Velocidad de barrido anódica y catódica = 20 mV s<sup>-1</sup>.

Al repetir la misma experiencia, ahora en presencia de CdSO<sub>4</sub> 0,1 M en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M, es posible apreciar la reducción de Cd (II) presente en solución a Cd metálico (Cd<sup>0</sup>) y la posterior reoxidación del cadmio metálico a Cd (II) en solución.

La flecha que se encuentra más a la izquierda nos muestra el proceso correspondiente a la reducción del Cd (II) a Cd<sup>0</sup>, mientras que la flecha ubicada más hacia

la derecha y en la parte superior de la gráfica, se observa el proceso de reoxidación del Cd metálico.

La reacción que se produce es la siguiente en donde se muestra el potencial estándar de la reacción:



El Cd (II) comienza a reducirse aproximadamente a los -0,650 como se aprecia en la Fig. 4.2, cuyo valor de potencial de reducción es muy cercano al valor teórico determinado para esta especie, (4.2) [94]. Las variaciones pueden deberse a la temperatura y a la razón de concentración de la especie en solución.

A continuación se muestra el voltamograma cíclico de la interfase Au / Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,001 M en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M:

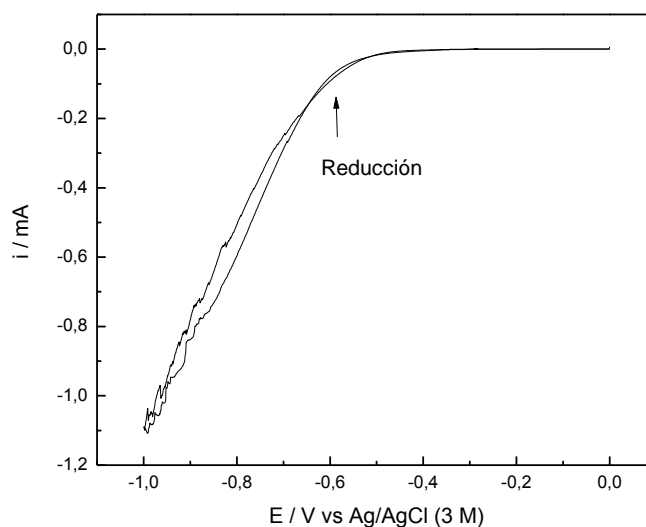
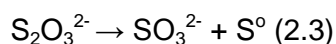


FIGURA 4.3: Voltamograma cíclico de la interfase Au / Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,005 M en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M, a temperatura ambiente. Velocidad de barrido anódica y catódica = 20 mV s<sup>-1</sup>, solución fresca.

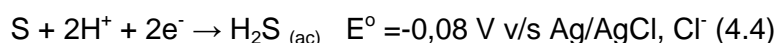
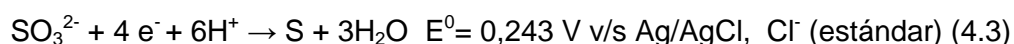
En la Fig. 4.3 se muestra el voltamograma obtenido en el estudio de la solución fresca  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,005 M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.05 M sobre un electrodo de oro a temperatura ambiente.

El ión tiosulfato es inestable a pH ácidos y se descompone en el medio según la siguiente reacción:



La solución empleada en el estudio debe ser fresca con la finalidad de evitar principalmente la formación precipitada de azufre en solución, esto debido a la inestabilidad del tiosulfato nombrado previamente.

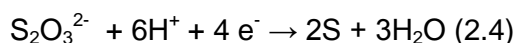
Es difícil observar el proceso de reducción en el voltamograma, pero se ha encontrado en la literatura que la reducción del tiosulfato se observa como un pequeño pico catódico a -0,5 V, seguido por un fuerte aumento de la corriente catódica como se observa en la Fig. 4.3. Esto debido principalmente a las reacciones de reducción de  $\text{SO}_3^{2-}$  (4.3) y la reducción de azufre (4.4) las cuales se muestran a continuación:



Debido a la dificultad de estimar las contribuciones de ambas reacciones (4.3) y (4.4) en el aumento de intensidad de la corriente catódica. Se realizó una experimentación alternativa la cual demostró que la intensidad de corriente disminuye considerablemente al utilizar una solución de  $\text{SO}_3^{2-}$  (en comparación a la solución de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ). Los voltamogramas obtenidas en el estudio de ambas soluciones presentaban características bastantes similares, en la curva obtenida para la solución de  $\text{SO}_3^{2-}$ , fue posible apreciar un pico bien definido hacia un potencial -0,64 V. La principal diferencia entre ambas soluciones estudiadas ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  y  $\text{SO}_3^{2-}$ ) es la concentración de azufre (debido a que se trata de una solución ácida el tiosulfato genera una gran cantidad de azufre coloidal debido a su descomposición), la alta densidad de corriente observada a un potencial -0,7 V se atribuye a la reacción (4.4) en ambos casos. Esto fue comprobado al eliminar una gran cantidad de azufre coloidal mediante la filtración de la solución, lo tuvo como resultado la disminución de la intensidad de corriente en el voltamograma. La

experimentación se llevo a cabo inmediatamente luego de realizar la filtración, puesto que, luego de algunos minutos, la cantidad de azufre aumenta nuevamente (debido a la descomposición), lo que tiene como consecuencia el aumento de la intensidad de corriente. [94]. El aumento de la corriente catódica a un potencial aproximado de -0,7 V, se atribuye también a la reducción de los iones  $H^+$  los cuales se reduce en el electrodo de trabajo según la reacción (4.1).

El tiosulfato se descompone en azufre coloidal según la siguiente reacción:



La reacción (18) muestra que esta formación es dependiente del pH por lo tanto el potencial al cual se producirá la reacción también es dependiente según la siguiente fórmula:

$$E^{\circ} = 0,465 - 0,0887pH + 0,0148 \log (S_2O_3^{2-}) \quad (Ec. 4.1)$$

También el ión tiosulfato puede descomponerse a  $(SO_3^{2-})$  y este último también puede formar S azufre coloidal. A través de la siguiente reacción:



La reacción (4.5) es dependiente del pH, y por consecuencia el potencial al cual se producirá la reacción se vea afectado por este factor.

$$E^{\circ} = 0,705 - 0,0887pH + 0,0148 \log (SO_3^{2-}) / (S_2O_3^{2-}) \quad (Ec. 4.2)$$

Debido a la dependencia de las reacciones y potenciales del pH. Los resultados encontrados en la literatura fueron obtenidos a pHs que fluctúan entre 3-4, por lo que es posible que los potenciales en donde se aprecian los procesos de reducción no concuerden del todo con los resultados obtenidos en nuestro voltamograma con respecto al tiosulfato. Se puede asociar a la acidez del medio la dificultad de apreciar el pico de reducción debido al exceso de azufre en solución [104].

La Fig. 4.4 muestra el voltamograma obtenido para la interface Au/ Solución  $CdSO_4$  0.1 M +  $Na_2S_2O_3$  0,01 M en  $H_2SO_4$  0.05 M, a temperatura ambiente.

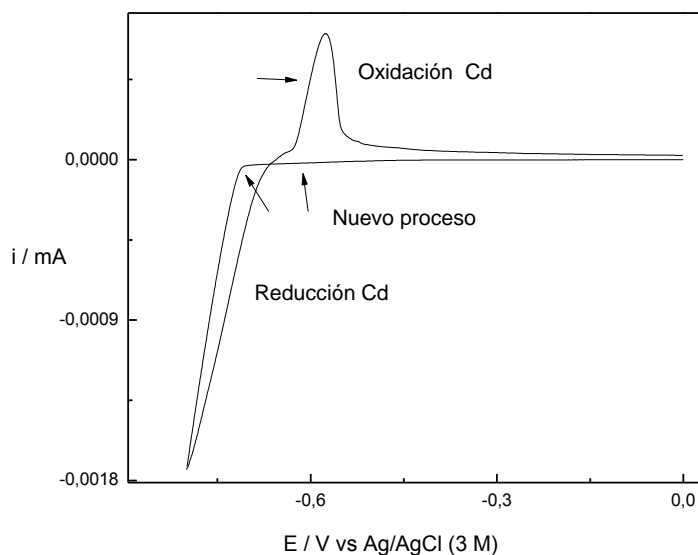
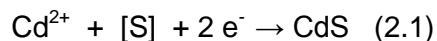


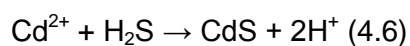
FIGURA 4.4: Voltamograma cíclico de la interfase Au / CdSO<sub>4</sub> 0,1 M +Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,01 M en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05 M, a temperatura ambiente. Velocidad de barrido anódica y catódica = 20 mV s<sup>-1</sup>.

Es posible apreciar en la Fig. 4.4 un nuevo proceso catódico asociado a la formación de CdS a un potencial aproximado de -0,6 V. Avanzando hacia potenciales más negativo se observa la reducción Cd según la reacción (4.2) expuesta anteriormente. Mientras que un proceso anódico correspondiente a la oxidación del Cd<sup>0</sup> a Cd<sup>2+</sup> se aprecia a potenciales más bien positivos.

Como se dijo anteriormente el nuevo proceso está asociado a la formación del CdS, según la siguiente reacción:



Donde [S] corresponde a una fuente de azufre. De acuerdo a lo expuesto anteriormente muchas son las fuentes de azufre que permiten la formación del CdS. En la literatura también se muestra una reacción alternativa que puede permitir la formación del CdS que se muestra a continuación:



Por otro lado, si la cantidad de  $\text{H}_2\text{S}$  no es lo suficientemente alta, el  $\text{Cd}^{2+}$  se puede reducir a cadmio metálico (4.2).

Aunque muchos mecanismos tanto químicos como electroquímicos intentan explicar los pasos que conducen a la formación y deposición del CdS. En la literatura este sigue un tema en estudio [93].

A continuación se muestra el voltamograma cíclico de la interfase  $\text{Au} / \text{SeO}_2$  0.001 M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.05 M:

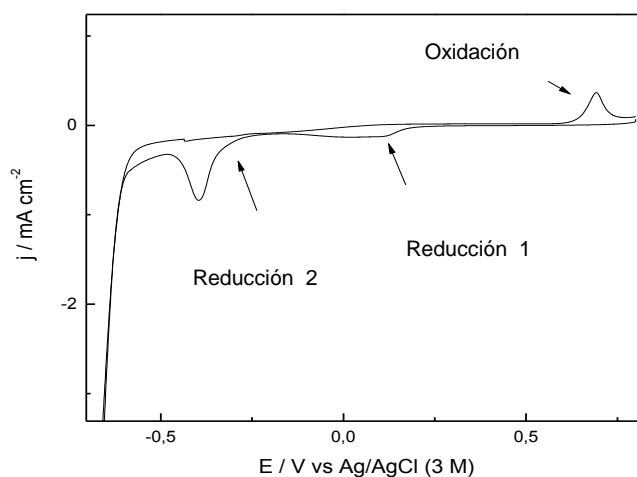
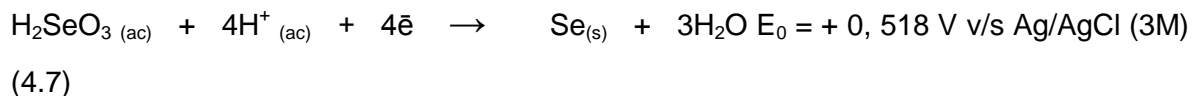


FIGURA 4.5: Voltamograma cíclico de la interfase  $\text{Au} / \text{SeO}_2$  0,001 M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05 M, a temperatura ambiente. Velocidad de barrido anódica y catódica =  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

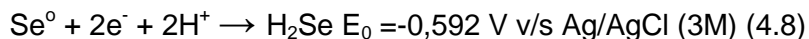
Al repetir la experiencia como se muestra en la Fig. 4.5, esta vez en presencia de  $\text{SeO}_2$  0.001 M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05 M, se aprecia dos procesos, uno asociado a la reducción del Se (IV) presente en solución a Se elemental ( $\text{Se}^0$ ) que correspondería al proceso de reducción 1 y posteriormente la reducción de  $\text{Se}^0$  a  $\text{Se}^{-2}$ , asociado al proceso de reducción 2. También es posible observar la posterior reoxidación de  $\text{Se}^0$  a Se (IV).

Las reacciones que se producen en cada uno de los procesos que se muestran en la Fig. 4.5 se muestran a continuación [104]:

#### Reducción 1



#### Reducción 2



El proceso de reducción 1 observado en la Fig. 4.5 ocurre a un potencial de reducción 1 estimado  $E = 0,2 \text{ V}$ . Si comparamos este valor con el encontrado en la literatura mostrado en la (4.7) ambos discrepan. Esto se debe, a que las reacciones antes expuestas son dependientes del pH, de manera que este juega un papel importante en la modificación de los valores de potenciales en donde es posible apreciar la reducción de las diferentes especies del selenio presentes en la solución electrolítica.

El proceso de reducción 2 que también es observado en la Fig. 4.5, ocurre a un potencial de reducción 2 estimado  $E = -0, 3\text{V}$ ; valor correspondiente a la reducción de  $\text{Se}^0$  a  $\text{Se}^{2-}$ . Al igual que en el caso anterior, los valores no concuerdan con el valor encontrado en la literatura el cual se muestra (4.8). Los potenciales mostrados en la reacciones corresponden a los potenciales estándar y las variaciones pueden deberse a la temperatura y acidez del medio en el voltamograma, debido a que como se trata de especies ácidas sus potenciales varían conforme al pH [104].

A continuación se muestra el voltamograma cíclico de la interfase Au /  $\text{CdSO}_4 0,1 \text{ M} + \text{SeO}_2 0,001\text{M}$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4 0,05 \text{ M}$  a temperatura ambiente:

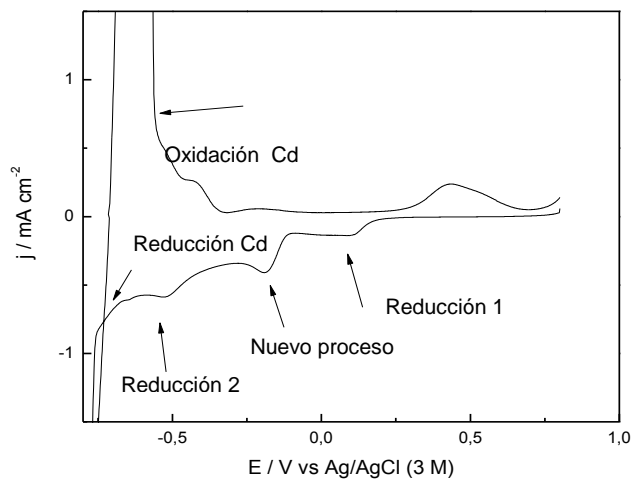


FIGURA 4.6: Voltamograma cíclico de la interfase Au / SeO<sub>2</sub> 0,001 M + CdSO<sub>4</sub> 0,1 M en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05 M, a temperatura ambiente. Velocidad de barrido anódica y catódica = 20 mV s<sup>-1</sup>.

En la Fig. 4.6 se aprecian los procesos que se producen en la interfase del voltamograma correspondiente a la solución; SeO<sub>2</sub> 0,001 M + CdSO<sub>4</sub> 0,1 M en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M. En donde, es posible identificar un nuevo proceso catódico asociado a la formación del CdSe a un valor de potencial estimado de -0,42 V. Los procesos de reducción asociados al Se, se producen a potenciales similares a los que se muestran en la Fig. 4.5. En nuevo proceso observado se debe a la adición de Cd a la solución lo que permite la formación del CdSe.

Uno de los parámetros termodinámicos que deben ser considerado en la electrodeposición de CdSe es la energía libre de formación  $\Delta G_f^\circ = -100,4 \text{ kJ/ mol}$  para esta especie. Este valor nos indica el cambio de energía libre que acompaña al proceso de formación de un mol de este compuesto, indica la tendencia que a, 1 atm y 25 °C tienen los elementos para formar en este caso CdSe.

La reacción que se produce para la formación del CdSe es la siguiente:



El potencial estándar de la reacción (2.16) viene dado por:

$$E_{\text{CdSe}} = E_{\text{Cd}} - \Delta G_f^\circ / 2F \text{ (Ec. 4.3)}$$

$$E_{\text{CdSe}} = -0,622 \text{ V} + 100400 \text{ Jmol}^{-1} / 2 \cdot 96500 \text{ C mol}^{-1}$$

$$E_{\text{CdSe}} = -0,102 \text{ V}$$

En consecuencia, la formación del compuesto se desplaza anódicamente en la cantidad de  $-\Delta G_f^\circ / 2F$ , definiendo así un dominio de potenciales donde el metal puede ser depositado selectivamente sobre el calcogenuro.

Como es posible apreciar en la Fig. 4.6 posterior al proceso nuevo asociado a la electrodeposición del CdSe, se aprecia la reducción del Se, de manera que existe una importante formación de  $\text{Se}^{2-}$  el cual podría interferir en la formación de compuestos no estequiométricos. Aunque la estequiometría del compuesto CdSe formado no se conocerá hasta obtener los resultados de las películas formadas.

De igual manera debido a que el material menos noble determina el potencial (Cd), la concentración de este deber ser mayor que la concentración del Se. Así la deposición de  $\text{AxBy}$  involucra la deposición tanto de A como de B y la interacción entre ambos hace posible la deposición del componente A, a valores de potenciales más positivos que el requerido para depositar A puro. En otras palabras, B induce la deposición del componente menos noble. Con la finalidad de evitar este exceso de Se en los depósitos formado, se debe utilizar concentración reducida de Se con respecto al Cd [96].

Las concentraciones de Se adecuadas deben ser menores ( $10^{-3}$  y  $10^{-4}$  M) con la finalidad de obtener una la relación de estequiométrica 1:1 [7].

#### **4.2 Estudios Voltamétricos de las diferentes soluciones en medio ácido sobre $\text{SnO}_2:F$ (FTO) como electrodo de trabajo**

Tras conocer los procesos de reducción y oxidación que se producen en la interfase Au/soluciones estudiadas y encontrar las condiciones aparentemente más adecuadas para la formación del CdS y CdSe. Se deben conocer las respuestas voltamétricas sobre un electrodo de trabajo esta vez de FTO ( $\text{SnO}_2:F$ ) con la finalidad de

determinar el intervalo más adecuado de potencial en el cual se trabajaría en la formación de las películas de CdS, CdSe y mezcla sobre FTO como electrodo de trabajo.

Se optó por la utilización de este electrodo de trabajo (FTO), el cual pertenece a la familia de los óxidos conductores transparentes (TCO) siendo uno de los más populares.

El  $\text{SnO}_2$  posee un ancho de banda prohibida de 3.7 eV lo cual le da la característica de ser transparente, y si es dopado convenientemente, muestra una alta reflectividad infrarroja. Esta propiedad se debe a la presencia de electrones libres aportados por dicho dopante. El dopado se realiza generalmente con la incorporación de F, lo que tiene como consecuencia una mayor movilidad electrónica.

Otra característica que presenta el FTO es fácil de analizar luego de su utilización y también es fácil de elaboración, lo que se traduce en un menor costo de adquisición.

Previo a la electrodeposición de las películas de CdS, CdSe y mezclas se estudió las respuestas voltamétricas de las soluciones de  $\text{CdSO}_4$  0,2M,  $\text{SeO}_2$  0,002 M,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1 M medio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05 M) al igual que en el caso anterior, esta vez sobre FTO.

La siguiente figura, muestra la respuesta voltamétrica de la interfase FTO/  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05 M, a temperatura ambiente.

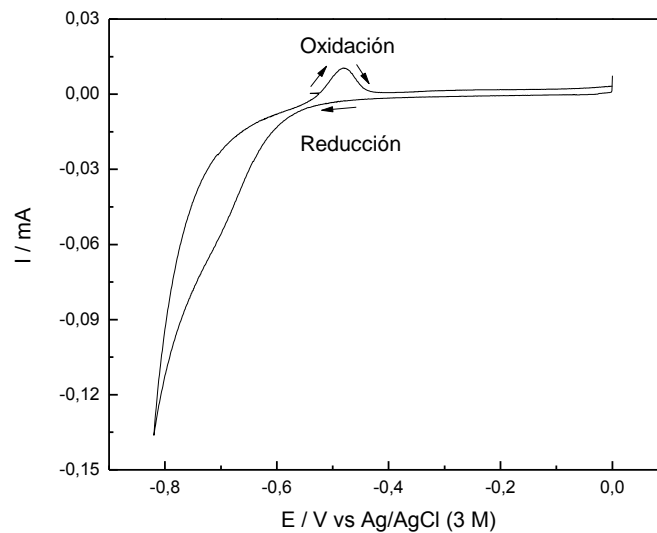
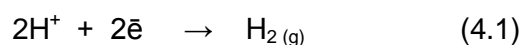
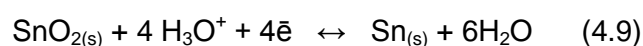


FIGURA 4.7: Voltamograma cíclico de la interfase FTO/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05M, a temperatura ambiente. Velocidad de Barrido anódica y catódica = 20 mV s<sup>-1</sup>.

En la Fig. 4.7, es posible observar un incremento significativo de la corriente catódica desde aproximadamente los -0.58 V a los -0.80 V como se indica en la gráfica, y se observa un pico de reoxidación anódico aproximadamente a los -0.52 V durante el barrido inverso. Los procesos observados se atribuyen a la reducción de SnO<sub>2</sub> a Sn metálico y su posterior reoxidación, según la siguiente reacción:



Se observa también la reducción de los iones H<sup>+</sup> a un valor de potencial cercano a -0,7 V.

Aunque estos procesos se producen en las voltamogramas que estudiaremos a continuación, se mostrará que las corrientes que se producen debido a la reacción (24) son muy pequeñas por lo que se hacen despreciables frente a los procesos de formación de CdS, CdSe y sus mezclas y prácticamente no influyen en la electrodeposición de este compuesto.

La siguiente figura muestra la respuesta voltamétrica de la interfase FTO/ CdSO<sub>4</sub> 0,1M en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05M, a temperatura ambiente. Velocidad de Barrido anódica y catódica = 20 mV s<sup>-1</sup>.

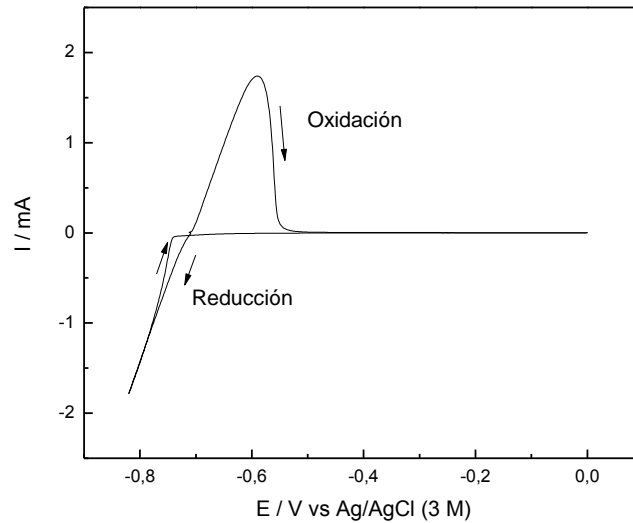


FIGURA 4.8: Voltamograma cíclico de la interfase  $\text{SnO}_2$ : F/  $\text{CdSO}_4$  0.1M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.05M, a temperatura ambiente. Velocidad de Barrido anódica y catódica =  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

En la Fig. 4.8, se observa el comportamiento de la solución de  $\text{CdSO}_4$  0.1 M +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.05M, esta vez sobre un electrodo de trabajo FTO, es muy similar al voltamograma obtenido utilizando un electrodo de trabajo de Au. En el voltamograma es posible observar el proceso de reducción de Cd a un potencial cercano a de -0,700 V, valor que concuerda al teórico (4.1), con la posterior reoxidación de este mismo a un potencial cercano de -0.590 V.

La siguiente figura, muestra la respuesta voltamétrica de la interfase  $\text{SnO}_2$ : F/  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.05 M, a temperatura ambiente.

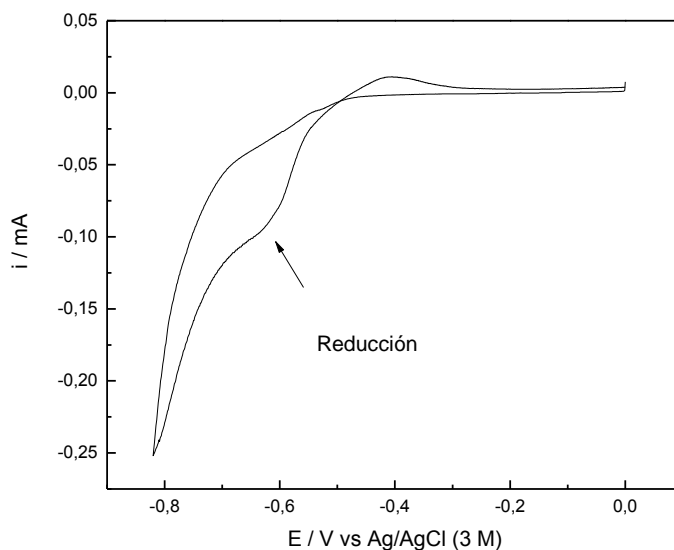


FIGURA 4.9: Voltamograma cíclico de la interfase  $\text{SnO}_2$ : F/  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,01 M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05M, a temperatura ambiente. Velocidad de Barrido anódica y catódica =  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , solución fresca.

La Fig. 4.9 muestra el voltamograma obtenido para la interfase FTO/  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,01 M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.05 M, en donde es posible apreciar un curvatura a un valor de potencial aproximada de -0,6 V, ésta se asocia a la reducción del tiosulfato según las reacciones expuesta anteriormente.

En este caso es posible observar el pico catódico asociado a la reducción del tiosulfato a diferencia de la Fig. 4.3. Utilizando FTO como electrodo de trabajo es posible apreciar más fácilmente el proceso en cuestión.

La siguiente figura, muestra la respuesta voltamétrica de la interfase  $\text{SnO}_2$ : F/  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,01 M +  $\text{CdSO}_4$  0.05 M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.05M, a temperatura ambiente.

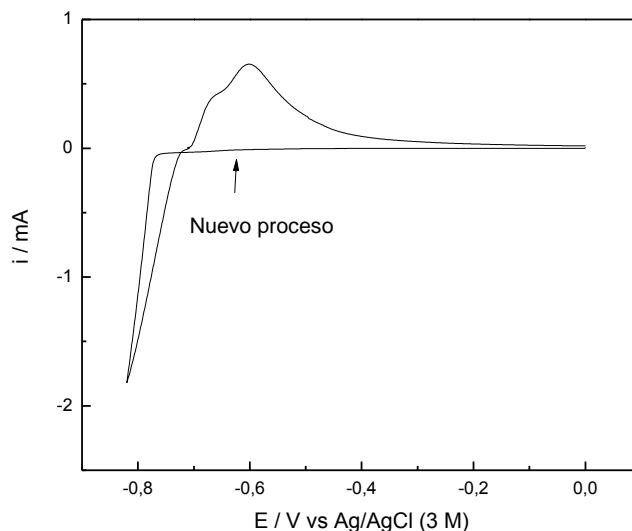
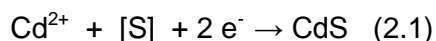


FIGURA 4.10: Voltamograma cíclico de la interfase SnO<sub>2</sub>: F/ Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,01 M + CdSO<sub>4</sub> 0.05 M en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05M, a temperatura ambiente. Velocidad de Barrido anódica y catódica = 20 mV s<sup>-1</sup>.

En la figura anterior se muestra el voltamograma de la solución Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,01 M + CdSO<sub>4</sub> 0.05 M en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05M sobre el vidrio FTO, en donde es posible apreciar las respuestas obtenidas al realizar la experimentación. La respuesta es similar al voltamograma observado en la Fig. 14 sobre un electrodo de Au. En donde se observa levemente la aparición de un nuevo proceso asociado a la formación de CdS según la siguiente reacción:



Donde [S] corresponde a una fuente de azufre. Debido a la inestabilidad de tiosulfato, se produce una cantidad excesiva de azufre el cual se reduce simultáneamente junto a los iones H<sup>+</sup>, esto tiene lugar a un valor de potencial superior a -0,7 V.

La reducción del Cd se produce a un potencial cercano a -0,7 V. De acuerdo a lo expuesto anteriormente y conforme a la Fig. 4.10 en nuevo proceso comienza a un potencial cercano a -0,6 V si se compara con la Fig. 4.9 el proceso también se aprecia la reducción del tiosulfato a un potencial de -0,6 V de manera que esto concuerda con el potencial del nuevo proceso asociado a la formación de CdS.

A continuación la figura muestra el estudio voltamétrico de la interfase  $\text{SnO}_2$ : F/  $\text{SeO}_2$  0,001 M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.05M.

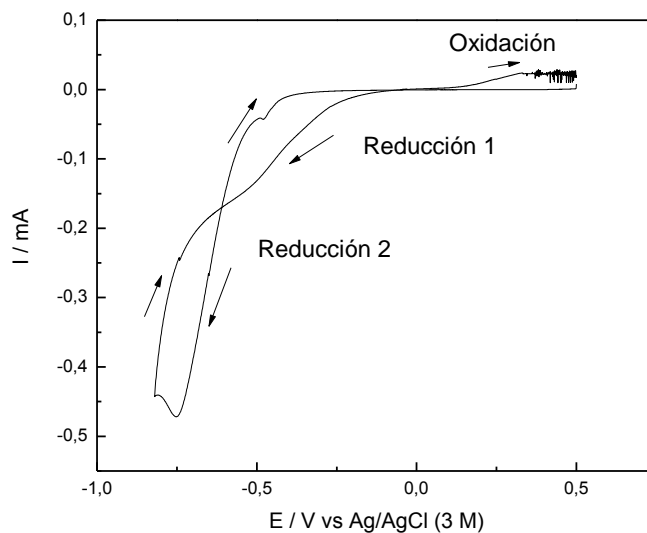


FIGURA 4.11: Voltamograma cíclico de la interfase  $\text{SnO}_2$ : F/  $\text{SeO}_2$  0,001 M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.01M, a temperatura ambiente. Velocidad de Barrido anódica y catódica =  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

El comportamiento de la solución  $\text{SeO}_2$  0,001 en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.01M FTO, si es similar al observado sobre el electrodo Au. Se observa un proceso de reducción de Se según las reacciones (4.7) y (4.8) las cuales ya fueron discutidas anteriormente.

La siguiente figura, muestra la respuesta voltamétrica de la interfase  $\text{SnO}_2$ : F/  $\text{SeO}_2$  0,001 M +  $\text{CdSO}_4$  0.1M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.05M, a temperatura ambiente.

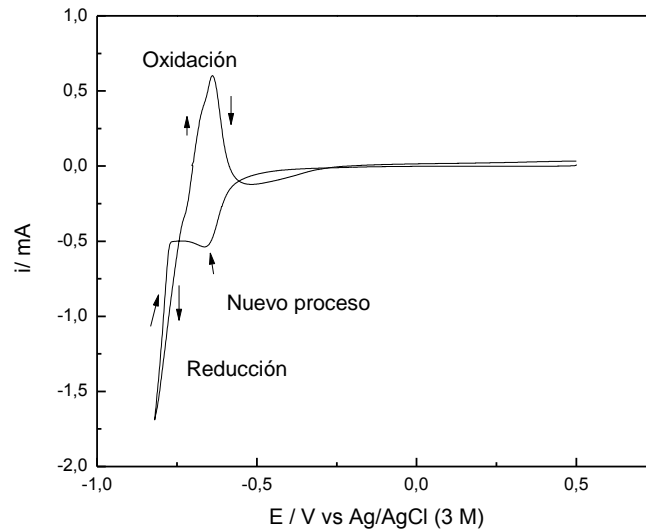


FIGURA 4.12: Voltamograma cíclico de la interfase SnO<sub>2</sub>: F/ SeO<sub>2</sub> 0,001 M + CdSO<sub>4</sub> 0,1 M en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05 M, a temperatura ambiente. Velocidad de barrido anódica y catódica = 20 mV s<sup>-1</sup>.

El voltamograma de la Fig. 4.12 se asemeja bastante al obtenido sobre el electrodo de Au.

Si se comparan las figuras 4.11 y 4.12, en esta último es posible apreciar la aparición un nuevo proceso como se indica en la gráfica, este proceso se asocia a la formación del CdSe a un valor de potencial aproximado de -0,6 V. La reacción global que se produce se muestra a continuación:



El mecanismo por el cual se forma el CdSe fue discutido anteriormente en donde el proceso de formación es el mismo.

Debido a los valores de corriente registrados en los voltamogramas obtenidos sobre el vidrio conductor para las diferentes soluciones, es que se considera que la corriente proporcionada por la reacción (2.15) es despreciable frente a los procesos de formación del CdS, CdSe y las posteriores mezclas.

Gracias a los estudios realizados tanto sobre los electrodos de Au y FTO, los voltamogramas obtenidos nos permiten apreciar los valores de potenciales a los cuales

aparentemente se produce la formación tanto de CdS y CdSe. Potenciales que nos permitirán obtener posteriormente las mezclas ( $\text{CdS}_x\text{-Se}_{(1-x)}$ ).

Debido a que los procesos de formación de ambos semiconductores (CdS y CdSe) se producen aparentemente a valores de potenciales cercanos, lo que favorecerá la posterior formación de las mezclas ( $\text{CdS}_x\text{-Se}_{(1-x)}$ ). Debido a lo anterior se optó por un intervalo de potenciales de trabajo, cuyos valores fluctúan entre -0.600V a -0.660 V.

#### **4.3 Electrodeposición de películas delgadas de CdS y CdSe sobre Vidrio conductor $\text{SnO}_2$ : F como electrodo de trabajo**

La electrodeposición potencioestática se utilizó para la obtención de las películas tanto de CdS y CdSe a los potenciales nombrados anteriormente. La técnica consiste en mantener un cierto valor de potencial constante y observar la variación de la corriente en función del tiempo.

Se realizaron depósitos a tres valores de potenciales:

- -0,600 V
- -0,640 V
- -0,660 V

A continuación se muestran las curvas de deposición de CdS sobre el  $\text{SnO}_2$ : F (FTO):

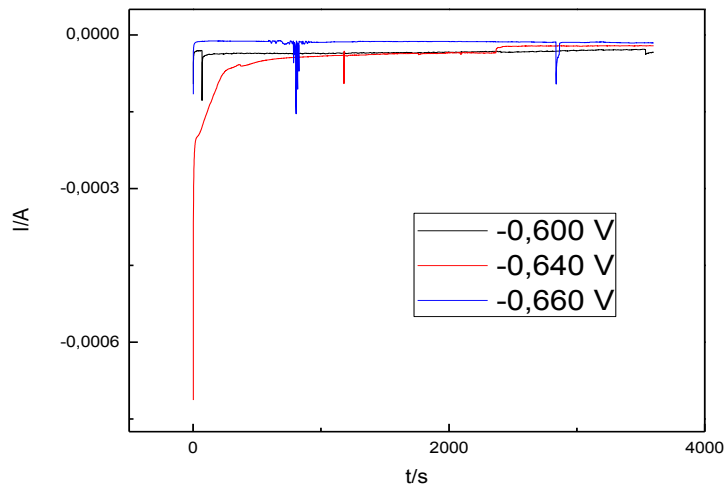


FIGURA 4.13: Depósito Potenciostático de la interfase FTO/  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,01 M +  $\text{CdSO}_4$  0.05 M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.05M a 50 °C. A diferentes valores de potencial por un tiempo de 3600 segundos cada una.

Las corrientes experimentadas para cada una de las películas depositadas de CdS durante una hora a diferentes valores de potencial se muestra en la Fig. 4.13. La curva negra corresponde a la respuesta obtenida para la película a un potencial 0,600 V, mientras que la curva roja a un potencial 0,640 V y por último la curva azul a un valor de potencial de 0,660 V.

Debido a las características de las películas obtenidas (débil intensidad de color y poco espesor de éstas) se optó por realizar nuevamente la electrodeposición de las películas a los mismos valores de potenciales variando esta vez el tiempo de electrodeposición de 3600 segundos a 7200 segundos. Dado que no se trataba de películas óptimas, ya que, eran muy delgadas y presentaban una coloración débilmente amarilla (color característico del CdS).

Encontrando que la película que presentaba un mayor grosor y una coloración amarilla más intensa, era la película obtenida a un potencial de de -0,640 V.

Las mismas pruebas realizadas para la electrodeposición de las películas de CdS, fueron realizadas para la obtención de CdSe.

A continuación se muestran las curvas de deposición de CdSe sobre el SnO<sub>2</sub>: F (FTO):

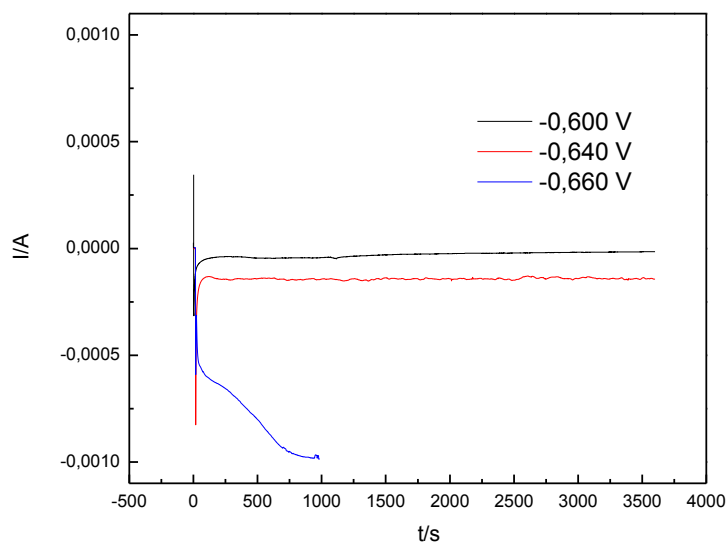


FIGURA 4.14: Depósito Potenciostático de la interfase SnO<sub>2</sub>: F/ SeO<sub>2</sub> 0,002 M + CdSO<sub>4</sub> 0,2 M en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05M a 50 °C. A diferentes valores de potencial por un tiempo de 3600 segundos cada una.

Las curvas obtenidas se muestran en la Fig. 4.14 las cuales se identifica mediante un color característico dependiendo del potencial. La película obtenida a -0,660 V, luego de unos segundos de experimentación comenzó a apreciarse un aumento significativo de la corriente, lo que tiene como consecuencia la formación de Cd metálico sobre la película. Las películas que presentaban las mejores características obtenidas bajo estas condiciones fueron conseguidas a los siguientes valor de potenciales -600 mV y -640 mV. Las películas presentaban una coloración marrón-rojizo (color característico del CdSe) y espesor adecuado.

Debido a que la película de CdS que presentaban las mejores características fue obtenida a un potencial de -0,640 V y dado que posteriormente se requiere la realización de las mezclas se determinó que el potencial de trabajo más adecuado será -0,640 V.

La experimentación anterior también fue llevada a cabo a mayores temperaturas sin obtener los resultados esperados, debido a que la solución que contenía azufre se

tornaba amarilla con mayor rapidez. Esto, debido al aumento de la velocidad que tenía como consecuencia la precipitación de azufre.

El incremento de la temperatura produce invariablemente un aumento de la velocidad, en efecto, en muchas reacciones un ascenso de 10 °C duplica dicha velocidad, y a veces el efecto es aún mayor. Es por esta razón que se optó por una temperatura de 50 °C, como la temperatura más adecuada para llevar a cabo la experimentación.

#### **4.4 Electrodeposición de películas delgadas de $CdS_x-Se_{(1-x)}$ sobre Vidrio conductor $SnO_2$ : F como electrodo de trabajo**

Buscando las condiciones óptimas para la electrodeposición de las mezclas, se varió el pH de las soluciones encontrando que los valores más adecuados para cada una de las éstas son los mostrados en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Muestras las soluciones y sus correspondientes concentraciones de cada una de estas, las cuales fueron empleadas en esta investigación.

<b>Mezclas</b>	<b>Vol. <math>CdSO_4</math> 0,05 M en + <math>Na_2S_2O_3</math> 0,01 M (pH solución 1,96) / mL</b>	<b>Vol. <math>SeO_2</math> 0,002 M+ <math>H_2SO_4</math> 0,05 M, (pH solución 1,98) / mL</b>	<b>Volumen final / mL</b>
<b>CdS</b>	40	0	40,0
<b>Mezcla 1</b>	40	0,5	40,5
<b>Mezcla 2</b>	40	1	41
<b>Mezcla 3</b>	40	1,5	41,5
<b>Mezcla 4</b>	40	2	42
<b>Mezcla 5</b>	40	3	43

Los valores expuestos anteriormente, pueden ser extrapolados a un volumen mayor, partiendo de un volumen final de 250 mL. Encontrando que éstas son las condiciones óptimas de trabajo para esta tesis.

La experimentación fue llevada a cabo a  $-0,640\text{ V}$  y a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  con un tiempo de electrodeposición de 1 hora cada una de la mezclas. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente gráfica:

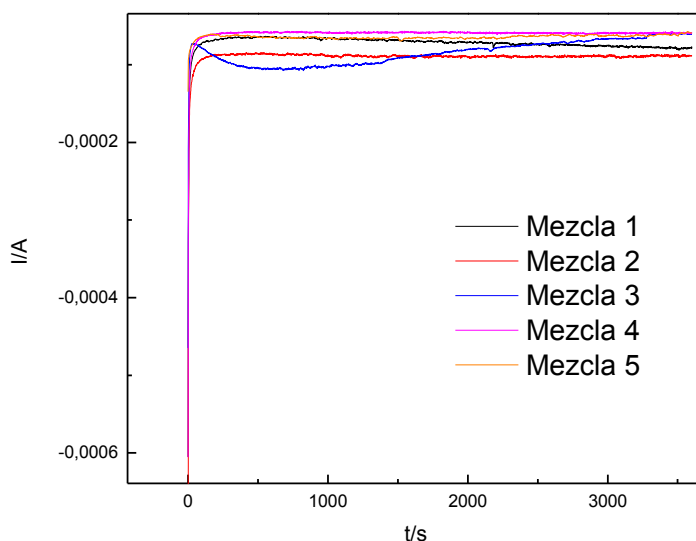


FIGURA 4.15: Depósitos Potenciostáticos de la interfase  $\text{SnO}_2$ : F/  $\text{CdSO}_4$  0,2 M (pH: 1,96) +  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,01 M +  $\text{SeO}_2$  0,002 M (pH: 1,98) a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A un valor de potencial de  $-640\text{ mV}$  por un tiempo de 3600 segundos cada una.

En la Fig. 4.15, se aprecian las curvas obtenidas en la electrodeposición de las diferentes mezclas de composición variada de selenio, según la Tabla 4.1.

Las películas obtenidas presentaban un degrade en su coloración desde un amarillo claro hasta un marrón-rojizo oscuro, de manera que a simple vista es posible apreciar que aparentemente se han obtenidos los productos deseados. Esto se refleja en el color de las muestras. Para el CdS, el color es amarillo claro. A medida que aumenta el contenido de Se, las muestras adquieren una coloración más bien rojiza.

En la Fig. 4.16, se muestran las diferentes películas obtenidas y la coloración que estas presentan, de esta manera es posible observar con mayor facilidad como se modifica el color de la película conforme se aumenta la concentración de selenio favoreciendo así la formación de las mezclas de  $\text{CdS}_x\text{-Se}_{(1-x)}$ .

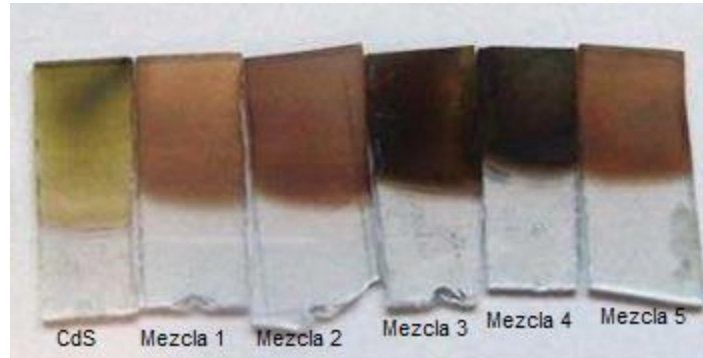


FIGURA 4.16: Muestras del compuesto  $\text{CdS}_x\text{-Se}_{(1-x)}$  para diferentes valores de  $x$ , entre  $x=0$  y  $x=1$ .

#### **4.5 Análisis de las películas de CdS, CdSe y sus mezclas mediante difracción de rayos-X (XRD)**

Mediante esta técnica se caracterizaron las fases con la finalidad de evaluar la cristalinidad de la película formada.

La Fig. 4.17 se muestra el difractograma de FTO.

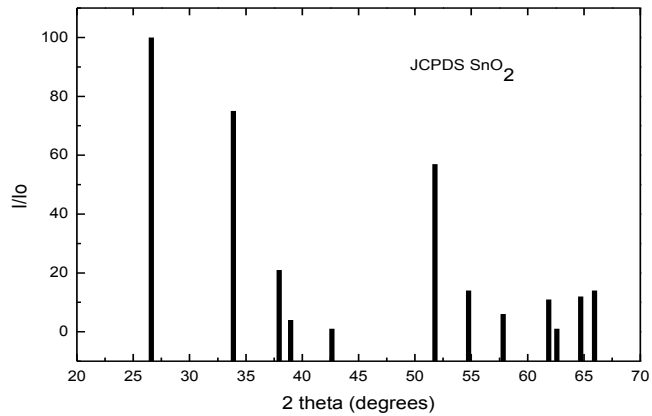


FIGURA 4.17: Difractograma del Vidrio conductor SnO<sub>2</sub>: F.

En la Fig. 4.18 se muestra el difractograma obtenido para la película de CdS obtenida a -0,640 V a 50 °C, luego de dos horas de electrodeposición y su correspondiente patrón JCPDS CdS Cúbica.

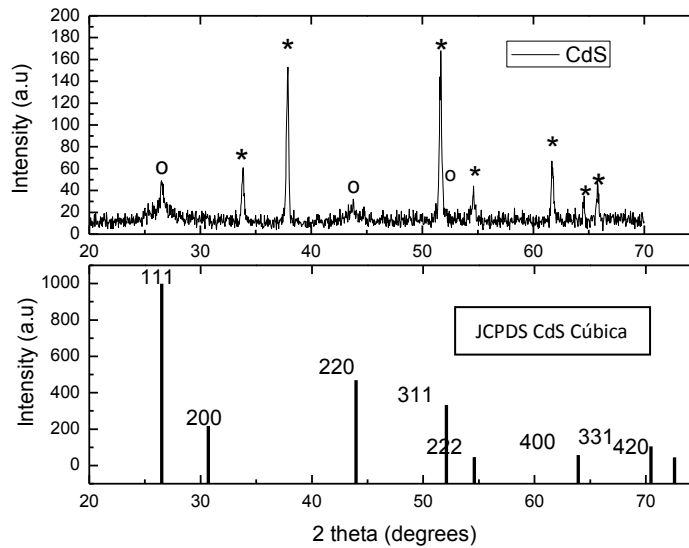


FIGURA 4.18: Difractograma la película de CdS obtenida a un potencial de -0,640 V a 50 °C. En donde \*: indica las señales del FTO y o: señales del CdS.

En la Fig. 4.18 se muestra el difractograma de la película de CdS obtenido a un potencial -0,640 V y a una temperatura de 50 °C y un tiempo de deposición de 7200 segundos, junto con el difractograma encontrado para el patrón JCPDS CdS Cúbica. Los signos que se muestran en la figura corresponden a las señales pertenecientes a FTO (\*) y de la película estudiada (○), señales que concuerdan con los picos de difracción correspondiente al patrón JCPDS CdS cúbico.

Gracias a la fig. 4.18 es posible apreciar que las señales obtenidas (○) concuerdan con los picos de difracción característicos de los planos de reflexión del patrón JCPDS. Los picos de difracción a  $2\theta = 26^\circ$ ,  $43^\circ$  y  $52^\circ$  son atribuidos a los planos (111), (220) y (311) del CdS, estos se encuentran separados por distancias (espaciado  $d_{hkl}$ ) características. El valor del espaciado  $d_{hkl}$  (distancia) puede ser obtenidas mediante la ecuación de Bragg que se muestra a continuación:

$$2d\text{sen}\theta = \lambda \text{ (Ec 4.3)}$$

- $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X
- $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina y,
- $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

En donde  $d$  se puede despejar de la siguiente manera:

$$d = \frac{\lambda}{2} \text{sen } \theta \text{ (Ec. 4.4)}$$

En este caso en particular la intensidad de los picos es mucho menor en comparación al los observados en el patrón JCPDS CdS, debido a que los depósitos fueron obtenidos a una temperatura de 50 °C, solo se obtuvo la estructura cristalina del Cúbica y no la hexagonal. Debido a lo anterior que los picos no son muy intensos puesto que la cristalinidad de los compuestos mejora en función de la temperatura.

También se puede obtener el tamaño medio de la partícula que forma la película mediante el ancho de pico de difracción de Bragg, el cual depende del tamaño de la partícula. Cuando el tamaño de partícula promedio decae por debajo de los 2000 Å, los picos se vuelen más anchos y disminuye su intensidad.

En la Fig. 4.19 se muestra el difractograma obtenido para la película de CdSe obtenida a -0,640 V a 50 °C, luego de una hora de electrodeposición y el patrón difracción correspondiente JCPDS CdSe cúbico.

No está el archivo pero me lo conseguirá Don Enrique

FIGURA 4.19: Difractograma la película de CdSe obtenida a un potencial de -0,640 V a 50 °C y patrón de difracción JCPDS CdSe Cúbico. En donde \*: indica las señales del FTO y o: señales del CdSe.

En la Fig. 4.19 se muestra el difractograma de la película de CdSe obtenido a un potencial -0,640 V a una temperatura de 50 ° C por un tiempo de electrodeposición de 3600 segundos. Las signos que se muestran en la figura corresponden a las señales pertenecientes a FTO (\*) y de película en estudio (o), las cuales concuerdan con los picos de difracción correspondiente al patrón JCPDS CdSe cúbico, se observan las señales obtenidas (o), concuerdan con los picos de difracción característicos de los planos de reflexión del patrón JCPDS. Los picos de difracción a  $2\theta = 25^\circ$  y  $42^\circ$  son atribuidos a los planos (111) y (220) del CdSe. Al igual que en caso anterior los picos no presentan una intensidad considerable debido a la cristalinidad de la película obtenida a la temperatura empleada.

En la Fig. 4.20 se muestra el difractograma obtenido para la mezcla 1, de composición varia de selenio según la Tabla. 2 obtenida a -0,640 V a 50 °C, luego de una hora de electrodeposición.

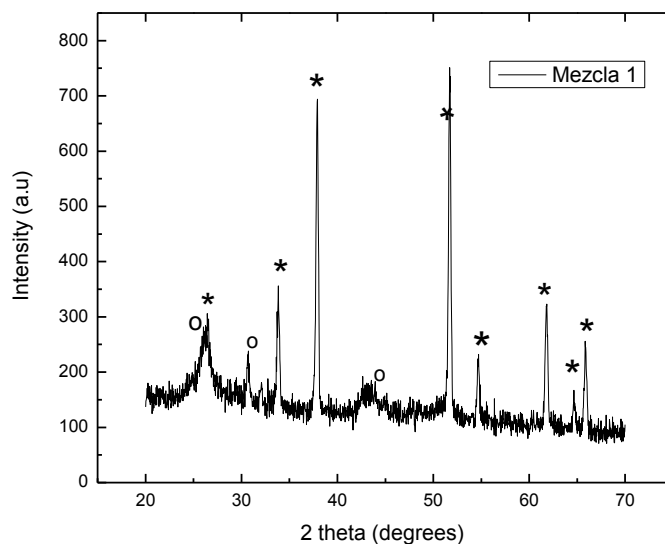


FIGURA 4.20: Difractograma de la mezcla 1 obtenida a un potencial de  $-0,640\text{ V}$  a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En donde \*: indica las señales del FTO y o: señales del CdS.

Las signos que se muestran en la figura corresponden a las señales pertenecientes a FTO (\*) y a la película estudiada (o), señales que concuerdan con los picos de difracción más bien de patrón de CdS Fig. 4.19. No se observan señales aparentes que correspondan a la formación del CdSe debido a la que la adición de selenio es mínima en función de la concentración de azufre en la solución. Esto no indica que el CdSe no se halla depositado en la mezcla 1, sino que la formación de CdSe se ve menos favorecida en comparación a la formación de CdS, lo que podría tener como resultado una señal débil que no es posible apreciar en el difractograma. Se observa la aparición de una nueva señal correspondiente al CdS a  $2\theta = 30^{\circ}$ . Por lo tanto se observan señales correspondientes a CdS con picos de difracción a  $2\theta = 26^{\circ}$ ,  $30^{\circ}$  y  $43^{\circ}$  son atribuidos a los planos (111), (200) y (220).

En la Fig. 4.21 se muestra el difractograma obtenido para la mezcla 2, de composición varía de selenio según la Tabla. 4.1 obtenida a  $-0,640\text{ V}$  a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , luego de una hora de electrodeposición.

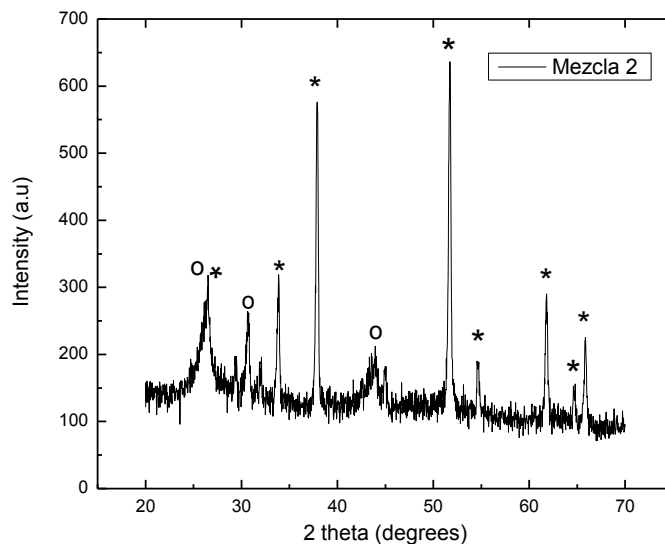


FIGURA 4.21: Difractograma de la mezcla 2 obtenida a un potencial de -0,640 V a 50 °C. En donde \*: indica las señales del FTO y o: señales del CdS.

Las signos que se muestran en la figura anterior corresponden a las señales pertenecientes a FTO (\*) y a la película estudiada (o), señales que concuerdan con los picos de difracción más bien de patrón de CdS que se aprecia en la Fig. 4.19. Al igual que en caso anterior, no se observan señales aparentes que correspondan a la formación del CdSe, aunque se aprecia un hombro a un ángulo  $2\theta = 25^\circ$  que puede ser asociado al CdSe. Debido a que el azufre es más pequeño que es selenio éste último presenta un menor ángulo de difracción y el hombro que posteriormente comienza a agudizarse en las gráficas que se mostraran más adelante permitirán ver con mayor claridad esta señal.

Las señales en la gráfica correspondientes a CdS con picos de difracción a  $2\theta = 26^\circ$ ,  $30^\circ$  y  $43^\circ$  son atribuidos a los planos (111), (200) y (220).

En la Fig. 4.22 se muestra el difractograma obtenido para la mezcla 3, de composición variada de selenio según la Tabla. 4.1 obtenida a -0,640 V a 50 °C, luego de una hora de electrodeposición.

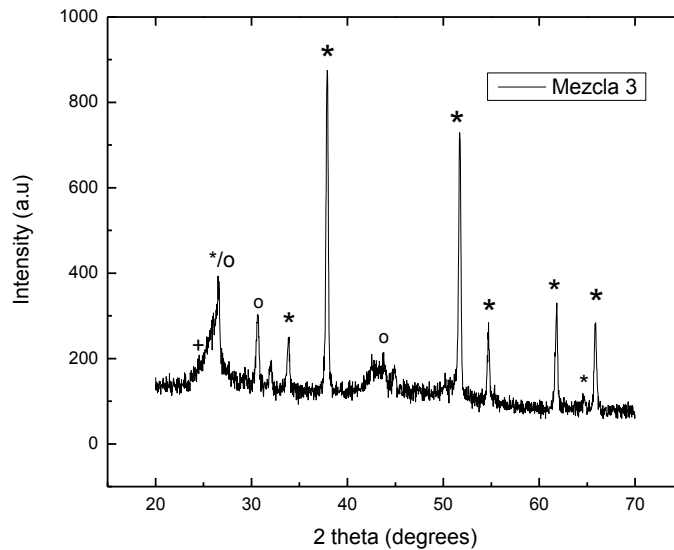


FIGURA 4.22: Difractograma de la mezcla 3 obtenida a un potencial de  $-0,640\text{ V}$  a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En donde \*: indica las señales del FTO, o: señales del CdS +: señal aparentemente correspondiente al CdSe.

Las signos que se muestran en la figura corresponden a las señales pertenecientes a FTO (\*) y a la película estudiada (o), las cuales coinciden con los picos de difracción más bien de patrón de CdS Fig. 4.19 y (+) corresponde a una leve señal aparente del CdSe según el patrón Fig. 4.20. Se observa una separación del hombro nombrado anteriormente y una disminución de la señal de CdS a un ángulo  $2\theta = 43^{\circ}$ . Por lo que solo se observan señales correspondientes a CdS con picos de difracción a  $2\theta = 26^{\circ}$ ,  $30^{\circ}$  y  $43^{\circ}$  son atribuidos a los planos (111), (200) y (220) y también pico de difracción aparente  $2\theta = 25^{\circ}$  atribuido al plano (111). Lo que indicaría que se está favoreciendo la formación de una manera más efectiva de CdSe por sobre el CdS.

En la Fig. 4.23 se muestra el difractograma obtenido para la mezcla 4, de composición variada de selenio según la Tabla. 4.1 obtenida a  $-0,640\text{ V}$  a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , luego de una hora de electrodeposición.

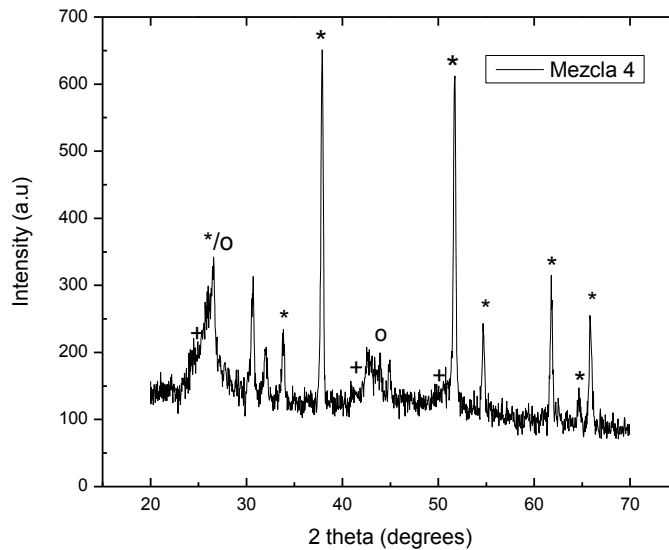


FIGURA 4.23: Difractograma de la mezcla 4 obtenida a un potencial de -0,640 V a 50 °C. En donde \*: indica las señales del FTO, o: señales del CdS +: señal aparentemente correspondiente al CdSe.

Las signos que se muestran en la figura corresponden a las señales pertenecientes a FTO (\*) y a la películas en estudio (o), estos últimos concordantes con los picos de difracción más bien de patrón de CdS Fig. 4.19 y (+) corresponde a una leve señal aparente del CdSe según el patrón Fig. 4.20. Por lo que solo se observan señales correspondientes a CdS con picos de difracción a  $2\theta = 26^\circ$ ,  $30^\circ$  y  $43^\circ$  son atribuidos a los planos (111), (200) y (220) y también pico de difracción aparente  $2\theta = 25^\circ$ ,  $42^\circ$  y  $49^\circ$  atribuido al plano (111), (220) y (311). De lo anterior se puede deducir que en la formación de esta película se favorece levemente la formación de CdSe contrarrestando un poco la formación CdS.

En la Fig. 4.24 se muestra el difractograma obtenido para la mezcla 5, de composición varia de selenio según la Tabla. 4.1 obtenida a  $-0,640\text{ V}$  a  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , luego de una hora de electrodeposición.

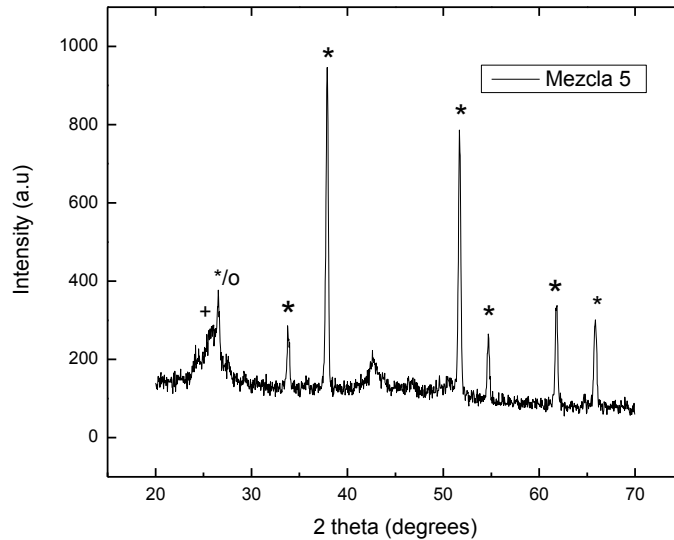


FIGURA 4.24: Difractograma de la mezcla 5 obtenida a un potencial de  $-0,640\text{ V}$  a  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . En donde \*: indica las señales del FTO, o: señal CdS +: señal correspondientes al CdSe.

En la Fig. 4.24, correspondiente a las mezcla 5, es posible observar con mayor claridad la intensificación del hombro debido a la señal del CdSe, y una desaparición casi completa de las señales correspondientes a CdS. Como se observa en la figura la señal del sustrato y del CdS se superponen a un ángulo aproximado de  $2\theta=26\text{ }^\circ$ , de manera que no es posible atribuir esa señal solo al sustrato. Lo que si se aprecia con claridad son la desaparición de las señales a los ángulos  $2\theta=30\text{ }^\circ$  y  $43\text{ }^\circ$  correspondientes a los planos (200) y (220) del CdS.

La señal observada a un ángulo  $2\theta=25\text{ }^\circ$  se asocia al plano (111) según el patrón de difracción de CdSe Fig. 4.20.

De esta manera se observa que las películas de CdS y CdSe obtenidas presentan una estructura cristalina cúbica (fcc) y las mezclas muestran que a medida que se

aumenta la concentración de selenio en la solución se favorece la formación del CdSe según las señales de los diferentes difractogramas en comparación con los patrones JCPDS correspondientes. De manera que en la mezcla 5 las señales correspondientes al CdS casi no se aprecian.

La Fig. 4.25 muestra todos los gráficos discutidos anteriormente a excepción del CdSe. De manera de apreciar de manera más clara la variación de los picos según el número de mezcla estudiada.

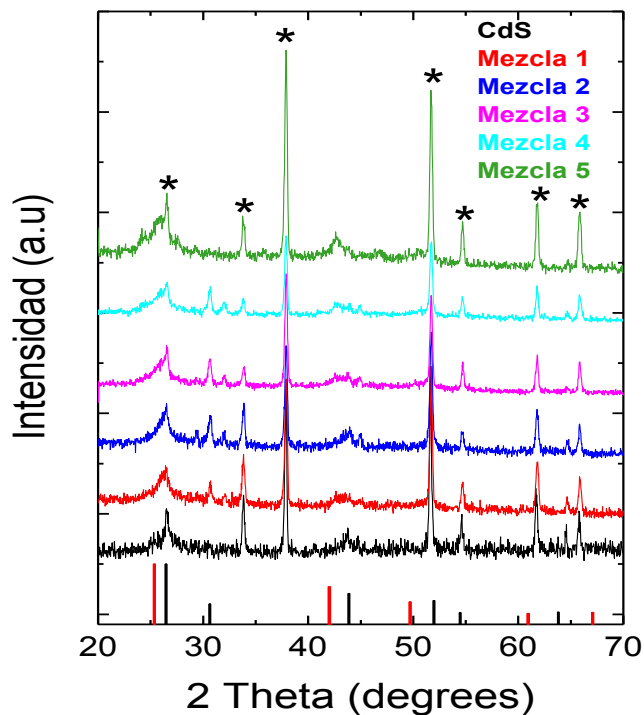


FIGURA 4.25: Análisis XRD de las películas obtenidas desde cada una de las soluciones especificadas en la tabla anterior. En el fondo, se muestran los patrones JCPDS del CdS cúbico (Negro) y del CdSe cúbico (Rojo). Las señales asignadas (\*) corresponden a las difracciones del sustrato (FTO).

#### **4.6 Análisis de composición de las diferentes mezclas obtenidas, mediante la técnica espectrometría de energía dispersiva (EDS)**

La técnica EDS se utilizó con la finalidad de conocer la composición elemental de las muestras obtenidas, su composición atómica y la estequiometría de estas.

En la Fig. 4.26 corresponde a la grafica de composición de las películas obtenidas desde las diferentes soluciones especificadas en la Tabla 4.1.

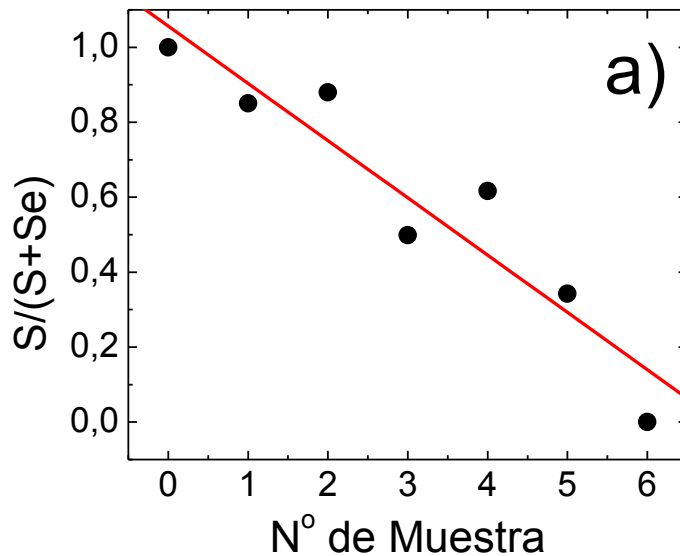


FIGURA 4.26: muestra la grafica obtenida al graficar el número de muestra v/s la relación de S y Se en las películas obtenidas tanto de CdS (0), mezcla 1 (1), mezcla 2 (2), mezcla 3 (3), mezcla 4 (4), mezcla 5 (5) y CdSe (6).

Es posible apreciar en la Fig. 4.26 la variación de la composición de S y Se v/s el número de mezcla en donde CdS (0), mezcla 1 (1), mezcla 2 (2), mezcla 3 (3), mezcla 4 (4), mezcla 5 (5) y CdSe (6). La grafica muestra una linealidad apreciable que nos indica que la relación  $(S/(S+Se))$  disminuye conforme aumenta el número de muestra desde 0 a 6, debido a que se produce un aumento de Se en desmedro de S. El valor de la razón en función del número de mezcla se muestra en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2: muestra la composición de las mezclas y la relación de S/(S+Se) conforme al número de muestra.

Número de Muestra	% de átomos de Cd	% de átomos de S	% de átomos de Se	Relación S/(S+Se)
0	-	-	-	1
1	53,192	39,818	6,99	0,851
2	55,687	39,974	5,399	0,880
3	54,271	22,791	22,931	0,498
4	55,889	27,206	16,906	0,617
5	50,306	17,011	32,683	0,342
6	-	-	-	0

En la Tabla 4.2 es posible apreciar el porcentaje de átomos del Cd, S y Se, como también la variación de S/(S+Se), la muestra (0) correspondiente al CdS solo presenta azufre en su composición por lo que la relación tiene un valor de 1. Mientras que la muestra 6 (6) correspondiente al otro extremo, el cual solo presenta Se en su composición, ya que se trata de la película de CdSe. Las muestras intermedias presentan una disminución en la cantidad de S y por consecuencia un aumento de Se en la película.

Si los datos obtenidos en este análisis de composición son comparados con los datos obtenidos en los estudios de XRD de las diferentes películas, se confirma que la señal del CdS disminuye conforme a la adición de Se en la solución electrolítica pero no desaparece por completo. Es por esto que se observan picos de reflexión correspondientes al CdS en los difractogramas de la mezclas 1, 2, 3, 4 y 5 aunque se

hacen menos intensos hasta inapreciables en la última mezcla. Y a su vez se hace más visible el pico de difracción correspondiente al CdSe.

La Fig. 4.27 que se muestra a continuación corresponde a los resultados obtenidos en otro estudio realizado a las películas obtenidas.

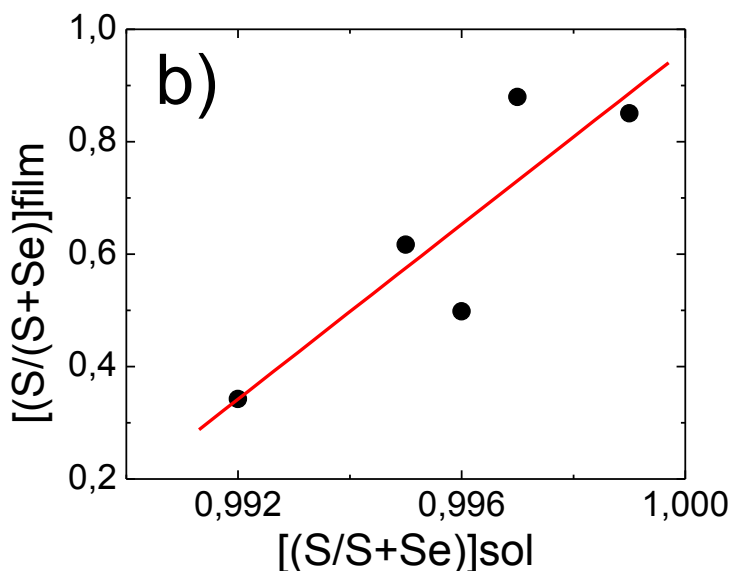


FIGURA 4.27: muestra la gráfica obtenida al graficar [(S)/(S+Se)] sol v/s [(S)/(S+Se)] film. De las diferentes mezclas obtenidas 50 ° C y a un potencial de -0,640 V.

La Fig. 4.27 muestra la gráfica obtenida según la variación de S y Se, tanto en las soluciones como en los films obtenidos, en donde es posible apreciar una linealidad de la gráfica al aumentar la concentración de Se en la solución electrolítica; la película obtenida también muestra un aumento en cuanto a la composición de selenio en éstas.

El primer punto mostrado en la gráfica correspondería a la mezcla 5, la cual presenta una menor razón [(S)/(S+Se)] tanto en la solución como en el film, debido a que como se muestra en la Tabla 4.1 es la solución que presenta la mayor concentración de Se. Las películas de composición variada se depositan debido al aumento de la concentración de Se en la solución, lo que tiene como consecuencia favorecer la formación de CdSe en desmedro de la formación de CdS, por lo que se trata más bien de

una electrodeposición competitiva. La mezcla 5 en consecuencia es la película más rica en Se.

El último punto mostrado en la gráfica corresponde a la mezcla 1, que según se muestra en la Tabla 4.1 es la solución que presenta la menor concentración de Se, lo que tiene como consecuencia una película más bien rica en S, en comparación al resto de las mezclas obtenidas.

En conclusión y de acuerdo a los resultados obtenidos es posible observar cambios significativos en cuanto a la composición de las películas, variando en pequeñas cantidades la composición de la solución.

#### **4.7 Análisis de óptico de las diferentes películas obtenidas, mediante espectroscopia UV-Visible**

Mediante esta técnica es posible conocer la modulación del band gap tanto de las películas de CdS, CdSe y sus mezclas.

En la Fig. 4.28, que se muestra a continuación se aprecia una gama de bordes de absorción entre el amarillo y el rojo, cuyos valores límites corresponden al CdS y CdSe.

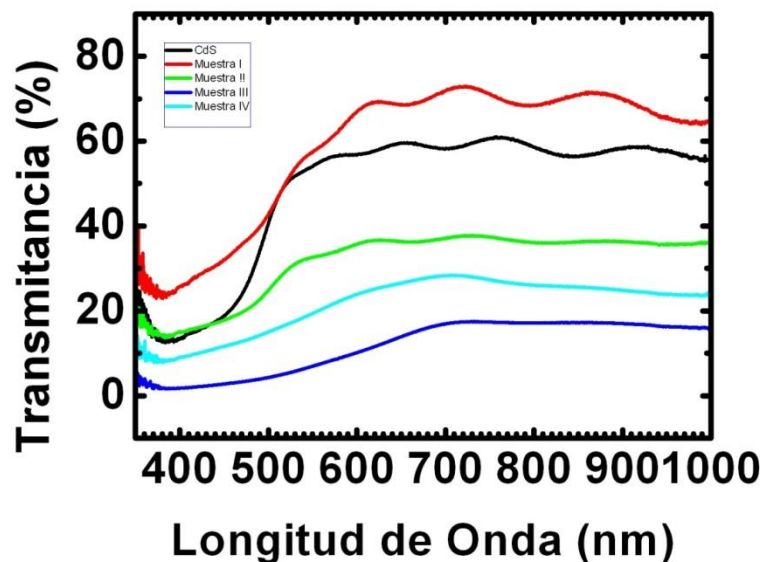


FIGURA 4.28: Espectros de transmitancias de las películas obtenidas de CdS, CdSe y CdS<sub>x</sub>Se<sub>(1-x)</sub> de composición variada.

En la Fig. 4.28, es posible observar un corrimiento del borde de absorción de las diferentes películas obtenidas. El borde es más abrupto para las muestras que contienen una mayor contenido de S (x=1) y se suaviza a medida que decrece el parámetro 'x' (aumento de contenido de Se en la solución).

Los espectros de absorción son uno de los métodos de caracterización más utilizados debido a que se obtienen resultados de manera rápida y sencilla para la determinación de uno de los parámetros más importantes de la Física de los semiconductores: el valor de la energía de la banda prohibida.

El coeficiente de absorción se define como el cociente entre la energía absorbida y la energía incidente por una superficie o sustancia.

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \quad (\text{Ec. 4.5})$$

Donde  $\alpha$  = coeficiente de absorción,  $d$  = espesor de la muestra y  $T$  = transmitancia

El coeficiente de absorción es el parámetro que caracteriza la eficiencia de absorción de fotones por el semiconductor en función de la energía de éstos.

La ecuación que se muestra a continuación es utilizada cuando se trata de transición directa permitida.

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g) \quad (\text{Ec. 4.6})$$

Donde  $h\nu$  es la energía del fotón incidente y  $E_g$  la energía del gap. A un parámetro característico. El valor de  $E_g$  se obtiene por la interpolación de la región lineal al eje de las energías [95].

La gráfica de  $(\alpha h\nu)^2$  frente a  $h\nu$  de las diferentes películas delgadas de CdS y CdSe y CdS<sub>x</sub>Se<sub>(1-x)</sub> Fig. 4.29 reveló que las películas exhiben un valor de band-gap que se desplaza en relación a la composición de las películas desde CdS<sub>x</sub>Se<sub>(1-x)</sub> ( $0 < X < 1$ ), en donde la adición progresiva de Se a la solución electrolito provoca un aumento de éste en la película formada. Esto fue comprobado mediante los análisis discutidos

anteriormente, de manera que es absolutamente concordante con los resultados anteriores.

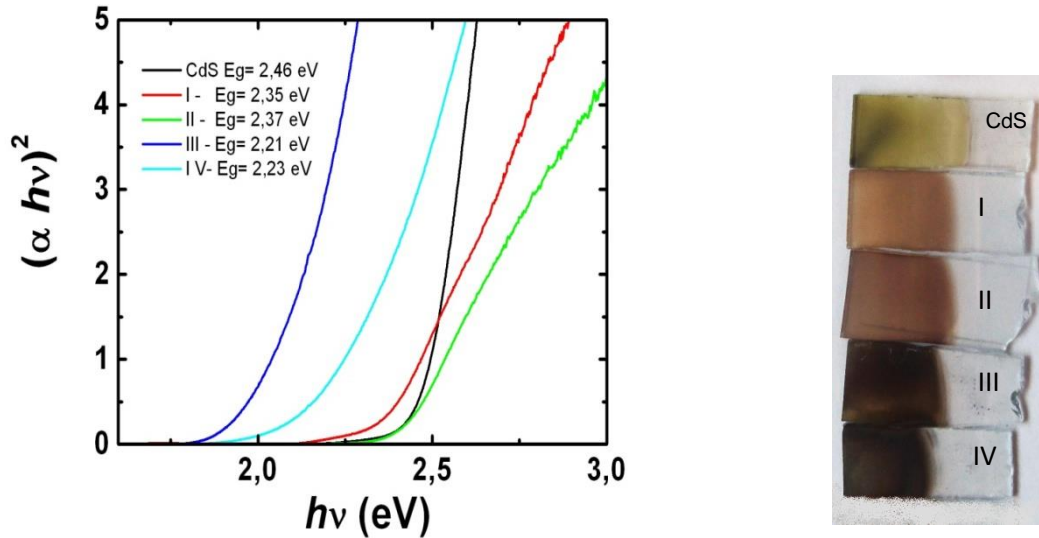


FIGURA 4.29: variación de  $(\alpha h\nu)^2$  frente  $h\nu$  con la composición de las películas delgadas de CdS, CdSe y sus mezclas.

En la figura anterior es fácil apreciar la variación del band gap de cada una de las películas. Siguiendo con el análisis la película que presenta el mayor band gap es CdS con un valor aproximado de 2,46 eV (línea verde) el cual concuerda con el encontrado en la literatura (2,42 eV) y desde ese valor es posible apreciar un leve descenso hasta un valor aproximado de 2,23 eV correspondiente a la mezcla 4. Este leve descenso puede ser asociado a que el selenio se encuentra presente en las películas, como se muestran en los análisis de composición. De manera que se comprueba que la adición paulatina de Se a las mezclas depositadas, tiene como consecuencia la modificación del valor de  $E_g$  hacia valores menores.

Mediante los análisis realizados a las películas en estudio, se puede concluir que la adición de pequeñas cantidades de Se a la solución electrolítica, tiene como consecuencia grandes cambios, tanto a nivel de composición, como en la modulación del band gap. Como también se ve modificada la cristalinidad de las películas, esto debido a

que es posible apreciar cambios en cuanto a los planos de reflexión, favoreciendo la aparición de señales del CdSe en desmedro del CdS. En conclusión la adición de selenio tiene como consecuencia la modificación de todos los resultados analizados.

#### **4.8 Electrodeposición de multicapas de películas delgadas de $CdS_x-Se_{(1-x)}$ sobre Vidrio conductor $SnO_2:F$ como electrodo de trabajo**

El siguiente objetivo de esta tesis en la electrodeposición de las mezclas como de películas delgadas en forma de "Rainbow" (arcoíris). Las películas fueron depositadas en forma de multicapas ("Rainbow") y fueron fabricadas superponiendo capas del compuesto  $CdS_x-Se_{(1-x)}$  con diferentes concentraciones 'x'. La primera capa es de CdS (x=1) sobre FTO. Luego se depositan capas sucesivas con concentraciones crecientes de Se, cada una sobre la anterior siguiendo las mezclas según la Tabla 4.1.

El vidrio empleado en este caso poseía las siguientes medidas: 5 cm de largo y 1 cm de ancho. Con la finalidad de asegurar la formación de las películas en forma homogénea sobre el FTO.

A continuación se muestra la gráfica obtenida para las películas obtenidas mediante la interfase  $SnO_2:F / CdSO_4$  0,2 M (pH: 1,96) +  $Na_2S_2O_3$  0,01 M +  $SeO_2$  0,002 M (pH: 1,98) a 50 °C. A un valor de potencial de -640 mV por un tiempo de 7200 segundos (en el caso del CdS) y 3600 segundos en el caso de cada una de las mezclas.

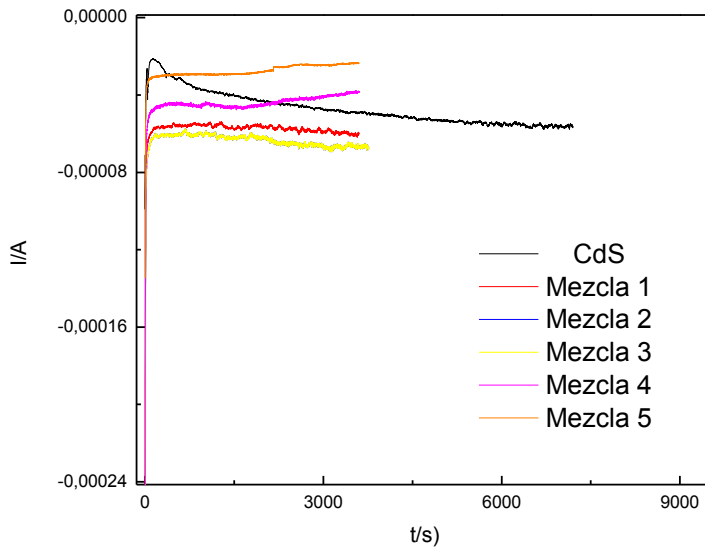


FIGURA 4.30: Depósitos Potenciostáticos de la interfase SnO<sub>2</sub>: F/ CdSO<sub>4</sub> 0,2 M (pH: 1.96) + Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,01 M + SeO<sub>2</sub> 0,002 M (pH: 1.98) + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 M a 50 °C. A un valor de potencial de -640 mV por un tiempo de 7200 segundos (en el caso del CdS) y 3600 segundos en el caso de cada una de las mezclas.

Al igual que en el caso anterior las películas presentaban un degrade en cuanto a la coloración similar a un “Rainbow”. Mostrando también un claro indicio de la formación de las mezclas según CdS<sub>x</sub>-Se<sub>(1-x)</sub>. En la Fig. 4.31, se muestra de manera más grafica las características que presentaban cada una de las películas obtenidas.

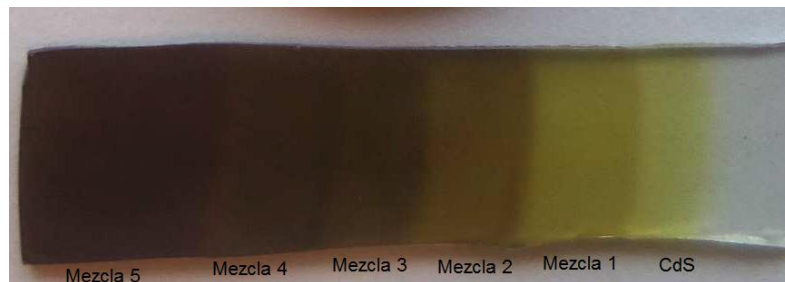


FIGURA 4.31: Muestras del compuesto CdS<sub>x</sub>-Se<sub>(1-x)</sub> en forma de “Rainbow” para diferentes valores de x, entre x=0 y x=1.

Con la finalidad de conocer la composición superficial de la mezcla 5, la cual presenta todas las multicapas de deposición (CdS y Mezcla 1-5), se utiliza la técnica XPS.

#### **4.9 Análisis de composición de las multicapas de películas delgadas de CdSX-Se(1-X) (Rainbow) sobre FTO mediante la técnica XPS**

Esta técnica entrega información mediante la energía de los electrones provenientes de las capas más internas de los átomos de la superficie en estudio. La energía cinética con la que provienen los electrones se relaciona de forma directa con su energía de enlace dentro de los átomos en los cuales se encuentran presentes en la superficie de la película. La Fig. 4.32 corresponde a la composición de la mezcla 5 en el Rainbow Fig.4.31. Se analiza la última capa debido a que es la que presenta todas las capas sucesivas con concentraciones crecientes de Se, cada una sobre la anterior siguiendo las mezclas según la Tabla 4.1.

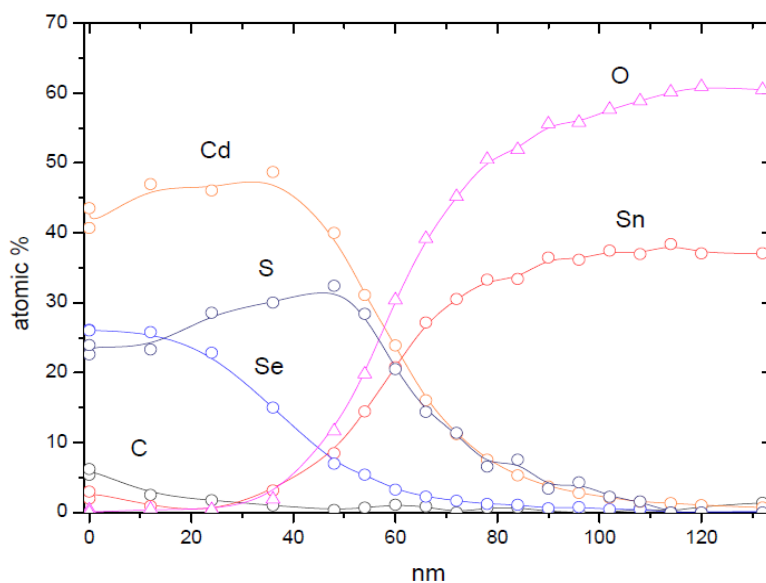


FIGURA 4.32: muestra la composición de la mezcla 5 en el Rainbow, el porcentaje atómico de cada elemento que forma la película y el espesor en nm de ésta.

La Fig. 4.32 es posible apreciar la composición de cada uno de los elementos que conforman la mezcla 5, obtenida mediante deposiciones de las diferentes mezclas variando la composición de Se forma una película de multicapa de  $\text{CdS}_x\text{-Se}_{(1-x)}$ .

El espesor de la película formada es de 60 nm como se observa en la grafica de manera que cada capa analizada presenta un espesor de 10 nm.

Los elementos que se observan son Sn (estaño) y O (Oxigeno) componentes del FTO, su porcentaje atómico disminuye cercano a los 60 nm debido a que comienza a depositarse sobre el vidrio conductor los diferentes multicapas. La capa más interna de la película se aprecia a los 60 nm en la Fig. 4.32, donde comienza a aumentar el porcentaje atómico de Cd y S debido a la formación del CdS sobre el FTO.

Siguiendo el orden de deposición según la Tabla 4.1, y aumentando paulatinamente la adición de Se a la solución electrolítica, lo que se corrobora en la película (Rainbow), donde es posible apreciar que hacía capas más externas comienza a aumentar progresivamente el porcentaje Se en la película. Lo contrario ocurre en el caso del S, puesto el porcentaje de este disminuye hacia capas más externas aunque su disminución es de 7 % aproximadamente. Su disminución no es mayor debido a que el componente mayoritario de la solución electrolítica es el Cd y tiosulfato, éste último se descompone con facilidad a azufre en medio ácido. Estos valores concuerdan con los encontrados al analizar la composición mediante EDS realizados a las mezclas (depositadas individualmente), en donde el % de azufre en las películas disminuye al igual que este caso, pero no desaparece por completo. En el caso del Cd el % atómico aumenta hacia las capas más externos debido a se trata del componente principal en la formación de las mezclas  $\text{CdS}_x\text{-Se}_{(1-x)}$ .

Se observa también en la Fig. 4.32 un pequeño % de carbono (C) que puede atribuirse a la presencia de este elemento en atmosfera, y la exposición de la muestra al aire puede provocar que el C ingrese a la película por difusión.

#### 4.10 Análisis de óptico de las multicapas de películas delgadas de $CdS_xSe_{(1-x)}$ (Rainbow), mediante espectroscopia UV-Visible

La Fig. 4.33 en donde se observa el efecto que tiene en la transmitancia la formación de multicapas en forma de Rainbow. Debido a la dificultad de distinguir los límites correspondientes a cada mezcla en la película, ésta se subdivide en capas como se muestra en la gráfica, en donde CdS + 1 capa corresponde a la mezcla 1, CdS + 2 capas corresponde a la mezcla 1 y 2, y así sucesivamente.

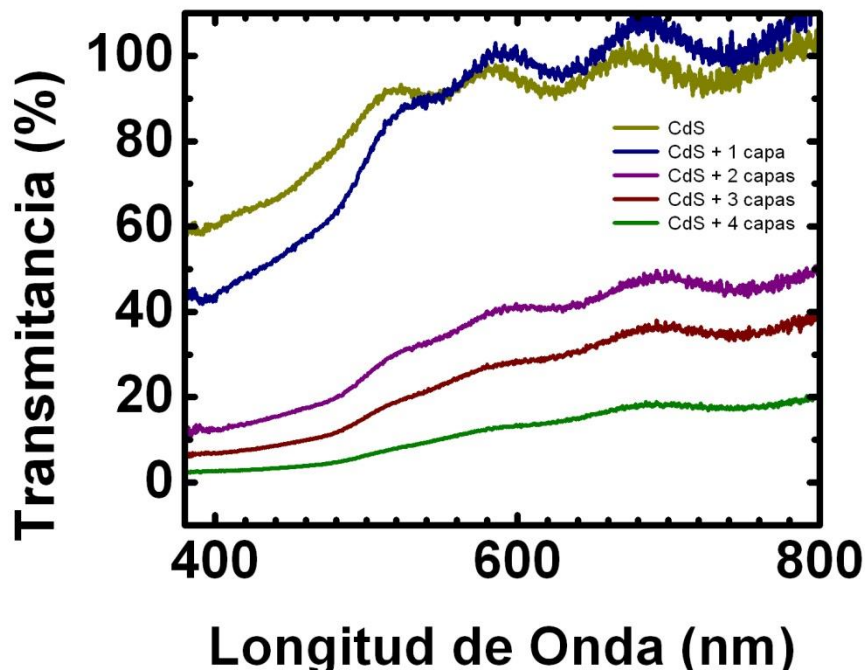


FIGURA 4.33: espectros de transmitancias de la película en forma de Rainbow de composición variada  $CdS_xSe_{(1-x)}$  subdivido en capas.

Mediantes las relaciones expuestas anteriormente, se obtuvieron los valores de  $E_g$  para cada una de las subdivisión nombradas anteriormente. Los valores obtenidos se muestran en la Fig. 4.34.

Se obtuvieron dos muestras en forma de Rainbow, esto con la finalidad de conseguir un respaldo en el caso de la realización de alguna prueba que pudiera alterar las propiedades de las películas. En la Fig. 4.34 que se muestra a continuación

corresponden a los valores de  $E_g$ , obtenidos para ambas películas en forma de Rainbow designadas con las letras A y B.

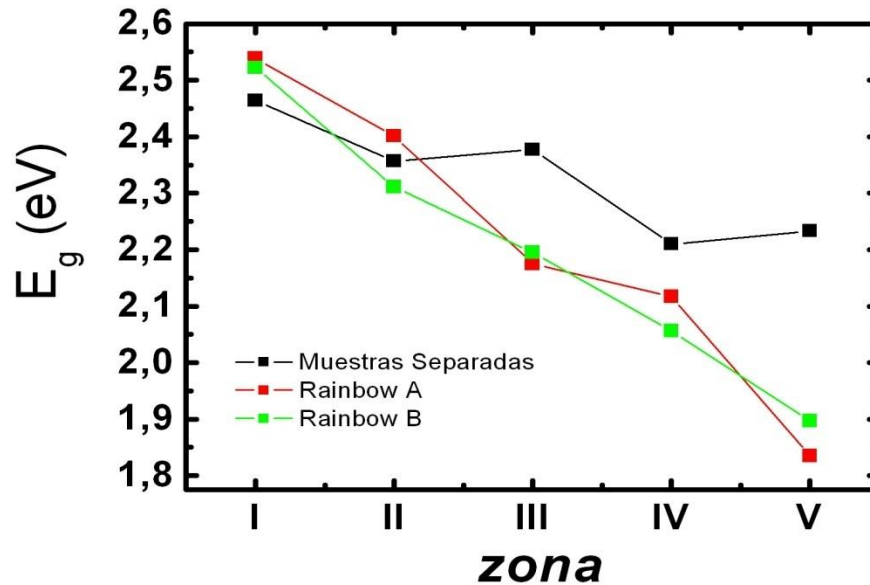


FIGURA 4.34:  $E_g$  en Rainbow A y B +  $E_g$  de películas individuales de composiciones similares (Aumenta el número de zona conforme decrece el parámetro  $x$ ).

En la Fig. 4.34, se puede observar el comportamiento para dos muestras diferentes de Rainbow (A y B) y las películas de composición variadas obtenidas individualmente v/s un número de zona. Las zonas se asignan debido a la dificultad que presentaban las películas en forma de Rainbow para designar los límites de cada una de las subcapas. El comportamiento de las películas Rainbow (A y B) es similar al de las muestras de películas individuales, a medida que aumenta la cantidad de Se en la composición se genera un corrimiento del gap hacia valores menores. Sin embargo, se muestra una mayor eficiencia en cuanto al corrimiento de los valores de  $E_g$  para las películas en forma de Rainbow, en donde los valores límites son cercanos a 1,8 eV. Esto comprueba entonces que la formación de las películas en forma de multicapas presenta una mayor eficiencia en cuanto a la absorción del espectro solar.

En el caso de la formación de nanohilos de CdS, CdSe y de las mezclas  $\text{CdS}_x\text{-Se}_{(1-x)}$  en forma de multicapas mediante la utilización de membrana de alúmina porosa, los resultados obtenidos no fueron los esperados, debido a que al realizar el análisis XRD de las membranas que contenían los nanohilos tanto de CdS, CdSe y sus mezclas, solo se observan señales correspondientes al Au (elemento utilizado para sellar la membrana). Lo que nos indica que los nanohilos de CdS, CdSe y  $\text{CdS}_x\text{-Se}_{(1-x)}$  no fueron formados.

Las membranas de alúmina porosa utilizadas presentaban una gran fragilidad, de manera que esto hacía muy complicada su manipulación. Otro inconveniente que pudo influir en la degradación de la membrana es la acidez del medio, si bien las membranas de alúmina porosa son estables tanto en medio ácido como en medio alcalino, su estabilidad no es igual al encontrarse en medios con valores de pHs extremadamente ácidos o alcalinos.

Se ha encontrado también en la literatura que los nanohilos de CdSe obtenidos en medio ácido y mediante la utilización de estas plantillas con un diámetro de poro de 200 nm, los nanohilos obtenidos presentan un diámetro mayor que el diámetro de poro, cuyo valor se encuentra entre 250-300 nm. Lo anterior se explica, dado que en medio ácido la alúmina también sufre un proceso de disolución, lo que ayuda al ensanchamiento de los poros durante la electrodeposición del CdSe [7].

El tiempo empleado para la obtención de los nanohilos era de alrededor de 25 horas, de manera que esta exposición prolongada a temperaturas superiores a la ambiental, puede ser otro factor que influye en la degradación de las membranas.

Debido a lo anterior, los objetivos a futuro es realizar la formación de los nanohilos utilizando membrana de policarbonato, debido a que estas presentan menor fragilidad permitiendo una mejor manipulación.

#### 4.11 **Conclusiones**

- Se logró llevar a cabo la electrodeposición y caracterización de películas de composición variable de CdS, CdSe y sus mezclas  $CdS_xSe_{(1-x)}$  en film, pero no se logró electrodeposición y caracterización las películas de composición variadas mediante la utilización de membranas de alúmina porosa.
- Se logró estudiar las condiciones experimentales en las cuales era posible la electrodeposición de CdS, CdSe y sus mezclas  $CdS_xSe_{(1-x)}$  en forma separada y en películas finas y nanohilos. Las condiciones óptimas fueron a una temperatura de 50 °C, a un valor de potencial de -0,640 V. Mediante la utilización de las siguientes soluciones y concentraciones:  $CdSO_4$  0,05 M (pH1,96) +  $H_2SO_4$  0,05 M +  $Na_2S_2O_3$  0,01 M +  $SeO_2$  0,002 M (pH 1,98).
- Se logró caracterizar las películas obtenidas mediante diferentes técnicas (XRD, SEM-EDS, XPS y Espectrómetro UV-Visible). Y mediante ellas se comprobó que la adición paulatina de Se, modificabas las propiedades ópticas de éstas.

#### 4.12 Referencias

- [1] Edited by Leonid A. Kosyachenko. Solar Cells- Thin-Film Technologies. Croacia, First published October, 2011. pp 15-60.
- [2] Owen, A. D. "Renewable energy: Externality costs as market barriers." Energy Policy 34(5), 632-642 (2006).
- [3] R.C. Kainthla, D.K. Pandya, K.L. Chopra. Solution Growth of CdSe and PbSe Films. Journal of The Electrochemical Society 127 (3), 277-283(1980).
- [4] ANTONIO L. DOADRIO VILLAREJO y MARÍA LÓPEZ GARCÍA. Las células fotovoltaicas como alternativa energética. Facultad de Farmacia, Universidad Complutense.
- [5] King, R. R., Law, D. C., Edmondson, K. M., Fetzer, C. M., Kinsey, G. S., Yoon, H., Sherif, R. A., and Karam, N. H. "40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells." Applied Physics Letters 90, 183516 (2007).
- [6] William Shockley and Hans J. Queisser. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. Journal of Applied Physics 32, 510 (1961).
- [7] Josselyn Vásquez. 2007. Electrodeposición de nanohilos semiconductores de Seleniuro de Cadmio. Tesis de Grado. Santiago, Universidad Tecnológica Metropolitana, Facultad de Ciencias Naturales Matemáticas y del Medio Ambiente, Escuela de Química. Pág. 16-68.
- [8] Trindade, T., Brien, P. O., & Pickett, N. L. Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties, and Perspectives. Chemistry of materials. 13, 3843-3858 (2001).

- [9] A. I. Oliva, O. Solis-Canto, R. Castro-Rodríguez, Víctor Sosa y P. Quintana. Películas delgadas de CdS: Preparación y comparación de propiedades usando diferentes técnicas de depósito. *Superficies y Vacío* 10, 15-19(2000).
- [10] Murali, K. R., Thilagavathy, K., Vasantha, S., Gopalakrishnan, P., & Rachel Oommen, P. (2010). Photoelectrochemical properties of CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> films. *Solar Energy* 84(4), 722-729 (2010).
- [11] Y. Liang, L. Zhai, X. Zhao, and D. Xu. Band-Gap Engineering of Semiconductor Nanowires through Composition Modulation. *The Journal of physical chemistry* 109, 7120-7123 (2005).
- [12] G.C. Morris, R. Vanderveen. Cadmium sulphide films prepared by pulsed electrodeposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 27 (4), 305-319 (1992).
- [13] T.L. Chu, S.S. Chu, N. Schultz, C. Wang, C.Q. Wu, J. Solution-Grown Cadmium Sulfide Films for Photovoltaic Devices. *Journal of The Electrochemical Society* 139, 2443-2446 (1992).
- [14] I. Markov, E. Valova, M. Ilieva, I. Kristev, J. Cryst. Structure and morphology of CdS thin films electrodeposited in fused salts. *Journal of Crystal Growth* 65, 611-617 (1983).
- [15] Yale.Y. Ma and Richard.H. Bube, *Journal of The Electrochemical Society* 124, 1430-1435 (1977).
- [16] P.C. Pande, G.J. Russell, J. Woods. The properties of electrophoretically deposited layers of CdS. *Thin Solid Films* 121 (2), 85-94 (1984).
- [17] I. Şişman, M. Alanyahoğlu, and Ü. Demir\*. Atom-by-Atom Growth of CdS Thin Films by an Electrochemical Co-deposition Method : Effects of pH on the Growth Mechanism and Structure, *The Journal of Physical Chemistry C*.111(6) , 2670-2674, (2007).

- [18] N. Tomczak, D. Jan´ czewski, M.Y. Han, G.J. Vancso. Designer polymer–quantum dot architectures. *Progress in Polymer Science* 34 (5), 393-430 (2009).
- [19] V.L. Colvin, M.C. Schlamp, A.P. Alivisatos. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystal and a semiconducting polymer. *Letters to Nature* 370, 354-357 (1994).
- [20] B.O. Dabbousi, M.G. Bawendi, O. Onitsuka, M.F. Rubner. Electroluminescence from CdSe quantum-dot/polymer composites. *Applied Physics Letters* 66 (11), 1316-1319 (1995).
- [21] J. Lee, V.C. Sundar, J.R. Heine, M.G. Bawendi, K.F. Jensen. Full Color Emission from II–VI Semiconductor Quantum Dot–Polymer Composites. *Advanced Material* 12 (15), 1102-1105 (2000).
- [22] M.C. Schlamp, X. Peng, A.P. Alivisatos, AP Improved efficiencies in light emitting diodes made with CdSe(CdS) core/shell type nanocrystals and a semiconducting polymer. *Journal of Applied Physics* 82, 5837-5842 (1997).
- [23] J. Zhao, J.A. Bardecker, A.M. Munro, M.S. Liu, Y. Niu, I. Ding, J. Luo, B. Chen, A. Jen, D.S. Ginger. Efficient CdSe/CdS Quantum Dot Light-Emitting Diodes Using a Thermally Polymerized Hole Transport Layer. *Nano Letters* 6 (3), 463-467 (2006).
- [24] I.L. Medintz, H.T. Uyeda, E.R. Goldman, H. Mattoussi. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing. *Nature Materials* 4, 435-446 (2005).
- [25] R.C. Somers, M.G. Bawendi, D.G. Nocera. CdSe nanocrystal based chem-/bio-sensors. *Chemical Society Reviews* 36 (4), 579-591 (2007).
- [26] S. A. Ivanov, J. Nanda, A. Piryatinski, M. Achermann, L. P. Balet, I. V. Bezel, P. O. Anikeeva, S. Tretiak, V. I. Klimov, Light Amplification Using Inverted Core/Shell

Nanocrystals: Towards Lasing in the Single-Exciton Regime.. The Journal of Physical Chemistry B 108, 10625 (2004).

- [27] W.U. Huynh, J.J. Dittmer, A.P. Alivisatos. Hybrid nanorod-polymer solar cells. Science 295, 2425-2427 (2002).
- [28] W.U. Huynh, X.G. Peng, A.P. Alivisatos. CdSe nanocrystal Rods/Poly (3-Hexylthiophene) composite photovoltaic devices. Advanced Materials 11, 923-927 (1999).
- [29] I. Robel, S.V. Subramanian, M. Kuno, P.V. Kamat. Quantum dot solar cells. Harvesting light energy with CdSe nanocrystals molecularly linked to mesoscopic TiO<sub>2</sub> films. Journal of the American Ceramic Society 128 (7), 2385-2393 (2006).
- [30] C. Greenham, X.G. Peng, A.P. Alivisatos. Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity. Physical Review B 54 (24), 17628-17637(1996).
- [31] B. Sun, E. Marx, N.C. Greenham. Photovoltaic devices using blends of branched CdSe nanoparticles and conjugated polymers. Nano Letters 3 (7), 961-963 (2003).
- [32] Mahapatra, P. K., & Panda, B. B. DYE SENSITIZATION OF PHOTOELECTROCHEMICAL ( PEC ) CELL USING ELECTRODEPOSITED n-CdS AND MIXED CdS-CdSe THIN FILM 7(7), 477-483 (2010).
- [33] M. Bettini, K.J. Bachmann and E. Buehler. Preparation of CdS/InP solar cells by chemical vapor deposition of CdS. Journal of Applied Physics 48 (4), 1603-1607 (1977).

- [34] J. Humenberger, G. Linnert and K. Lischka. Hot-wall epitaxy of CdS thin films and their photoluminescence. *Thin Solid Films* 121 (1), 75-83 (1984).
- [35] G.P. Power, D.R. Peggs and A.J. Parker. The cathodic formation of photoactive cadmium 0 sulfide films from thiosulfate solutions. *Electrochimica Acta* 26 (5), 681-682 (1981).
- [36] R. Greef, L.M. Peter, J. Robinsons and R. Pletcher, In: "Instrumental Methods in Electrochemistry", Ed. Ellis Horwood, UK (1985).
- [38] S.K. Das and G.C. Morris, Preparation and characterisation of electrodeposited n-CdS/p-CdTe thin film solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 28 (4), 305-316 (1993).
- [39] B.E. McCandless, A. Mondal, R.W. Birkmire. Galvanic deposition of cadmium sulfide thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 36, 369-379 (1995).
- [40] E. Fatas, P. Herrasti, F. Arjona, E.G. Camarero and J.A. Medina. Electrodepositing and characterization of CdS thin films on stainless steel and tin oxide substrates. *Electrochimica Acta* 32 (1), 139-148 (1987).
- [41] E. Fatas and P. Herrasti. Voltammetric study of the electrodeposition of CdS films from propylene carbonate solutions. *Electrochimica Acta* 33 (7), 959-965 (1988).
- [42] S. Preusser and M. Cocivera. Mechanism for the electrodeposition of CdS using triphenylstibine sulfide. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 252 (1), 139-149 (1988).
- [43] R. Flood, B. Enright, M. Allen, S. Barry, A. Dalton, H. Doyle, D. Tynan and D. Fitzmaurice. Determination of band edge energies for transparent nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-CdS sandwich electrodes prepared by electrodeposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 39 (1), 83-98 (1995).

- [44] G. P. Power, D. R. Peggs and A. I. Parker. The cathodic formation of photoactive cadmium sulfide films from thiosulfate solutions. *Electrochimica Acta* 26 (5),681-682 (1981).
- [45] J.F. McCANN and M. SKYLLAS KAZACOS. THE ELECTROCHEMICAL DEPOSITION AND FORMATION OF CADMIUM SULPHIDE THIN FILM ELECTRODES IN AQUEOUS ELECTROLYTES. *J. Journal of Electroanalytical Chemistry* 119, 409-412 (1981).
- [46] Keibys E. Colmenares. 2008. Estudios de Espectroscopía de fotoelectrones (XPS) y Termogravimetría (TG) de Catalizadores 10 Mg- 90 La- 20 Ni. Tesis de grado. Mérida, Universidad de los Andes. Facultad de Física. Departamento de Física. Pág. 34-65.
- [47] Das, S. K., & Morris, G. C. Preparation and characterisation of electrodeposited nCdS / p-CdTe thin film solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 28, 305-316 (1993).
- [48] Rami, M., Benamar, E., Fahoume, M., & Ennaoui, A. Growth Analysis of Electrodeposited CdS on ITO Coated Glass Using Atomic Force Microscopy. *Physica Status Solidi (A) Applied Research* 172(1), 137-147 (1999).
- [49] Chun, S., Han, K. S., Lee, J. S., Lim, H. J., Lee, H., & Kim, D. Fabrication CdS thin film and nanostructure grown on transparent ITO electrode for solar cells. *Current Applied Physics* 10(2), S196-S200 (2010).
- [50] J. A. Dean (Ed), *Handbook of chemistry*, 11th Ed. (McGraw-Hill, New York, 1973) Section 6, p-14.
- [51] M. Takahashi, S. Hasegawa , M. Watanabe, T. Miyuki, S. Ikeda and K. Iida. Preparation of CdS thin films by electrodeposition: effect of colloidal sulfur particle stability on film composition. *Journal of Applied Electrochemistry* 32, 359–367 (2002).

- [52] Lai, Y., Lin, Z., Chen, Z., Huang, J., & Lin, C. Fabrication of patterned CdS/TiO<sub>2</sub> heterojunction by wettability template-assisted electrodeposition. *Materials Letters* 64(11), 1309-1312 (2010).
- [53] G.E. Possin. A Method for Forming Very Small Diameter Wires. *Review of Scientific Instruments* 41 (5), 772-775 (1970).
- [54] C.R. Martin. Nanomaterials- A Membrane-Based Synthetic Approach. *Science* 266, 1961-1966 (1994).
- [55] A. Huczko. Template-based synthesis of nanomaterials. *Applied Physics A Materials Science & Processin* 70 (4), 365-376 (2000).
- [56] I.U. Schuchert, M.E. ToimilMolares, D. Dobrev, J. Vetter, R. Neumann, M. Martin. Electrochemical Copper Deposition in Etched Ion Track Membranes Experimental Results and a Qualitative Kinetic Model. *Journal of The Electrochemical Society* 150 (4), C189 (2003).
- [57] S. Ge,C.Li,X.Ma,W. Li,L. Xi,C.X. Li: J. Approach to fabricating Co nanowire arrays with perpendicular anisotropy: Application of a magnetic field during deposition. *Journal of Applied Physics* 90 (1), 509-512 (2001).
- [58] I. Enculescu, Z. Siwy, D. Dobrev, C. Trautmann, M.E. Toimil Molares, R. Neumann, K. Hjort, L. Westerberg, R. Spohr. Copper nanowires electrodeposited in etched single-ion track templates. *Applied Physics a-Materials Science &Processing* 77, 751-755 (2003).
- [59] H. Masuda, M. Satoh. Fabrication of Gold Nanodot Array Using Anodic Porous Alumina as an Evaporation Mask. *Japanese Journal of Applied Physics* 35, L126-L129 (1996).
- [60] A-P. Li, F.Müller, A. Birner, K. Nielsch, U.Gösele. Fabrication and microstructuring of hexagonally ordered two-dimensional nanopore arrays in anodic alumina. *Advanced Materials* 11, 483 (1999).

- [61] G.D. Sulka, S. Stroobants, V. Moshchalkov, G. Borghs, J.-P. Cellis. Synthesis of well-ordered nanopores by anodizing aluminium foils in sulfuric acid. *The Journal of The Electrochemical Society* 49, D97-D103 (2002).
- [62] T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, G.A. Kästle, N. Emley, T. Shibauchi, L.Krusin;Elbaum, K. Guarini, C.T. Black,M.T. Tuominen, T.P. Russell. Ultrahigh-Density Nanowire Arrays Grown in Self-Assembled Diblock Copolymer Templates. *Science* 290 (5499 ), 2126-2129 (2000).
- [63] D. Samanta, B. Samanta, A.K. Chaudhuri, S. Ghorai, U. Pal. Electrical characterization of stable air-oxidized CdSe films prepared by thermal evaporation. *Semiconductor Science and Technology* 11(4), 548-552 (1996).
- [64] K.N. Shreekanthan, B.V. Rajendra, V.B. Kasturi, G.K. Shivakumar. Growth and characterization of semiconducting cadmium selenide thin films. *Crystal Research and Technology* 38 (1), 30-33 (2003).
- [65] Y. Golan, L. Margulis, I. Rubinstein, G. Hodes. "Epitaxial Electrodeposition of Cadmium Selenide Nanocrystals on Gold". *Langmuir* 8, 749-752 (1992).
- [66] H. Wynands, M. Cocivera. Hall Effect and Resistivity Characterization of Doped, Electrodeposited CdSe. *Journal of The Electrochemical Society* 139(7), 2052-2057 (1992).
- [67] T. Elango, S. Subramanian, K.R. Murali. *Surface and Coatings Technology* 123, 8 (2003).

- [68] R.B. Kale, S.D. Sartale, B.K. Chougule, C.D. Lokhande. Growth and characterization of nanocrystalline CdSe thin films deposited by the successive ionic layer adsorption and reaction method. *Semiconductor Science and Technology* 19 (8), 980 (2004).
- [69] H.M. Pathan, B.R. Sankapal, J.D. Desai, C.D. Lokhande. *Materials Chemistry and Physics* 78 (1), 11-14 (2003).
- [70] J.R. Heine, J. Rodriguez-Viejo, M.G. Bawendi, K.F. Jensen. Synthesis of CdSe quantum Dot-ZnS matrix thin films via electrospray organometallic chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth* 195, 564-568 (1998).
- [71] C.X. Shan, Z. Liu, C.M. Ng, S.K. Hark. Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se alloy nanowires covering the entire compositional range grown by metalorganic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters* 86(3), 033108-033111 (2005).
- [72] S. Gorer, G. Hodes, Quantum size effects in the study of chemical solution deposition mechanisms of semiconductor films. *The Journal of Physical Chemistry* 98 (20), 5338-5346 (1994).
- [73] G. Hodes, *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*, Marcel Dekker, Inc., New York, 2002.
- [74] H. Cachet, H. Essaïdi, M. Froment, G. Maurin, *J. Electroanal. Chem.* 396 (1995) 175.
- [75] P.P. Hankare, V.M. Bhuse, K.M. Garadkar, S.D. Delekar, I.S. Mulla. Chemical deposition of cubic CdSe and HgSe thin films and their characterization. *Semiconductor Science and Technology* 19 (1), 70 (2004).

- [76] P.P. Hankare, S.D. Delekar, M.R. Asabe, P.A. Chate, V.M. Bhuse, A.S. Khomane, K.M. Garadkar, B.D. Sarwade. The Journal of Physics and Chemistry of Solids. Synthesis of Cadmium Selenide thin films at low-temperature by simple Chemical route and their Characterization 67, 2506-2511 (2006).
- [77] G. Hodes, A. Albu-Yaron, F. Decker, P. Motisuke. Three-dimensional quantum-size effect in chemically deposited cadmium selenide films. Physical Review B 36 (8), 4215-4221 (1987).
- [78] R.C. Kainthla, D.K. Pandya, K.L. Chopra. Solution Growth of CdSe and PbSe Films. Journal of The Electrochemical Society 127 (2), 277-283 (1980).
- [79] C.D. Lockhande, E.-H. Lee, K.-D. Jung, O.-S. Joo, Mater. Chem. Phys. 91 (2005) 200.
- [80] C. Vargas-Hernández, V.C. Lara, J.E. Vallejo, J.F. Jurado, O. Giraldo. XPS, SEM and XRD investigations of CdSe films prepared by chemical bath deposition. Physica Status Solidi B 242 (9), 1897-1901 (2005).
- [81] O. Yamamoto, T. Sasamoto, M. Inagaki. Preparation of crystalline CdSe particles by chemical bath deposition. Journal of Materials Research 13 (12), 3394-3398 (1998).
- [82] N. Tomczak, D. Janczewski, M.Y. Han, G.J. Vancso. Designer polymer-quantum dot architectures. Progress in Polymer Science 34(5), 393-430 (2009).
- [83] M.P.R. Panicker, M. Knaster, F.A. Kroger. Cathodic Deposition of CdTe from Aqueous Electrolytes. Journal of The Electrochemical Society 125 (4), 566- 572 (1978).
- [84] C. Sella, P. Boncorps, J. Vedel. The Electrodeposition Mechanism of CdTe from Acidic Aqueous Solutions. Journal of The Electrochemical Society 133 (10), 2043-2047 (1986).

- [85] A. Saraby-Reintjes, L.M. Peter, M.E. Özsan, S. Dennison, S. Webster. On the Mechanism of the Cathodic Electrodeposition of Cadmium Telluride. *Journal of The Electrochemical Society* 140 (10), 2880-2888 (1993).
- [86] D. Lincot. Electrodeposition of semiconductors. *Thin Solid Films* 487, 40– 48 (2005).
- [87] S. Iijima. Synthesis of carbon nanotubes. *Nature* 354, 56-58 (1991).
- [88] D.P. Yu, C.S. Lee, I. Bello, X.S. Sun, Y.H. Tang, G. Zhou, Z.G. Bai, S.Q. Feng. Synthesis of nano-scale silicon wires by excimer laser ablation at high temperature. *Solid State Communications* 105 (6), 403-407 (1998).
- [89] C.R. Martin. *Science* 266, 1961-1966 (1994).
- [90] D. Xu, Y. Xia, D. Cheng, G. Guo, L. Gui, Y. Tang. Preparation of CdS single-crystal nanowires by electrochemically induced deposition. *Advanced Materials* 12 (7), 520 (2000).
- [91] Riveros, G., Vásquez, J., Gómez, H., Makarova, T., Silva, D., Marotti, R. E., & Dalchiele, E. a. Single-step electrodeposition of polycrystalline CdSe microwire arrays: structural and optical properties. *Applied Physics A* 90(3), 423-430 (2007).
- [92] A.Heller, G.P.Schwartz, R.G.Vadimsky, S.Menezes, B.Miller. Output Stability of n - CdSe/Na<sub>2</sub>S - S - NaOH/ C Solar Cells. *Journal of electrochemical society* 125 (7), 1156-1160 (1978).
- [93] M. Bouroushian, F. Scholtz. *Electrochemistry of metal chalcogenides*. Springer, Pág. 91 (2010).

- [94] K. Zarebska, M. Skompska. Electrodeposition of CdS from acidic aqueous tiosulfato solution- Investigation of the mechanism by electrochemical avartz microbalance technique. *Electrochimica Acta* 53 (16), 5731-5739 (2011).
- [95] Michel González. 2005. Crecimiento y caracterización de películas delgadas de CdTe: Al. Tesis de grado Magister. Tamaulipas, Instituto Politécnico Nacional. Centro de Investigación en Ciencias Aplicada y Tecnología avanzada. Unidad Altamira. Pág. 7,15-23.
- [96] F. A. Kröger. Cathodic Deposition and Characterization of Metallic or Semiconducting Binary Alloys or Compounds. *Journal of The Electrochemical Society* 125 (12), 2028- 2034(1978).
- [97] A.J. Bard and L.R. Faulkner, In: "Electrochemical methods: Fundamentals and Application", Ed. John Willey & Sons, Inc., USA (1980).
- [98] F. Scholz, In: "Electroanalytical methods: Guide to Experimentals and Applications", Ed.Springer, Germany (2002).
- [99] Milan Paunovic and Mordechay Schlesinger, In: "Fundamentals of Electrochemical Deposition", Ed. Wiley-Interscience Publication John and Wiley & Sons, Inc., New York (1998).
- [100] D.D. MacDonald, In: "Transient Techniques in Electrochemistry", Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York (1977).
- [101] Dereck Pletcher, In: "A first course in electrode processes", Ed. The Electrochemical Consultancy, New York (1991).
- [102] J.O'M. Bockris and A.K.N. Reddy, In: "Electroquímica Moderna", Vol. 2, Ed. Reverté, S.A., España (1980).

[103] R. Crow, In: "Principles and Application of Electrochemistry", Ed. Chapman and Hall, London (1988).

[104] P.C Hayes. Process Principles in Mineral and Materials production. 2<sup>da</sup> Edición. Pág. 657-667.