

Electrodeposición de películas delgadas de CdTe en presencia de iones Fe^{+3}

Recibido: 15/06/2014

Aceptado: 30/06/2014

Páginas: 33-38

Milagro Montilla, Domingo Alarcón, Xiomara Montilla, Lisbeth Montilla
Universidad de los Andes,
Núcleo Universitario Alberto Adriani.
Laboratorio de Electroquímica
El Vigía, Edo. Mérida, Venezuela.
milagroy@ula.ve

Reynaldo Ortiz, Keyla Marquez
Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias.
Laboratorio de Electroquímica.
Mérida, Venezuela.

Resumen: En el siguiente trabajo se muestran los resultados de los estudios de la electrodeposición del CdTe. La película delgada del semiconductor se creó desde soluciones acuosas amoniacales alcalinas a pH 10, contentivas Cd(II), Te(IV) e iones $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (Fe^{+3}) generados in situ. Se utilizaron como electrodos de trabajo una lámina de oro y óxido de indio y estaño (OIE) sobre vidrio. Las películas fueron caracterizadas por Análisis de energía dispersiva de rayos X y microscopía de barrido electrónico. La fórmula empírica promedio de la película obtenida después de tratamiento térmico a 400 °C fue $\text{Cd}_{0.92}\text{Fe}_{0.3}\text{Te}$. La técnica de fotovoltametría muestra que las películas semiconductoras son tipo-p. Utilizando Espectroscopia de Transmisión UV-visible se midió el valor la brecha energética de la película obteniendo un valor de 1,28 eV.

Palabras Clave: Semiconductores, Brecha Energética, CdTe, Electrodeposición.

I. INTRODUCCIÓN

El CdTe es uno de los materiales policristalinos más prometedores para ser utilizado como material absorbente de luz en las celdas solares de película delgada, debido a sus propiedades físicas, ópticas y electrónicas. Posee una brecha energética directa de cerca de 1,5 eV y un alto coeficiente de absorción, por lo que solo se necesiten películas de entre 1 y 2 mm de espesor para absorber la mayoría de los fotones del espectro solar [1-3]. Introduciendo un tercer elemento a la estructura del CdTe, es posible obtener un amplio espectro de propiedades, que dependen de factores tales como la forma en que este nuevo elemento entre a formar parte del material, de la proporción estequiometría, de las nuevas interacciones generadas, de las modificaciones que se producen en las estructuras de los compuestos binarios, entre otros. Las aleaciones ternarias pertenecientes a los grupos II-VI, y principalmente a partir del compuesto binario CdTe han sido un campo de estudio de gran interés. Como parte de los semiconductores del grupo II-VI están los compuestos ternarios pertenecientes al subsistema Cd-A-Te, siendo A (Cr, Ni, Mn, Fe, Zn) un elemento determinante en las propiedades físicas y químicas de las aleaciones.[4]

El objeto del presente trabajo, es preparar películas del semiconductor CdTe en medio alcalino, en este caso se introducen iones hierro(III) en forma de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ a las soluciones de partida, con el fin de intentar incluir el elemento Fe en la estructura final del semiconductor.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Los reactivos utilizados fueron de alta pureza: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99,98% Aldrich), TeO_2 (99,98% Sigma), $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, solución de NH_3 al 40%, las soluciones fueron preparadas con agua ultrapura 18Ω.

Los experimentos electroquímicos se realizaron en una celda de vidrio de un solo compartimiento y un sistema de tres electrodos, usando como electrodo de trabajo una lámina de oro de 0,50 cm², exceptuando las películas crecidas para los estudios de difracción de rayos X y de absorción óptica en los cuales se empleó una lámina de vidrio recubierta de óxido de indio y estaño (OIE) de 1 cm². En todos los casos el contraelectrodo fue una lámina de Pt de 2,86 cm² y como electrodo de referencia Ag/AgCl en una solución de KCl saturado. Para todos los experimentos de crecimiento de las películas se empleó como medio electrolítico una solución amoniacal a pH 10. Para los estudios fotovoltamperométricos se utilizó una celda de vidrio diseñada para tal fin, dotada de una ventana óptica de cristal de cuarzo y para iluminar el electrodo se empleó una lámpara de tungsteno-halógeno de 75 W y un “chopper” para interrumpir el haz de luz en forma periódica. Para los estudios electroquímicos y fotovoltamperométricos se empleó un Potenciostato/Galvanostato Radiometer PST050.

Los estudios morfológicos y de análisis de composición de los depósitos, se llevaron a cabo mediante Microscopía de Barrido Electrónico (MBE) y Espectroscopia de Dispersión de Rayos-x (EDRX), en un microscopio electrónico de barrido HITACHI modelo S-2500. La cristalinidad de los depósitos se estudió mediante difracción de rayos-X usando un difractómetro, Siemens modelo D5005. Las medidas de espectroscopia en la región del visible se realizaron en un espectrofotómetro Shimadzu (UVmini 1240). Los reactivos empleados fueron de alta pureza y las soluciones se prepararon

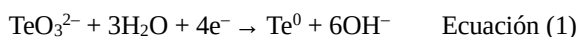
con agua ultrapura de $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$. Todos los ensayos se realizaron a la temperatura ambiente de 22°C .

III. RESULTADOS Y DISCUSIONES

A. Estudios voltamétricos

Inicialmente y con datos obtenidos de la bibliografía [5] se realizó un estudio voltamétrico para electrodeposición de CdTe sobre un electrodo de oro, en una solución contentiva de nitrato de cadmio y dióxido de telurio ambos $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ en medio amoniacal a pH 10. Se realizó un barrido catódico entre 1 y $-1,5 \text{ V}$ a una velocidad de barrido de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. La respuesta voltamétrica obtenida, se muestra en la fig. 1. En la misma se observa un aumento de la corriente catódica a partir de -800 mV , la cual se atribuye a la formación de una película de CdTe por un mecanismo que ya ha sido propuesto [5], el cual se puede resumir como:

Inicialmente entre $-0,4$ y $-0,8 \text{ V}$ sobre la superficie de Au:



Luego de $-0,8 \text{ V}$ sobre la superficie de CdTe recién formado:

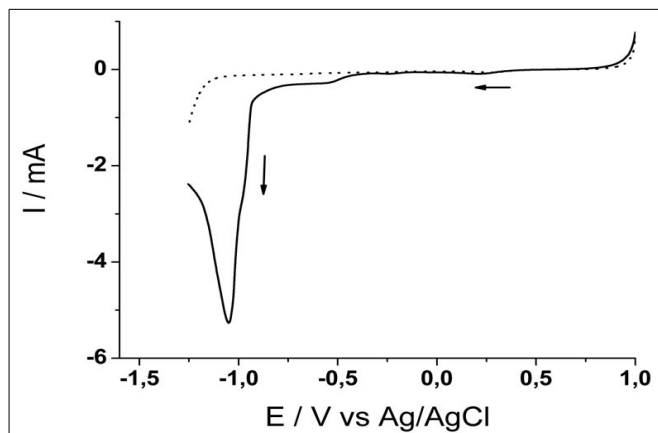


Fig. 1. Respuesta voltamétrica del electrodo de oro en una solución de Cd^{2+} $0,01 \text{ M}$ y Te^{2-} $0,01 \text{ M}$ a pH 10.

Para poder estudiar la influencia de la presencia de iones férricos en la solución de partida, se incluyó éste en forma de ferricianuro de potasio $1 \times 10^{-2} \text{ M}$; de esta manera el hierro acomplejado no precipita debido al pH alcalino del medio. En la fig. 2; se muestra la respuesta voltamétrica obtenida al incluir $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ en la solución. No se observa mayor variación con respecto a la respuesta voltamétrica en la fig. 1, excepto la aparición de una onda con un potencial de pico (E_p) a 200 mV ,

el cual se atribuye a la reducción de iones ferricianuro a ferrocianuro según ecuación 5.

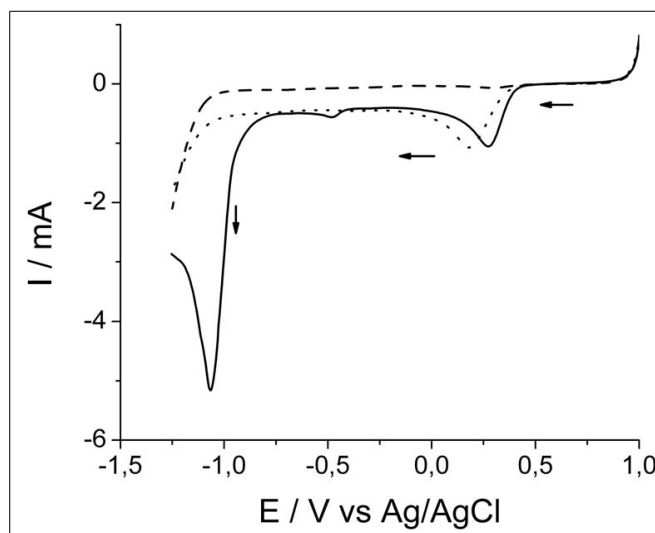
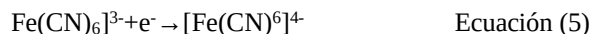


Fig. 2. Respuesta voltamétrica del electrodo de oro en una solución de Cd^{2+} $0,01 \text{ M}$ y Te^{2-} $0,01 \text{ M}$ y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $0,01 \text{ M}$ a pH 10. (línea de puntos de la Fig. 2 corresponde a la respuesta voltamétrica del electrodo de oro en una solución que solo contiene $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ en el electrolito de soporte).

De los resultados obtenidos con el estudio voltamétrico, se seleccionó un potencial de $-1,050 \text{ V}$ para realizar el crecimiento de las películas a potencial constante durante un tiempo de 30 minutos; posteriormente los depósitos crecidos fueron caracterizados por medio de EDRX para determinar su composición, por microscopia de barrido electrónico para estudiar su morfología; difracción de rayos X para determinar su estructura cristalina e igualmente se realizó un estudio fotovoltamétrico para determinar el tipo de semiconductor (p o n). Por último se realizó un estudio mediante espectroscopía de absorción UV-visible para medir el valor de la energía de la brecha energética del semiconductor. Estos estudios fueron realizados a películas tal cual como fueron crecidas y después de realizarles un tratamiento térmico a 400°C por 30 min en atmósfera de N_2 .

B. Estudio morfológico y composición elemental.

En la fig. 3 se muestran las micrografías de los depósitos, sin y con tratamiento térmico a distintos acercamientos, en ambos casos se observa la formación de aglomerados o cúmulos que no llegan a cubrir totalmente la superficie del electrodo. En el depósito al cual no se le realizó tratamiento térmico (fig. 3A y 3C), se observan formas cristalinas mezcladas con los aglomerados. Las formas cristalinas desaparecen luego del calentamiento a 400°C por 30 min. (fig. 3B y 3D).

En la tabla I se muestran la composición de las distintas películas (sin y con tratamiento térmico); se puede observar que

sin tratamiento térmico las películas presentan cerca de un 10 y 12 % de carbono y nitrógeno respectivamente, lo cual se atribuye a la presencia $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ el cual se forma simultáneamente con el depósito de semiconductor debido a la reacción entre el anión $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (formado durante el barrido catódico) y los iones de Fe^{3+} libres presentes en la interface

electródica, el $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ es insoluble en el medio de reacción[6] por lo que precipita; la formación de este complejo también se evidencia de la relación aproximada de proporciones 3:3:1 de C:N:Fe que se desprende de los resultados mostrados en la tabla I para la película sin tratamiento térmico.

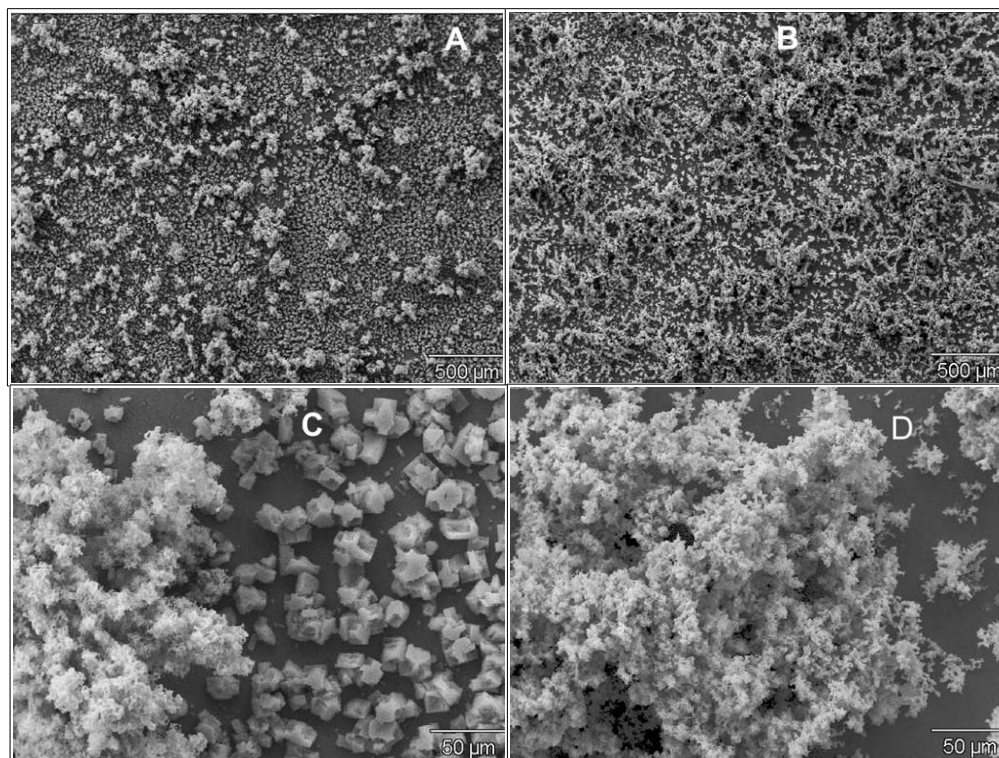


Fig. 3. Micrografías de las películas sintetizadas: A y C) sin tratamiento térmico B y D) con tratamiento térmico.

Por otro lado es evidente que debido al calentamiento a 400 °C el $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ se descompone eliminándose el C y el N; el porcentaje de carbono disminuye a menos de 1% y el nitrógeno baja a niveles no detectables. La descomposición térmica del $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ es un proceso bien conocido y sus productos dependen de las condiciones en las cuales se lleve a cabo[7]. Los

resultados mostrados en la tabla I para la película luego de ser sometida a tratamiento térmico, muestran un incremento en el porcentaje atómico de Fe frente a los porcentajes de Cd y Te, esto debido a las pérdidas por sublimación de CdTe que se producen a 400 °C.

TABLA I. RESULTADOS DE EDRX . COMPOSICIÓN DE LAS PELÍCULAS.

Fe-CdTe sin tratamiento térmico			Fe-CdTe con tratamiento térmico		
Elemento	% Atom	Error	Elemento	% Atom	Error
Fe	4.22	+/-0.44	Fe	11.49	+/-0.69
Cd	37.77	+/-0.44	Cd	36.45	+/-0.88
Te	35.36	+/-0.58	Te	39.49	+/-1.22
C	10.19	+/-0.87	C	0.95	+/-0.63
N	12.45	+/-1.04	N	0.00	+/-1.17

C. Estudio por difracción de rayos X

En la fig. 4, se muestran los difractogramas obtenidos para cada una de las películas sintetizadas. Para el caso del depósito sin tratamiento térmico (fig. 4A) se observan dos picos intensos y uno de baja intensidad, los cuales de acuerdo a las bases de datos consultadas (ICDD-PDF 71-1530, ICDD-PDF 46-0907) se corresponden con los planos cristalinos (200) (400) y (600) del $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

En la fig. 4B se muestra el difractograma obtenido para el depósito luego del respectivo tratamiento térmico; los máximos de difracción que se obtienen son de mucha menor intensidad y se corresponden con la estructura cristalina cúbica del CdTe (ICDDPDF 15-0770) y al In_2O_3 (ICDD-PDF 46-1088) debido al sustrato de óxido de indio y estaño[6]. En este difractograma, no se observan máximos que puedan atribuirse al hierro, bien sea en estado elemental o formando algún otro compuesto. Sin embargo los resultados obtenidos por EDRX indican la presencia de hierro en los depósitos luego de realizárseles el tratamiento térmico. Este hecho es atribuible a que los átomos de hierro liberados por la descomposición térmica del $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, pasan a formar parte de la estructura cubica del CdTe , sustituyendo algunos átomos de Cd y corresponde con una película con la siguiente estequiometría $\text{Cd}_{0,92}\text{TeFe}_{0,3}$.

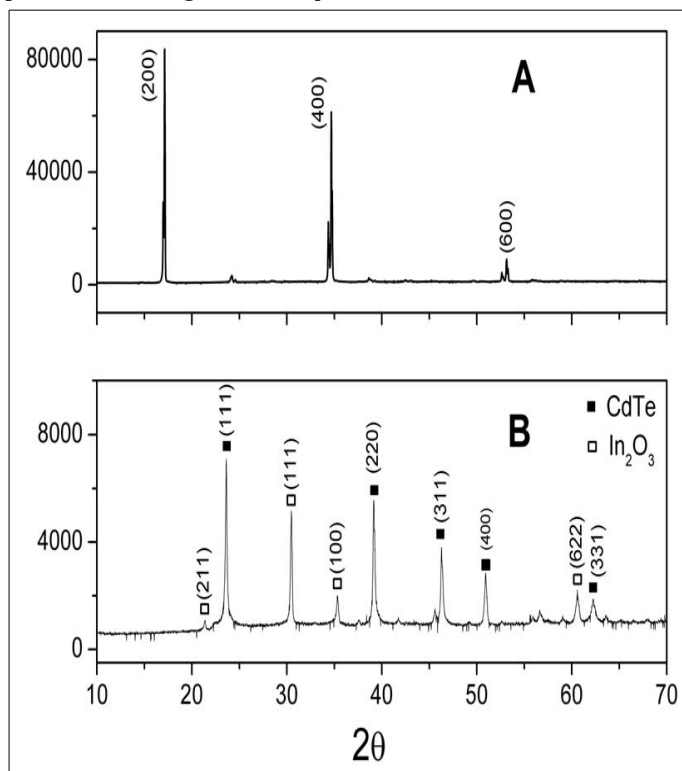


Fig. 4. Difractogramas de las películas de $\text{Cd}_{0,92}\text{TeFe}_{0,3}$ sintetizadas: A) Difractograma de la película de $\text{Cd}_{0,92}\text{TeFe}_{0,3}$ sin tratamiento térmico y B) Difractograma de la película de $\text{Cd}_{0,92}\text{TeFe}_{0,3}$ con tratamiento térmico.

D. Estudio Fotovoltamétrico

Para los experimentos fotovoltamétricos se extrajo el electrodo con el semiconductor electrode depositado sobre el electrodo de Au de la solución madre y se lavó con agua ultrapura, para luego ser introducido en la celda fotovoltamétrica contentiva de una solución de sulfato de potasio 0,1M saturada de aire, y se realizó un barrido catódico entre 0 y -1,0 V mientras se iluminaba el semiconductor de manera intermitente. En la fig. 5 se muestra la respuesta fotovoltamétrica de los semiconductores $\text{Cd}_{0,92}\text{TeFe}_{0,3}$ sin tratamiento térmico (5A) y con tratamiento térmico (5B); la respuesta voltamétrica se atribuye a la reacción de reducción de oxígeno disuelto y se puede apreciar que en los periodos en los cuales el electrodo está iluminado, la corriente catódica se incrementa debido a que la reacción de reducción se favorece; esto indica que los portadores minoritarios son los electrones por lo que el material es tipo-p [8,9].

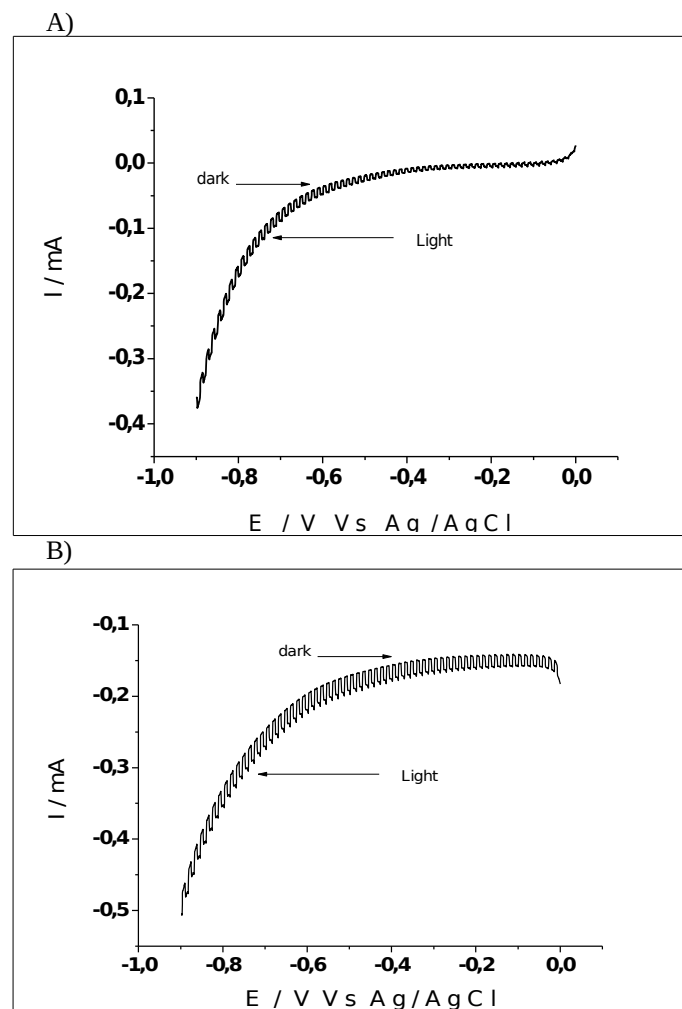


Fig. 5. Respuesta fotovoltamétrica de las películas de $\text{Cd}_{0,92}\text{TeFe}_{0,3}$ depositadas sobre Au . Electrólito: K_2SO_4 0,1 M, A) Película sin tratamiento térmico y B). Película con tratamiento térmico 400°C.

E. Determinación de E_g

El valor de la energía de la brecha energética, se determinó tomando un espectro de absorción óptica en la región de la luz visible, en este caso los semiconductores se crecieron sobre un electrodo transparente de óxido de indio y estaño (OIE) cuya respuesta voltamétrica para la electrodeposición fue similar a la obtenida con el electrodo de oro; el valor de la brecha energética se calculó ajustando la curva obtenida para la absorción de los semiconductores con el modelo del excitón de Elliot-Toyozawa [10,11], este modelo describe la dependencia del coeficiente de absorción con la primera transición directa ecuación (6) donde α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ la energía del fotón, E_g la energía de la brecha prohibida, Γ_c y C son parámetros variables.

$$\alpha(h\nu) = C[(\pi/2) + \arctan((h\nu - E_g)/(\Gamma_c/2))] \quad \text{Ecuación (6)}$$

La cual se puede reescribir en función de la absorbancia como:

$$A(h\nu) = C_2[(\pi/2) + \arctan((h\nu - E_g)/(\Gamma_c/2))] \quad \text{Ecuación (7)}$$

Donde $C_2 = x \cdot C$ y x = grosor de la película.

Las variable C_2 y Γ_c se estimaron usando los espectros experimentales de absorción, y el valor de E_g se obtuvo realizando un ajuste no lineal de los espectros para lo cual se empleó el programa Originpro® versión 8.0. En la fig. 6 se muestran los espectros de absorción para la película del semiconductor crecida sobre OIE y el ajuste realizado mediante la ecuación (7). El valor de E_g para el depósito sin tratamiento térmico fue de 1,43 eV (Fig. 6A) y para el depósito luego del tratamiento térmico fue de 1,28 eV (Fig. 6B); estos valores de E_g están por debajo del valor de energía de brecha energética reportado para el CdTe el cual está entre 1,5 y 1,7 eV [5, 12], lo cual en el primer caso se puede atribuir a la presencia del complejo de cianuro. Para el caso de la película sometida al tratamiento térmico, el efecto de disminución de E_g es más pronunciado, esto se puede atribuir al hecho de que por efecto del calentamiento y al descomponerse el complejo de cianuro, el Fe efectivamente se incluye en la estructura del semiconductor CdTe y debido a su presencia la energía de la brecha prohibida disminuye [12], por otra parte también existen reportes que indican que calcogenuros binarios con Fe tienen valores mucho menores de E_g que los calcogenuros de Cd [13].

IV. CONCLUSIONES

Se electrodepositó la película delgada de CdTe a potencial constante, a partir de soluciones acuosas preparadas en medio básico y con los elementos precursores (Cd^{2+} , TeO_3^{2-} y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$). El CdTe se co-deposita junto con $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, el cual se destruye por tratamiento térmico a 400 °C incorporándose el Fe a la película de semiconductor. Con los estudios de rayos x se determinó la fórmula empírica del semiconductor sintetizado $\text{Cd}_{0.92}\text{TeFe}_{0.3}$, lo cual se puede considerar como CdTe dopado con Fe. La película delgada sintetizada presentó una respuesta fotovoltamétrica característica de los semiconductores tipo p y con los resultados de los

estudios de absorbancia se calculó el valor de brecha energética de 1,28 eV, siendo este valor inferior al reportado para el CdTe puro, lo que convierte al semiconductor electrodepositado en un material atractivo en el campo de fabricación de celdas solares.

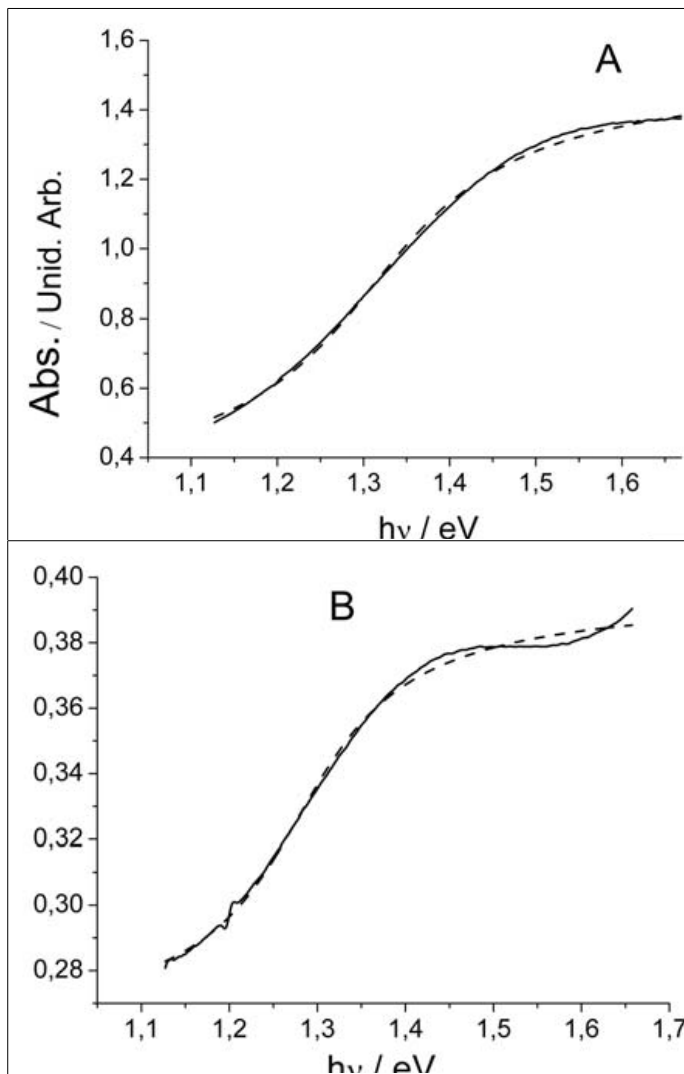


Fig. 6. Espectro de absorción de las películas de $\text{Cd}_{0.92}\text{TeFe}_{0.3}$ sintetizadas ajustado al modelo de Elliot Toyozawa: A) Espectro de absorción de la película de $\text{Cd}_{0.92}\text{TeFe}_{0.3}$ sin tratamiento térmico y B) Con tratamiento térmico; (Espectro Experimental, Ajuste Elliot-Toyozawa)

V. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad de los Andes (ULA), Núcleo Universitario Alberto Adriani NUAA-El Vigía (ULA) y al Laboratorio de Electroquímica del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias (ULA); al Fondo Nacional para la Ciencia y Tecnología (FONACIT) por el apoyo financiero, a la La Fundación para el Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología Mérida (FUNDACITE-Mérida) por la Subvención prestada código S13-3957 y a El Consejo de Desarrollo Científico,

Humanístico, Tecnológico y de las Artes de la Universidad de los Andes (CDCHTA-ULA) por su apoyo financiero bajo el proyecto código NUAA-01-11-08-B.

REFERENCIAS.

- [1] Dergacheva, M.; Statsyuk V.: "Electrodeposition of CdTe from ammonia-chloride buffer electrolytes". Jour. of Electroana. Chem., Vol. 579, pp. 43-49, May 2005.
- [2] Deulkar, S.; Bhosale, C.: "Effect of Fe substitution on optical, electrical, electrochemical and dielectric properties of (Zn, Fe)S chalcogenide pellets". Mater. Chem. and Phys., Vol. 89, pp. 211-215, February 2005.
- [3] Purcek, G.; Bacaksiz, E.: "Structure and nanomechanical properties of CdTe thin films". Jour. of Mater. Proc. Tech., Vol. 198, pp. 202-206, March 2008.
- [4] Lincot, D.: "Electrodeposition of semiconductors". Thin Solid Films, Vol 487, pp. 40-48, September 2005.
- [5] Montilla, M.; Alarcón, D. Ortiz R.: "Electrodeposición de películas delgadas de CdTe sobre electrodo de oro en soluciones de EDTA-Amonio". Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia. Vol. 30, pp. 209-215 2007
- [6] Buser, H. J. D.; Schwarzenbach, Petter, W.; Ludi, A.: "The crystal structure of Prussian Blue: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ". Inorg. Chem. Vol. 16, pp. 2704-2710, 1977.
- [7] Allen, J. F.; Bonnette, A. K. Jr.: "Thermal decomposition of Prussian blue: Isotopic labeling with Mössbauer-inactive Fe-56". Jour. of inorg. and nucl. chem. Vol. 36, pp. 1011-1016. May 1974.
- [8] Jaya, P. N.; Nandu, B. C.; Jayakrishnan R.; Pandey R.K.: "Synthesis and characterization of Sb-doped CdTe films". Jour. of Phy. and Chem. of Solids. Vol. 63, pp. 31-42, January 2002.
- [9] Zulkarnain Zainal, , Ali Jimale Ali, Anuar Kassim and Mohd Zobir Hussein: "Electrodeposition of tin selenide thin film semiconductor: effect of the electrolytes concentration on the film properties Original". Sol. Energ. Mater. and Sol. Cells. Vol. 79, pp. 125-132, September 2003.
- [10] Elliot R.J.: "Intensity of Optical Absorption by Excitons". Phys. Rev. Vol. 108, pp. 1384-1389, 1957.
- [11] Toyozawa, Y.: "Further Contribution to the Theory of the Line-Shape of the Exciton Absorption Band". Prog. Theor. Phys. Vol. 27, pp. 89-104, 1962.
- [12] Lalitha, S., Sathyamoorthy, R. ; Senthilarasu, S.; Subbarayan, A. ; Natarajan K.: "Characterization of CdTe thin film—dependence of structural and optical properties on temperature and thickness". Sol. Energ. Mater. & Sol. Cells. Vol 82, pp.187–199, May 2004.
- [13] Tripathi, B., Singh, F.: "Structural, optical, electrical and positron annihilation studies of CdS:Fe system". Jour. of Alloys and Comp. Vol. 454, pp.97–101, 2008.