

**PREPARACIÓN ELECTROQUÍMICA Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS
DE $Hg_{1-x}Cd_xSe$**

MELBA JOHANNA SÁNCHEZ SOLEDAD



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
MAESTRÍA EN QUÍMICA
BUCARAMANGA
2017**

**PREPARACIÓN ELECTROQUÍMICA Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS
DE $Hg_{1-x}Cd_xSe$**

MELBA JOHANNA SÁNCHEZ SOLEDAD

Proyecto de grado para optar al título de Magister en Química

DIRECTORES:

David Alejandro Miranda Mercado, Ph.D

Ángel Manuel Meléndez Reyes, Ph.D

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

MAESTRÍA EN QUÍMICA

BUCARAMANGA

2017

DEDICATORIA

Muéstrame, Señor, tus caminos, enséñame tus senderos. Guíame por el camino de tu fidelidad; enséñame, porque tú eres mi Dios y mi salvador, y yo espero en ti todo el día. Acuérdate, Señor, de tu compasión y de tu amor, porque son eternos. No recuerdes los pecados ni las rebeldías de mi juventud: por tu bondad, Señor, acuérdate de mí según tu fidelidad. El Señor es bondadoso y recto: por eso muestra el camino a los extraviados; él guía a los humildes para que obren rectamente y enseña su camino a los pobres. Todos los senderos del Señor son amor y fidelidad, para los que observan los preceptos de su alianza. Por el honor de tu Nombre, Señor.

Salmo 25 (4-11)

El hombre encuentra al Señor detrás de cada puerta que la ciencia logra abrir.

Lo más bello que podemos experimentar es lo misterioso. Es una emoción fundamental, cuna del verdadero arte y la ciencia. Aquel para quien esa emoción sea ajena, que ya no pueda maravillarse y sentirla, vale tanto como una vela sin llama, apagada, muerta.

Albert Einstein

Este trabajo es un esfuerzo de dedicación, por eso quiero dedicársela a la mujer que me ha apoyado incondicionalmente, que ha creído en mí siempre a pesar de las adversidades, con cariño para mi señora madre Melva Soledad.

A mis rayitos de luz Mateo Julieta y Oscar Buitrago.

AGRADECIMIENTOS

A mis tutores David y Ángel, por su paciencia, tiempo y dedicación.

Un sincero agradecimiento a mis compañeros del CIMBIOS especialmente, Fabián Gonzales por su compañía y carisma.

Al profesional de Laboratorio de Difracción de Rayos -X John Bonilla y al director Dr. José Antonio Henao.

A Carolina Luna del Laboratorio de Microscopia y al Dr. Carlos Rios.

Al Dr Rafael Cabanzo director del Laboratorio de Espectroscopia Atómica Y Molecular –LEAM.

A la Universidad Industrial De Santander, Centro De Materiales Y Nanociencia (CMN) Y a la VIE por financiar el proyecto VIE-5716.

Al centro de investigación CMN, por permitirme realizar en sus instalaciones los estudios que se llevaron a cabo en esta tesis.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	14
1. FUNDAMENTOS Y ANTECEDENTES.....	19
1.1 ELECTRODEPOSICIÓN CATÓDICA.....	19
1.2 ESTRUCTURA CRISTALINA.....	20
1.3 ESTRUCTURA DE BANDAS ELECTRÓNICAS.....	21
1.4 FOTOLUMINISCENCIA.....	23
1.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	25
1.6 ESPECTROSCOPIA FOTO ELECTRÓNICA DE RAYOS X.....	27
1.7 RESISTIVIDAD.....	28
1.7.1 Teorema der Van de Pauw.....	28
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	30
2.1 ELECTROQUÍMICA.....	30
2.1.1 Soluciones electrolíticas.....	30
2.1.2 Diagramas de especiación química.....	30
2.1.3 Estudio electroquímico.....	30
2.1.4 Preparación y limpieza de los electrodos de trabajo.....	31
2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICO DE BARRIDO.....	32
2.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X CON INCIDENCIA RASANTE.....	32
2.4 FOTOLUMINISCENCIA.....	32
2.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	32
2.6 ESPECTROSCOPIA FOTO ELECTRÓNICA DE RAYOS X.....	33
2.7 MEDIDA DE RESISTIVIDAD ELÉCTRICA.....	33
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	34
3.1 DEPOSICIÓN ELECTROQUÍMICA DE <i>Hg_{1-x}CdxSe</i>	34

3.2 ELECTRODEPOSICIÓN SOBRE GaSb.....	40
3.3 ESTRUCTURA CRISTALINA	41
3.4 FOTOLUMINISCENCIA Y ESPECTROSCOPIA RAMAN	44
3.5 RESISTIVIDAD ELÉCTRICA.....	48
3.6 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES	48
4. CONCLUSIONES	51
5. RECOMENDACIONES.....	52
BIBLIOGRAFÍA.....	53

LISTA DE FIGURAS

		Pág.
Figura 1.	Variación del parámetro de celda, a [Å], vs la fracción molar de cadmio, en películas de Hg_{1-x}Cd_xSe	21
Figura 2.	Estructuras de bandas de HgSe, CdSe y aleaciones de <i>Hg_{1-x}Cd_xSe</i> , la fracción de CdSe aumenta hacia la derecha	25
Figura 3.	Conexiones para medidas van der Pauw	29
Figura 4.	Diagramas de distribución de especies para las soluciones acuosas a) 50mM CdSO ₄ , b) 10mM SeO ₂ y c) 10mM Hg ₂ Cl ₂ , d) 1mM Hg ₂ Cl ₂	35
Figura 5.	a) Voltamperogramas característicos obtenidos en (I) 0.1 M H ₂ SO ₄ y soluciones II) 10 mM Hg(II), III) 10 mM Se(VI) y IV) 50 mM Cd(II) a pH 2.0, b) Voltamperogramas cíclicos obtenidos a distintos potenciales de inversión catódicos para 10 mM Se(VI) y 50 mM Cd(II); c) 10 mM Se(VI), 50 mM Cd(II) y 1 mM Hg(II). Electrodo: Ti/TiO ₂ , velocidad de barrido: 100 mV/s.....	36
Figura 6.	Diagrama potencial vs pH del sistema Hg-S-O-H para una concentración 10 mM Hg ²⁺ y 10 mM SO ₄ ²⁻	37
Figura 7.	Transitorio de corriente obtenido al imponer un potencial de -0.6V, para la deposición de <i>Hg_{1-x}Cd_xSe</i> sobre un electrodo de Ti/TiO ₂ en solución acuosa de 50 mM CdSO ₄ + 10 mM SeO ₂ + 1 mM HgCl ₂	40
Figura 8.	a) Voltamperogramas característicos obtenidos A) 10 mM Se(VI), 50 mM Cd(II) y 1 mM Hg(II), electrodo: Ti/TiO ₂ . B)10 mM Se(VI) y 50 mM Cd(II). Electrodo: GaSb, velocidad de barrido: 100 mV/s.	41
Figura 9.	Difractogramas GIXRD de las películas <i>Hg_{1-x}Cd_xSe</i> 10 mM Se(VI), 50 mM Cd(II) y 1 mM Hg(II), (a) electrodo: Ti/TiO ₂ ; (b), electrodo: GaSb.....	42
Figura 10.	(a) Micrografías de FESEM de las películas electrodepositadas a pH 2.3 sobre los electrodos I) TiO ₂ II) GaSb, en las soluciones a) 10 mM	

	Se (VI), 50 mM Cd(II) y 1 mM Hg (II), b) 10 mM Se(VI), 50 mM Cd(II) y 2 mM Hg(II), (a1, b1) mayor aumento.....	43
Figura 11.	Medidas de EDS para la película en una solución de (a) 10 mM Se(VI), 50 mM Cd(II) y 1 mM Hg(II), electrodo: Ti/TiO ₂ ; (b) magnificación de la región señalada con la flecha (micrografía de la izquierda) (c) espesor de la película de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ sobre GaSb.....	44
Figura 12.	Espectros de fotoluminiscencia de las películas obtenidas a partir de una solución a) 10 mM Se(VI), 50 mM Cd(II) y 1 mM Hg(II), sobre a) TiO ₂ y b) GaSb. Como fuente de excitación se usó un láser verde ($\lambda=532$ nm) a una temperatura de 291K.	45
Figura 13.	Espectros de dispersión Raman obtenidos con luz monocromática a 532 nm y potencia de 10mW para las películas formadas a partir de una solución 10 mM Se (VI), 50 mM Cd(II) y 1 mM Hg(II), sobre los electrodos de a) Ti/TiO ₂ y (b) GaSb.	46
Figura 14.	Frecuencia de los fonones en $Hg_{1-x}Cd_xSe$ versus la fracción molar de cadmio obtenidas para las películas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ depositadas sobre Ti/TiO ₂ y GaSb.....	47
Figura 15.	Resistividad de la película $Hg_{1-x}Cd_xSe$ obtenida a partir de una solución 10 mM Se (VI), 50 mM Cd(II) y 1 mM Hg(II) sobre Ti/TiO ₂ ...	48
Figura 16.	A) Espectro de XPS (a) parte clara de la película, (b) parte oscura de la película a. B) Perfil de sulfatos.....	49
Figura 17.	Perfil de composición atómica adquirido en la región (a) en función del tiempo de bombardeo con Ar ⁺	49

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición de las soluciones acuosas estudiadas por voltamperometría.	34
Tabla 2. Datos de difracción de rayos X, grupo espacial y constante de red para las fases de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ formadas electroquímicamente sobre los distintos sustratos.	42
Tabla 3. Resultados de fotolumiscencia obtenidos en las películas de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ en soluciones 10 mM Se(VI), 50 mM Cd(II) y 1 mM Hg(II) sobre titanio y GaSb.....	45

RESUMEN

TITULO: PREPARACIÓN ELECTROQUÍMICA Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE $Hg_{1-x}Cd_xSe$ *

AUTOR: MELBA JOHANNA SÁNCHEZ SOLEDAD**

PALABRAS CLAVE: Electrodeposición, $Hg_{1-x}Cd_xSe$, películas Semiconductoras.

DESCRIPCIÓN

En esta investigación se presentan los resultados de la preparación electroquímica potencioestática de películas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ sobre dos sustratos semiconductores diferentes: GaSb y Ti/TiO₂. Se estudiaron los procesos de reducción de cada uno de los componentes que forman a la aleación de $Hg_{1-x}Cd_xSe$, además del estudio electroquímico del proceso de formación de la aleación. Para ello fue necesario realizar un estudio de especiación química con diagramas de distribución de especies. Las películas obtenidas se caracterizaron por las técnicas de difracción de rayos X con incidencia rasante, microscopia electrónica de barrido de emisión de campo, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, fotoluminiscencia y espectroscopia Raman. Se encontró que la primera especie química en depositarse es el selenio, seguido de la codeposición del Cd²⁺ y Hg²⁺. Se formó más de una fase cristalina, encontrando una fase tipo blenda de zinc característica del $Hg_{1-x}Cd_xSe$ y del $CdSe$. También se encontró que los sustratos no tienen una influencia significativa en el tipo de crecimiento cristalino, o en el comportamiento electroquímico. Los análisis de XPS confirmaron la presencia de dos fases de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ con distintas proporciones de los elementos que la componen. Adicionalmente, los perfiles de profundidad Auger muestran que la composición de la aleación cambia progresivamente desde el sustrato hacia la superficie. Por último, se determinó que las películas formadas presentan un cierto grado de oxidación.

Esta investigación hizo parte del proyecto VIE-5716 del CMN.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ciencias; Escuela de Química; Maestría en Química; Directores: David Alejandro Miranda Mercado, Ph.D Ángel Manuel Meléndez Reyes, Ph.D

ABSTRAC

TITLE: ELECTROSYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF $Hg_{1-x}Cd_xSe$ FILMS*

AUTHOR: MELBA JOHANNA SÁNCHEZ SOLEDAD**

KEYWORDS: Electrodeposition, $Hg_{1-x}Cd_xSe$, Semiconductors films

DESCRIPTION

The results of potentiostatic electrochemical preparation of films on two different semiconductor substrates: GaSb and Ti / TiO_2 are presented. Reduction processes of each of the components forming the $Hg_{1-x}Cd_xSe$ alloy and the electrochemical alloying process were studied. This required a study of chemical speciation diagrams species distribution. The films of $Hg_{1-x}Cd_xSe$ obtained were characterized by grazing incidence X-ray techniques, Field Emission Scanning Electron Microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, Raman spectroscopy and photoluminescence.

This investigation was found that the first chemical species deposited is selenium, followed by the codeposition of Cd^{2+} and Hg^{2+} . It was formed more than one crystalline phase, finding a zinc blende type phase characteristic of $Hg_{1-x}Cd_xSe$ and $CdSe$. We also found that the substrates do not have a significant influence on the crystal growth rate, or in the electrochemical behavior. XPS analysis confirms the presence of two phases with different proportions of the constituent elements. Auger depth profiles show that the alloy composition changes gradually from the substrate toward the surface. The XPS analysis showed a constant concentration of oxygen both on the surface of the film (product of the interaction with the medium)

This research work was part of the CMN project VIE-5716 of the Industrial University of Santander.

* Degree work

** Science Faculty; School of Chemistry; Master in Chemistry; Directors: David Alejandro Miranda Mercado, Ph.D Ángel Manuel Meléndez Reyes, Ph.D

INTRODUCCIÓN

El estudio de las propiedades ópticas y estructurales de los materiales semiconductores y sus aplicaciones en el desarrollo técnico de dispositivos optoelectrónicos como el láser, los detectores THz e infrarrojos, representan una de las revoluciones científico-tecnológicas de mayor impacto sobre la sociedad. Los materiales semiconductores con banda de energía estrecha han recibido gran atención debido a sus aplicaciones potenciales en la física moderna. Entre dichos semiconductores se encuentran las aleaciones ternarias o pseudobinarias de calcogenuros (del grupo II –VI), siendo el $Hg_{1-x}Cd_xTe$ y el $CuInSe_2$ de los primeros materiales utilizados para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos, y de conversores de energía solar^{1 2}.

En los últimos 50 años las aleaciones de $Hg_{1-x}Cd_xTe$ han dominado la industria de los detectores de infrarrojo, tanto en el ámbito civil como en el militar^{3 4 5 6}. Sin embargo, la fabricación de estas aleaciones presenta ciertas limitaciones en el desarrollo de dispositivos infrarrojos de tercera generación; quizás, la más común es la dislocación en la interfase entre la película y los sustratos semiconductores convencionales, como el silicio. Otra limitación son los elevados costos de fabricación con métodos tradicionales^{7 8}.

¹ MIRANDA, D. LÓPEZ, S. POWER, CH. HENAO, J and MACIAS, M. «Phonons and Crystalline Structure of $Hg(1-x)Cd(x)Se$ Alloys ($0 < x \leq 0.5$).» *Materials Research society* 372, 2012: doi:10.1557/opl.2012.115.

² SINGH, K and TANVEER, T. «Electrosynthesis and photo electrochemical characterization of $(CdHg)Se$.» *journal of Materials Science Letters*, 1993: vol 12 p.737-738.

³ VYDYANATH, H. AQARIDEN, F. WIJEWARNASURIYA, P. SIVANANTHAN ,S and NATHAN, V. «Observation of prevalence of Quasi- Equilibrium in the MBE Growths of $Hg_{1-x}Cd_xTe$.» *Journal of Electronic Materials*, 1998: Vo. 127. 507.

⁴ ROBOUCH, I. KUTCHERENKO, M. CESTELLI ,G. MARCELLI, A. ROBOUCH, P. PICCINOINI , M and POLIT, J. «ion distribution preferences in ternary crystals $ZnxCd_{1-x}Te$, $Zn_{1-x}Hg_xTe$, and $Cd_{1-x}Hg_xTe$.» *The European Physical Journal B*, 2011: 84:183.

⁵ CHEN, G. BRILL and Y. «New Material System for 3rd Generation IR Applications.» *STAR NASA.*, 2011.: 49:96,.

⁶ BOUROUSHIAN, M. *Electrochemistry of Metal Chalcogenides*. Berlin: Springer-Verlag, 2010.

⁷ ZHAO, W. BRILL, G. CHEN, Y and SMITH, D. «Microstructural characterization of $HgCdSe$ Grown by Molecular Beam Epitaxy on $ZnTe/Si(112)$ and $GaSb(112)$ substrates.» *Journal of Electronic Materials*, 2012: vol.41:2069.

⁸ VYDYANATH, H. AQARIDEN, F. WIJEWARNASURIYA, P. SIVANANTHAN ,S and NATHAN, V. *Op. Cit.*

A nivel tecnológico, las aleaciones de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ reciben un interés particular por parte de diversas industrias debido a que son materiales alternativos para la fabricación de detectores infrarrojos de tercera generación⁹. Dichas aleaciones presentan una estructura de bandas electrónicas que exhiben una transición en su comportamiento, pueden actuar como semimetales o como semiconductores, dependiendo de la fracción molar de cadmio y la temperatura¹⁰.

En cuanto a las limitaciones en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos, las películas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ superan a los materiales convencionales porque presentan una menor densidad de dislocación con los sustratos tradicionales, como por ejemplo, InAs, GaSb, ITO¹¹. Esto implica la formación de aleaciones continuas que mejoran las propiedades de transporte eléctrico de la película al sustrato¹².

El método *Bridgman* es uno de los métodos más importantes en la fabricación de semiconductores. A través de este se obtuvieron las primeras muestras monocristalinas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ ¹³. En 1993 se prepararon las primeras películas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$, fabricadas por crecimiento epitaxial mediante haces moleculares (MBE) sobre ZnTe y CdZnTe¹⁴. Esta técnica consiste en la interacción de un haz de moléculas con un sustrato cristalino en condiciones de ultra alto vacío (UHV). En el año 2012, se estudió el crecimiento epitaxial de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ por MBE sobre ZnTe/Si y GaSb, donde se estableció que la calidad cristalina de las películas $Hg_{1-x}Cd_xSe$ dependen de la temperatura de crecimiento^{15 16}. Es importante

⁹ MIRANDA, D. LÓPEZ, S. POWER, CH. HENAO , J and MACIAS, M. Op. Cit.

¹⁰ IWANOWSKI, R. DIETL ,T and SZYMANSKA , W. «Electron mobility and electron scattering in Cd(x)Hg(1-x)Se mixed crystals.» Journal of Physic and Chemistry of Solids, 1978: vo . 39. 1059 -1070,.

¹¹ BRILL, G. CHEN, Y and WIJEARNASURIRA, P. «Study of HgCdSe material Grown by molecular Beam Epitaxy.» Journal of Electronic Materials, 2011: vol 40 . 1679.

¹² VYDYANATH, H. AQARIDEN, F. WIJEARNASURIYA, P. SIVANANTHAN ,S and NATHAN, V. Op. Cit.

¹³ DOBROWOLSI, W. STANKIEWICZ and W, GIRIAT. «Shubnikov-de Haas Oscillations in Cd(v)Hg(1- v)Se.» January de 1974: Vol. 61. 267 -276.

¹⁴ LANSARI, Y. COOK, J and SCHETZINA, J. «Growth of $Hg_{1-x}Cd_xSe$ thin films by molecular beam epitaxy.» Journal Electron Materials, 1993: vol. 22: 809 – 813.

¹⁵ BRILL, G. CHEN, Y and WIJEARNASURIRA, P. Op. Cit.

¹⁶ ZHAO, W. BRILL, G. CHEN, Y and SMITH, D. Op. Cit.

señalar que la principal limitación de MBE es el alto costo de la UHV en su ejecución y mantenimiento.

Existen diferentes técnicas de crecimiento epitaxial, dependiendo del transporte físico del material semiconductor hacia el sustrato (en fase líquida, vapor, entre otras), entre ellas se encuentran la evaporación al vacío y la pulverización catódica (*sputtering*) con múltiples variantes. La epitaxia en fase líquida (LPE), es un método sencillo, económico, poco contaminante (no emplea gases tóxicos), que opera a condiciones normales de laboratorio¹⁷, no obstante, las condiciones de solubilidad restringen un gran número de materiales a los cuales es aplicable, además que es difícil establecer un control morfológico, generando materiales de baja calidad cristalina. Otra técnica de crecimiento epitaxial es en fase vapor (VPE), la cual presenta condiciones de flujo y presión de gases constantes^{18 19}, aunque requiere el manejo de altas presiones y gases, de igual forma no presenta control morfológico para crear estructuras multicapa.

Una de las técnicas alternativas para la fabricación de semiconductores es la electroquímica, la cual se ha incorporado en la industria de forma paulatina con el auge de los sistemas electrónicos, por su bajo costo²⁰. La electrodeposición permite depositar una amplia variedad de materiales y aleaciones sobre sustratos de todo tipo, y permite la fabricación de multicapas de alta calidad utilizando pulsos de potencial para su crecimiento²¹. Es importante mencionar que la calidad de los recubrimientos obtenidos por electrodeposición es menor que la que se obtiene con las técnicas de vacío, como la evaporación térmica y *sputtering*, pero la electrodeposición tiene varias ventajas en relación a las técnicas convencionales. Una ventaja es su bajo costo al requerir equipos simples, económicos y que operan a temperatura ambiente, en cuanto a las soluciones

¹⁷ Ibid.

¹⁸ THIANDOUME, C. CROISSANCE par MOVPE et Caracterisation de Couches Minces etd' Heterostructures a Puits Quantiques a Base de ZnSe, ZnS et ZnSxSe1-x sur GaAs. Tesis doctoral, . Université D'Evry Val D' Essone., 1998, 1998.

¹⁹ STRINGFELLOW, G. Organometallic Vapor-Phase Epitaxy. San Diego California: Academic Press Inc, 1989.

²⁰ BOTT, W. «Electrochemistry of Semiconductors.» Current Separations, 1998: 17:3:87-91.

²¹ BOURROUSHIAN, M. Op. Cit.

acuosas, su preparación es sencilla y no requiere de un control estricto del estado de oxidación, en comparación con la deposición de baño químico^{22 23 24}. Otra ventaja de la técnica electroquímica es que permite recubrir las partes conductoras del sustrato adaptándose a su forma, dejando sin cubrir las zonas aislantes^{25 26 27}.

A pesar de sus grandes ventajas, las películas obtenidas por la vía electroquímica presentan baja cristalinidad requiriendo un tratamiento térmico posterior^{28 29}. De forma más específica se ha determinado que los procesos de electrodeposición que involucran calcógenos (S, Se o Te) presentan un grado de complejidad mayor, dado el tipo de semiconducción de los calcogenuros y la diferencia de los potenciales formales de reducción entre el calcógeno y los iones metálicos^{30 31}.

Según lo expuesto, las técnicas electroquímicas son una alternativa para la producción de películas delgadas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$. Hasta donde se sabe, los estudios de crecimiento electroquímico de estas películas son escasos, de acuerdo a la revisión bibliográfica realizada sólo se encontraron dos trabajos donde se reportó el crecimiento de estas películas sobre sustratos de ITO y titanio^{32 33}. Así, el objetivo principal de este trabajo de investigación fue obtener electroquímicamente películas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$.

Este trabajo de investigación está organizado en cinco capítulos: en el primer capítulo se presenta una descripción de las características físicas y químicas de las

²² SIRCAR, P. «Growth of CdTe on GaAs by electrodeposition from an aqueous electrolyte.» Applied Physics Letter (//dx.doi.org/10.1063/1.100016), 1988.: 53: 1184.

²³ WILEY, V and VERLAG, G. Advances in Electrochemical Science and Engineering, Volume 7. Weinheim: Richard C. Alkire, and Dieter M. Kolb, 2001.

²⁴ ZHAO, W. BRILL, G. CHEN, Y and SMITH, D. Op. Cit.

²⁵ SIRCAR, P. Op. Cit.

²⁶ WILEY, V and VERLAG, G. Op. Cit.

²⁷ ZHAO, W. BRILL, G. CHEN, Y and SMITH, D. Op. Cit.

²⁸ SINGH, K and TANVEER, T. Op. Cit.

²⁹ SIRCAR, P. Op. Cit.

³⁰ BOUROUSHIAN, M. Op. Cit.

³¹ DINI, J. Electrodeposition: The Materials Science of Coatings and Substrates Materials Science & Process Technology. New Jersey: Noyes Publications, 1994.

³² HIMEI, N and MUTO, J. «Preparation and properties of electrodeposited $Hg(1-x)Cd(x)Se$ films.» Journal of Materials Science; Materials in Electronics, 2000: Vol 11:145.

³³ SINGH, K and TANVEER, T. Op. Cit.

películas semiconductoras $Hg_{1-x}Cd_xSe$, algunos métodos de síntesis y sus aplicaciones como semiconductor. El segundo capítulo está enfocado en las propiedades de los semiconductores y en la técnica electroquímica. En el tercer capítulo se detallan los fundamentos de las técnicas utilizadas y las condiciones experimentales empleadas. El cuarto capítulo está dedicado a la discusión de los resultados del crecimiento y caracterización. En el último capítulo se presentan las conclusiones.

1. FUNDAMENTOS Y ANTECEDENTES

El proceso de electrodeposición se basa en la reducción de los iones en la superficie de un sustrato conductor o semiconductor, generando la redistribución de cargas positivas conocida como doble capa electroquímica. Cuando se establece un contacto semiconductor/electrolito, los electrones son transferidos a través de la interfase hasta que los potenciales electroquímicos se igualan. Así, el sistema alcanza el equilibrio y se establece una diferencia de potencial entre el sustrato y el electrolito denominado potencial de circuito abierto (*Open Circuit Potential* - OCP)³⁴. De esta manera, el potencial electroquímico de los electrones en el semiconductor se iguala al nivel de Fermi, E_F , generando una diferencia de potenciales de Galvani entre el semiconductor y el electrolito³⁵.

1.1 ELECTRODEPOSICIÓN CATÓDICA

La electrodeposición de aleaciones de calcogenuros comparte aspectos similares con la electrodeposición de aleaciones metálicas³⁶, sin embargo éstas distan bastante al presentar aspectos tales como el tipo de semiconducción de los calcogenuros y/o de la películas formadas, grandes diferencias entre los potenciales formales de reducción entre el calcógeno y los iones metálicos, lo cual ocasiona que las películas formadas presenten una naturaleza cambiante durante la electrosíntesis, generándose estados metaestables, aumentando la complejidad del proceso.

La deposición catódica de una aleación es un problema termodinámico de los potenciales de Nernst de las especies electroactivas presentes en la solución, ya que se busca un potencial de deposición común para todas las especies. Para que

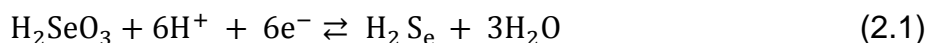
³⁴ BOTT, W. Op. Cit.

³⁵ BARD, A and Faulkner, L. *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*,. 2. Chichester: Wiley, 2001.

³⁶ BRENNER, A. *Electrodepositions of alloys principles an practice*. New York: Academic Press, 1963.

el proceso de codeposición se establezca se requiere que los potenciales formales de reducción de las especies químicas sean similares^{37 38}.

El potencial de deposición para una serie de aleaciones está determinado por el componente con el potencial formal de reducción más negativo. En el caso de las películas semiconductoras $Hg_{1-x}Cd_xSe$, el cadmio es la especie que determina el intervalo de deposición para estas aleaciones³⁹. Los procesos de electrodeposición de los calcogenuros involucran la difusión del seleniuro en la interfase semiconductor/electrolito. Este proceso involucra la transferencia de electrones en etapas intermedias donde el Se^{+4} puede ser reducido a Se^{2-} (ec. 2.1) y posteriormente puede ser reducido a su forma elemental (ec. 2.2), lo cual puede ocasionar la pasivación del electrodo⁴⁰.



1.2 ESTRUCTURA CRISTALINA

Las estructuras cristalinas pueden identificarse por difracción de rayos X, técnica que se fundamenta en los fenómenos que se presentan cuando un haz de rayos X de una determinada longitud de onda inciden en una estructura cristalina.

Con mediciones de rayos X se determinó experimentalmente que las aleaciones de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ crecidas en bulk presentan dos estructuras cristalinas diferentes dependientes de la fracción molar de cadmio. Para valores de $x < 0.77$ la fase

³⁷ Ibíd.

³⁸ GORBUNOVA, K and POLUKAROV, Y. Electrodeposition of Alloys, in Advances in Electrochemistry and electrochemical Engineering. New York: Wiley, 1967.

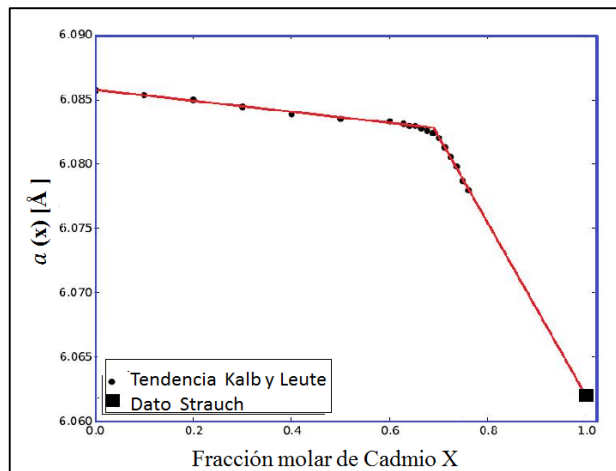
³⁹ BOUROUSHIAN, M. Op. Cit.

⁴⁰ SKYLLAS, K and MILLER, B Studies in selenous acid reduction and CdSe film 1980

predominante es blenda de zinc y para $x > 0.81$ es wurtzita (hexagonal), entre $0.77 < X \leq 0.81$, coexisten ambas estructuras⁴¹.

La figura 1 muestra la dependencia lineal, por zonas, del parámetro de celda con la fracción molar de cadmio en el $Hg_{1-x}Cd_xSe$, ajustada por Miranda y colaboradores⁴² (Gonzalez 2015). Dónde, x es la fracción molar de cadmio y $a(x)$ es el parámetro de celda en función de la fracción molar.

Figura 1. Variación del parámetro de celda, a [Å], vs la fracción molar de cadmio, en películas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$.



Fuente: Adaptado de. GONZÁLEZ, F. Preparación y caracterización de películas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ sobre silicio por electrodeposición. Bucaramanga, 2015.

1.3 ESTRUCTURA DE BANDAS ELECTRÓNICAS

La estructura de bandas electrónicas describe el comportamiento de los electrones dentro de un cristal y se representa como una gráfica de la energía de los electrones dentro del cristal como función del número de onda⁴³.

⁴¹ WHITSETT, C. BROERMAN, J and SUMMERS, C. «chapter 2 Crystal Growth and Properties of $Hg(1-x)Cd(x)Se$ Alloys.,» En Semiconductors & Semimetals, de Willardson and A. Beer R, vol .16. New York: Academic Press, 1981.

⁴² GONZALEZ, F. Preparación y caracterización de películas de $Hg(1-x)Cd(x)Se$ sobre silicio por electrodeposición. Bucaramanga, 2015.

⁴³ CARDONA, Peter YU y Manuel. Electronic band structures. Vols. ISBN 3-540-25470-6, de Fundamentals of semiconductors., de Peter Yu y Manuel Cardona. Berlin Heidelberg New York: Springer, 2005.

La energía de los electrones dentro de un semiconductor corresponde a los diferentes valores propios para el operador de Hamilton que describe a los electrones dentro del semiconductor. El Hamiltoniano de un cristal perfecto está dado por la ecuación 2.3.

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_j \frac{P_j^2}{2M_j} + \sum'_{j' > j} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_j - \vec{R}_{j'}|} - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \sum'_{i' > i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}|} \quad (2.3)$$

Donde, p_j es el operador momentum para el electrón i ; P_j es el operador momentum para el electrón j ; m_i : es la masas del electrón; Z_j : es el número atómico del núcleo j ; M_j : es la m del núcleo j .

Debido a la complejidad del cálculo para solucionar el Hamiltoniano, es necesario plantear algunas aproximaciones, entre ellas la aproximación de *Born-Oppenheimer* en la cual se separa el movimiento de los electrones del movimiento de los núcleos. La aproximación de *Born-Oppenheimer* está sustentada en que los núcleos resultan más pesados que los electrones, la frecuencia de oscilación es mucho menor que la de los electrones, de esta forma se puede considerar que los electrones se mueven en un campo formado por los núcleos fijos. Desde la perspectiva de los núcleos los electrones se mueven alrededor de una posición de equilibrio, por lo tanto, se puede modelar un potencial promedio. De acuerdo con lo anterior, el Hamiltoniano se puede dividir en tres Hamiltonianos uno que describe la iteración de los iones formados por los núcleos y los electrones; el segundo Hamiltoniano describe la iteración electrón-fonón; el tercer Hamiltoniano describe el movimiento de los electrones dentro del cristal. De esta forma se simplifica el Hamiltoniano del cristal. Sin embargo, el Hamiltoniano para los electrones H_e sigue teniendo muchos términos que dificultan considerablemente la solución del problema mecano-cuántico. Para simplificar H_e se puede hacer uso de la aproximación de campo promedio, donde se considera que el electrón se mueve en un campo promedio formado por los otros electrones y el núcleo. De

esta forma, cada electrón se puede desacoplar y para resolver el problema mecano-cuántico solo se requiere el Hamiltoniano para un electrón que interacciona con los demás electrones y con el núcleo por medio de un potencial promedio $V(\vec{r})$. Las ecuaciones 2.4 y 2.5 muestran el Hamiltoniano para un electrón y la ecuación de Schrödinger con las aproximaciones anteriormente descritas:

$$H_{1\epsilon} = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \quad (2.4)$$

$$H_{1\epsilon} \Phi_n(\vec{r}) = E_n \Phi_n(\vec{r}) \quad (2.5)$$

Donde $\Phi_n(\vec{r})$ y E_n son respectivamente la función de onda y la energía del electrón para un estado de energía n .

Para solucionar la ecuación de Schrödinger se puede hacer por medio del método $(\vec{k} \cdot \vec{p})$, en el cual se aprovecha la simetría del cristal para simplificar el problema o por métodos de suma de orbitales moleculares, conocida también como modelo “*tight binding*”⁴⁴.

1.4 FOTOLUMINISCENCIA

En los semiconductores, la fotoluminiscencia es explicada por transiciones energéticas. En un proceso de fotoluminiscencia ocurren tres procesos: excitación del par electrón–hueco e-h (la absorción del fotón se da por la excitación de un electrón a la banda de valencia a la banda de conducción), termalización y difusión de los pares e-h (los pares e-h tienen un exceso de energía cinética, mayor a la energía térmica de la red cuando la energía de excitación es superior a la energía de brecha prohibida, así cuando los portadores se relajan lo hacen hacia los límites de las bandas), recombinación de pares e-h (cuando se

⁴⁴ PETER, Yu and CARDONA, M. Electronic band structures. Vols. ISBN 3-540-25470-6, de Fundamentals of semiconductors., de Peter Yu y Manuel Cardona. Berlin Heidelberg New York: Springer, 2005.

promueve un electrón a la banda de conducción, el electrón tiende a alcanzar su posición de equilibrio, regresando a la banda de valencia y recombinándose con un hueco).

Cuando un electrón es excitado en la banda de conducción, se presentan procesos de recombinación radiativa, donde la transición del estado genera una emisión de energía en forma de radiación electromagnética, esta transición entre estados depende de la temperatura y es conocida como brecha de energía. Otra interacción son los excitones libres (interacción electrón libre-hueco libre), excitones ligados (cuando el par electrón hueco se encuentra ligado a impurezas), impurezas donadora a la banda de valencia, banda de conducción a impureza aceptora, recombinación de los portadores de carga, entre otras.

Entre 1968 y 1971⁴⁵ estudiaron la dependencia de la brecha de energía de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ en relación a su fracción molar (X) para $x \leq 0.6$, determinando una dependencia casi lineal de CdSe y una estructura de bandas invertidas para valores de x cercanos a cero. En 1980 realizaron un estudio óptico de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ para $0.15 \leq x \leq 0.68$ a temperaturas $5 \leq T \leq 300$ K, determinando una relación empírica para la brecha de energía E_g dependiente de la fracción molar y la temperatura⁴⁶.

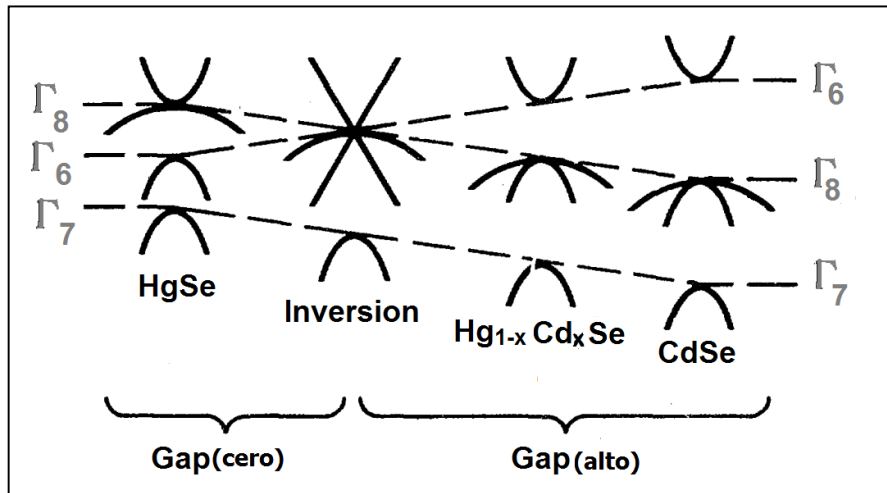
$$E_g = -0,209(1 - 7.172x - 2.174x^2) + 7,37 \times 10^{-4} (1 - 1.277x - 0.151x^2)T + 2.001 \times 10^{-9} (1 + 23.45x - 599.4x^2)T^2 \quad (2.6)$$

Dónde: T es la temperatura en escala absoluta.; X: fracción molar de Cd.

⁴⁵ SLOWOWY, P and GIRIAT, W. « The dependence of the energy gap on the composition in the mixed crystals Cd(v)Hg(1-v)Se.» (Physics status solid) (b), 48:463 (1971).

⁴⁶ BROERMAN, C. and SUMMERS, J. «Optical absorption in Hg(1-x)Cd(x)Se alloys.» Physical Review B, 1980: 21:559.

Figura 2. Estructuras de bandas de HgSe, CdSe y aleaciones de $Hg_{1-x}Cd_xSe$, la fracción de CdSe aumenta hacia la derecha



Fuente: Adaptada de Nelson, D.Broerman,C.Summers,C and Whisett,C. «Electron Transport in the $Hg_{1-x}Cd_xSe$ alloy system .» (Physical Review B) 18, nº 4 (1978).

La estructura de bandas electrónicas de las aleaciones cristalinas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ varía con la fracción molar desde una estructura semimetálica (HgSe) hasta una semiconductora ($Hg_{1-x}Cd_xSe$).

1.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

El efecto Raman se relaciona con los cambios de la polarizabilidad electrónica de un sistema molecular o cristalino, inducidos por la acción del campo eléctrico de una onda luminosa incidente. La frecuencia del fonón Raman es función de la constante de fuerza efectiva entre los átomos y a su masa reducida. En los cristales reales las partículas no siempre se disponen en forma ordenada y simétrica, sino que a veces se presentan dislocaciones, vacancias, átomos intersticiales, bordes de grano, y otros defectos que alteran su configuración energética⁴⁷ (Iijima 1991).

⁴⁷ IIJIMA, S. «Helical microtubules of graphitic carbon.» (NEC Corporation) 354, nº 56-68 (1991).

En las películas de semiconductores se pueden presentar vacancias producto de la ausencia de uno o varios átomos en la red, estos defectos inducen una distorsión local en la estructura y se puede dar la dispersión Raman de primer orden, generando picos o bandas de primer y segundo orden de dispersión en los espectros resultantes. Cuando son semiconductores pseudobinarios, los defectos generan ciertos desplazamientos de la red que pueden eliminar la simetría de inversión en sus alrededores. Ciertos desplazamientos atómicos hacen que las primeras derivadas de la polarizabilidad sean diferentes de cero, induciendo la dispersión o generando modos que son activos en Raman. Por tanto un espectro Raman refleja la superposición de los modos que son activos en Raman.

En la estructura de bandas fonónicas se observan las bandas correspondientes modos producen bandas correspondientes a los modos longitudinales ópticos y transversales ópticos (LO y TO) en la región de 173-192 cm^{-1} y 144-161 cm^{-1} respectivamente^{48 49}.

Miranda y colaboradores realizaron cálculos ab-initio utilizando la teoría del funcional de la densidad bajo la aproximación LDA, donde reporta las curvas de dispersión fonónica para varias fracciones molares de $Hg_{1-x}Cd_xSe$. Además de lo anterior, con base en un estudio basado en teoría de grupos, propusieron un modelo para la frecuencia de vibración de los fonones en los modos transversal y longitudinal ópticos, como lo muestran las ecuaciones 2.7 y 2.8⁵⁰.

$$V_{LO} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{A_{LO}(Z_A Z_B)^{SLO}}{d^3}} (\mu_A + \mu_B) [\text{cm}^{-1}] \quad (2.7)$$

$$V_{TO} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{A_{TO}(Z_A Z_B)^{STO}}{d^3}} (\mu_A + \mu_B) [\text{cm}^{-1}] \quad (2.8)$$

⁴⁸ PEDRAZA, H. RIVERA, S. SEQUEDA, B.. MARTIN, J. POWER, D. and MUÑOZ, C. «Análisis de los modos vibracionales de recubrimientos duros con técnicas de micro Raman.» Revista Colombiana de Física 43, nº 2 (2011).

⁴⁹ Miranda, D. López, S. Power, CH. Henao , J and Macias, M. Op. Cit.

⁵⁰ Ibíd.

Donde Z_A y Z_B son las cargas iónicas del anión y del catión, d es la distancia entre vecinos más cercanos en Å, μ_A y μ_B son masas atómicas inversas dependientes de la fracción molar, A y S son constantes calculadas obtenidas por medio de optimización de datos experimentales, donde obtuvo que $A_{LO} = 6.08 * 10^8 \left[\frac{A^3 \text{uma}}{\text{cm}^2} \right]$, $S_{LO} = 0.51$, para los modos longitudinales y $A_{TO} = 3.31 * 10^8 \left[\frac{A^3 \text{uma}}{\text{cm}^2} \right]$, y $S_{TO} = 0.69$.⁵¹.

1.6 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X es útil para determinar el ambiente químico de los elementos en una superficie. Esta técnica se fundamenta en irradiar la muestra con rayos X blandos monoenergéticos y analizar la energía de los electrones emitidos. Los electrones se detectan con energías discretas, que son características para cada elemento y en función de su entorno químico. Así se obtiene información elemental acerca del tipo de átomo y de su estado químico.

La energía cinética del electrón fotoemitido está dada por la ecuación 2.9:

$$E_{\text{cinetica}} = KE = h\nu - E_B - \Phi. \quad (2.9)$$

Donde $h\nu$ es la energía de la radiación de excitación, E_B es la energía de enlace del electrón emitido y Φ es la función de trabajo del espectrómetro.

Debido a que los fotoelectrones emitidos tienen una energía cinética muy baja, la técnica XPS es una técnica de análisis superficial que permite detectar todos los elementos, a excepción del H y el He, presentes en las primeras monocapas atómicas de la superficie. Aunque la profundidad del análisis depende de esta energía cinética, en general se puede decir que no supera los 10 nm.

⁵¹ Ibíd.

En un espectro de XPS pueden aparecer líneas Auger al llenarse el hueco que ha quedado vacío por fotoemisión de un electrón de capas internas. Las transiciones Auger permiten también la identificación de los elementos presentes y compuestos formados en la muestra. La energía cinética del electrón Auger viene dada por:

$$E_{\text{cinética Auger}} = h\nu - E_B. \quad (2.10)$$

La técnica XPS detecta la composición en función de la profundidad de la lámina. Para ello se utilizan dos métodos: el método no destructivo denominado “de ángulo resuelto”, ARXPS o el destructivo mediante decapado iónico de la muestra⁵².

1.7 RESISTIVIDAD

El método van der Pauw usa cuatro contactos (Figura 3) que conecta una resistencia estándar R_s con la corriente, permitiendo la medición del voltaje entre dos terminales. De esta manera es posible medir la resistividad de contactos óhmicos con curvas corriente vs voltaje. El valor de la resistividad se calcula por medio del Teorema de Van der Pauw.

1.7.1 Teorema de Van der Pauw. Dada una muestra con espesor constante y sin huecos en su superficie, se cumple.

$$e \frac{-R_{AB,DC}d}{\rho} + e \frac{-R_{BC,DA}d}{\rho} = 1 \quad (2.11)$$

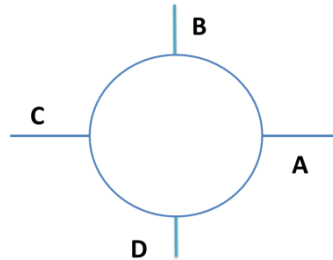
Donde, d es el ancho de la muestra, ρ , la resistividad eléctrica, V_D , es el voltaje medido en el punto de AB denota la corriente que entra por A y sale por B. y $R_{AB,CD}$ $R_{BC,DA}$, se define de la siguiente manera

$$R_{AB,CD} = \frac{V_D - V_C}{I_{AB}} \quad (2.12)$$

⁵² BRIGGS, D and SEAH, M. Practical Surface Analysis: Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. England: John Wiley & Sons Ltd, 1995.

$$R_{BC, DA} = \frac{V_A - V_D}{I_{BC}} \quad (2.13)$$

Figura 3. Conexiones para medidas van der Pauw



2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 ELECTROQUÍMICA

2.1.1 Soluciones electrolíticas. Todas las soluciones fueron preparadas con agua desionizada ($18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$) obtenidas con el sistema de purificación Milli-Q. Se utilizaron reactivos grados analíticos (99% de pureza, Merck). Se prepararon soluciones de CdSO_4 (50 mM), SeO_2 (10mM) y Hg_2Cl_2 (1 mM). El pH en todas las soluciones fue ajustado a 2,3 con H_2SO_4 .

2.1.2 Diagramas de especiación química. Los diagramas termodinámicos de especiación se realizaron con el software *Chemical Equilibrium Diagrams*⁵³, el cual emplea un algoritmo reportado por Ericsson en 1979⁵⁴, y se basa en la minimización de la energía libre de cada reacción considerada.

2.1.3 Estudio electroquímico. Las mediciones electroquímicas se realizaron en una celda convencional de tres electrodos. El oxígeno disuelto en las soluciones fue removido burbujeando durante 40 minutos nitrógeno de alta pureza (grado 5.0), manteniendo durante las mediciones una atmósfera de nitrógeno sobre la solución en la celda. Se utilizaron como electrodos de trabajo Ti 99,5 % de pureza y láminas de GaSb tipo- n de 400 μm de espesor con orientación [1 1 1]. El contraelectrodo fue una barra de grafito de ultra alta pureza (99.9995%) de 6.15 mm de diámetro y 152 mm de longitud y se utilizó como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl (3.0 M KCl) ($E_{\text{Ag/AgCl}} = E_{\text{NHE}} - 0.210 \text{ V vs NHE}$), el cual fue introducido dentro de un capilar de *Luggin* en una solución de KCl 3.0 M.

⁵³ PUIGDOMENECH, I. Chemical Equilibrium Diagrams. Disponible en: <https://sites.google.com/site/chemdiag/>. s.f.

⁵⁴ ERIKSSON, G. «An algorithm for the computation of aqueous multicomponent, multiphase equilibria.» *Analytica Chimica Acta* 112. nº 375-383. 1979.

Las medidas electroquímicas se realizaron con un potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N con el software NOVA 1.10. Los experimentos de voltamperometría cíclica fueron realizados a partir del OCP en dirección de la reducción, a una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} . Para los experimentos de cronoamperometría, se impuso un potencial constante a partir del OCP, con la solución en reposo. Se empleó como electrodo de trabajo un electrodo de disco en el caso del Ti o una lámina de GaSb.

2.1.4 Preparación y limpieza de los electrodos de trabajo. En los estudios electroquímicos se utilizaron dos electrodos de trabajo diferentes titanio y GaSb. Los electrodos de titanio fueron soportados sobre una barra de teflón (área $0,07 \text{ cm}^2$) y se desbastaron con papel abrasivo de carburo de silicio de grados: 800, 600 y 400. Antes de cada medición los electrodos fueron pulidos con alúmina hasta apariencia espejo sobre un paño. Posteriormente se les realizó una limpieza química por inmersión en HF al 10% (V/V) por 20 segundos y luego en acetona por 10s.

Los electrodos de GaSb se construyeron con una barra de cobre recubierta de teflón, se emplearon láminas de GaSb tipo n, para las mediciones se cubrió parte de la lámina, dejando un área constante (área expuesta 0.4 mm^2). Las láminas de GaSb se limpiaron con acetona y agua destilada, seguido de una inmersión en HCl (6M) durante 10s y posteriormente se sumergió en una solución de bromo + metanol (10% V/V), para eliminar cualquier tipo de óxido formado a nivel superficial. Luego en la parte posterior de las láminas de GaSb, se realizó un contacto óhmico con eutéctico de Ga:In (99.99 %), el cual disminuye la resistencia óhmica que facilita la colección de portadores⁵⁵.

⁵⁵ LI, X and MIMES, A. «Ohmic Contacts Formed on n-GaSb by Electrochemical Deposition.» Journal of the electrochemical society, 1996: vol. 154. 1014.

2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El análisis morfológico y composicional de las aleaciones de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ se realizó con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo QUANTA FEG 650 con un voltaje de aceleración de electrones de 10 kV, el análisis químico fue obtenido con un detector de electrones retrodispersados EDS. Todas las medidas fueron realizadas en modo de alto vacío (10 μ Torr).

2.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X CON INCIDENCIA RASANTE

Con el fin de determinar las distintas fases cristalinas de los depósitos se realizó difracción de rayos X de incidencia rasante. Esta técnica se usa para caracterizar películas o láminas delgadas (1-1000 nm) con ángulos de incidencia menores a 5°. La estructura cristalina de las películas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ fue determinada con un difractómetro de rayos-X marca BRUKER modelo D8 DISCOVER utilizando la línea de emisión $CuK\alpha$ I como fuente de radiación con una longitud de onda de $\lambda = 0.15405$ nm, con detector de centello y un ángulo de incidencia de 2°.

2.4 FOTOLUMINISCENCIA

Las mediciones se realizaron en un espectroscopio Raman- confocal marca Horiba Scientific (*LabRam Evolution*), el cual tiene un módulo con el cual se puede medir la fotoluminiscencia de una muestra. Como fuente de excitación se usó un láser verde con una longitud de onda de 532 nm, la salida máxima de potencia se mantuvo en 100mW. Todas las mediciones se realizaron a 291 K.

2.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Las mediciones fueron realizadas con un espectroscopio Raman marca Horiba Scientific (referencia *LabRam Hr Evolution*) a 291K. Se utilizó un láser con longitud

de onda de 785nm. Para determinar los modos vibracionales se realizó una deconvolución con picos Gaussianos empleando una línea base lineal.

2.6 ESPECTROSCOPIA FOTOELÉCTRÓNICA DE RAYOS X

El análisis de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) se realizó con un equipo *VersaProbe II*, que cuenta con una fuente de neutralización de cátodo frío (~ 1 eV) y una fuente de iones de energía muy baja (≤ 10 eV). Las muestras fueron medidas en una cámara de vacío de 10^{-9} torr utilizando radiación monocromática de rayos X de Al (187.85 eV) a 49.7W. El analizador se colocó cubriendo una superficie de 200 μm .

2.7 MEDIDA DE RESISTIVIDAD ELÉCTRICA

Las medidas eléctricas se realizaron con una tarjeta de *Keithley 7065 Hall effect card*, montada en el *Swith System 7001* de *Keithley*. Se excitó con una señal de corriente continua suministrada por la fuente *Keithley 6221*. La corriente se midió con un electrómetro de *Keithley 614*, y un multímetro digital 196. Para el control del proceso de medida se utilizó un programa escrito en *LabView 2009*.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 DEPOSICIÓN ELECTROQUÍMICA DE $Hg_{1-x}Cd_xSe$

Con el fin de investigar el proceso de formación de aleaciones $Hg_{1-x}Cd_xSe$ ($x > 0.8$) sobre titanio (naturalmente la superficie es oxidada Ti/TiO₂), se estudió la deposición electroquímica de cada una de las siguientes especies químicas en solución Hg(II), Cd(II) y Se(VI) que forman la aleación, así como la codeposición de estas dos últimas especies y la de todas en conjunto. En la Tabla 1 se muestra la composición de las soluciones acuosas usadas para realizar el estudio.

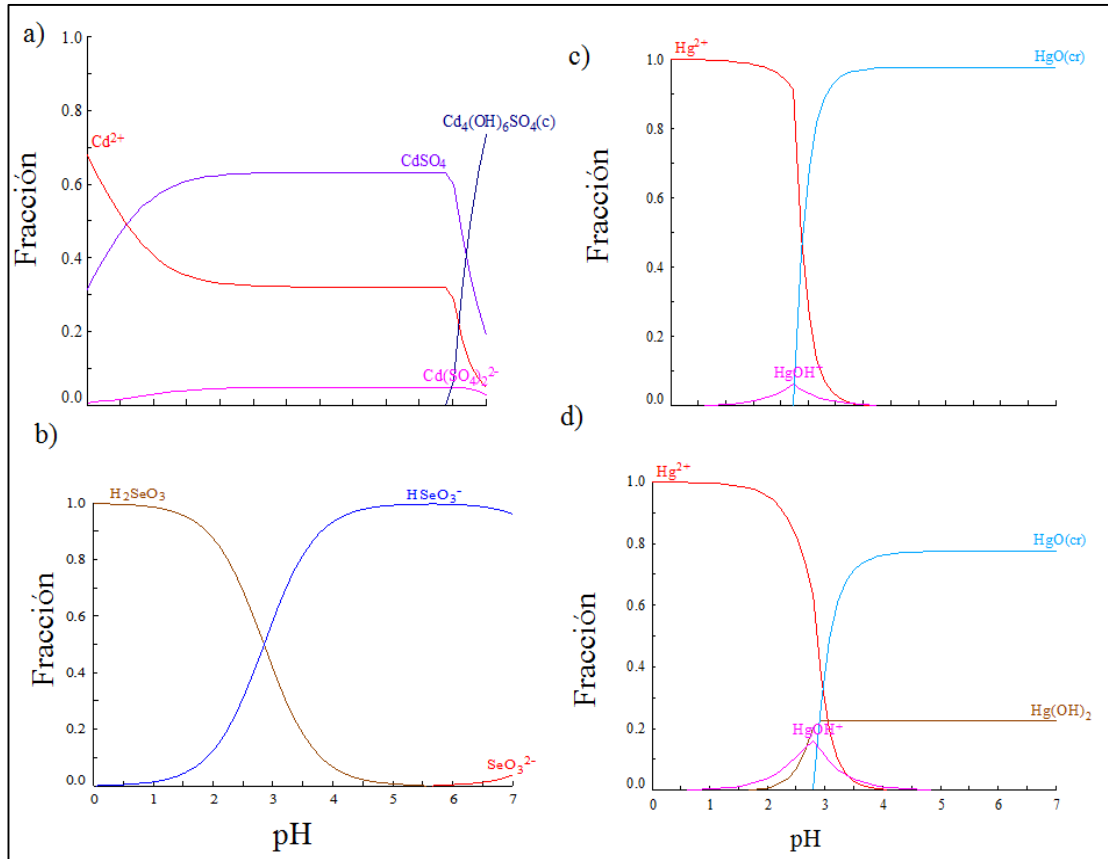
Tabla 1. Composición de las soluciones acuosas estudiadas por voltamperometría.

Electrolito	Concentración de la especies químicas (mM)		
	Hg (II)	Se (VI)	Cd (II)
1	10	--	--
2	--	10	--
3	--	--	50
4	--	10	50
5	1	10	50
6	2	10	50
7	5	10	50

En la Figura 4 se muestran los diagramas de distribución de las especies que corresponden a los electrolitos acuosos presentados en la Tabla 1. A pH 2.3 especies Hg^{2+} , Cd^{2+} , H_2SeO_3 , por tanto las reacciones electroquímicas involucran a estas especies; el comportamiento electroquímico para todos los sistemas se determinó por voltamperometría cíclica en el intervalo de -1.1 V a 0.4 V, iniciando el barrido de potencial en dirección negativa a partir del potencial de circuito abierto, a una velocidad de barrido de 0.100 Vs⁻¹. Esta velocidad de perturbación fue elegida después de un estudio a diferentes velocidades de barrido. En el intervalo de potencial estudiado el electrolito soporte no registra reacciones de reducción u oxidación (Figura 5 al), por tanto, las respuestas obtenidas en los

distintos sistemas estudiados están asociadas a la reactividad de las especies electroactivas Hg(II), Cd(II) y Se(IV).

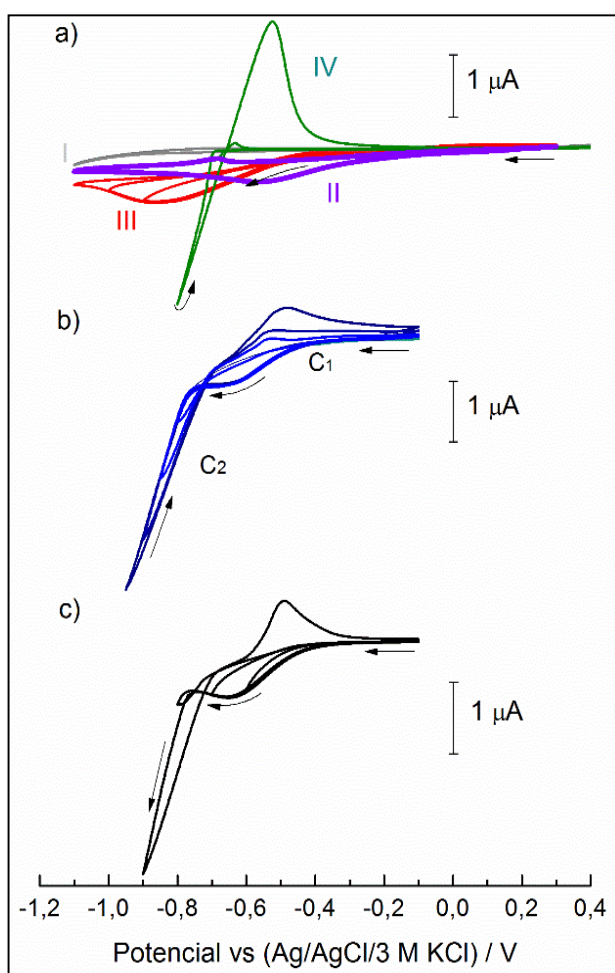
Figura 4. Diagramas de distribución de especies para las soluciones acuosas a) 50mM CdSO₄, b) 10mM SeO₂ y c) 10mM Hg₂Cl₂, d) 1mM Hg₂Cl₂.



En la Figura 5 all se observa el comportamiento electroquímico característico del Hg(II) a pH 2.3. Cuando el barrido de potencial inició en dirección negativa, se registró un aumento progresivo de la corriente a potenciales cercanos a -0.3 V generando un pico ancho con un máximo en -0.57 V, en el barrido inverso se registra un pico pequeño de oxidación en un potencial de -0.68 V. Debido que la solución contiene Hg²⁺, el pico catódico puede corresponder a la reducción de este catión metálico; sin embargo, el potencial formal de reducción de Hg²⁺ a Hg se presentaría a un potencial mucho más positivo (> +0.6 V vs Ag/AgCl 3M KCl) que

el registrado en el voltamperograma. Con el fin de identificar el proceso de reducción antes mencionado se elaboró un diagrama potencial vs pH (Figura 4 d).

Figura 5. a) Voltamperogramas característicos obtenidos en (I) 0.1 M H₂SO₄ y soluciones II) 10 mM Hg(II), III) 10 mM Se(VI) y IV) 50 mM Cd(II) a pH 2.0, b) Voltamperogramas cíclicos obtenidos a distintos potenciales de inversión catódicos para 10 mM Se(VI) y 50 mM Cd(II); c) 10 mM Se(VI), 50 mM Cd(II) y 1 mM Hg(II). Electrodo: Ti/TiO₂, velocidad de barrido: 100 mV/s.

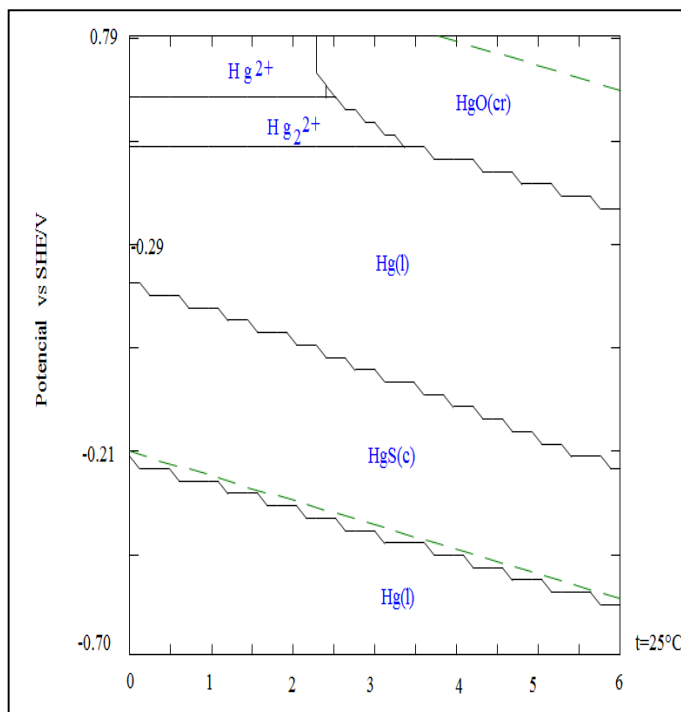


De acuerdo al diagrama tipo Eh vs pH del sistema Hg-O-S-H (Figura 6a), se muestra que termodinámicamente es posible formar HgS durante el barrido de ida, y a potenciales más negativos este compuesto puede ser reducido a mercurio

metálico en -0.6 V [Ec. 4.1.]⁵⁶. Así, en el barrido de regreso el pico pequeño de oxidación puede estar asociado a la oxidación de mercurio metálico. Sin embargo, no es posible establecer la formación de HgS sólo con un análisis termodinámico, ya que los iones sulfato tendrían que ser reducidos a iones sulfuro y químicamente se sabe que los iones sulfato son especies químicas muy estables, por lo tanto, más adelante se presenta un análisis químico superficial por XPS.



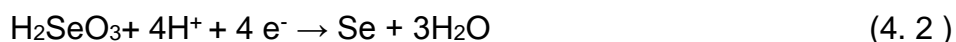
Figura 6. Diagrama potencial vs pH del sistema Hg-S-O-H para una concentración 10 mM Hg²⁺ y 10 mM SO₄²⁻.



En la Figura 5 allí se presenta el comportamiento electroquímico del H₂SeO₃, el cual muestra sólo un pico catódico ancho. El máximo de este pico se encuentra en un potencial de -0.87 V y de acuerdo a estudios previos (Natarajan C 1994, Shen

⁵⁶ CIGLENECKI, I. MARGUŠ, I. BURA- NAKIĆ, E. and MILANOVIĆ, I. «Electroanalytical methods in characterization of sulfur species in aqueous environment.» (Journal of Electrochemical Science and Engineering) 2014.

2005), este proceso se atribuye a las reacciones irreversibles descritas por las ecuaciones 4.2 y 4.3



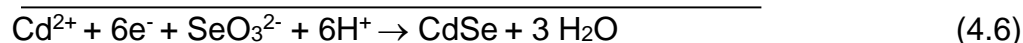
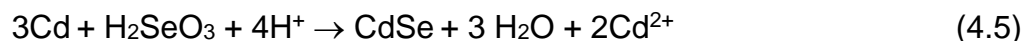
En el caso de la reducción del Cd^{2+} (Figura 5 aIV), el potencial donde se incrementa la corriente de reducción está situado en -0.69 V y cuando se invierte el potencial en -0.7 V la corriente del barrido de regreso es mayor a la del barrido directo. Según lo anterior la reducción de iones cadmio se produce más fácilmente sobre la superficie de cadmio que sobre la superficie de TiO_2 . Este comportamiento es característico de la reducción de una especie metálica soluble, (Cd^{2+}), a una especie metálica insoluble depositada sobre un sustrato de naturaleza diferente⁵⁷. En el barrido de regreso se observa un sobrecruce situado en -0.66 V, que corresponde al potencial formal del par Cd/Cd^{2+} para una concentración 50 mM Cd^{2+} . El potencial formal calculado a partir de la ecuación de Nernst es -0.652 V⁵⁸, el cual es muy cercano al determinado aquí por voltamperometría cíclica. Posterior al potencial de sobrecruce (corrientes positivas) se observa un pico fino de oxidación que corresponde a la disolución anódica del cadmio metálico previamente depositado.

En el caso del voltamperograma obtenido a partir de la solución con 10 mM Se(VI) y 50 mM Cd(II) (Figura 5b), se observa un pico ancho de reducción y a un potencial ~ -0.75 V se presenta un incremento continuo de la corriente. De acuerdo a la literatura, el pico ancho de reducción antes mencionado puede corresponder a la reducción del cadmio [Ec 4.4], seguido de la formación de CdSe por la oxidación

⁵⁷ FLETCHER, S and HALLIDAY, C. «The response of some nucleation / growth processes to triangular scan of potential. » (Journal Electroanal. Chemistry) 159 , pp 267-285 (1983.).

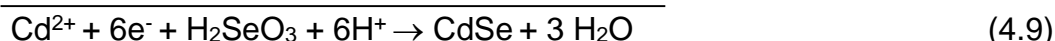
⁵⁸ Bard, A and Faulkner, L. Op. Cit.

química de Cd por el H₂SeO₃ [Ec 4.5]⁵⁹. De esta manera, la reacción global involucra la transferencia de 6 electrones [Ec 4.6].



El mecanismo antes mencionado es poco viable dado que la reducción de cadmio (II) inicia en aproximadamente -0.69 V (Figura 5 aIV) mientras que en la solución Cd(II) y Se(IV) el proceso de reducción inicia en aproximadamente -0.38 V. Por consiguiente, la reducción de Cd(II) en este último sistema se presenta en aproximadamente -0.75 V donde el incremento de la corriente es importante (Figura 5 b).

El otro posible mecanismo involucra la reducción parcial del ácido selenioso a H₂Se y la subsecuente reacción química para formar CdSe⁶⁰.



Por lo tanto, los resultados aquí presentados confirman este último mecanismo de reacción.

El comportamiento electroquímico de la deposición de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ sobre TiO₂, a partir de la solución electrolítica de 10 mM Se(VI), 50 mM Cd(II) y 1 mM Hg(II) (Figura 5 c) es similar al comportamiento de la deposición de CdSe (Figura 4.2 b). Por lo que se asume que la deposición de la aleación de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ sigue un mecanismo similar al de las reacciones descritas por las [Ecs 4.7 y 4.8]. De

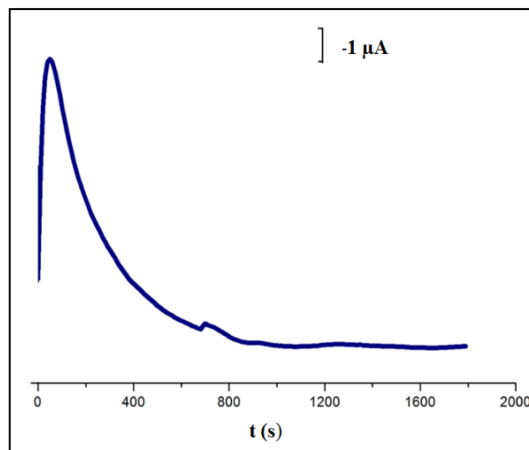
⁵⁹ SHIVAGAN, D, y P & PAWAR, S. SHIRAGE. «Studies on the fabrication of Ag/Hg_{1-x}Ba₂Ca₁Cu₂O₆+dgr/CdSe heterostructures using the pulse electrodeposition technique.» (Semiconductor Science and Technology) 19, n° p 323-332 (2004).

⁶⁰ PANDEY, K . SAHU, S and CHANDRA , S.PANDE. Handbook of Semiconductor Electrodeposition. New York: Copyright, 1996.

acuerdo al comportamiento electroquímico de Hg(II) (Figura 5 all), en el intervalo de potencial donde se presenta el pico ancho de reducción ocurre la codeposición de Hg(II) de manera similar al Cd(II)

A partir de los estudios voltamperométricos anteriores se estableció un potencial de -0.6 V vs Ag/AgCl/3.0 M KCl para realizar la deposición de la aleación de $Hg_{1-x}Cd_xSe$. En la Figura 4.4 se muestra el transitorio de corriente asociado a la formación de la aleación de $Hg_{1-x}Cd_xSe$. Inicialmente se observa un incremento de la corriente debido a la formación de los núcleos de la aleación, posteriormente se observa una disminución de la corriente debida a la coalescencia de los núcleos formados hasta alcanzar una corriente estable⁶¹.

Figura 7. Transitorio de corriente obtenido al imponer un potencial de -0.6V, para la deposición de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ sobre un electrodo de Ti/TiO₂ en solución acuosa de 50 mM CdSO₄+ 10 mM SeO₂+ 1 mM HgCl₂.



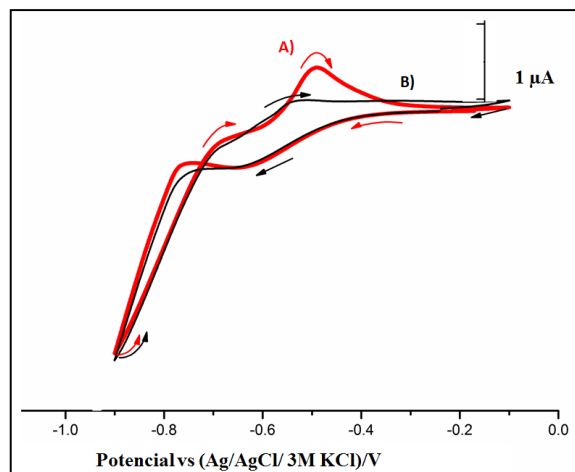
3.2 ELECTRODEPOSICIÓN SOBRE GaSb

Con la finalidad de conocer si el tipo de sustrato sobre el que se deposita la aleación de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ tiene una influencia en el tipo de crecimiento cristalino o el

⁶¹ FLETCHER, S and HALLIDAY, C. Op. Cit.

comportamiento electroquímico, se obtuvo el comportamiento voltamperométrico de una solución 10 mM Se(VI), 50 mM Cd(II) y 1 mM Hg(II) a pH 2.3 sobre un sustrato de GaSb y Ti/TiO₂. La Figura 4.5a muestra que el comportamiento electroquímico es similar por lo que puede asumirse que el proceso de deposición es similar sobre ambos sustratos. El crecimiento potenciostático de las películas sobre el electrodo de GaSb fue igual al empleado sobre Ti/TiO₂ a potencial constante -0.6V por 1800s en una solución sin agitar.

Figura 8. a) Voltamperogramas característicos obtenidos A) 10 mM Se(VI), 50 mM Cd(II) y 1 mM Hg(II), electrodo: Ti/TiO₂. B) 10 mM Se(VI) y 50 mM Cd(II). Electrodo: GaSb, velocidad de barrido: 100 mV/s.



3.3 ESTRUCTURA CRISTALINA

En la Figura 9 se relacionan los difractogramas de las películas de Hg_{1-x}Cd_xSe depositadas sobre los dos sustratos. El espectro de difracción de rayos X para la película Hg_{1-x}Cd_xSe sobre Ti/TiO₂, donde las reflexiones de Bragg confirman la naturaleza policristalina de la película. De acuerdo a los difractogramas, en las aleaciones fabricadas se presentan varias fases: CdHgSe₂ (PDF 010 714138), Cd_{0.733}Hg_{0.267}Se (PDF 000-481450), Se₂O₅ (PDF 010-71-1727), SiO₂ (0.10-76-

0912), con una orientación preferencial en la dirección [1 1 1]. En los resultados no se observaron picos que indicaran la reflexión de las capas de HgSe (ver sección 2.3). Este resultado ha sido reportado previamente en la literatura, siendo la interpretación reportada que el Hg se incorpora dentro de la celda CdSe, en lugar de fases individuales o mixtas⁶². Los parámetros de celda calculados se presentan en la Tabla 2 donde se puede observar que ambas películas presentan una estructura cúbica centrada en las caras con grupo espacial F-43 m [No 216] en consistencia con el reportado en previamente⁶³.

Figura 9. Difractogramas GIXRD de las películas $Hg_{1-x}Cd_xSe$ 10 mM Se(VI), 50 mM Cd(II) y 1 mM Hg(II), (a) electrodo: Ti/TiO₂; (b), electrodo: GaSb.

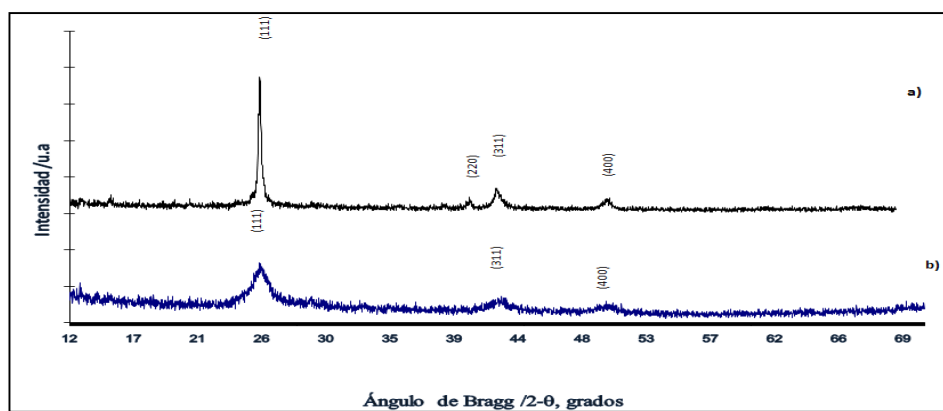


Tabla 2. Datos de difracción de rayos X, grupo espacial y constante de red para las fases de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ formadas electroquímicamente sobre los distintos sustratos.

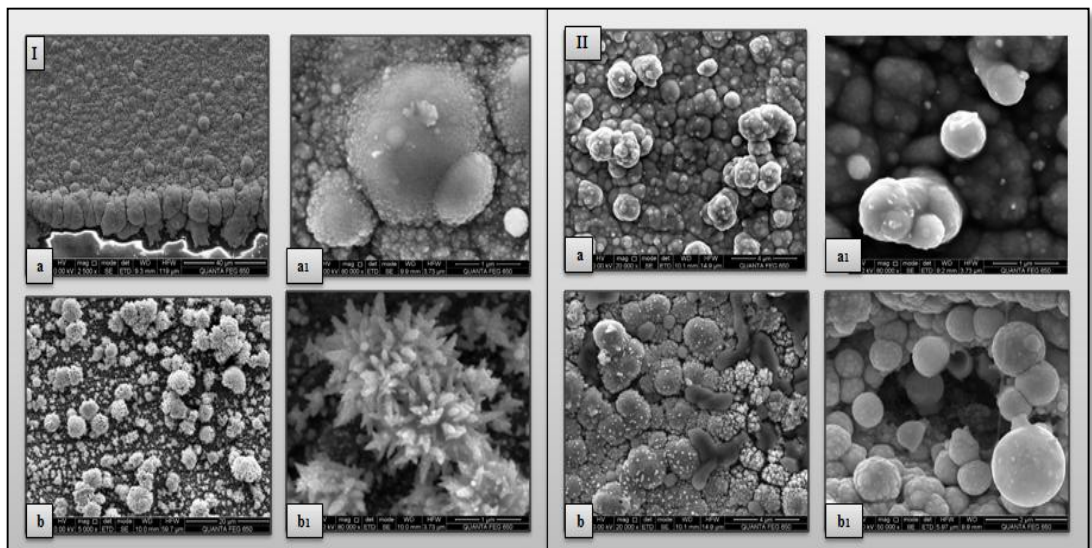
Composición teórica a partir de la Ecuación de Kalb y Leute	Composición aproximada (SEM)	Grupo espacial	Constantes de celda (Å)	Volumen (Å)	Sustrato
$Hg_{0.19}Cd_{0.81}Se$	$Hg_{0.2}Cd_{0.8}Se$	F -43 m	$a = 6.073(5)$	224.0(2)	Titanio
$Hg_{0.09}Cd_{0.91}Se$	$Hg_{0.1}Cd_{0.9}Se$	F -43 m	$a = 6.068(8)$	223.5(5)	GaSb

⁶² HANKARE, P. BHUSE, V. DELEKAR, K. and BHAGAT, P. «CdHgSe thin films: preparation, characterization and optoelectronic studies.» *Semiconductor Science and Technology*, 2004: Vol. 19. 277. doi:10.1088/0268-1242/19/2/027.

⁶³ MIRANDA, D. LÓPEZ, S and PRÍAS, J. «Photoluminescence, Photorefectance and Optical Absorption of $Hg_{0.5}Cd_{0.5}Se$.» 15 th international Conference on Narrow Gap Systems (NGS15). American institute physics, 2011. 146, 77-80.

A partir de las constantes de celda α de la Tabla 2, se determinó la fracción molar de cadmio $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$. Para esto se reemplazó el valor de α en la ecuación mostrada en la figura 1 (sección 2.3) y se determinó que las fracciones molares presentes fueron 0.81 y 0.91.

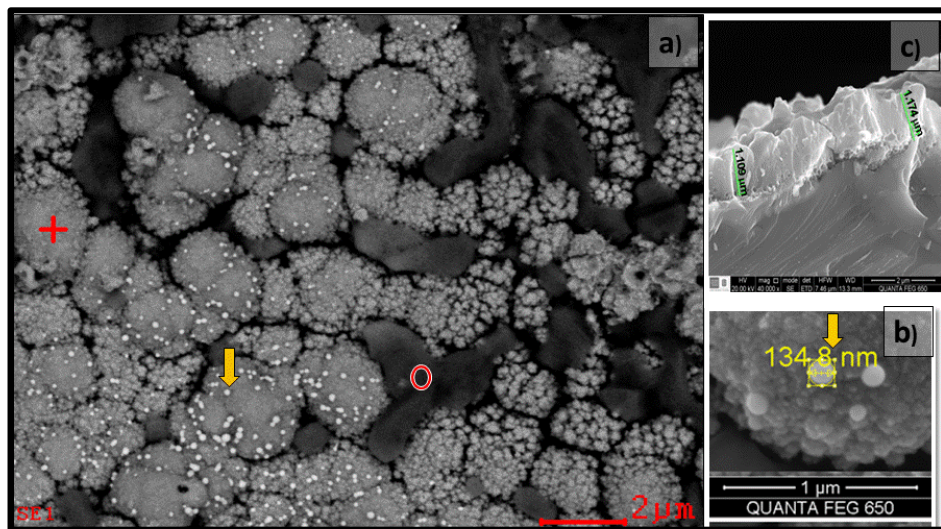
Figura 10. (a) Micrografías de FESEM de las películas electrodepositadas a pH 2.3 sobre los electrodos I) TiO_2 II) GaSb, en las soluciones a) 10 mM Se (VI), 50 mM Cd(II) y 1 mM Hg (II), b) 10 mM Se(VI), 50 mM Cd(II) y 2 mM Hg(II), (a1, b1) mayor aumento.



La Figura 10 presenta las micrografías FE-SEM de electrones secundarios de las películas electrodepositadas sobre los electrodos de TiO_2 y GaSb. se observa una estructura globular en las superficies de las películas. Como se observa la misma morfología para las diferentes concentraciones de mercurio, se sugiere que el baño electrolítico no ejerce gran influencia en la composición de las películas. Se realizaron análisis puntuales de EDS en varias zonas de las películas fabricadas (Figura 13). Con los EDS se confirmó la formación de diferentes fases. En la región gris de la Figura 4.10 se muestra la presencia de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$, mientras que la región oscura presenta un alto contenido de cadmio y selenio. De forma

semicuantitativa se logro establecer un espesor alrededor de $1\mu\text{m}$ en las películas obtenidas (Figura 11c).

Figura 11. Medidas de EDS para la película en una solución de (a) 10 mM Se(VI), 50 mM Cd(II) y 1 mM Hg(II), electrodo: Ti/TiO₂; (b) magnificación de la región señalada con la flecha (micrografía de la izquierda) (c) espesor de la película de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ sobre GaSb.

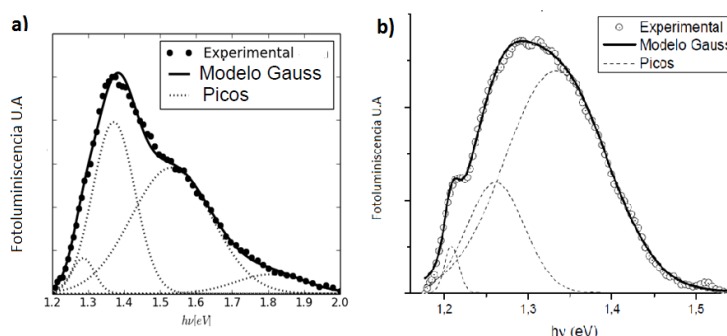


3.4 FOTOLUMINISCENCIA Y ESPECTROSCOPIA RAMAN

La Figura 12 muestra el espectro de fotoluminiscencia, de las películas $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ fabricadas a partir de una solución de 10 mM Se(VI), 50 mM Cd(II) y 1 mM Hg(II), sobre los sustratos de Ti/TiO₂ y GaSb. Los picos de los espectros de fotoluminiscencia representan la emisión de luz producida por la transición interbanda del estado excitado entre la banda de valencia a la banda de conducción de los electrones dentro del material. Esta transición es la de mayor probabilidad y el valor de la energía emitida corresponde a la brecha de energía característico para las aleaciones de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$. Así, la energía de los fotones emitidos corresponden al intervalo del infrarrojo cercano (1.3 y 1.5 eV)

coincidiendo con las medidas de fotoluminiscencia realizadas por⁶⁴ para depósitos con una fracción molar de $x = 0.291$, que presentaron un corrimiento hacia el azul asociado con la recombinación de los pares electrón-hueco de las transiciones entre la banda de conducción y de valencia.

Figura 12. Espectros de fotoluminiscencia de las películas obtenidas a partir de una solución a) 10 mM Se(VI), 50 mM Cd(II) y 1 mM Hg(II), sobre a) TiO₂ y b) GaSb. Como fuente de excitación se usó un láser verde ($\lambda = 532$ nm) a una temperatura de 291K.



La tabla 3 muestra el contenido de cadmio en las películas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ sobre Ti/TiO₂ y GaSb calculadas con la ecuación de Summers y Broerman [Ec 2.6]. Las películas presentan diferentes valores de brecha de energía, atribuibles a la emisión de impurezas que se depositaron durante el proceso electroquímico y que se registran en los análisis de EDS y DRX.

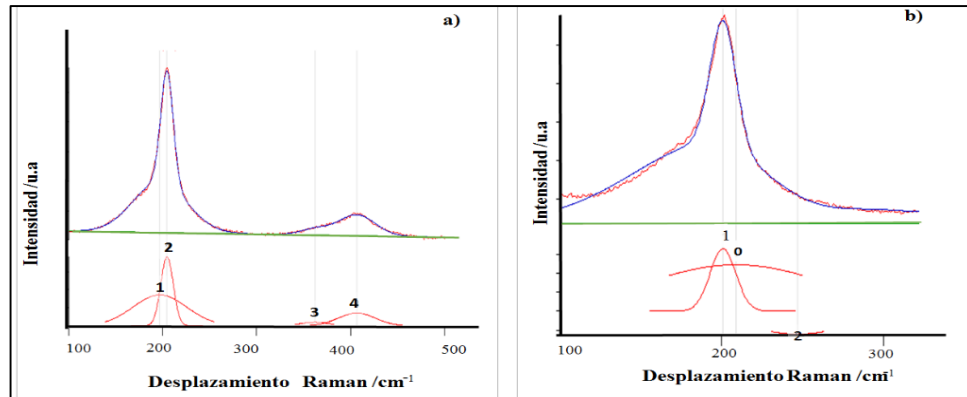
Tabla 3. Resultados de fotoluminiscencia obtenidos en las películas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ en soluciones 10 mM Se(VI), 50 mM Cd(II) y 1 mM Hg(II) sobre titanio y GaSb

Sustrato			
Ti/TiO ₂		GaSb	
Brecha prohibida [eV]	Fracción molar de cadmio x	Brecha prohibida [eV]	Fracción molar de cadmio x
1.3	0.84	1.22	0.79
1.4	0.89	1.26	0.81
1.5	0.95	1.35	0.86

⁶⁴ GHEOTGITA, I and G andf MUNTEANU. «[Radiative recombination and shubnikovde hass effect in hg1 -xcdxse(x < 5),.» (IEEE) 21, nº pp. 583-586 (Oct 1996).

Otra forma de determinar las fracciones molares de las películas es por medio de las frecuencias fonónicas, en el modelo de Miranda y colaboradores⁶⁵ (D. Miranda 2012) , para ello fue necesario realizar análisis de Raman . El espectro 4.10a se presenta la dispersión de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ soportada sobre Ti/TiO_2 , registrando los picos 1 y 2 a frecuencias vibraciones de 197.2 y 204.8 cm^{-1} , respectivamente, los cuales hacen parte de la rama longitudinales ópticas w_{ol} . También se observa la formación de dos picos adicionales (picos 3 y 4) que no contempla el modelo, por presentar frecuencias mayores de 362.0 y 403.3 cm^{-1} . De forma semejante, el espectro 4.10b presenta la dispersión de $Hg_{1-x}Cd_xSe / GaSb$, el cual presenta un pico a una frecuencia de 200.9 cm^{-1} que hace parte de w_{ol} .

Figura 13. Espectros de dispersión Raman obtenidos con luz monocromática a 532 nm y potencia de 10mW para las películas formadas a partir de una solución 10 mM Se (VI) , 50 mM Cd(II) y 1 mM Hg(II) , sobre los electrodos de a) Ti/TiO_2 y (b) $GaSb$.

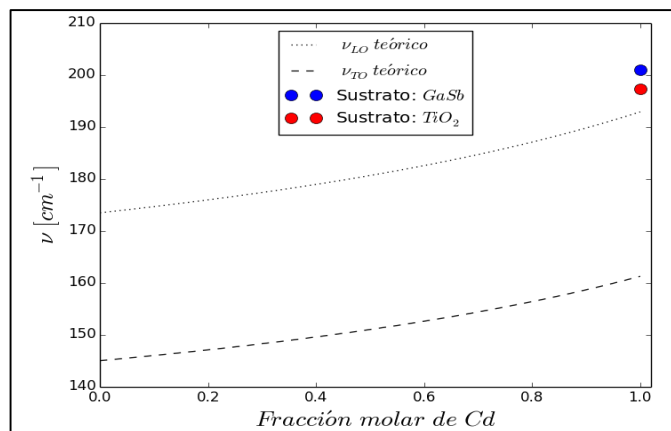


El ajuste de las frecuencias de los fonones en el modelo propuesto por D. Miranda se muestra en la figura 14. Los valores obtenidos a partir de mediciones por espectroscopia Raman para las películas obtenidas sobre Ti/TiO_2 y $GaSb$ corresponden a una fracción molar $x = 1.0$, además de una distancia entre vecinos cercanos $d_{lo} = 2.27\text{ \AA}$ en la rama longitudinal y $d_{to} = 2.01\text{ \AA}$ en la rama

⁶⁵ MIRANDA, D. LÓPEZ, S. POWER, CH. HENAO , J and MACIAS, M.

transversal. Estos resultados de la fracción molar son mayores a las medidas obtenidas por fotoluminescencia (tabla 3), lo cual puede ser atribuido a la dependencia de las frecuencias fonónicas de la distancia entre vecinos más cercanos, ver ecuaciones 2.7 y 2.8. La interpretación de las ecuaciones 2.7 y 2.8 sugiere que cuando la distancia entre vecinos cercanos se disminuye, entonces, las frecuencias fonónicas aumentan en una pequeña magnitud. En la literatura se ha reportado que la distancia de vecinos cercanos es mayor en sistemas bulk que en nanohilos o películas⁶⁶, en el caso de las aleaciones de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ se han encontrado que la estructura cristalina depende del proceso de enfriamiento de la muestra para $x > 0.6$ variando las constantes de celda y la distancia entre vecinos cercanos⁶⁷. Esto sugiere que al analizar las frecuencias vibracionales con espectroscopia Raman y el modelo propuesto por Miranda y colaboradores, es posible sugerir una disminución en la dimensionalidad del sistema cuando las frecuencias obtenidas son mayores a las esperadas.

Figura 14. Frecuencia de los fonones en $Hg_{1-x}Cd_xSe$ versus la fracción molar de cadmio obtenidas para las películas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ depositadas sobre Ti/TiO_2 y $GaSb$.



⁶⁶ MULLIN, J and STRAUGHAN, B The melt-growth and characterization of cadmium telluride. *Revue de Physique Appliquee* 1977 pp.105-115

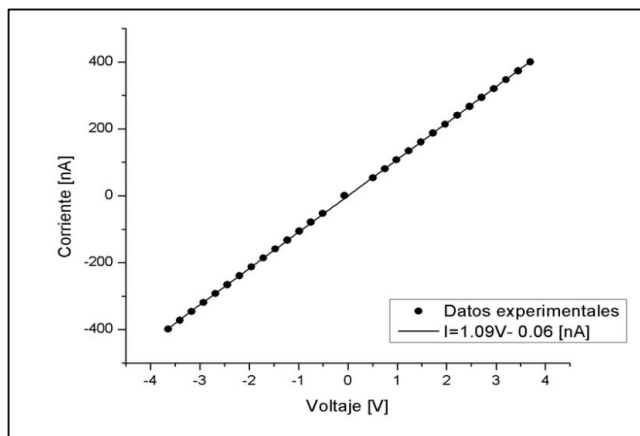
⁶⁷ NELSON, D. SUMMER, C and WHITSETT, S. «Phase diagram and crystal growth of pseudobinary $HgSe-CdSe$ alloys. » *Journal of Electron Materials.*, 1977: vol 6.No. 5.

3.5 RESISTIVIDAD ELÉCTRICA

Con la finalidad de determinar si el contacto entre los electrodos de medición y la película eran de tipo óhmico, se realizaron mediciones de resistividad de las películas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ sobre Ti/TiO_2 por el método de van der Pauw. En la Figura 4.12 se observa un comportamiento lineal, característico de un conductor para la prueba de dos puntas, con la cual se verificaron los contactos.

Después de verificar los contactos, se midió la resistividad eléctrica de las películas. Para las películas depositadas sobre Ti/TiO_2 , la resistividad promedio fue $137.8 \text{ Ohm}\cdot\text{m}$ a 291 K .

Figura 15. Resistividad de la película $Hg_{1-x}Cd_xSe$ obtenida a partir de una solución 10 mM Se (VI) , 50 mM Cd(II) y 1 mM Hg(II) sobre Ti/TiO_2



3.6 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES

Para determinar la composición superficial de las películas se realizó una medición de XPS. La Figura 15 muestra los espectros de XPS determinados en dos regiones claramente identificadas en la película, la zona clara esta enriquecida con cadmio y mercurio. La zona oscura presenta un menor contenido de estos componentes. Además del Hg, Cd y Se presentes en la película se observa la

presencia de O y C, que podrían estar asociadas a carbón adventicio producto de contaminación y a la oxidación de la superficie. Adicionalmente se determinó la presencia de sulfatos en la región cercana a 170eV⁶⁸. Lo cual descarta la formación de HgS discutida en la sección 4.1, por tanto, establecer el mecanismo de reducción del mercurio y sale de los alcances de este trabajo.

Figura 16. A) Espectro de XPS (a) parte clara de la película, (b) parte oscura de la película a. B) Perfil de sulfatos

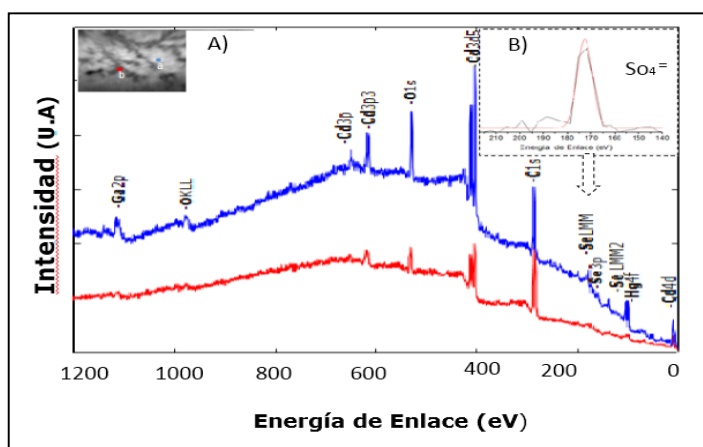
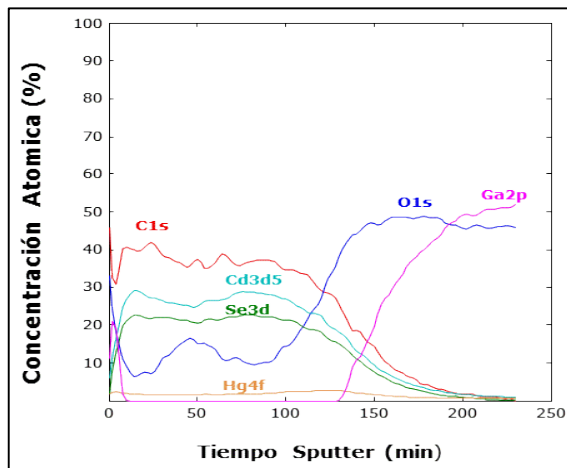


Figura 17. Perfil de composición atómica adquirido en la región (a) en función del tiempo de bombardeo con Ar⁺.



⁶⁸ LEE, H.LEE, s. LEE, Y.SON, B. PARK, S. LEE, J. KWNA, Y. KIM,Y. CHOI, S. and LEE, J Innovative three-dimensional (3D)eco-TiO2 photocatalysts for practical environmental and bio-medical applications. Science Report 2014

La Figura 17 muestra el espectro de los perfiles de profundidad de Auger de la película de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ a 20 μm de grosor. Los resultados muestran la remoción de la película de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ y la exposición del sustrato, sin embargo, se observan diferentes gradientes de los componentes, inicialmente en la zona superficial (tiempo de sputtering 0 a 60min) se observa un alto contenido de carbono y cadmio, en menor proporción se encuentran el selenio, mercurio y el oxígeno. Luego de cierto tiempo se observa el agotamiento de los cuatro elementos en la interfase del sustrato. En este punto se espera que se presente los componentes del sustrato (GaSb), sin embargo, solo se observa una alta concentración de oxígeno y galio, no se evidencia antimonio en el perfil. Durante todo el perfil de composición se evidencia la presencia de oxígeno tanto en la superficie de la película $Hg_{1-x}Cd_xSe$ como en el sustrato, indicando que la superficie de la película esta oxidada y que la deposición se realizó sobre una capa gruesa de óxido de galio.

4. CONCLUSIONES

Se fabricaron películas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ de forma potencioestática a $-0.6V$ vs (Ag/AgCl/3M KCl) sobre dos sustratos GaSb y Ti/TiO₂. Los resultados demostraron que los sustratos no intervienen en la codeposición de los componentes para formar la aleación de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ y que no tienen una influencia significativa en el tipo de crecimiento cristalino. Sin embargo en las películas caracterizadas se observaron la formación de franjas o zonas enriquecidas de cadmio, resultado de la codeposición de varias fases, donde el potencial favoreció la deposición de compuestos de cadmio. Este hallazgo sugiere que el potencial aplicado fue mayor al requerido para una deposición estequiométrica. El análisis de XPS mostró una concentración constante de oxígeno tanto en la superficie de la película (producto de la interacción con el medio), como en el interior de esta y en la interfase película – sustrato (deposición sobre GAO). Sin embargo, se desconoce su procedencia en el interior de la película. Adicionalmente, se determinaron las fracciones molares de las películas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ por diferentes métodos, los cuales reportaron valores cercanos a $X= 1.0$, siendo el modelo de frecuencias fonónicas el método que reportó la concentración más alta, debido a la baja dimensionalidad del sistema y a la presencia de las diferentes fases en la superficie.

5. RECOMENDACIONES

- Se recomienda realizar la electrodeposición de películas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$, con diferentes estequiometrias, variando las concentraciones de las sales. También sería de gran interés realizar estudios de codeposición modificando el pH de las soluciones y las sales precursoras.
- Se recomienda mejorar la calidad y uniformidad de los depósitos, empleando técnicas electroquímicas complementarias como pulsos alternados, o deposición cíclica. De igual forma se podría realizar variar el potencial de deposición, para obtener películas estequiométricas.
- Adicionalmente, se recomienda emplear tratamientos térmicos en las películas fabricadas.

BIBLIOGRAFÍA

BARD, A and FAULKNER, L. Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications,. 2. Chichester: Wiley, 2001.

BOTT, W. «Electrochemistry of Semiconductors.» Current Separations, 1998: 17:3:87-91.

BOUROUSHIAN, M. Electrochemistry of Metal Chalcogenides. Berlin: Springer-Verlag, 2010.

BRENNER, A. Electrodepositions of alloys principles an practice. New York: Academic Press, 1963.

BRIGGS, D and SEAH, M. Practical Surface Analysis : Auger and X- Ray Photoelectron Spectroscopy. England: John Wiley & Sons Ltd, 1995.

BRILL, G. CHEN, Y and WIJEWARNASURIRA, P. «Study of HgCdSe material Grown by molecular Beam Epitaxy.» Journal of Electronic Materials, 2011: vol 40 . 1679.

BROERMAN, C. and SUMMERS, J. «Optical absorption in Hg(1-x)Cd(x)Se alloys.» Physical Review B, 1980: 21:559.

CARDONA, PETER YU y MANUEL. Electronic band structures. Vols. ISBN 3-540-25470-6, de Fundamentals of semiconductors., de Peter Yu y Manuel Cardona. Berlin Heidelberg New York: Springer, 2005.

CHEN, G. BRILL and Y. «New Material System for 3rd Generation IR Applications.» STAR NASA., 2011.: 49:96,.

CHEN, Y and BRILL, G. Development of 6.1 A Materials for IR Applications (Second-year Report). Adelphi: Army Research Laboratory: ARL-TR-5855, 2011.

CIGLENECKI, I. MARGUŠ, I. BURA- NAKIĆ, E. and MILANOVIĆ, I. «Electroanalytical methods in characterization of sulfur species in aqueous environment.» (Journal of Electrochemical Science and Engineering) 2014.

DINI, J. Electrodeposition: The Materials Science of Coatings and Sub-strates Materials Science & Process Technology. New Jersey: Noyes Publications, 1994.

DOBROWOLSI, W. STANKIEWICZ and W, GIRIAT. «Shubnikov-de Haas Oscillations in Cd(v)Hg(1- v)Se.» January de 1974: Vol. 61. 267 -276.

ERIKSSON, G. «An algorithm for the computation of aqueous multicomponent, multiphase equilibria.» Analytica Chimica Acta 112. n° 375-383. 1979.

FLETCHER, S and HALLIDAY, C. «The response of some nucleation / growth processes to triangular scan of potential.» (Journal Electroanal. Chemistry) 159 , pp 267-285 (1983.).

GHEOTGITA, I and G ANDF MUNTEANU. «[Radiative recombination and shubnikovde hass effect in hg1 -xcdxse(x < 5),.» (IEEE) 21, n° pp. 583-586 (Oct 1996).

GONZALEZ, F. Preparación y caracterización de películas de Hg(1-x)Cd(x)Se sobre silicio por electrodeposición. Bucaramanga, 2015.

GORBUNOVA, K and POLUKAROV, Y. Electrodeposition of Alloys, in Advances in Electrochemistry and electrochemical Engineering. New York: Wiley, 1967.

HANKARE, P. BHUSE, V. DELEKAR, K. and BHAGAT, P. «CdHgSe thin films: preparation, characterization and optoelectronic studies.» Semiconductor Science and Technology, 2004: Vol. 19. 277. doi:10.1088/0268-1242/19/2/027.

HIMEI, N and MUTO, J. «Preparation and properties of electrodeposited Hg(1-x)Cd(x)Se films.» Journal of Materials Science; Materials in Electronics, 2000: Vol 11:145.

IIJIMA, S. «Helical microtubules of graphitic carbon.» (NEC Corporation) 354, nº 56-68 (1991).

IWANOWSKI, R. DIETL, T and SZYMANSKA, W. «Electron mobility and electron scattering in Cd(x)Hg(1-x)Se mixed crystals.» Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1978: vol. 39. 1059 -1070 ,.

KALB, A and LEUTE, V. «The miscibility gap of the system cdse-hgse.» Physica status solidi 5, nº Issue 3 (1971): 199-201.

LANSARI, Y. COOK, J and SCHETZINA, J. «Growth of Hg_{1-x}Cd_xSe thin films by molecular beam epitaxy.» Journal Electron Materials, 1993: vol. 22: 809 – 813.

LI, X and MIMES, A. «Ohmic Contacts Formed on n-GaSb by Electrochemical Deposition.» Journal of the electrochemical society, 1996: vol. 154. 1014.

MIRANDA, D. D. MIRANDA. Caracterización de las aleaciones cristalinas Hg_{1-x}Cd_xSe para x < 0.5. Merida: Tesis doctoral. Universidad de los Andes, 2012.

MIRANDA, D. LÓPEZ, S and PRÍAS, J. «Photoluminescence, Photorefectance and Optical Absorption of Hg_{0.5}Cd_{0.5}Se.» 15 th international Conference on Narrow Gap Systems (NGS15). American institute physics, 2011. 146, 77-80.

MIRANDA, D. LÓPEZ, S. POWER, CH. HENAO, J and MACIAS, M. «Phonons and Crystalline Structure of Hg(1-x)Cd(x)Se Alloys (0 < x ≤ 0.5).» Materials Research society 372, 2012: doi:10.1557/opl.2012.115.

NATARAJAN C, SHARON M, CLÉMENT L and NEUMANN M. «Electrodeposition of zinc selenide.» Bombay, India: Thin Solid Films, 1994.

NELSON, D. SUMMER, C and WHITSETT, S. «Phase diagram and crystal growth of pseudobinary HgSe-CdSe alloys.» Journal of Electron Materials., 1977: vol 6.No. 5.

NELSON, D. BROERMAN, C. SUMMERS, C and WHISETT, C. «Electron Transport in the Hg_{1-x}Cd_xSe alloy system .» (Physical Review B) 18, nº 4 (1978).

PANDEY, K . SAHU, S and CHANDRA, S. PANDE. Handbook of Semiconductor Electrodeposition. New York: Copyright, 1996.

PEDRAZA, H.RIVERA, S. SEQUEDA, B.. MARTIN , J. POWER, D. and MUNOZ , C. «Análisis de los modos vibracionales de recubrimientos duros con tecnicas de micro Raman.» Revista Colombiana de Física 43, nº 2 (2011).

PETER, YU and CARDONA, M. Electronic band structures. Vols. ISBN 3-540-25470-6, de Fundamentals of semiconductors., de Peter Yu y Manuel Cardona. Berlin Heidelberg New York: Springer, 2005.

PUIGDOMENECH, I. Chemical Equilibrium Diagrams. Disponible en: <https://sites.google.com/site/chemdiagr/>. s.f.

ROBOUCH, I. KUTCHERENKO, M. CESTELLI, G. MARCELLI, A. ROBOUCH, P. PICCINOINI, M and POLIT, J. «ion distribution preferences in ternary crystals $Zn_xCd_{1-x}Te$, $Zn_{1-x}Hg_xTe$, and $Cd_{1-x}Hg_xTe$.» The European Physical Journal B, 2011: 84:183.

ROMCEVIC, M and ROMCEVIC, N. «Phonons in multicomponent alloys.» (Journal of Alloys and Compounds) 416:64 (2006).

SHEN, C. ZHANG, X. and LI, H. «Influence of different deposition potentials on morphology and structure of CdSe films.» (Science Direct) 240, n° 34-41 (2005).

SHIVAGAN, D. y P & PAWAR, S. SHIRAGE. «Studies on the fabrication of Ag/Hg₁Ba₂Ca₁Cu₂O₆+dgr/CdSe heterostructures using the pulse electrodeposition technique.» (Semiconductor Science and Technology) 19, n° p 323-332 (2004).

SINGH, K and TANVEER, T. «Electrosynthesis and photo electrochemical characterization of (CdHg)Se.» journal of Materials Science Letters, 1993: vol 12 p.737-738.

SIRCAR, P. «Growth of CdTe on GaAs by electrodeposition from an aqueous electrolyte.» Applied Physics Letter ([//dx.doi.org/10.1063/1.100016](https://doi.org/10.1063/1.100016)), 1988.: 53: 1184.

SLODOWY, P and GIRIAT, W. « The dependence of the energy gap on the composition in the mixed crystals $Cd(v)Hg(1-v)Se$.» (Physics status solid) (b), 48:463 (1971).

STRAUCH, D. Cdse: lattice parameters. Vol. 44E, de Semiconductor Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter, editado por Ulrich Rössler, 120-124. Heidelberg : Springer, 2012.

STRINGFELLOW, G. Organometallic Vapor-Phase Epitaxy. San Diego California: Academic Press Inc, 1989.

THIANDOUME, C. Croissance par MOVPE et Caracterisation de Couches Minces etd' Heterostructures a Puits Quantiques a Base de ZnSe, ZnS et ZnSxSe1-x sur GaAs. Tesis doctoral,. Université D'Evry Val D' Essone., 1998, 1998.

VYDYANATH, H. AQARIDEN, F. WIJEWARNASURIYA, P. SIVANANTHAN ,S and NATHAN, V. «Observation of prevalence of Quasi- Equilibrium in the MBE Growths of Hg1-xCdxTe.» Journal of Electronic Materials, 1998: Vo. l27. 507.

WHITSETT, C. BROERMAN, J and SUMMERS, C. «chapter 2 Crystal Growth and Properties of Hg(1-x)Cd(x)Se Alloys,.» En Semiconductors & Semimetals, de Willardson and A. Beer R, vol .16. New York: Academic Press, 1981.

WILEY, V and VERLAG , G. Advances in Electrochemical Science and Engineering, Volume 7. Weinheim: Richard C. Alkire, and Dieter M. Kolb, 2001.

ZHAO, W. BRILL, G. CHEN, Y and SMITH, D. «Microstructural characterization of HgCdSe Grown by Molecular Beam Epitaxy on ZnTe /Si (112) and GaSb(112) substrates.» Journal of Electronic Materials, 2012: vol.41:2069.