

# Síntesis Electroquímica del Semiconductor $\text{Cu}_2\text{Se}$ en Presencia de iones $\text{Pb}^{2+}$ sobre Carbón Vítreo.

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

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

## Resumen

Se presentan los resultados obtenidos sobre la preparación del semiconductor ternario  $\text{Cu}_y\text{Pb}_x\text{Se}$ , sobre un electrodo de carbón vítreo a pH 4,5. Se estudió la ventana de potencial de los tres elementos precursores a pH 4,5 en presencia de EDTA sobre carbón vítreo, luego se realizó la síntesis del semiconductor  $\text{Cu}_y\text{Pb}_x\text{Se}$ ; las películas sintetizadas se caracterizaron por medio de diferentes técnicas, estas mostraron un porcentaje atómico de Pb de 2,3 %. Las películas sintetizadas a este pH, después de tratamiento térmico a 400 °C, mostraron una estructura cristalina monoclinica, con la siguiente relación estequiometría  $\text{Cu}_{1,96}\text{Pb}_{0,07}\text{Se}$ . Con los estudios de absorbancia en la región del Visible se determinó el valor de la brecha energética para la película sintetizada, utilizándose el modelo del exciton de Elliot- Toyozawa, encontrándose que el valor de la brecha energética para el semiconductor sintetizado es de 1,86 eV.

**Palabras Clave:** Semiconductores, Brecha Energética,  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , Electrodeposición.

## 1 Introducción

En las ultimas décadas, el interés por el uso de celdas solares fotoelectroquímicas, dan lugar a una gran cantidad de investigaciones sobre la búsqueda de películas delgadas policristalinas, materiales con aceptable eficiencia, que a veces, se acercan a la eficiencia de los mono cristales. Entre los semiconductores más estudiados estan las películas delgadas que tienen en sus estructuras metales calcogenuros (Se, Te, S); ello, debido a sus diversas aplicaciones, tales como dispositivos fotovoltaicos semiconductores, dispositivos optoelectrónicos, detectores de radiación, dispositivos termoeléctricos, convertidores de energía solar, entre otros [1,2]. El selenuro de cobre usualmente existe como  $\text{Cu}_2\text{Se}$  y se encuentran en diferentes fases cristalinas, cubica, ortorrómbica y tetragonal [3]. La electrodeposición de semiconductores ternarios y de otros compuestos que contengan más de dos elementos constituyentes es bastante complejo, debido a la gran diferencia en el potencial de deposición de los elementos constitutivos, y debido a la posibilidad de la formación de fases intermediarias durante la electrodeposición. En la formación de materiales semiconductores ternarios resultantes de la combinación de los semiconductores binarios (que tienen bien definidas las propiedades físicas), por lo general se producen materiales ternarios cuya Brecha energética (band gap) varía entre los límites establecidos por el band gap de los semiconductores binarios [4]. El objeto del presente trabajo, es preparar películas del semiconductor  $\text{Cu}_2\text{Se}$  a pH 4,5; en este caso se introducen iones plomo (II) a las soluciones de partida, con el fin de intentar incluir el elemento Pb en la estructura final del

semiconductor.

## 2 Parte Experimental

Los reactivos utilizados fueron de alta pureza: Nitrato de Plomo ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) (99,9% Aldrich), Dióxido de Selenio ( $\text{SeO}_2$ ) (99,6 % Merck), Sulfato de cobre pentahidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) (99,9% Aldrich), las soluciones fueron preparadas con agua ultrapura  $18\text{M}\Omega$ .

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 un disco de carbón vítreo de  $0,45\text{ cm}^2$  de superficie, 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  $1\text{ cm}^2$ . En todos los casos el contraelectrodo fue una lámina de Pt de  $3,50\text{ cm}^2$  y como electrodo de referencia Ag/AgCl en solución de KCl saturado. Para todos los experimentos de crecimiento de las películas se empleó como medio electrolítico una solución Nitrato de potasio ( $\text{KNO}_3$ ) 0,1 M, a pH 4,5 ajustado con ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ). Para los estudios electroquímicos se empleó un Potenciostato/Galvanostato Radiometer PST050.

Los estudios del análisis de la composición de los depósitos, se llevaron a cabo mediante Espectroscopía de Dispersión de Rayos-x (EDX), en un microscopio electrónico de barrido HITACHI modelo S-2500. La cristalinidad de los depósitos se estudió mediante difracción de rayos- X (ERX) usando un difractor, Siemens modelo D5005. Las medidas de espectroscopía 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  $22\text{ }^\circ\text{C}$ .

## 3 Resultados y Discusiones

### *Estudios Voltamétrico*

Inicialmente y con datos obtenidos de la bibliografía [5] se realizó un estudio voltamétrico para electrodeposición de  $\text{Cu}_2\text{Se}$  en presencia de iones  $\text{Pb}^{2+}$ . El estudio electroquímico preliminar para el semiconductor ternario se realizó por medio de Voltametría cíclica (VC); todos los experimentos se realizaron a  $50\text{ mV/seg}$  como velocidad de barrido y se utilizó como electrolito soporte Nitrato de potasio ( $\text{KNO}_3$ ) 0,1 M, a pH 4,5 ajustado con ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ); por otro lado, también se utilizó ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) para complejar los iones  $\text{Cu}^{2+}$  y de esta manera desplazar el potencial de deposición de cobre, ya que a pH ácidos el cobre tiende a depositarse a subpotenciales menos negativos; todas las soluciones se burbujearon con Nitrógeno durante 10 minutos antes de cada experimento, para la eliminación del Oxígeno presente en solución. En este estudio se registra la respuesta voltamétrica de soluciones contentivas de los elementos precursores del semiconductor ternario por separado, luego se estudió la respuesta de los tres precursores presentes en solución.

En la fig.1 se muestra la respuesta voltamétrica de una solución de  $\text{Cu}^{2+} 1 \times 10^{-2}\text{ M}$  ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) sobre electrodo de carbón vítreo, a pH 4,5 en el medio electrolítico ya mencionado anteriormente; se puede

observar un aumento de la corriente catódica a partir de -700 mV debido a la primera reducción del  $\text{Cu}^{2+}$  presente en solución a  $\text{Cu}^{1+}$  (ecuación 1), luego el  $\text{Cu}^{1+}$  formado a partir de -700 mV se reduce inmediatamente a  $\text{Cu}^0$  lo cual se evidencia en la aparición de un pico en -900 mV debido a la reducción del  $\text{Cu}^{+1}$  a  $\text{Cu}^0$  según la ecuación 2; en el barrido anódico se puede observar una onda ancha alrededor de -10mV característica de dos procesos de oxidación que se dan a potenciales muy cercanos, uno debido a la oxidación del  $\text{Cu}^0$  a  $\text{Cu}^{+1}$  (ecuación 3) el cual es inestable en pH ácidos y se oxida a  $\text{Cu}^{2+}$  (ecuación 4).

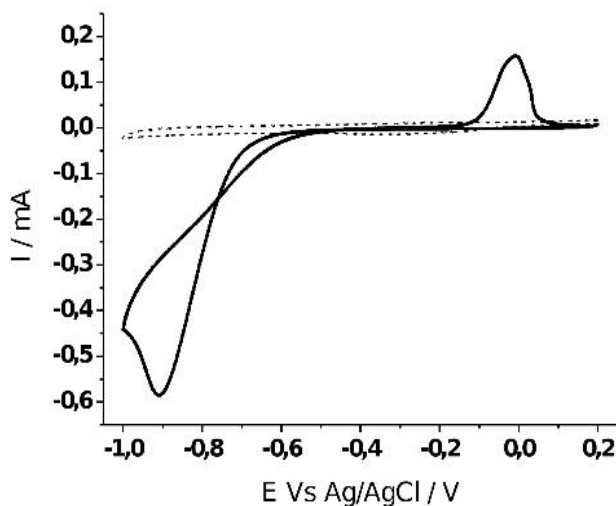
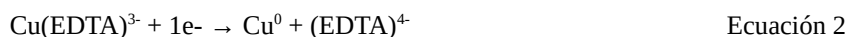
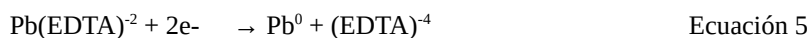


Fig. 1 Respuesta voltamétrica de una solución de  $\text{Cu}^{2+}$  con EDTA a pH 4,5 sobre C.V.

La respuesta voltamétrica de una solución de  $\text{Pb}^{2+} 1 \times 10^{-3} \text{ M}$  ( $\text{Pb(NO}_3)_2$ ) con EDTA a pH 4,5 se muestra en la fig. 2; se puede observar un aumento en la corriente catódica a partir de -1250 mV debido a la reducción del  $\text{Pb}^{2+}$  presente en solución según la ecuación 5, el potencial de deposición de Pb se desplaza a potenciales más negativos debido a la presencia de EDTA que compleja los iones  $\text{Pb}^{2+}$  y esto hace que dicha deposición se dé a potenciales más catódicos; mientras que en el barrido anódico se puede observar un pico en -500 mV debido a la oxidación del  $\text{Pb}^0$  a  $\text{Pb}^{2+}$  (según la ecuación 6).



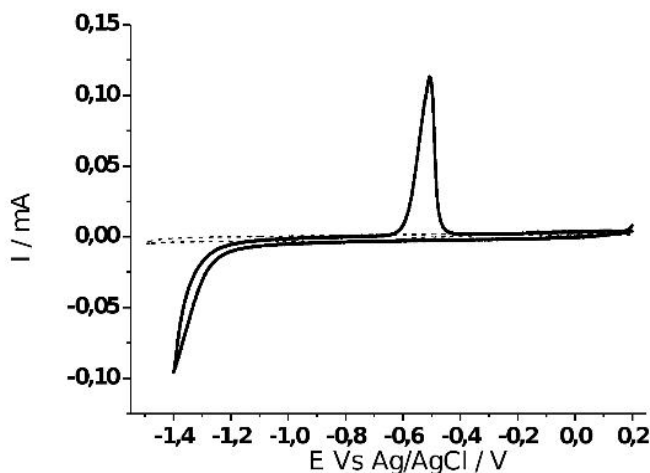


Fig. 2 Respuesta voltamétrica de una solución de  $Pb^{2+}$  con EDTA sobre CV a pH 3.

En la fig. 3 se puede observar la respuesta voltamétrica de la solución que contiene  $Se^{4+} 1 \times 10^{-3} M$  ( $SeO_2$ ) con EDTA a pH 4,5, sobre electrodo de carbón vítreo, se observa una onda catódica alrededor de -800 mV que corresponde a la reducción del  $Se^{4+}$  presente en solución a  $Se^-$  según la ecuación 7.



Ecuación 7

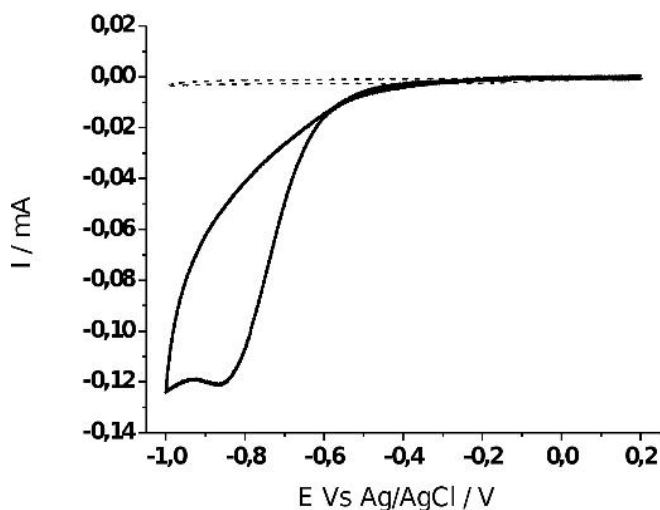
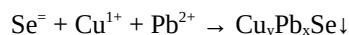


Fig. 3 Respuesta voltamétrica de una solución de  $Se^{4+}$  con EDTA sobre CV a pH 4,5.

En la figura 4 se muestra la respuesta voltamétrica de una solución de  $Cu^{2+} 1 \times 10^{-2} M$ ,  $Pb^{2+}$  y  $Se^{4+} 1 \times 10^{-3} M$  con EDTA a pH 4,5 sobre electrodo de carbón vítreo, se puede observar un pico catódico en -500 mV que corresponde a la formación del  $Se^-$  (según la ecuación 7) y posterior formación en esa región voltamétrica del semiconductor  $Cu_yPb_xSe$  (según ecuación 8).



Ecuación 8

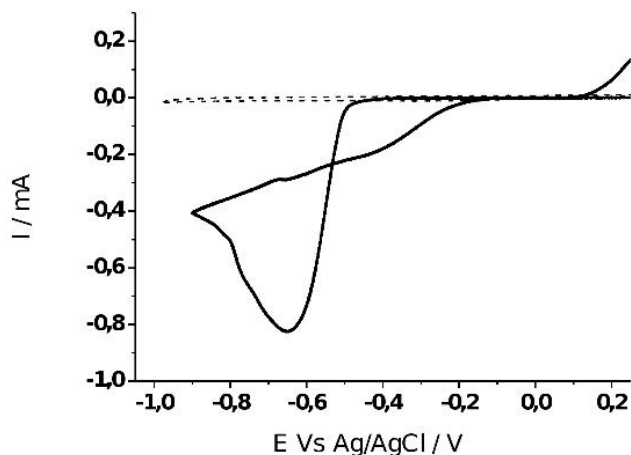


Fig. 4 Respuesta voltamétrica de una solución de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Se}^{4+}$  con EDTA sobre CV a pH 4,5

Teniendo en cuenta estos resultados voltamétricos se decidió realizar la síntesis del semiconductor ternario a pH 4,5; el tiempo de deposición para todas las películas fue de 30 minutos, y a todos los depósitos se les aplicó tratamiento térmico a 400 °C por 1 hora bajo atmosfera inerte; las condiciones de síntesis se resumen en la tabla I y las películas sintetizadas fueron caracterizadas por medio de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para estudiar su morfología, por medio del Análisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) para determinar la composición de los depósitos, además al semiconductor ternario se le determinó el valor de la brecha energética y se determinó su estructura cristalina por medio de Difracción de Rayos X (DRX).

TABLA I CONDICIONES DE SÍNTESIS DEL SEMICONDUCTOR TERNARIO.

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

### **Estudio de la composición de los depósitos obtenidos ( $\text{Cu}_y\text{Pb}_x\text{Se}$ )**

Se estudió la composición de las películas sintetizadas sobre Carbón Vítreo (CV) después de realizarle un tratamiento térmico a 400 °C bajo atmosfera de argón, para eliminar el posible Se elemental que se pudiera co-depositar con las películas semiconductoras, y además mejorar la estructura cristalina de las películas semiconductoras crecidas bajo estas condiciones. En la tabla II se muestran los valores de la composición atómica de las películas sintetizadas; donde se puede observar que el semiconductor ternario crecido a pH 4,5, presenta un porcentaje atómico de Pb de 2,30%, siendo este porcentaje de Pb relativamente pequeño, obteniéndose un semiconductor con características estructurales y ópticas

similares a las del semiconductor binario  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , además la relación Cu/Se corresponde a la relación para del semiconductor binario; en la fig. 5 se muestra el espectro del Análisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) para la película obtenida del semiconductor ternario.

TABLA II COMPOSICIÓN DE LAS PELÍCULAS SINTETIZADAS DE  $\text{Cu}_y\text{Pb}_x\text{Se}$ .

SEMICOND.	pH	POTENCIAL DE DEPOSICION	% A Cu	% A Se	% A Pb
$\text{Cu}_y\text{Pb}_x\text{Se}$	4,5	-650 mV	64,73	32,97	2,30

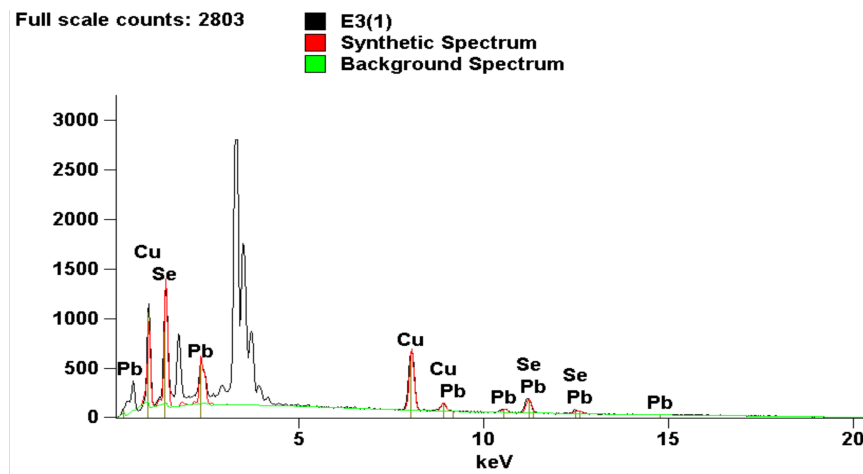
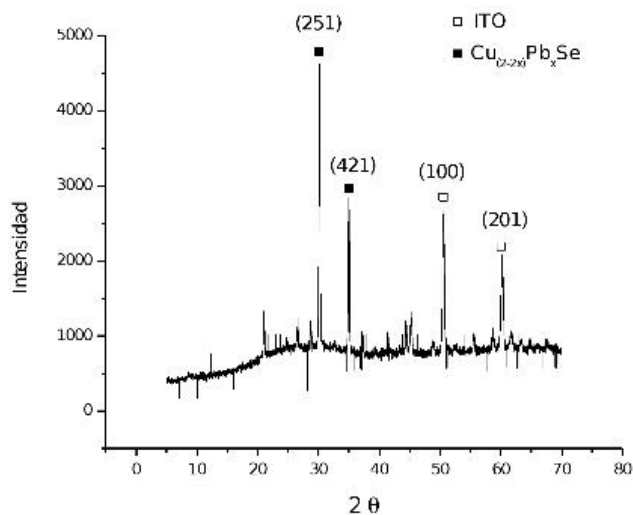
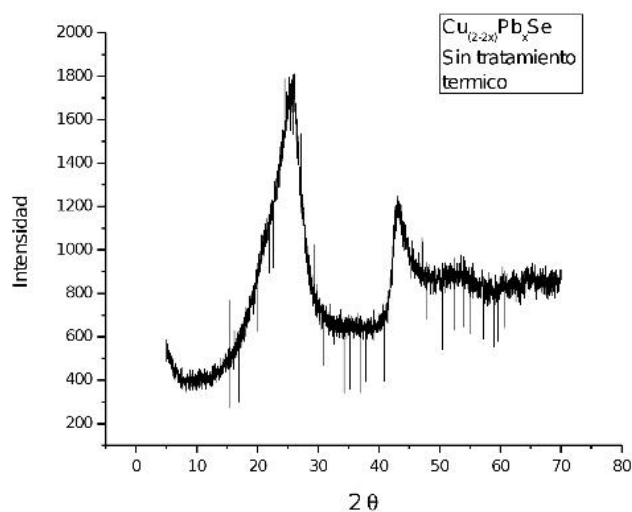


Fig. 5 Espectro EDX para la película del semiconductor ternario sintetizada a -650 mV a pH 4,5.

### **Estudio de la estructura de la película del semiconductor ternario sintetizada a pH 4,5**

Los difractogramas de Rayos X de las películas sintetizadas se registraron en el intervalo de  $5^\circ$  a  $70^\circ$  en  $2\theta$ , con un ancho de paso  $0,02^\circ$  y un tiempo de conteo de 20 s por paso empleando la base de datos ICDD, las películas semiconductoras fueron depositadas sobre un electrodo de Oxido de Indio y Estaño (OEI) y se sometieron a tratamiento térmico a  $400^\circ\text{C}$  para mejorar la cristalinidad. La fig. 6 se muestran los difractogramas de rayos X de la película del semiconductor ternario sintetizada a pH 4,5, sin tratamiento térmico (fig. 6(A)), con tratamiento térmico a  $400^\circ\text{C}$  (fig. 6 (B)); se puede observar que la película a la cual no se le aplicó tratamiento térmico presenta máximos de difracción muy anchos lo cual es característico de películas amorfas, mientras que a la película que se le aplicó tratamiento térmico, si presenta picos agudos e intensos característicos de películas cristalinas, el tratamiento térmico sí mejora efectivamente la cristalinidad de los depósitos. Los máximos de difracción ubicados en  $30^\circ$  y  $35^\circ$  corresponden a los planos (251) y (421) respectivamente de una estructura monoclinica, es como la que presenta el  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , lo cual indica que la inclusión del Pb en el semiconductor no varía significativamente la estructura del semiconductor binario, obteniendose de esta manera un semiconductor  $\text{Cu}_2\text{Se}$  dopado con Pb; en la tabla III se muestra un resumen de los máximos de difracción para el semiconductor ternario crecido a pH 4,5 y su composición estequiométrica.



(A)

(B)

Fig. 6 Difractograma de Rayos X para la película del semiconductor ternario sintetizada a pH 4,5; (A) sin tratamiento térmico y (B) con tratamiento térmico

TABLA III MÁXIMOS DE DIFRACCIÓN DEL SEMICONDUCTOR TERNARIO SINTETIZADO.

Semiconductor	(251)	(421)
Cu <sub>y</sub> Pb <sub>x</sub> Se	30°	35°
Composición	Cu <sub>1,96</sub> Pb <sub>0,07</sub> Se	

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

### Determinación del valor de la brecha energética.

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); 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 [5,6], este modelo describe la dependencia del coeficiente de absorción con la primera transición directa (ecuación 10), donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $h\nu$  la energía del fotón,  $E_g$  la energía de la brecha prohibida,  $\Gamma_c$  y  $C$  son parámetros variables.

$$\alpha(h\nu) = C[(\pi/2) + \arctan((h\nu - E_g)/(\Gamma_c / 2))] \quad \text{Ecuación (10)}$$

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

$$A(h\nu) = C_2[(\pi/2) + \arctan((h\nu - E_g)/(\Gamma_c / 2))] \quad \text{Ecuación (11)}$$

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

Las variables  $C_2$  y  $\Gamma_c$  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. 7 se muestran los espectros de absorción para la película del semiconductor crecida sobre OIE y el ajuste realizado mediante la ecuación (11). El valor de la brecha energética para este depósito fue de 1,85 eV para el semiconductor ternario al cual se le aplicó tratamiento térmico, este valor de brecha energética le proporciona gran aplicabilidad al semiconductor ternario sintetizado en el campo de las celdas solares; en la tabla IV se muestra un resumen de los valores de brecha energética ( $E_g$ ) obtenidos usando el modelo teórico de Elliot-Toyozawa, además se muestran los valores de  $E_g$  reportados para los semiconductores binarios.

TABLA IV VALORES DE BRECHA ENERGÉTICA.

SEMICONDUCTOR	$E_g$ eV
$Cu_2Se$ (reportado) [7,8]	2,18
$PbSe$ (reportado)[9]	0,28
$Cu_xPb_xSe$	1,86

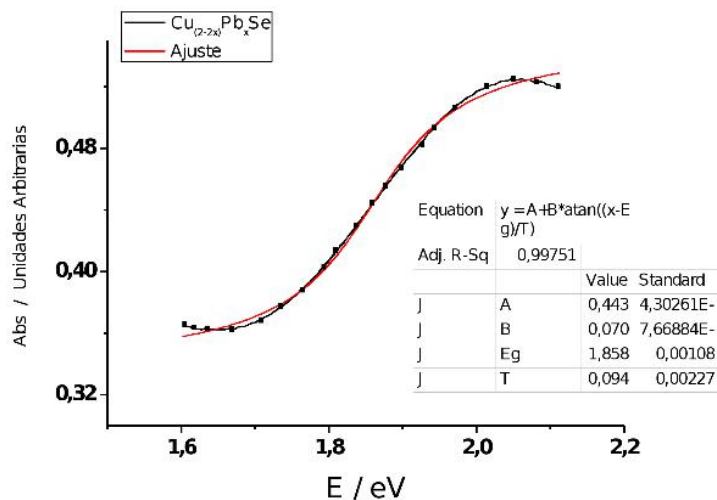


Fig. 7 Espectro de Absorbancia de la película del semiconductor ternario sintetizada a pH 4,5 con tratamiento térmico.

## Conclusiones

Se logró crecer la película de  $Cu_2Se$  bajo condiciones potenciostáticas, desde soluciones acuosas contentivas de las especies  $Cu^{2+}$ ,  $SeO_3^{2-}$  y  $Pb^{2+}$  a pH 4,5. El  $Cu_2Se$  se co-deposita junto con Se, y a 400 °C se incorpora el Se y el Pb a la película de semiconductor. El análisis de las películas reveló la fórmula empírica del semiconductor sintetizado  $Cu_{1,96}Pb_{0,07}Se$ , lo cual se puede considerar como  $Cu_2Se$  dopado con Pb. El semiconductor sintetizado presentó un valor de brecha energética de 1,86 eV siendo este valor inferior al reportado para el  $Cu_2Se$  puro, lo que hace a este material adecuado para



aplicaciones fotovoltaicas.

## **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 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-02-11-08-B.

## **REFERENCIAS**

- [1] R. Chandramohan, T. Mahalingam, J.P. Chu, P.J. Sebastian, "Preparation and characterization of semiconducting  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  thin films". *Energy Mater. Sol. Cells* vol. 81, pp. 371-378, February 2004.
- [2] S.K. Deshmukh, A.V. Kokate, D.J. Sathe, "Studies on electrodeposited  $Cd_{1-x}Fe_xS$  thin films" *Mater. Sci. Eng.* Vol. 122, pp. 206-210, September 2005.
- [3] H.M. Pathan, C.D. Lokhande, D.P. Amalnerkar, T. Seth. "Modified chemical deposition and physico-chemical properties of copper(I) selenide thin films". *Appl. Surface Sci.* Vol. 211, pp. 48-56, April 2003.
- [4] H.J. Goldsmid, J.E. Giutronich, M.M. Kalia, "Solar thermoelectric generation using bismuth telluride alloys". *Sol. Energy*, vol. 24, pp. 435-440, 1980.
- [5] R.J. Elliot: "Intensity of Optical Absorption by Excitons". *Phys. Rev.* Vol. 108, pp. 1384-1389, 1957.
- [6] Y. Toyozawa, "Further Contribution to the Theory of the Line-Shape of the Exciton Absorption Band". *Prog. Theor. Phys.* Vol. 27, pp. 89-104, 1962.
- [7] Y. H. Hwang, H.K. Kim, S. Cho, Y.H. Um, "Magneto-optical properties in diluted magnetic semiconductors  $Cd_{0.65-y}Mn_{0.35}Ni_yTe$  single crystals". *J. of Mag. and Mag. Mater.*, vol. 310, pp. 2702-2704, March 2007.
- [8] S.H. Deulkar, C.H. Bhosale, M. Sharon. "Effect of Fe substitution on optical, electrical, electrochemical and dielectric properties of (Zn, Fe)S chalcogenide pellets" *Mater. Chem. and Phy.*, Vol. 89, pp. 211-215, February 2005.
- [9] K. Virender, A. Ria, "Ferrate(VI) and ferrate(V) oxidation of cyanide, thiocyanate, and copper(I) cyanide". *Rad. Phy. and Chem.*, Vol. 77, pp. 761-767, June 2008.