

Preparación y Caracterización de Películas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ Sobre Titanio por
Electrodeposición Sometidas a Recocido

Fabián Andrés González Camacho

Trabajo de Grado para optar al título de Máster en Física

Director

David Alejandro Miranda Mercado

Doctor en Química Aplicada

Codirector

Ángel Manuel Meléndez Reyes

Doctor en Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Física

Bucaramanga

2019

Dedicatoria

A las 5 flores que me brindaron todo su apoyo, amor y energía de forma incondicional.

Agradecimientos

Agradezco de manera especial, todos los esfuerzos realizados, las enseñanzas, las experiencias y el tiempo dedicado por los profesores Ángel Meléndez, David Miranda y Rafael Cabanzo. A los profesores Freddy Parada, Arturo Plata, Rogelio Ospina, José Antonio Henao, Yeinson Rodríguez y Jorge Martínez Téllez, mi agradecimiento por sus aportes durante el desarrollo de mi tesis.

A Melba Sanchez, Jose Roberto Herrera, Jhonny Vega, Jorge Coronado, Eduard Moreno, Laura Cáceres, Paul Lozada, Oswaldo Nieto, Andrés Ardila, Laura Paiba, Dennis Viveros, Andrés Cabeza, Camilo Arias, Jose Manuel Echeverry, Cindy Gutierrez, Cindy Luna, Mercy Mendoza, Marcela López, Chico 100, Juan Eduardo, Edgar Zuñiga, Giovanny Medina, Janeth Fernandez, Alexandra Figueroa, Anny Jimenez, Juan Diego Herrera, Alex Estupiñan, Oswaldo Otero, Yaride Perez, Isaías Rentería, Camilo Araque, Eliana Espinel, Didier, Daniel Triana, Ezechias Echeverri, Matilde Carvajal, Ivonne Cifuentes, Katherine Reyes, Carolina Luna, Carlos Chacón, Sergio Rincón, Cecilia Ibagos, Gilberto Herrera, Diana Reina, Jessika Padilla, Fabián Mejía, Erika Guerrero, Cecilia Niño, Jessica Vesga, por el apoyo y palabras de aliento. A todos mis estudiantes, quienes me inspiraron a ser un mejor profesional.

Tabla de Contenido

Introducción	13
1. Antecedentes	16
1.1. Electrodeposición de películas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$	16
1.2. Estructura Cristalina de las aleaciones de $Hg_{1-x}Cd_xSe$	21
1.3. Propiedades Ópticas	24
1.4. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X	31
1.5. Propiedades Vibracionales	32
2. Metodología	35
2.1. Experimentos Electroquímicos	35
2.2. Caracterización de las Películas Semiconductoras	36
3. Resultados y discusión	39
3.1. Determinación de las Condiciones de Deposición de la Película de $Hg_{1-x}Cd_xSe$	39
3.2. Caracterización de Películas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ Prístina y Recocida	50

3.2.1. Composición Superficial	50
3.2.2. Morfología	51
3.2.3. Caracterización Estructural	52
3.2.4. Caracterización Óptica	56
Referencias Bibliográficas	58

Lista de Figuras

- Figura 1. Parámetro de celda en función de la fracción molar para aleaciones de $Hg_{1-x}Cd_xSe$. 24
- Figura 2. Modelo de bandas de energía para aleaciones de $Hg_{1-x}Cd_xSe$. 29
- Figura 3. Estudio voltamperométrico a diferentes temperaturas. 40
- Figura 4. Depósitos obtenidos a diferentes potenciales y concentraciones de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. 41
- Figura 5. Morfología superficial del depósito con 100 mM de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ durante 75 min en -0,6 V vs Ag|AgCl. 42
- Figura 6. Vista lateral del depósito obtenido sobre un electrodo de disco de titanio a -0,7 V vs Ag|AgCl|3M KCl, durante 75 min. 43
- Figura 7. Transitorios de corriente obtenidos a diferentes potenciales y concentraciones de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. 44
- Figura 8. Morfología superficial del depósito con 100 mM de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ durante 75 min en -0,6 V vs Ag|AgCl. 45
- Figura 9. Transitorio de corriente obtenido a -0,65 V sobre una lámina de titanio 47

- Figura 10. Espesor de películas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ en función del tiempo de deposición. 48
- Figura 11. Espectros EDS medidos en películas crecidas a (a) 60 s, (b) 300 s y (c) 900s. 49
- Figura 12. Fracción molar de Cd determinada a partir de mediciones por EDS. 49
- Figura 13. Espectros generales de XPS de una película de $Hg_{1-x}Cd_xSe$. 51
- Figura 14. Micrografías SEM antes y después del recocido. 52
- Figura 15. Difractogramas de rayos X de haz rasante antes y después del recocido. 53
- Figura 16. Espectro Raman para la película de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ prístina. 54
- Figura 17. Espectro Raman para película de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ recocida a 400° C durante 3600 s. 56
- Figura 18. Comparativos de reflectancia difusa y función de Kubelka-Munk antes y después del proceso del recocido para películas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$. 57
- Figura 19. Espectro de fotoluminiscencia de energía para películas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ antes y después del proceso de recocido. 58

Lista de Tablas

Tabla 1.	Datos estructurales de rayos X para la película de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ antes y después del proceso de recocido	54
----------	--	----

Resumen

Título: Preparación y Caracterización de Películas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ Sobre Titanio por Electrodeposición Sometidas a Recocido *

Autor: González Camacho, Fabián Andrés **

Palabras Clave: Electrodeposición, $Hg_{1-x}Cd_xSe$, Recocido, Fotoluminiscencia, Espectroscopía Raman, XPS.

Descripción: Se estudió el mecanismo de deposición electroquímica de películas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ sobre titanio a diferentes temperaturas a partir de soluciones que contienen Hg^{2+} , Cd^{2+} , H_2SeO_3 y $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Los estudios electroquímicos se realizaron utilizando voltamperometría cíclica para determinar los procesos de reducción en función de la temperatura. Se determinó la influencia que tiene el proceso de recocido en atmósfera controlada, sobre las propiedades físicas de las películas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$. Las películas obtenidas, se caracterizaron antes y después del recocido, empleando microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de energía dispersiva por rayos X, difracción de rayos X de haz rasante, espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X, reflectancia difusa, fotoluminiscencia y espectroscopía Raman. Se determinó que la temperatura de la solución, afecta la difusión de las especies en la interfase electrodo-electrolito y el potencial de deposición, por esto, a 40 ° C y a -0,65 V, las películas formadas son uniformes y adherentes al sustrato. Se determinó que las películas estaban compuestas de una sola fase, morfológicamente, las películas exhiben agregados globulares tipo “coliflor” y baja cristalinidad. El proceso de recocido, mejora la cristalinidad del material, pero no influye significativamente en las propiedades de emisión del material.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ciencias. Escuela Física. Director: David Alejandro Miranda Mercado, Doctor en Química Aplicada; Codirector: Ángel Manuel Meléndez Reyes, Doctor en Química

Abstract

Title: Preparation and Characterization of $Hg_{1-x}Cd_xSe$ Films onto Titanium by Electrodeposition Subjected to Annealing *

Author: González Camacho, Fabián Andrés **

Keywords: Electrodeposition, $Hg_{1-x}Cd_xSe$, Annealing, Photoluminescence, Raman spectroscopy, XPS.

Description: The mechanism of electrochemical deposition of $Hg_{1-x}Cd_xSe$ films onto titanium at different temperatures was studied from solutions that contain Hg^{2+} , Cd^{2+} , H_2SeO_3 and $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Electrochemical studies were realized using cyclic voltammetry for determining reduction process depending on temperature. The influence of annealing in a controlled atmosphere onto physical properties of $Hg_{1-x}Cd_xSe$ films was determined. Films were characterized before and after annealing, using scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, grazing incidence X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, diffuse reflectance, photoluminescence, and Raman spectroscopy. Was determined that the temperature of the solution, change diffusion mechanism of the chemical species in the electrode-electrolyte layer and the deposition potential, due to this fact, films formed to 40 ° C and -0,65 V, was uniform and adherents to substrate. It was determined that films be composed of the single-phase, and show “cauliflower” surface morphology and low crystallinity. Annealing process improves the material crystallinity, but don’t affect the optical properties substantially.

* Bachelor Thesis

** Science Faculty. Physics School. Supervisor: David Alejandro Miranda Mercado, PhD. in Applied Chemistry. Cosupervisor: Ángel Manuel Meléndez Reyes, PhD. in Chemistry.

Introducción

El estudio de las propiedades físicas de nuevos materiales semiconductores, permite el desarrollo de nuevos dispositivos para la detección de luz en regiones amplias del espectro electromagnético, posibilitando la implementación de dichos instrumentos en áreas como la producción de energía, detección de enfermedades, cámaras térmicas en ingeniería, cámaras de video en dispositivos de uso masivo, etc. Para fabricar los dispositivos, estos materiales deben ser depositados como una película delgada sobre un sustrato conductor o semiconductor. Existe una variedad de técnicas de deposición, en las que destacan las técnicas físicas de crecimiento epitaxial por haces moleculares y deposición química en fase vapor, que permiten crecimiento de películas con buena cristalinidad, homogeneidad superficial y óptima estequiometría, pero necesitan condiciones de alto vacío y costes energéticos elevados; por otro lado están las técnicas que utilizan condiciones suaves, tales como la deposición química y electrodeposición, que permiten sintetizar películas delgadas sobre una variedad de sustratos metálicos y semiconductores, pero no se obtiene un control de la concentración elemental, morfología superficial con agregados globulares grandes y una baja cristalinidad [Lincot \(2005\)](#); [Bouroushian \(2010\)](#).

El $Hg_{1-x}Cd_xTe$ y $Hg_{1-x}Cd_xSe$ son dos materiales semiconductores que han recibido atención por parte de la industria militar como civil, debido a que son semiconductores de banda estrecha en la región del infrarrojo y sus propiedades físicas dependen de la fracción x de Cd respecto a la de Hg [Brill et al. \(2011\)](#). Por el momento, existen algunos detectores

infrarrojos de $Hg_{1-x}Cd_xTe$ fabricados por crecimiento epitaxial, que son utilizados en cámaras térmicas para aplicaciones específicas; mientras que el $Hg_{1-x}Cd_xSe$ se encuentra en fase de investigación, ya que este material posee un comportamiento de inversión de bandas para $x \lesssim 0,1$ [Whitsett et al. \(1981\)](#).

Debido a las condiciones para sintetizar las películas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ que implica las técnicas de deposición física, Weng y Cocivera, desarrollan la deposición de esta aleación utilizando deposición electroquímica, teniendo en cuenta condiciones físico-químicas similares al CdSe [Weng and Cocivera \(1992\)](#). Las deposiciones potencioestática de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ reportadas en la literatura, en general, se realizan en solución acuosa a pH $\sim 2,3$, a partir de iones de Cd^{2+} , Hg^{2+} , H_2SeO_3 y electrolito soporte para disminuir el transporte de masa por migración. Algunas de las dificultades que supone la deposición de este material son la precipitación del Cd a pH por debajo del antes mencionado y el rápido agotamiento de los iones de Hg en la interfase electrodo-electrolito. Para mejorar la morfología superficial y la cristalinidad de las películas, se ha estudiado el efecto de la temperatura sobre la difusión de las especies electrolíticas sobre la interfase y tratamiento térmico en atmósfera controlada, esto último no ha sido estudiado a profundidad en lo que respecta al cambio en las propiedades físicas de la película de $Hg_{1-x}Cd_xSe$.

Dado que las películas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ sintetizadas anteriormente, muestran baja cristalinidad y una composición no homogénea de los precursores en la película [Sánchez et al. \(2015\)](#), en este trabajo, se propone estudiar el efecto que tiene la temperatura de la solución en la composición y morfología de los depósitos, y los cambios que supone el

proceso de recocido en atmósfera de Ni, en algunas de las propiedades físicas de las películas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$.

1. Antecedentes

La deposición electroquímica está basada en la reducción de iones presentes en una solución acuosa, sobre un sustrato conductor o semiconductor. Este proceso ocurre bajo condiciones específicas físico-químicas, específicas para cada sistema. En general, los procesos electroquímicos suceden en la interfase electrodo-electrolito, lugar en el cual, el potencial electroquímico de la solución se equilibra hasta alcanzar el nivel de Fermi del electrodo [Khan et al. \(1987\)](#); [Bard et al. \(1980\)](#), aprovechando esta condición, para depositar una gran diversidad de materiales, entre ellos, semiconductores, materiales muy estudiados por sus propiedades electrónicas [Lincot \(2005\)](#).

1.1. Electrodeposición de películas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$

La electrodeposición catódica de calcogenuros, depende de las propiedades físico-químicas de los precursores, su concentración, también la temperatura, el pH del baño electro-lítico y la afinidad electrónica de los iones que serán reducidos sobre el sustrato [Bouroushian \(2010\)](#). Para determinar las condiciones de deposición, se emplea la voltamperometría cíclica, que permite estudiar los procesos electroquímicos en la interfase electrodo-electrolito. La técnica consiste en la imposición de una diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, que cambia de forma lineal en el tiempo. Esta perturbación tiene como consecuencia una respuesta de la corriente que cambia en función de la diferencia de potencial aplicado, brindando información acerca de los procesos de oxido-reducción y de la cinética del proceso en la región más próxima al electrodo, denominada *capa de difusión de Nernst*.

En esta región ocurren las reacciones de transferencia de carga (*Faradáticas*) y los gradientes de concentración pueden ser aproximados a una función lineal, satisfaciendo la ecuación de Nernst [Nernst \(1888\)](#); [Pletcher et al. \(2010\)](#). El comportamiento de la corriente en función del voltaje depende de tres mecanismos de transferencia de masa en la interfase: migración, difusión y convección, siendo los dos últimos, dependientes de la temperatura [Fick \(1995\)](#); magnitud física que modifica el espesor de la capa de difusión de Nernst debido al cambio de velocidad de los iones en solución [Bard and Faulkner \(2001\)](#). Usualmente, la deposición electroquímica de películas semiconductoras se realiza utilizando una técnica electroquímica denominada cronoamperometría, que consiste en la imposición de una diferencia de potencial constante para reducir las especies químicas sobre el electrodo y tiene como respuesta una curva de corriente en función del tiempo, ecuación de Cottrell

$$i = nFAC^\infty \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (1)$$

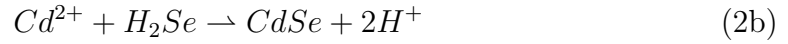
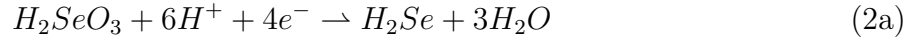
donde n es el número de electrones transferidos, F la constante de Faraday, A el área electroactiva del electrodo, C^∞ la concentración de la especie y D la constante de difusión. En general, en las curvas de crecimiento potencioestático se observa una disminución de la corriente, producida por la adsorción de los iones sobre el sustrato, que son depositados en lugares preferentes en la superficie, formando agregados hemiesféricos de algunos nanómetros. Mientras transcurre el tiempo, los núcleos crecen de tal forma que coalescen y cubren toda la superficie, hasta formar una capa bidimensional que cubre toda la superficie del electrodo

y la corriente se estabiliza [Radisic et al. \(2006\)](#). En el caso que el proceso esté limitado por difusión, el coeficiente de difusión y la tasa de nucleación dependerá de forma exponencial de la temperatura [Mostany et al. \(2008\)](#).

Los estudios voltamperométricos de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ bajo el control de difusión a temperatura ambiente, muestran que el potencial de reducción de las especies químicas de Hg, Cd y Se, están determinados por el cadmio ya que la reducción de este elemento se produce más fácilmente en la superficie del electrodo [Sánchez et al. \(2015\)](#). Varias investigaciones respecto al mecanismo de la deposición electroquímica de $CdSe$ sobre titanio, han mostrado que se presentan algunas dificultades, tales como la pasivación del electrodo de trabajo y la deposición de selenio en la superficie del electrodo. La disolución del SeO_2 en agua produce naturalmente H_2SeO_3 , un ácido débil, que para reducirlo hasta obtener Se^0 , se requieren pasos intermedios, en los que la actividad electroquímica exhibe dos estados de oxidación Se^{2-} y Se^{4+} , que están determinados por la composición de la solución y el pH [Bouroushian et al. \(2000\)](#); [Saji and Lee \(2013\)](#).

Los mecanismos de electrodeposición de CdSe en medio ácido, propuestos por Skyllas-Kazacos y Miller [Kazacos and Miller \(1980\)](#), muestran que la reacción se lleva en dos pasos, el primero correspondiente a la reducción de H_2Se para producir H_2Se (2a) y el segundo, la reducción del Cd a su forma elemental, que se codeposita con en Se sobre la superficie del

electrodo (2b) respectivamente.



Para el caso de la formación del $HgSe$, se han propuesto mecanismos similares [Lingane and Niedrach \(1949\)](#), pero con la diferencia en que este compuesto se forma a potenciales más positivos respecto al $CdSe$, el mecanismo puede ser explicado a partir de (2a), por medio de las siguientes reacciones:

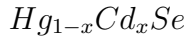


Este mecanismo es confirmado, debido a que las películas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ son ricas en Hg [Weng and Cocivera \(1992\)](#). Dos parámetros fundamentales que deben ser controlados en la deposición electroquímica de las películas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ en medio ácido son el pH y la temperatura. Las películas de $CdSe$ crecidas a partir de $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ muestran que a $pH < 3$, el cadmio se precipita, influyendo en la relación Se/Cd de la película depositada [Pawar et al. \(2007\)](#); [Gudage et al. \(2009\)](#). Por otra parte, la temperatura del baño electrolítico aumenta la reactividad de las especies con la superficie del electrodo, exponiendo un aumento

importante en la corriente faradéica y una disminución en el potencial de deposición de la aleación [Rashwan et al. \(2007\)](#), todo esto debido al aumento del transporte másico hacia el sustrato.

El crecimiento de películas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ a partir de $CdSO_4$, Se_2 y $HgCl_2$ por vía electroquímica de forma potencioestática, muestra un comportamiento similar a la deposición de $CdSe$, en los que se observa una disminución pronunciada de la corriente proporcional al $t^{1/2}$. Se ha reportado el crecimiento de $CdSe$ a potencial constante sobre electrodos de oro y carbón vítreo, en donde se observa los procesos de nucleación instantánea y progresiva en los transitorios de corriente [Rashwan et al. \(2007\)](#). En general, la temperatura tiene dos efectos importantes en los transitorios de corriente en soluciones con iones de Cd y H_2SeO_3 , el primero, un aumento en la corriente debida a la codeposición de las especies químicas en solución y segundo, un aumento del espesor de las películas proporcional a la temperatura de la solución electrolítica, acompañado de un enriquecimiento de Se [Koh et al. \(2007\)](#); [min Shen et al. \(2001\)](#). En el caso de películas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$, se observó que la deposición potencioestática a potenciales bajos, las películas son ricas en Hg y a potenciales altos, ricas en Cd . Actualmente no se encuentran reportes para perfiles de concentración atómica en aleaciones ternarias de $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ni $Hg_{1-x}Cd_xSe$, y tampoco reportes acerca de la difusión de sus componentes al interior del sustrato.

1.2. Estructura Cristalina de las aleaciones de



En general, en la naturaleza, se pueden clasificar los sólidos en amorfos y cristalinos, para estos últimos, los átomos se ubican espacialmente en redes periódicas que pueden describir sus propiedades físicas [Marder \(2010\)](#). Cuando un sólido es sometido a un tratamiento térmico o un aumento en la presión, se puede producir un cambio en la estructura cristalina del material, produciendo un mejoramiento en la cristalinidad y al mismo tiempo un cambio en sus propiedades físicas [Megaw \(1971\)](#); [Lie and Wang \(2001\)](#). Existen casos en los que la presión es tan alta, que pueden ser producidas transiciones de fase cristalina tal como sucede con el CdSe, en el que se observa una transición de sistema hexagonal a cúbico [Sowa \(2005\)](#); [Tolbert and Alivisatos \(1995\)](#); incluso, esta misma transición se observa en el cobalto, la cual influye directamente en sus propiedades magnéticas [Lizárraga et al. \(2017\)](#).

Para el estudio de la estructura cristalina de un material es comúnmente utilizada la difracción de rayos X, ya que los haces son difractados por la red cristalina, debido a que estas poseen dimensiones similares a las longitudes de onda de los rayos incidentes e interfieren constructivamente para determinados ángulos de luz incidente, cumpliendo la ley de Bragg:

$$2d \sin\theta = n\lambda \tag{4}$$

donde λ es la longitud de onda del haz incidente y n el orden de la reflexión, que es un

número entero y es igual al número de longitudes de onda en la diferencia de camino óptico de los rayos X difractados entre planos cristalinos consecutivos [Waseda et al. \(2011\)](#).

El difractograma es un patrón estadístico, formado por picos con de distribución Gaussiana. Para materiales cristalinos, los picos son bien definidos y angostos, caso contrario sucede con los materiales amorfos, en los que el ancho medio del pico es bastante grande debido a que los haces difractados no son tienen la suficiente coherencia espacial. Este último efecto fue estudiado por P. Scherrer, quien demostró que si el tamaño del cristalito es pequeño el haz difractado ensancha el pico, determinando una expresión empírica de la anchura a media altura para el pico más intenso como

$$\beta = \frac{0.93\lambda}{D \cos\theta} \quad (5)$$

Donde λ es la longitud de onda del haz incidente, D el tamaño del cristalito y θ el ángulo de Bragg.

Las observaciones microscópicas, muestran que la morfología superficial de aleaciones que contienen Cd , Se y Te exhiben agregados globulares en forma de “Coliflor” [Bouroushian \(2010\)](#). El tamaño de los agregados depende del tiempo de deposición, la temperatura de la solución, la concentración de cada una de las especies presentes en la solución y el potencial de deposición; las películas ricas en Cd , muestran agregados globulares grandes, mientras que las que poseen más Hg en proporción al Cd , exhiben un tamaño de grano muy pequeño [Koh et al. \(2007\)](#); [min Shen et al. \(2001\)](#); [Shen et al. \(2005\)](#). Cuando las películas son

sometidas a tratamiento de recocido, se puede producir una disminución en el tamaño y la frontera de grano de los núcleos formados en la superficie. Es necesario tener en cuenta que la película puede estar sujeta a tensiones internas grandes si no se realiza el proceso de recocido utilizando una taza de calentamiento suave o en atmósfera controlada, de tal forma que la película puede sufrir fracturas y desprendimiento de la superficie [Kumaresan et al. \(1999\)](#); [Weng and Cocivera \(1992\)](#).

Las películas semiconductoras de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ crecidas electroquímicamente, poseen una estructura tipo blenda de zinc para cualquier relación de Hg respecto al Cd . Sin embargo, este método de crecimiento no permite que la película posea una concentración homogénea de cada uno de los componentes en todo el espacio y que estas sean amorfas [Hankare et al. \(2004\)](#). Debido a que la aleación de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ es sustitucional; los átomos de Hg sustituyen a los de Cd , modificando el tamaño de la celda unitaria, por lo tanto, parámetro de celda a , debe ser una función de la fracción molar x . La variación del parámetro de celda en función de x , fue determinada utilizando difracción de rayos X a temperatura ambiente, para muestras preparadas a través del método Bridgman (figura 1).

Los datos de $0 < x < 0.77$ (●) corresponden a las mediciones realizadas por Kalb y Leute [Kalb and Leute \(1971\)](#), el valor de a para $x = 1$ (★), fue tomado del reporte experimental del compendio realizado por Strauch [Strauch \(2012\)](#). Los estudios realizados en películas de $CdSe$ crecidas electroquímicamente muestran que al ser sometidas al calentamiento se la posición de los picos no cambia de forma sustancial, sin embargo, estos se hacen más delgados y definidos, indicando así un mejoramiento de la cristalinidad de la película

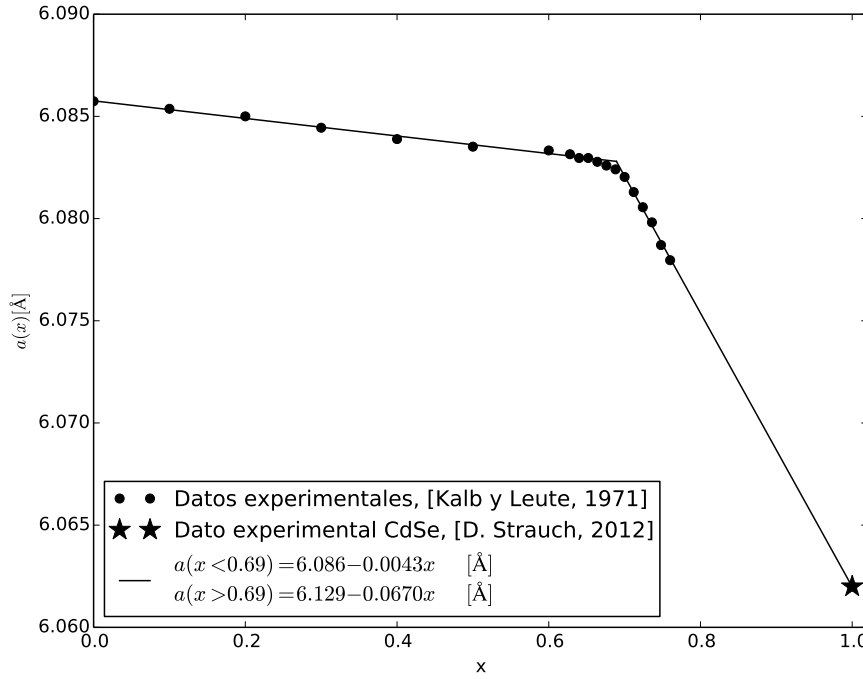


Figura 1. Cambio del parámetro de celda en función de x (adaptado de Kalb and Leute (1971) y Strauch (2012)).

por un aumento en el tamaño del cristalito Mahato et al. (2015); Mahato and Kar (2017).

Las películas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ depositadas electroquímicamente que han sido sometidas a recocido muestran un aumento en el tamaño del cristalito y del parámetro de red cercano al 1,4% proporcional al incremento de la temperatura de recocido Weng and Cocivera (1992).

1.3. Propiedades Ópticas

Cuando la luz interactúa con un material, esta se absorbe y se dispersa; el primer caso está relacionado con transiciones electrónicas y el segundo, con los cambios en los estados de energía vibracional de los átomos. En los semiconductores, los electrones están ubicados niveles de energía muy próximos, formando una banda continua de energía, hasta llegar al

máximo valor de energía, denominada “energía de Fermi”. Cuando los electrones interactúan con la luz, se pueden propagar como ondas en la red cristalina y estos están sometido a un potencial periódico, producido por los electrones enlazantes y los núcleos atómicos. Como consecuencia del confinamiento producido por el potencial, los electrones se pueden propagar libremente o pueden perder energía, creando regiones prohibidas de energía para el tránsito de electrones dentro de la red. Entonces, si el último nivel de energía, está completamente lleno por electrones libres en la red, se hace necesaria una cantidad mínima de energía, para promover un electrón desde el nivel más alto ocupado (banda de valencia), hasta siguiente nivel permitido (banda de conducción) [Perkowitz \(1993\)](#). La diferencia de energía entre la parte más baja de la banda de conducción y la más alta de la banda de valencia se conoce como brecha prohibida de energía, que depende de las propiedades de la red cristalina y de la temperatura del material. La transición interbanda puede ser producida por un fotón que posea una energía igual o mayor a la brecha de energía y es diferente si se produce de manera directa o indirecta [Pankove \(1971\)](#). En el caso de la transición directa, el momento del electrón se conserva ($\vec{k} = 0$) y el coeficiente de absorción α está dado por la ecuación [6a](#); caso contrario sucede cuando la transición es indirecta y se hace necesaria la mediación de un fonón para que el electrón alcance la banda de conducción, por lo que el coeficiente de

absorción para este tipo de transición está dado por la ecuación 6b

$$\alpha = \frac{B}{h\nu}(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (6a)$$

$$\alpha = B(h\nu - E_g \pm h\nu_f)^2 \quad (6b)$$

donde B es una constante del material, $h\nu$ la energía absorbida, E_g la energía asociada a la transición y $h\nu_f$ es la energía del fonón que es absorbida o emitida para mediar la transición interbanda Yu and Cardona (2010). En los dos tipos de transición, el electrón permanecerá en la banda de valencia entre 10^{-10} y 10^{-7} s, para luego decaer a su estado base, emitiendo un fotón con energía igual a la brecha de energía. En general el proceso de absorción óptica depende de la temperatura, ya que al aumentar, parte de los electrones, son promovidos desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, haciendo que la promoción de electrones implique menos energía Pankove (1971). Para la medición de la brecha de energía existen dos técnicas que son utilizadas ampliamente, la fotoluminiscencia y la reflectancia difusa.

La fotoluminiscencia es una técnica, que se basa en el estudio de la radiación electromagnética emitida por el material después de una excitación óptica. En este caso, la energía de la radiación detectada, corresponde a la energía de la brecha prohibida (E_{cv}).

Debido a la proximidad de los niveles de energía en las bandas de valencia y conducción, existe una pequeña probabilidad de que suceda una transición interbanda alrededor de

$E_{cv} = h\nu_{cv}$. Este fenómeno produce un ensanchamiento en la línea de emisión que obedece a una distribución Lorentziana $g(\nu)$ que depende de la frecuencia de emisión ν

$$g(\nu) = \frac{\gamma_c}{4\pi^2(\nu - \nu_{cv})^2 + (\gamma_c/2)^2} \quad (7)$$

donde $\gamma_c = 1/\tau_c$ es inversamente proporcional al tiempo de vida media del estado excitado en la banda de conducción y depende del ancho a media altura $\Delta\nu_{1/2}$ de la banda de emisión como

$$\tau_c = \frac{1}{2\pi\Delta\nu_{1/2}} \quad (8)$$

Esta expresión muestra la estabilidad del estado electrónico en la banda de conducción antes de que sea desactivado el estado electrónico [Requena and Zuñiga \(2004\)](#).

La otra técnica que permite determinar la brecha de energía es la reflectancia difusa, con la cual se puede estudiar la capacidad de un material para reflejar y absorber la luz de forma resonante, brindando información de su estructura electrónica [Jackson \(1999\)](#); [López and Gómez \(2012\)](#). Esta es una técnica que estudia la capacidad de un material para reflejar la luz incidente. La reflectancia está definida como la razón entre la intensidad de la radiación incidente y la reflejada para un material y está relacionada con la absorción resonante por parte del material, brindando información de su estructura electrónica [Jackson \(1999\)](#); [López and Gómez \(2012\)](#). Kubelka and Munk, mostraron que la reflectancia difusa R_∞ de un material una cierta longitud de onda está dada por la razón entre las intensidades

reflejada e incidente. Esta cantidad depende del coeficiente de absorción molar α descrito por la ley de Lambert-Beer y el coeficiente de dispersión s , que es independiente de la longitud de onda para tamaños grandes de partícula, ya que las partículas más pequeñas dispersan la radiación de forma especular y reducen la penetración de la luz antes de ser dispersada [Clark \(1964\)](#). Todo lo anterior implica que coeficiente de dispersión puede ser aproximado a una constante, cuando el tamaño del bulk es mucho más grande que el tamaño de las partículas individuales y se puede escribir una función general de la reflectancia que dependa de cada valor de energía como

$$F(R_\infty) = \frac{\alpha(h\nu)}{s} = \frac{(1 - R_\infty(h\nu))^2}{2R_\infty(h\nu)} \quad (9)$$

Esta relación se conoce como la función de Kubelka-Munk, que permite obtener el valor de *alpha* en función de la energía y puede ser relacionada fácilmente con la ecuación [\(6a\)](#) para obtener la brecha de energía, identificando el punto de intersección entre el eje de las abscisas y la recta aproximada en la zona lineal correspondiente a la banda de absorción [Nowak et al. \(2009\)](#).

Las aleaciones de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ exhiben una estructura de bandas electrónicas parabólicas (figura 2) y una dependencia de la posición de las bandas según la relación de Hg y Cd . Para valores de $x \lesssim 0,1$ la aleación tiene un comportamiento semimetálico y para $x \gtrsim 0,1$ semiconductor.

Las aleaciones de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ poseen semiconducción tipo n ya que la parte más

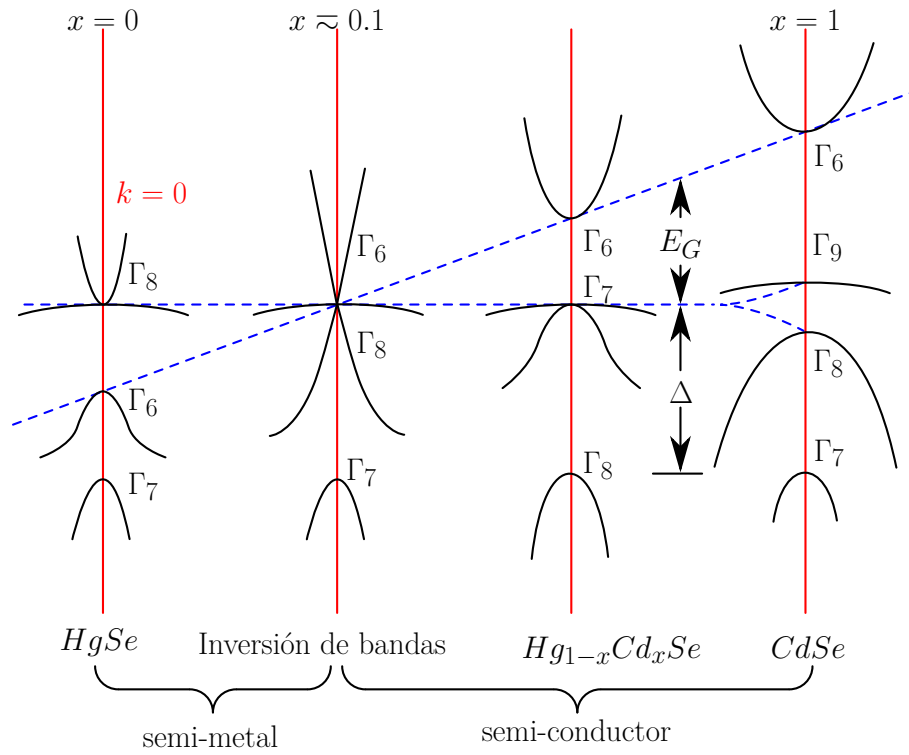


Figura 2. Modelo de bandas de energía para aleaciones de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ (Tomado y adaptado de Whitsett et al. (1981)).

alta de la banda de valencia está asociada con los orbitales d del selenio, que están enlazados con los electrones de los orbitales s de los átomos de Hg y Se , asociados con el extremo inferior de la banda de conducción. Summers y Broerman [Summers and Broerman \(1980\)](#) determinaron que la brecha de energía depende de x y la temperatura con una expresión de

la forma:

$$\begin{aligned}
 E_g = & -0.209(1 - 7.172x - 2.174x^2) + \\
 & 7.37 \times 10^{-4}(1 - 1.277x - 0.151x^2)T + \\
 & 2.001 \times 10^{-9}(1 + 23.45x - 599.4x^2)T^2
 \end{aligned} \tag{10}$$

Donde E_g es la brecha de energía en eV y T es la temperatura a la cual se realiza la medición en K. Esta relación se estudió para $0.15 < x < 0.68$ en un intervalo de temperaturas de $5 < x < 300$ [K].

Se han reportado algunos cambios estructurales en películas de CdSe crecidas electroquímicamente que se han sometido a recocido, tales como el mejoramiento de la cristalinidad del material y un aumento en el tamaño del cristalito. Estos cambios en la distribución atómica de la red respecto al aumento de la temperatura de recocido, modifica el confinamiento de los electrones debido a una disminución de los niveles de energía, haciendo que la brecha de energía disminuya con la temperatura de recocido [Mahato et al. \(2015\)](#); [Deyasi and Bhattacharyya \(2011\)](#). Algunas investigaciones también han mostrado que el proceso de recocido, produce una pérdida de mercurio en películas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ y $Hg_{1-x}Cd_xTe$ depositadas electroquímicamente, alterando la energía de emisión, como consecuencia de la disminución de postadores libres dentro del material [Weng and Cocivera \(1992\)](#); [Bakhtin et al. \(2004\)](#).

1.4. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X por sus siglas en inglés (XPS) está basada en la emisión de un electrón de un orbital atómico, como consecuencia de la absorción total de la energía de un fotón. Para que este proceso tenga lugar, existe una secuencia de tres pasos, primero, el fotón de rayos x incide sobre el átomo, entregando su energía a un electrón ubicado en un nivel de energía muy bajo, ocasionando que este sea emitido con una energía característica, luego, el nivel de energía vacante pasa a ser ocupado por un electrón de un nivel superior, para finalmente liberar energía de dos formas simultáneamente, emitiendo un electrón Auger y un fotón de rayos X, de tal manera que el átomo alcanza el menor estado de energía, quedando doblemente ionizado. La energía de los electrones emitidos poseen energía cinética dada por

$$T = h\nu - \Delta E - \phi_s \quad (11)$$

donde $h\nu$ la energía del fotón incidente, ΔE es la energía de enlace, correspondiente a la diferencia de energía entre los estados neutro y excitado del electrón y ϕ_s la función de trabajo del espectrómetro. Esta técnica espectroscópica permite estudiar la energía de enlace de los electrones, la hibridación de los orbitales electrónicos y la concentración atómica de un determinado elemento dentro del material, entre otros [Mendes \(2011\)](#).

Actualmente no se encuentran reportados espectros XPS de películas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ crecidas por electrodeposición, pero existen algunas investigaciones XPS para películas semi-

conductoras depositadas electroquímicamente, que muestran la hibridación de los orbitales electronicos y emisión de electrones Auger para CdSe [de Silva et al. \(1981\)](#); [De Silva and Haneman \(1980\)](#) y $Hg_{1-x}Cd_xTe$ [Kumaresan et al. \(2000\)](#).

1.5. Propiedades Vibracionales

Las vibraciones de las redes cristalinas, son producidas por la polarización inducida que produce el campo eléctrico de una onda electromagnética sobre la nube electrónica de los átomos que componen la red. Cuando la luz interactúa con el cristal esta puede cambiar su dirección o su energía, a este proceso se le conoce como dispersión. El proceso de dispersión se produce en dos fases: la primera, corresponde a la absorción de un fotón que cambia el estado vibracional desde el estado base hacia un estado virtual metastable y la segunda, la producción de un fotón cuando el sistema decae a un estado de menor energía. Si el estado de menor energía corresponde al estado inicial, el fotón producido, tendrá la misma energía que la onda incidente, a este fenómeno se le conoce como dispersión elástica o de Rayleigh; pero si el estado final es un estado vibracional permitido, la energía de fotón producido, será mayor o menor que el de la onda electromagnética incidente, la dispersión será inelástica o Raman [Yu and Cardona \(2010\)](#). Es importante resaltar, que la absorción del fotón no se realiza de forma resonante y las frecuencias de vibración de la red cristalina están cuantizadas y son conocidas como fonones.

Para entender el fenómeno de dispersión se debe tener en cuenta la geometría cristalina, la polarizabilidad del medio y la fuerza de los enlaces interatómicos. Desde un punto de vista clásico, el campo eléctrico $E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$ de una onda electromagnética, orienta

induce un momento dipolar, orientado en la dirección del campo y cambia su estado vibracional hasta alcanzar un estado virtual de energía con una frecuencia de vibración ν_{mol} y posteriormente decae hasta un estado de menor energía, emitiendo un fotón, que depende de la polarizabilidad α de la molécula y la coordenada atómica q . Entonces, el momento dipolar inducido, por la onda electromagnética para pequeñas oscilaciones está dado por la relación:

$$\vec{P} = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_{mol})] + \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_{mol})] \} \quad (12)$$

La dispersión de Rayleigh, está representada por el primer término, ya que la frecuencia emitida por el cristal polarizado, es igual que la frecuencia incidente. El segundo término representa las dos componentes de la dispersión Raman Stokes y anti-Stokes, donde se observa que la frecuencia es menor ($\nu_0 - \nu_{mol}$) y mayor ($\nu_0 + \nu_{mol}$) que la energía del fotón incidente respectivamente [Larkin \(2011\)](#).

Los espectros Raman asociados a CdSe en fase blanda de Zinc, muestran una banda de emisión, para corrimientos entre aproximadamente 170 y 220 cm^{-1} , para los modos longitudinal óptico (LO) y transversal óptico (TO). El modo transversal posee menor energía e intensidad que el longitudinal, y pueden estar superpuestos o discretos en el espectro [Bouroushian et al. \(2005\)](#); [Trallero-Giner et al. \(1998\)](#). En el caso de las aleaciones ternarias de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ y $Hg_{1-x}Cd_xSe$, el comportamiento espectral se puede dividir en dos zonas bien definidas, las cuales, muestran los modos de la vibración del enlace entre el calcogenuro

y cada uno de los metales [Cherevko et al. \(2014\)](#); [Amirtharaj et al. \(1985\)](#).

Miranda y colaboradores, desarrollaron un modelo para determinar las frecuencias Raman características de los modos TO y LO para aleaciones de $Hg_{1-x}Cd_xSe$, tomando en consideración la distancia d entre vecinos cercanos y las cargas iónicas Z_A y Z_B del anión y del catión. Este modelo fue desarrollado con base en la minimización del error cuadrático entre los valores obtenidos para $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ y 0.5 y está expresado como

$$\nu_{LO} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{A_{LO}(Z_A Z_B)^{S_{LO}}}{d^3}} (\mu_A + \mu_B) \text{ [cm}^{-1}\text{]} \quad (13)$$

$$\nu_{TO} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{A_{TO}(Z_A Z_B)^{S_{TO}}}{d^3}} (\mu_A + \mu_B) \text{ [cm}^{-1}\text{]} \quad (14)$$

donde $[\mu_A^{-1} = (1 - x)m_{Hg} + xm_{Cd}, \mu_B^{-1} = m_{Se}]$, son las masas inversas de cada elemento dependiente de la fracción molar en uma , $A_{LO} = 6.08 \times 10^8 \left[\frac{3uma}{cm^2} \right]$, $S_{LO} = 0.51$, $A_{TO} = 3.31 \times 10^8 \left[\frac{3uma}{cm^2} \right]$ y $S_{TO} = 0.69$ [D.Miranda et al. \(2013\)](#).

Actualmente no se han reportado los efectos del recocido en las propiedades vibracionales de películas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ depositadas electroquímicamente, pero los reportes en películas de CdSe muestran que el corrimiento Raman permanece constante antes y después del tratamiento térmico [Olusola et al. \(2015\)](#).

2. Metodología

2.1. Experimentos Electroquímicos

Reactivos y Soluciones. Todas las soluciones fueron preparadas con agua desionizada ($18,2\ M\Omega$) y los reactivos fueron de grado analítico. Se prepararon soluciones de 50 mM $CdSO_4$, 10 mM SeO_2 , 1 mM $HgCl_2$ en 100 mM o 250 mM $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ como electrolito soporte. El pH fue ajustado a 2,3 utilizando H_2SO_4 . Todas las soluciones fueron burbujeadas con nitrógeno para eliminar el oxígeno presente y evitar la formación de óxidos.

Mediciones electroquímicas. Todas las medidas electroquímicas se realizaron en una celda convencional de tres electrodos con chaqueta conectada a un baño de recirculación (Polyscience), se usó un potencióstato/galvanostato Autolab PGSTAT 302N y el software Nova 1.11. Se usó un electrodo de referencia de $Ag|AgCl|3M\ KCl$ (Metrohm), y a menos que se especifique lo contrario todos los potenciales que aquí se informan están referidos a este electrodo de referencia.

Experimentos de Microelectrólisis. Para determinar las condiciones de deposición, se realizaron experimentos de microelectrólisis con un electrodo de disco de titanio (99,5 % de pureza, diámetro 6 mm), y se utilizó una barra de grafito (99,9995 % de pureza) como electrodo auxiliar. Antes de iniciar cada experimento electroquímico, la superficie del electrodo de titanio fue desbastada, utilizando lija de carburo de silicio 1200 (Buehler), para posteriormente pulir la superficie hasta lograr una apariencia de espejo con alúmina de 1,0 y 0,3 μm con un paño (Buehler). Para eliminar el óxido superficial, el electrodo de disco se

sumergió en una solución acuosa de HF al 10 % durante 10 s.

Deposición Electroquímica de las Películas Semiconductoras. La deposición electroquímica de las películas se realizó sobre láminas delgadas de titanio (99,5 % de pureza y 0,25 mm de espesor), las cuales fueron previamente cortadas con dimensiones de (1,5 x 3,0) cm² dejando un área expuesta de (1,0 x 1,5) cm². Como electrodo auxiliar se utilizó una lámina de acero inoxidable 304. Para eliminar la grasa y suciedad superficial de la superficie de las láminas de titanio, se realizó una limpieza en un baño de ultrasonido con metanol durante 15 min. Antes de electrodepositar las películas, las láminas se sumergieron en HF al 10 % durante 10 s. La lámina de acero, fue pulida a espejo utilizando lija de carburo de silicio 1200 y un paño (Buehler) con alúmina de 1,0 y 0,3 μm , además de ser desengrasada durante 30 min en etanol y acetona en ultrasonido. Para el montaje de la celda fue necesario diseñar y maquinar una tapa termoplástica para el posicionamiento de los electrodos en la solución. Una vez depositadas las películas, se recocieron en un horno con atmósfera de nitrógeno. La temperatura se elevó a una velocidad de 10° C/min desde la temperatura ambiente hasta alcanzar 400° C, y esta fue mantenida durante 60 min. Para evitar el estrés generado por el cambio brusco de temperatura en las películas, la temperatura del horno se disminuyó a 5° C/min hasta la temperatura ambiente.

2.2. Caracterización de las Películas Semiconductoras

Composición Química. La composición de las películas sintetizadas fue obtenida por EDS, utilizando un microscopio de barrido electrónico marca FEI modelo QUANTA FEG 650. Los espectros de EDS fueron obtenidos midiendo la intensidad de rayos X

emitidos por la muestra, para voltajes de aceleración de los electrones incidentes entre 0 y 14 kV. La composición superficial de las películas antes y después del recocido fueron obtenidas por XPS con una plataforma SPECS Phoibos 150. Para la medición se empleó como fuente de excitación, la energía correspondiente la línea $K\alpha$ del aluminio con una potencia de 200 W. La energía del paso del analizador hemisférico fue de 100 eV para los espectros generales. La muestra fue fijada sobre un portamuestras metálico con cinta conductora de grafito.

Caracterización Morfológica y Estructural. El estudio de la morfología de las películas fue realizado con un microscopio electrónico de barrido (FEI QUANTA FEG 650). Las imágenes se tomaron con electrones secundarios y electrones retrodispersados aplicando un voltaje de aceleración de 10 kV en modo de alto vacío. Se realizó una caracterización estructural usando un difractómetro marca BRUKER modelo D8 DISCOVER con geometría DaVinci. La fuente de radiación corresponde a la línea $CuK\alpha$ con una longitud de onda $\lambda = 0,15405$ nm a un voltaje de 40 kV y 40 mA; se empleó una rendija de divergencia de 0,6 mm, rendijas de soller primario de $2,5^\circ$ y rendijas de soller secundario de $0,2^\circ$. El ángulo de incidencia de los rayos X fue de 2° (θ), el rango de medición fue de $5 - 70^\circ$ (2θ) con muestreo de $0,06^\circ$ (2θ) y tiempo de muestreo de 0,1 segundos.

Medidas Espectroscópicas. Para obtener las medidas de fotoluminiscencia, se tomó el espectro de excitación utilizando un espectrofluorímetro (QUANTAMASTER QM-40), usando como fuente de excitación se empleó una lámpara de xenon de 75 W a una intensidad de 10 % y una temperatura ambiente de 27° C; la medición del espectro de excitación se realizó en el intervalo de 3,1 a 4,1 eV, y la mejor respuesta fluorescente se

obtuvo a una energía de 3,4 eV. El espectro de fotoluminiscencia se obtuvo a una energía de 3,2 eV, debido que al iluminar con 3,4 eV la película se degrada. Por otra parte, los espectros de reflectancia difusa fueron medidos con un espectrofotómetro Shimadzu (UV ? 2600), utilizando como fuente de excitación se utilizaron una lámpara de tungsteno y una de deuterio a una temperatura ambiente de 27° C. El estudio Raman se realizó utilizando un espectroscopio Raman (Horiba Scientific LabRam Evolution), y las medidas fueron tomadas con un láser de 532 nm a una temperatura de 27° C.

3. Resultados y discusión

3.1. Determinación de las Condiciones de Deposición de la Película de $Hg_{1-x}Cd_xSe$

Para determinar la temperatura y llevar a cabo la deposición electroquímica de películas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ sobre titanio, la Figura 3 muestra el comportamiento electroquímico de los iones de Hg^{2+} , Cd^{2+} y H_2SeO_3 a 30, 45 y 60° C, el cual es similar para todas las temperaturas. De manera general, a medida que aumenta la temperatura la corriente se incrementa, debido al aumento del transporte de masa de las especies electroactivas hacia la interfase electrodo/solución por la agitación térmica. El barrido de potencial se inició en dirección negativa partiendo del OCP ($\sim 0,18$ V), el cual fue independiente de la temperatura de la solución electrolítica; a partir de $-0,25$ V la corriente faradaica se incrementó debido a la reducción de H_2SeO_3 sobre el electrodo [Bouroushian et al. \(2000\)](#). A potenciales más negativos ocurre la codeposición de Cd^{2+} y Hg^{2+} para formar $Hg_{1-x}Cd_xSe$ [min Shen et al. \(2001\)](#); [Himei and Muto \(2000\)](#), aproximadamente en $-0,7$ V hay un crecimiento abrupto de la corriente debido a la deposición de Cd [Sánchez et al. \(2015\)](#), el cual es confirmado por el pico de redisolución de Cd en $-0,6$ V.

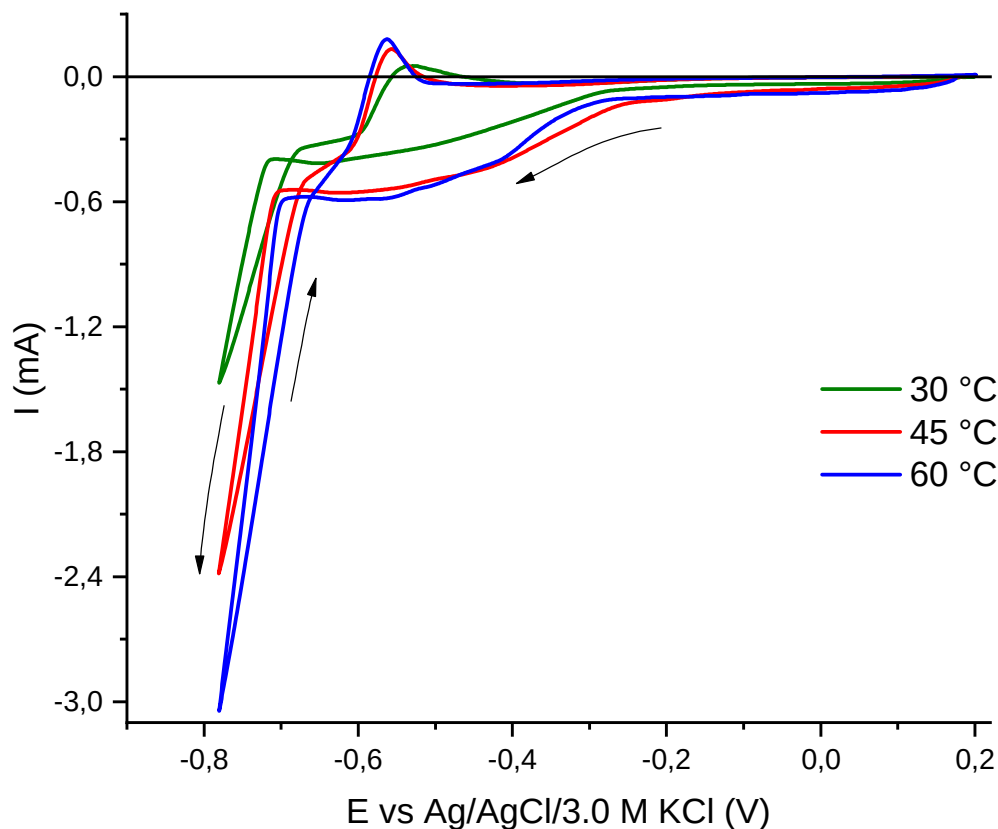


Figura 3. Voltamperogramas cíclicos ($\nu = 100$ mV/s) a diferentes temperaturas (indicadas en la figura) para 50 mM $CdSO_4$, 10 mM SeO_2 , 1 mM $HgCl_2$ y pH 2,3.

Utilizando los resultados de la voltamperometría y los obtenidos en un estudio previo [Sánchez et al. \(2015\)](#), se realizaron deposiciones a los siguientes potenciales (-0,6 , -0,65 y -0,7) V, a una temperatura de 40° C. Esta temperatura se seleccionó, primero, debido a que el comportamiento electroquímico fue similar a 45° C y 60° C (Figura 3), y segundo, a que a estas temperaturas el crecimiento de la película generaba una película gruesa de espesor heterogéneo similar a las presentadas en la Figura 4 a,a'. Con la finalidad de conocer si la concentración del electrolito soporte tiene alguna influencia en la formación del depósito, los crecimientos de las películas se realizaron a dos concentraciones diferentes del electrolito

soporte: 100 mM y 250 mM de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

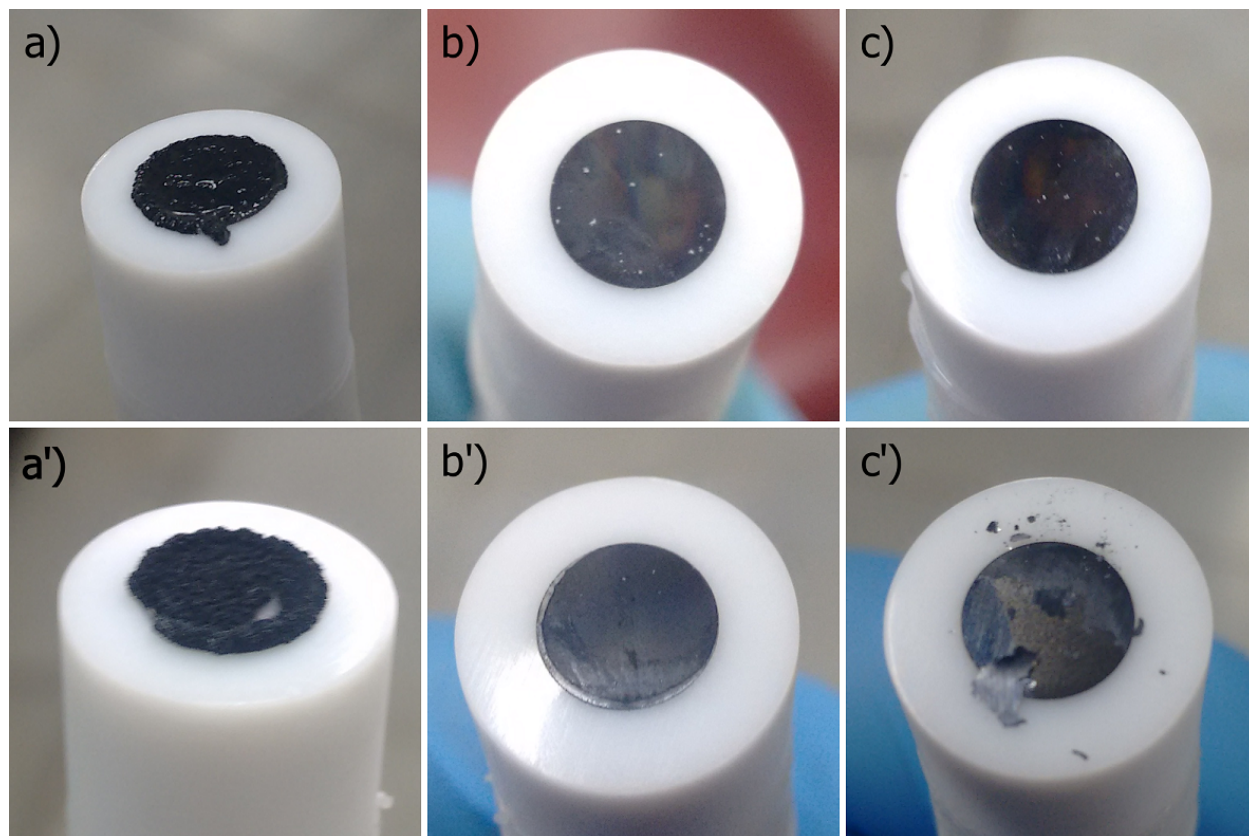


Figura 4. Depósitos obtenidos a partir de una solución acuosa con 50 mM $CdSO_4$, 10 mM SeO_2 , 1 mM $HgCl_2$ en a-c) 100 mM y a'-c') 250 mM de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, a 40° C y pH 2,3. Los potenciales de deposición fueron a,a') -0,7 V, b,b') -0,65 y c,c') -0,6 V.

En el caso de los crecimientos realizados con 100 mM de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, se observó un caso irregular y otro, no uniforme en la película para -0,7 V (Figura 4a); además, en los depósitos obtenidos a -0,65 V y -0,6 V (Figura 4b, c) se presentó la formación de cristales blancos que no pudieron ser removidos durante los lavados con agua desionizada. Por EDS se determinó que estos cristales están compuestos principalmente de azufre (no se muestran los resultados), por lo que posiblemente corresponden a cristales de sulfato de sodio. Es

importante mencionar que el depósito obtenido a -0.6 V presentó grietas a lo largo de la superficie, las cuales fueron observadas a mayores aumentos (Figura 5).

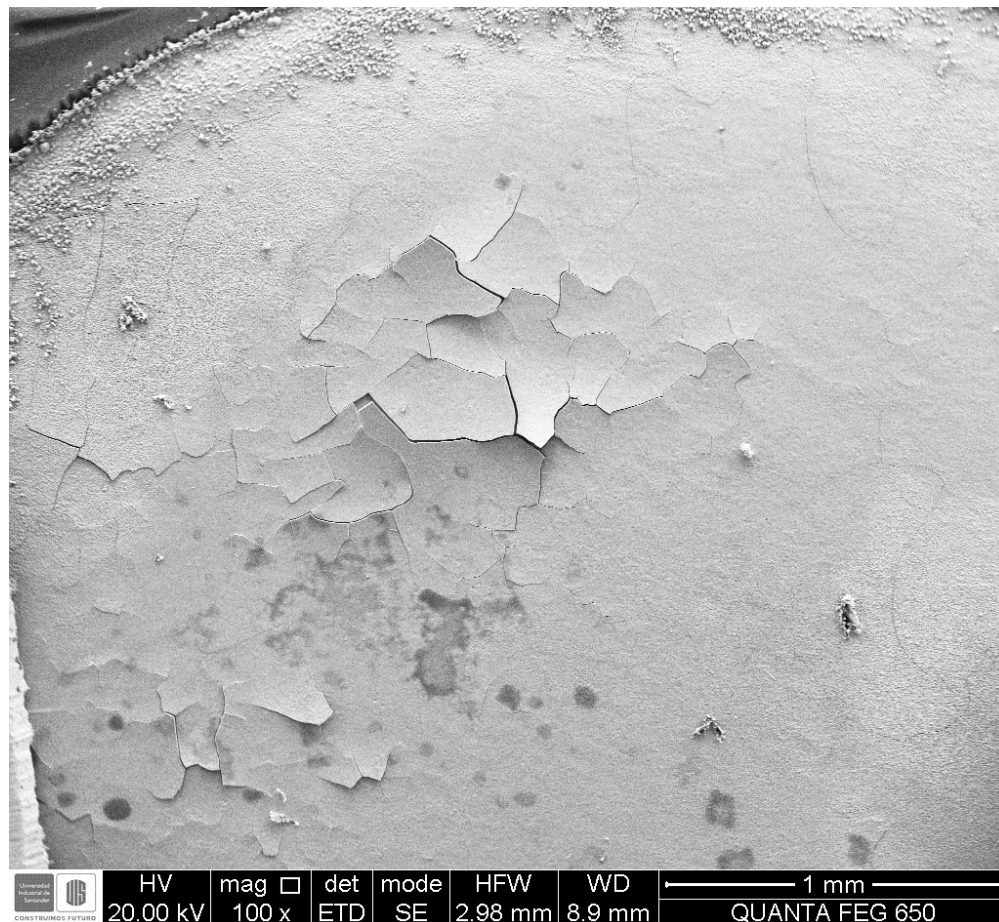


Figura 5. Morfología superficial del depósito obtenidos a partir de una solución acuosa con 50 mM $CdSO_4$, 10 mM SeO_2 , 1 mM $HgCl_2$ en 100 mM de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, a $40^\circ C$ y pH 2,3. El potencial de deposición fue mantenido durante 75 min en $-0,6$ V vs $Ag|AgCl|3M$ KCl

En la figura 4a'-c' se muestran los depósitos obtenidos con 250 mM de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, a $-0,6$ V la película presentó un desprendimiento parcial al sacarlo de la celda electroquímica, y un desprendimiento mayor ocurrió al lavar la superficie del electrodo con agua desionizada. Por otra parte, al potencial de -0.7 V (independientemente de la concentración del electro-

lito soporte) el depósito formado tuvo un crecimiento desmesurado (Figura 6), lo que llevó al desprendimiento de la película tras el lavado con agua desionizada. En la Figura ?? se presentan los transitorios de corriente que muestran que, independientemente de la concentración del electrolito soporte a -0.7 V la corriente aumenta progresivamente contrario a lo que ocurre a menores potenciales, lo cual podría deberse al depósito de un exceso de cadmio en la película (Figura 3).



Figura 6. Vista lateral del depósito obtenido sobre un electrodo de disco de titanio a partir de una solución acuosa con 50 mM $CdSO_4$, 10 mM SeO_2 , 1 mM $HgCl_2$ en 100 mM de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, a 40° C y pH 2,3. El potencial de deposición fue mantenido durante 75 min en $-0,7$ V vs Ag|AgCl|3M KCl.

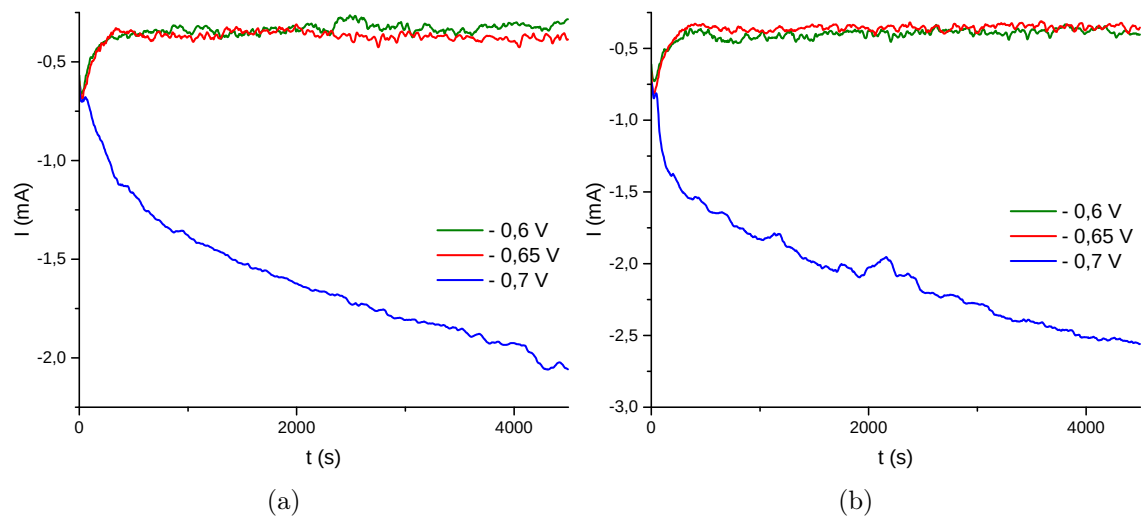


Figura 7. Transitorios de corriente obtenidos a diferentes potenciales (indicados en la figura) para 50 mM $CdSO_4$, 10 mM SeO_2 , 1 mM $HgCl_2$ en 100 mM de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, a 40° C y pH 2,3 en a) 100 mM y b) 250 mM de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

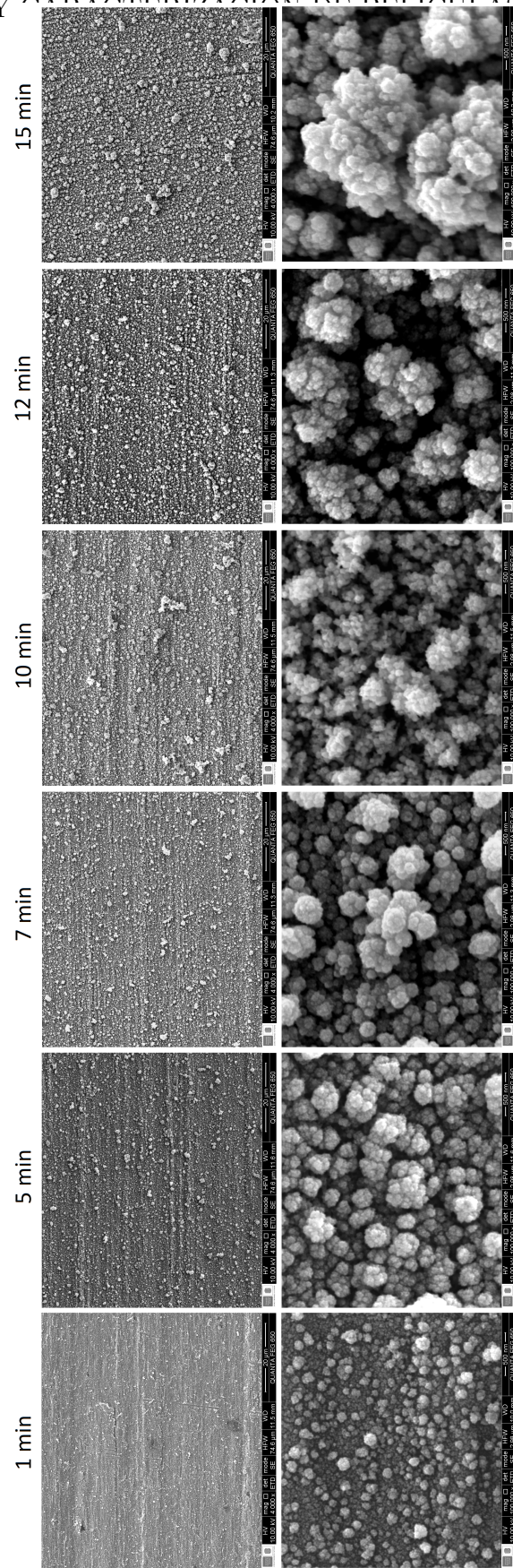


Figura 8. Morfología superficial de los depósitos obtenidos a partir de una solución acuosa con 50 mM $CdSO_4$, 10 mM SeO_2 , 1 mM $HgCl_2$ en 100 mM de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, a 40° C y pH 2,3. El potencial de deposición fue mantenido durante 75 min en -0,65 V vs $Ag|AgCl|3M KCl$

El crecimiento realizado a $-0,65$ V en 250 mM de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ y 40° C mostró que la película formada es delgada, uniforme y además es adherente al sustrato. En la Figura 8 se muestra la morfología de películas depositadas en la condición antes mencionada a distintos tiempos de deposición. Los depósitos están formados de agregados globulares, los cuales incrementan su tamaño a medida que aumenta el tiempo de deposición; además, en las imágenes de electrones retrodispersados solo se observó la presencia de una sola fase (no se muestran los resultados). En la Figura 9 se muestra el comportamiento de la corriente de reducción de las especies químicas durante la formación de la película depositada sobre titanio, en la cual se observa que se alcanza una corriente estacionaria aproximadamente en $1,6$ mA después de 50 s.

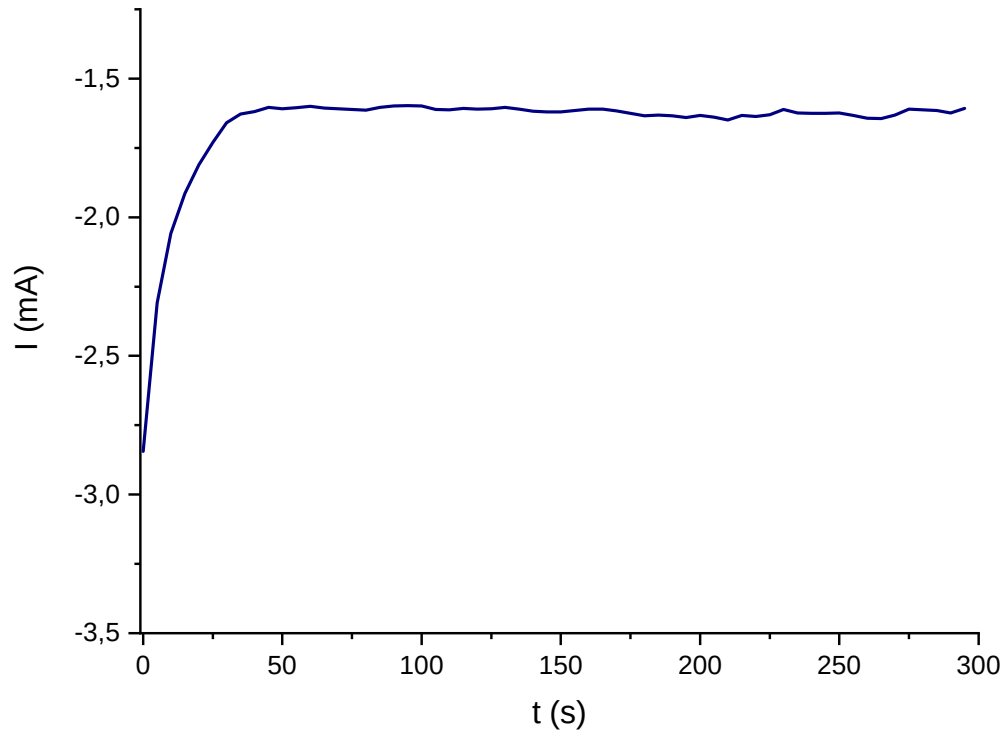


Figura 9. Transitorio de corriente obtenido al imponer un potencial de $-0,65$ V sobre una lámina de titanio para la deposición de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ a 40° C para 50 mM $CdSO_4$, 10 mM SeO_2 , 1 mM $HgCl_2$, 250 mM de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ y pH 2,3.

El espesor de las películas mostradas en la Figura 10 fue medido utilizando SEM. En la Figura 10 se muestra que el espesor de las películas aumenta con el tiempo de deposición. Los datos se ajustaron utilizando la siguiente función exponencial

$$E = \exp(4,47244 + 0,00683t - 3,21605 \times 10^{-6}t^2) \quad (15)$$

donde E corresponde al espesor de la película en μm , y t es el tiempo de deposición. Debido a que la variación del espesor a 5 min no fue significativa, de aquí en adelante se presentan los resultados para películas depositadas en esta condición.

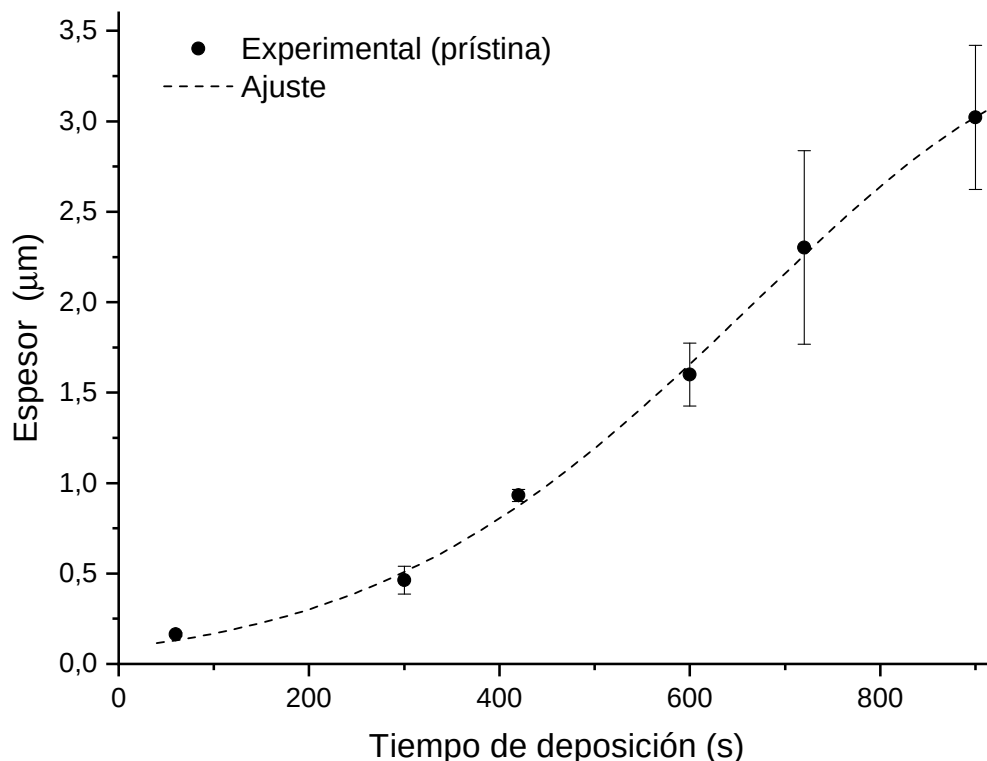


Figura 10. Espesor de películas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ en función del tiempo de deposición obtenidos al imponer un potencial de $-0,65$ V sobre láminas de titanio a partir de una solución con 50 mM $CdSO_4$, 10 mM SeO_2 , 1 mM $HgCl_2$ y 250 mM de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ a 40° C y pH 2,3.

En la Figura ?? se muestran los espectros EDS representativos de las películas depositadas a tiempos diferentes, en los cuales se observa que entre mayor es el tiempo de deposición el pico de emisión de rayos X asociado a Ti disminuye. Este comportamiento es producido porque que el haz de electrones puede penetrar mayormente en el sustrato si la película es más delgada. Las fracciones molares de Cd fueron determinadas en función del tiempo de deposición. En la Figura 12 se muestra que entre mayor es el tiempo de deposición la fracción molar de Cd disminuye, debido posiblemente a la disminución de la concentración de Cd^{2+} en la solución.

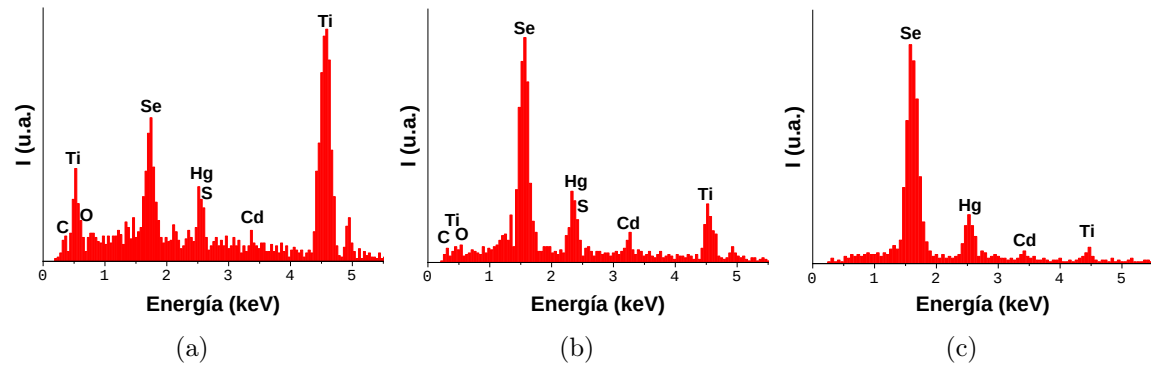


Figura 11. Espectros EDS medidos en películas crecidas a (a) 60 s, (b) 300 y (c) 900s.

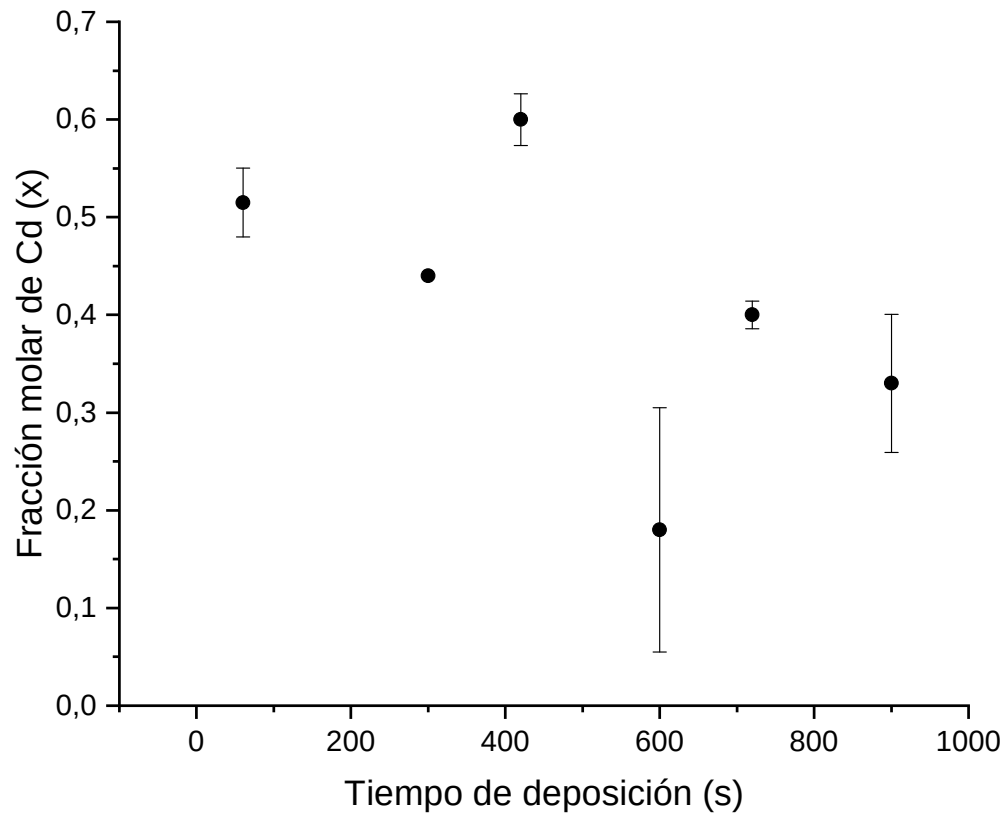


Figura 12. Fracción molar de Cd determinada a partir de mediciones por EDS.

3.2. Caracterización de Películas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ Prístina y Recocida

3.2.1. Composición Superficial. Debido a que el crecimiento obtenido en las siguientes condiciones, -0,65 V a 40° C durante 5 min usando una concentración de electrolito soporte 0.25 M de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, mostró que la película formada es delgada, uniforme y adherente al sustrato, ésta fue caracterizada por distintas técnicas antes y después de ser recocida. Así, en primer lugar se determinó la composición superficial de esta película depositada antes y después de su recocido utilizando XPS. En la Figura 13 se muestran los espectros generales de XPS, en los cuales se determinó la presencia de C, O, Se, Cd y Hg. El carbono proviene de la contaminación de la muestra por carbón adventicio. Después del recocido de la película, las intensidades de los picos de Se, Cd y Hg cambiaron, sobre todo es importante resaltar que la intensidad del pico de Hg disminuyó, lo cual se atribuye a que durante el recocido el mercurio pudo haberse perdido como ha sido informado en la literatura [Weng and Cocivera \(1992\)](#).

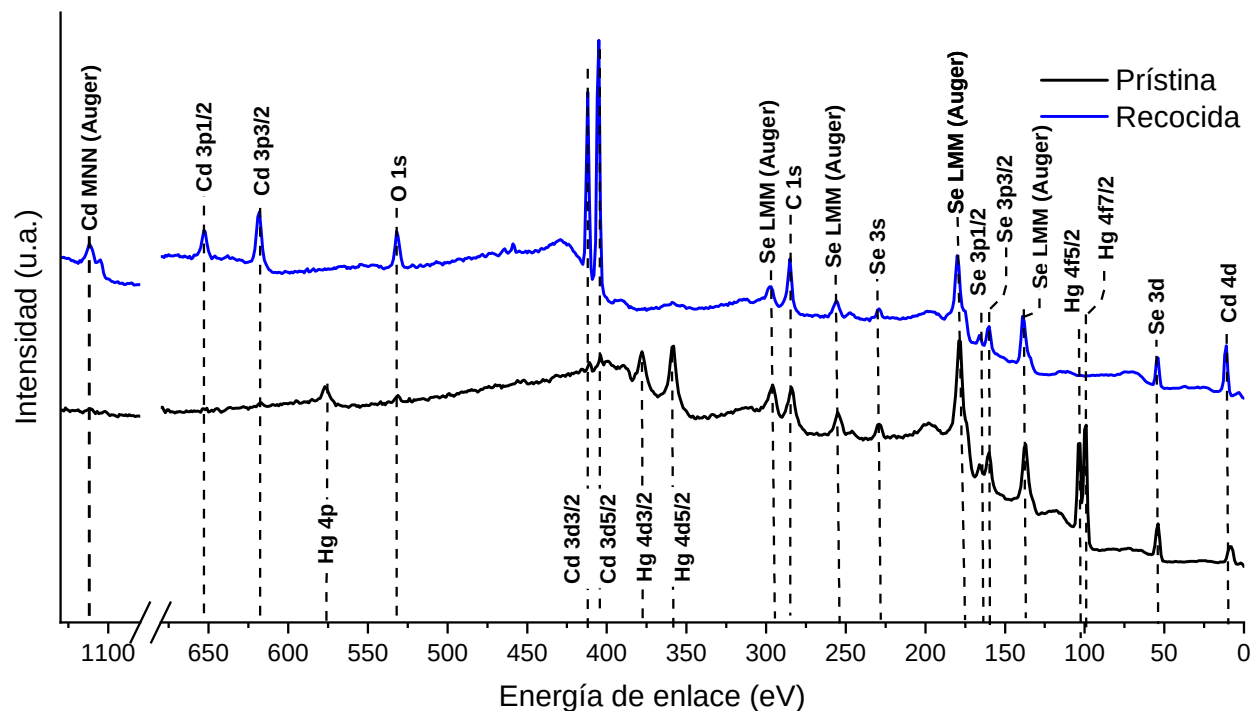


Figura 13. Espectros generales de XPS de una película de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ a) (—) prístina y b) (—) después de ser recocida a 400°C en atmósfera inerte.

3.2.2. Morfología. La morfología superficial de una película de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ recién depositada y recocida fue obtenida utilizando microscopía electrónica de barrido con electrones secundarios y retrodispersados (Figura ??). La película recién depositada (Figura 14(a)) está formada por agregados globulares tipo coliflor, morfología que es característica cuando este compuesto es depositado electroquímicamente Tomkiewicz et al. (1982). Los agregados globulares tienen tamaños variables en el intervalo de 70 hasta 800 nm.

La morfología de la película después del recocido es mostrada en la Figura 14(b), en la cual se observa una disminución en la rugosidad de la superficie, posiblemente debido a la sinterización de la película; además, no se observa la morfología globular que se tenía antes

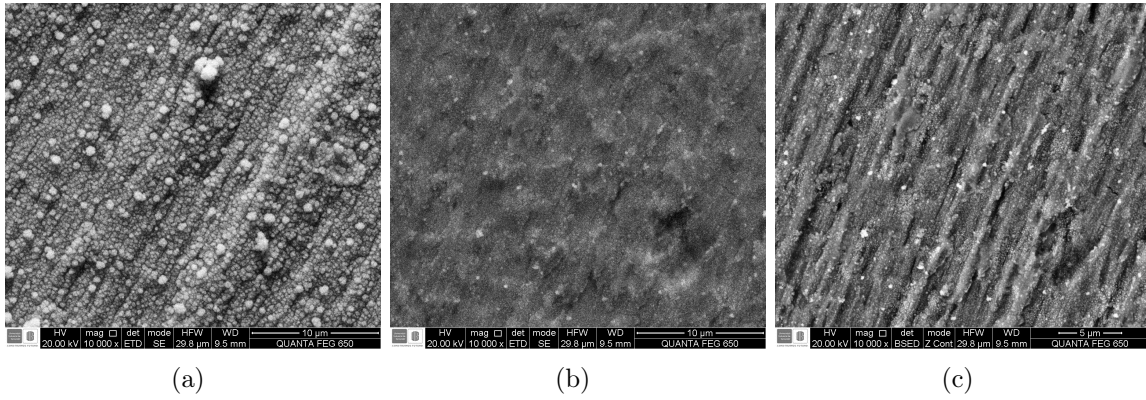


Figura 14. Micrografías SEM de una película de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ observada con (a) electrones secundarios recién depositada, (b) electrones secundarios después del recocido y (c) electrones retrodispersados después del recocido a 400° C.

del recocido. En la imagen de electrones retrodispersados (Figura 14(c)) se muestra que la película está formada de una sola fase, como se discute más abajo.

3.2.3. Caracterización Estructural. En la Figura 15 se muestran los difractogramas de la película obtenida electroquímicamente antes y después de ser recocida, los cuales se ajustaron al patrón de difracción del $Hg_{0.5}Cd_{0.5}Se$ (PDF 010-71-4138). Los máximos de pico de las reflexiones (111) (311) (200) y (331) difirieron con respecto al patrón de líneas de difracción en promedio 0,16 y 0,25 para la película prístina y recocida, respectivamente (Tabla 1). La diferencia en el ajuste se debe a que la composición de la película sintetizada no es la misma que la del patrón de difracción. Sin embargo, existe también una ligera discrepancia en los máximos de picos de difracción de la película prístina y recocida, lo que sugiere un ligero cambio en la composición de las mismas. Ciertamente, la película recocida mostró un cambio en la distancia interplanar (calculada a partir del pico (111)) de aproximadamente el 0,5 %. Los picos de difracción asociados a la película recién depositada

(Figura 15a) son anchos y definidos, indicando cierto grado de amorficidad de la película. Después del proceso de recocido (Figura 15b), los picos se vuelven finos e intensos, lo que indica un aumento en la cristalinidad de la película. A partir de la anchura a media altura (FWHM) del pico más intenso (111), se calculó el tamaño del cristalito (ecuación 5). El tamaño del cristalito para la película prístina fue de 2 nm, mientras que para la película recocida fue de 14 nm.

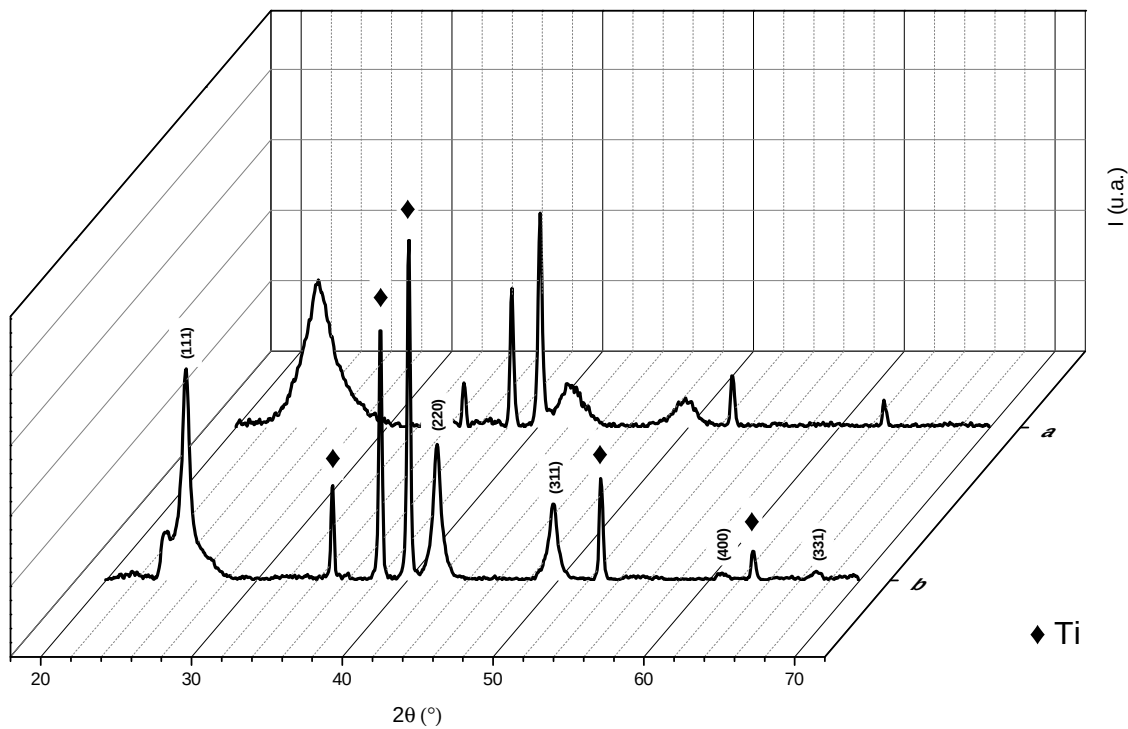


Figura 15. Difractogramas de rayos X de haz rasante para la película de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ (a) recién depositada y (b) después de su recocido a 400° C.

En la Figura 16 se muestra el espectro Raman de la película prístina, en el que se identificaron las frecuencias de vibración características de los modos longitudinal óptico (LO) y transversal óptico (TO) asociados a las vibraciones Cd-Se y Hg-Se, los cuales confirman la

$Hg_{1-x}Cd_xSe^a$ [F-43m]			Prístina			recocida		
2θ (°)	d (Å)	hkl	2θ (°)	d (Å)	FWHM (°)	2θ (°)	d (Å)	FWHM (°)
25,3559	3,5097	111	24,78	3,5871	3,784	24,68	3,6044	0,628
42,0033	2,1493	220	41,29	2,1842	2,182	41,36	2,1812	0,547
49,7013	1,8329	311	49,09	1,8540	1,7	49,09	1,8540	0,676
60,9080	1,5197	400	-	-	-	60,25	1,5346	0,873
67,0530	1,3946	331	-	-	-	66,28	1,409	1,351
^a HgCdSe ₂ (PDF 010-71-4138)								

Tabla 1

Datos estructurales de rayos X para la película de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ antes y después del proceso de recocido comparados con los del PDF 010-71-4138 ($Hg_{0,5}Cd_{0,5}Se$)

formación del selenuro de cadmio-mercurio.

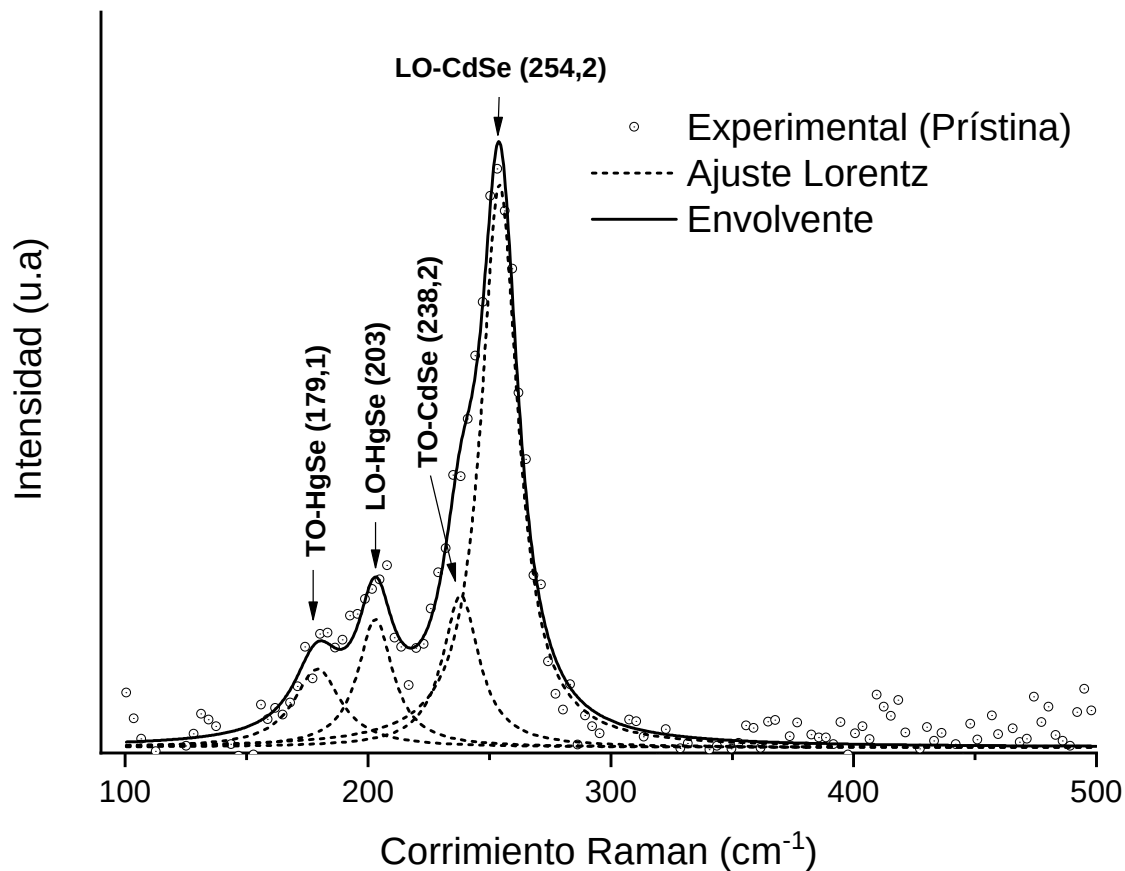


Figura 16. Espectro Raman para la película de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ prístina.

Después del proceso de recocido, los picos Raman (Figura 17) presentan un ligero desplazamiento hacia números de onda menores, así como una disminución del ancho de las bandas. Además, los picos relacionados con los modos LO y TO del Hg-Se presentan una disminución significativa de su intensidad con respecto a la banda LO-CdSe; esto muestra indirectamente que la cantidad de Hg en la película disminuye, lo que explica la pequeña diferencia en las mediciones de XRD. Por otra parte, la disminución del ancho en los picos Raman de la película recocida está relacionada con la orientación preferente de los cristales en el volumen de la película, tal como lo muestran los resultados de DRX. La aparición de un pico en $403,6 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente al segundo armónico del modo LO de las vibraciones Cd-Se de la película recocida (Figura 17) muestra que los fonones se propagan en una dirección preferencial, confirmando una mejora en el ordenamiento atómico en la red cristalina.

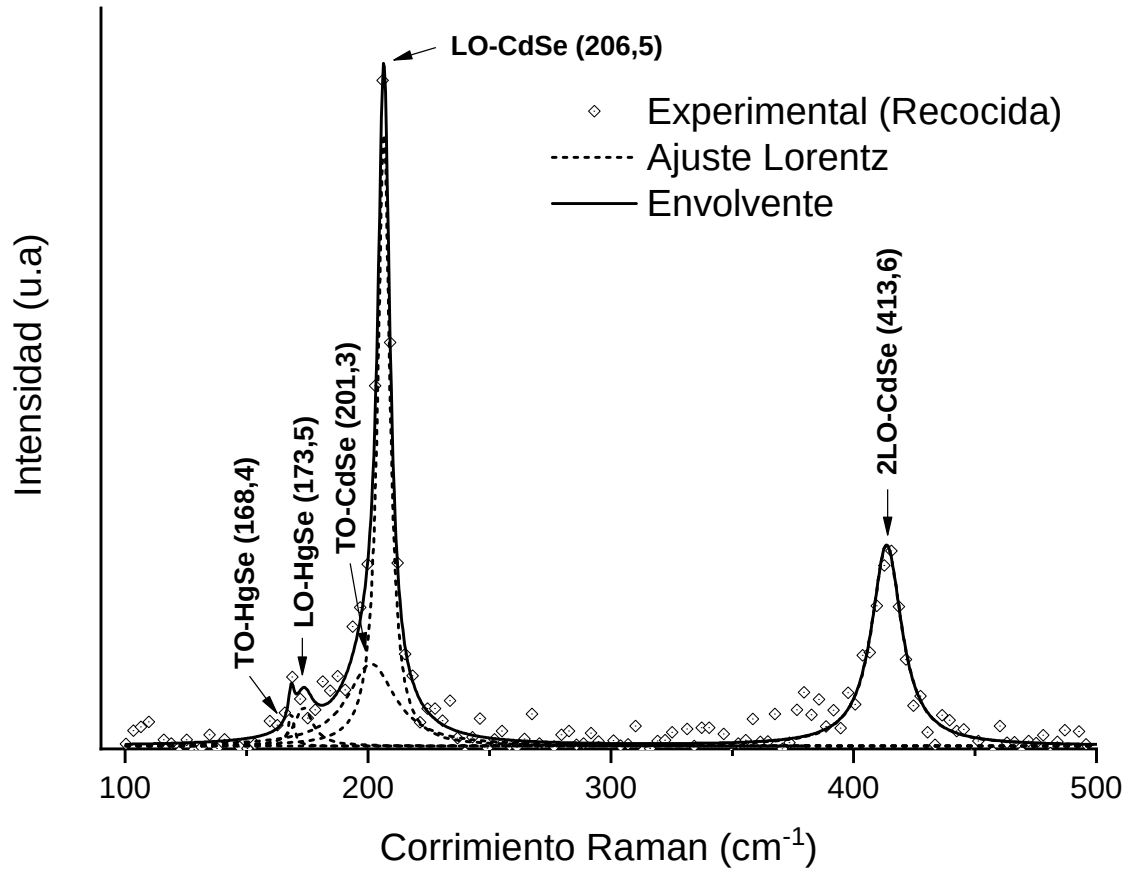


Figura 17. Espectro Raman para película de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ recocida a 400° C durante 3600 s.

3.2.4. Caracterización Óptica. En la Figura ?? se muestran comparativamente los espectros de reflectancia difusa antes y después del proceso de recocido. La primera exhibe una menor reflectancia en el intervalo $1,5 < h\nu < 2,1$ eV, indicando que una mayor porción de la luz es absorbida por la película. Para energías mayores a 2,1 eV, los espectros se superponen y el porcentaje de reflectancia es muy bajo, lo cual indica una fuerte absorción de luz para ambas películas en ese intervalo. Para determinar la brecha de energía se empleó la transformación de Kubelka-Munk [Clark \(1964\)](#). La Figura 18(b) muestra una zona lineal de esta función en el intervalo $1,65 < h\nu < 2$ eV, correspondiente al borde de absorción

(Figura 18(a)), por lo que la brecha de energía es de aproximadamente 1,55 eV para ambas películas.

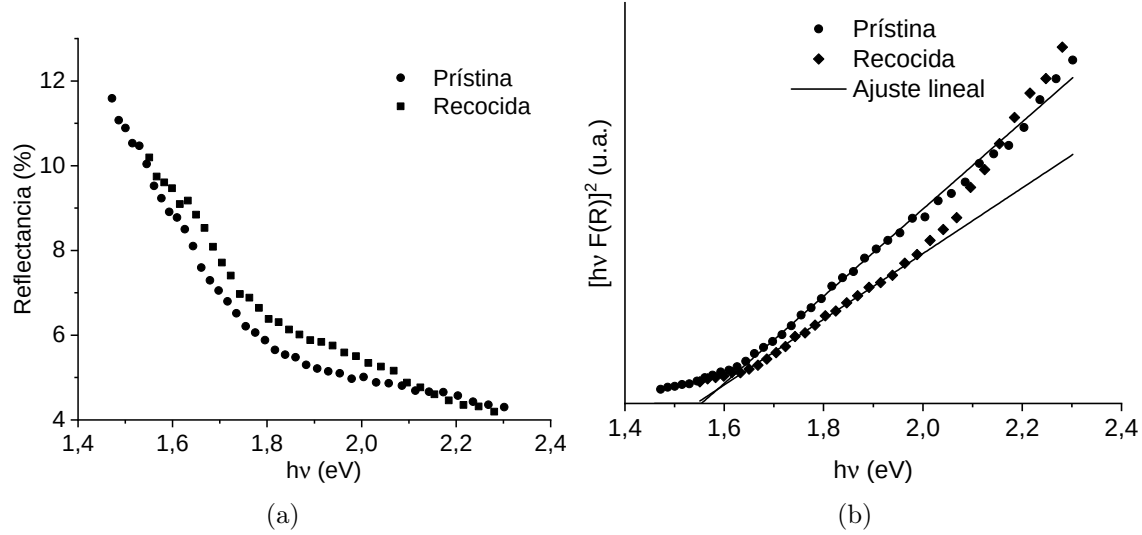


Figura 18. Comparativo de (a) espectros de reflectancia difusa y (b) función de Kubelka-Munk, para película de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ recién depositada y recocida a 400 °C durante 3600 s.

La Figura 19 muestra los espectros de fotoluminiscencia normalizada para la película antes y después del recocido. El máximo de la banda de emisión muestra que en ambos casos la brecha de energía es similar y de aproximadamente 1,48 eV, el cual difiere en 0,07 eV con respecto a la determinación usando la función modificada de Kubelka-Munk. Esta discrepancia en los valores puede deber a que en este último caso, la determinación depende del método de cálculo Nowak et al. (2009). Una diferencia entre los espectros obtenidos es el ancho de la banda de emisión, ya que para la película recocida esta es más estrecha, lo cual indica que el tiempo de vida media del estado excitado es mayor debido a que la recombinación radiativa del par electrón-hueco es menor. A partir de la ecuación 8, se

calculó el tiempo de vida media del estado excitado obteniéndose un valor de 0,10 y 0,09 ps para la película antes y después de ser recocida. Utilizando la ecuación 3.10 se determinó que la fracción molar de x en la fórmula $Hg_{1-x}Cd_xSe$ la película prístina y recocida, obteniendo un valor de 0,94 y 0,97, respectivamente.

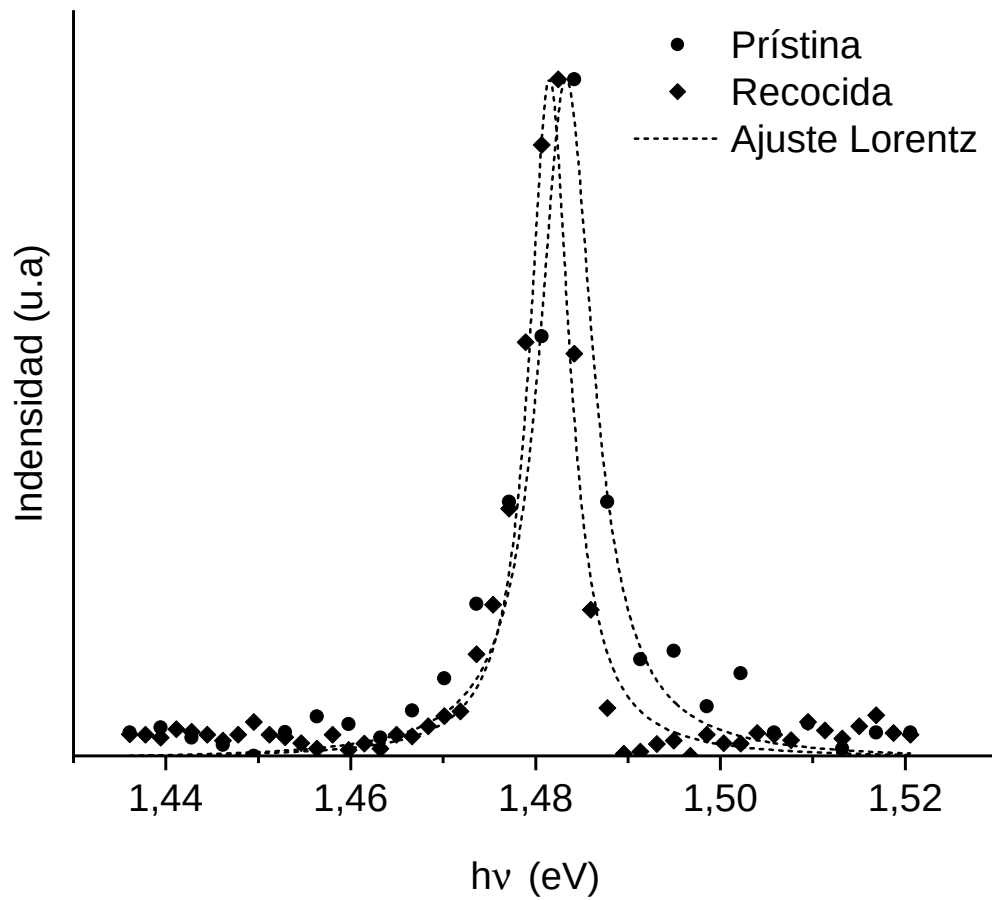


Figura 19. Espectro de fotoluminiscencia de energía para películas de $Hg_{1-x}Cd_xSe$ antes y después del proceso de recocido

Referencias Bibliográficas

- Amirtharaj, P. M., Tiong, K. K., Parayanthal, P., Pollak, F. H., and Furdyna, J. K. (1985). Raman characterization of $Hg_{1-x}Cd_xTe$ and related materials. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 3(1):226–232.
- Bakhtin, P., Dvoretiskii, S., Varavin, V., Korobkin, A., Mikhailov, N., Sabinina, I., and Sidorov, Y. (2004). Effect of low-temperature annealing on electrical properties of n-hgcdc. *Semiconductors*, 38(10):1172–1175.
- Bard, A. J., Bocarsly, A. B., Fan, F. R. F., Walton, E. G., and Wrighton, M. S. (1980). The concept of fermi level pinning at semiconductor/liquid junctions. consequences for energy conversion efficiency and selection of useful solution redox couples in solar devices. *Journal of the American Chemical Society*, 102(11):3671–3677.
- Bard, A. J. and Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley, 2nd edition.
- Bouroushian, M. (2010). *Electrochemistry of Metal Chalcogenides*. Monographs in Electrochemistry. Springer Berlin Heidelberg.
- Bouroushian, M., Kosanovic, T., Loizos, Z., and Spyrellis, N. (2000). On a thermodynamic description of Se(IV) electroreduction and CdSe electrolytic formation on Ni, Ti and Pt cathodes in acidic aqueous solution. *Electrochemistry Communications*, 2(4):281 – 285.

- Bouroushian, M., Kosanovic, T., Xu, H. Y., and Papadimitriou, D. (2005). Structural and optical investigation of electrosynthesized $Zn_xCd_{1-x}Se$ thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38(10):1540.
- Brill, G., Chen, Y., and Wijewarnasuriya, P. (2011). Study of hgcdse material grown by molecular beam epitaxy. *Journal of Electronic Materials*, 40(8):1679–1684.
- Cherevko, S. A., Baranov, A. V., Ushakova, E. V., Litvin, A. P., Fedorov, A. V., Prudnikau, A. V., and Artemyev, M. V. (2014). Analysis of structural and chemical features of cdhgse nanocrystals via resonance raman spectroscopy.
- Clark, R. J. H. (1964). The application of diffuse reflectance spectroscopy to inorganic chemistry. *Journal of Chemical Education*, 41(9):488.
- de Silva, K., Miller, D., and Haneman, D. (1981). Structure of annealed and unannealed cdse films for photoelectrochemical solar energy conversion. *Solar Energy Materials*, 4(2):233 – 243.
- De Silva, K. T. L. and Haneman, D. (1980). Sulfur substitution during operation of cdse photoanodes and mechanism of surface protection. *Journal of The Electrochemical Society*, 127(7):1554–1557.
- Deyasi, A. and Bhattacharyya, S. (2011). Composite effect of bendaniel duke boundary condition and material composition on energy of multiple quantum well structure. *International Journal of Soft Computing and Engineering*, 1(4):67 – 71.

- D.Miranda, Lopez, S., and Romero, A. (2013). Phonons in $Hg_{1-x}Cd_xSe_x$ crystalline alloys. *AIP Conference Proceedings*, 1566(1):95–96.
- Fick, A. (1995). On liquid diffusion. *Journal of Membrane Science*, 100(1):33 – 38. The early history of membrane science selected papers celebrating vol. 100.
- Gudage, Y., Deshpande, N., and Sharma, R. (2009). Influence of pH on microstructural and optical properties of electrosynthesized CdSe thin films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70(6):907 – 915.
- Hankare, P. P., Bhuse, V. M., Garadkar, K. M., Delekar, S. D., and Bhagat, P. R. (2004). CdHgSe thin films: preparation, characterization and optoelectronic studies. *Semiconductor Science and Technology*, 19(2):277.
- Himei, N. and Muto, J. (2000). Preparation and properties of electrodeposited $Hg_{1-x}Cd_xSe$ films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 11(2):145–149.
- Jackson, J. D. (1999). *Classical electrodynamics*. Wiley, New York, NY, 3rd edition.
- Kalb, A. and Leute, V. (1971). The miscibility gap of the system CdSe-HgSe. *physica status solidi (a)*, 5(3):199–201.
- Kazacos, M. S. and Miller, B. (1980). Studies in selenious acid reduction and CdSe film deposition. *Journal of The Electrochemical Society*, 127(4):869–873.

- Khan, S. U. M., Kainthla, R. C., and Bockris, J. O. M. (1987). The redox potential and the fermi level in solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 91(23):5974–5977.
- Koh, J., Teh, L., Romanato, F., and Wong, C. (2007). Temperature dependence of electrochemical deposition of CdSe. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(6):D300–D303.
- Kumaresan, R., Babu, S., and Ramasamy, P. (1999). Morphological studies on electrodeposited mercury cadmium telluride thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 59(2):107 – 113.
- Kumaresan, R., Gopalakrishnan, R., Babu, S. M., Ramasamy, P., Kruger, D., and Zaumseil, P. (2000). X-ray photoelectron spectroscopic studies of electrodeposited mercury cadmium telluride semiconductor thin films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61(5):765 – 771.
- Larkin, P. (2011). *Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*. Elsevier.
- Lie, D. and Wang, K. (2001). Chapter 4 - SiGe/Si processing. In Willardson, R. and Nalwa, H., editors, *Processing and Properties of Compound Semiconductors SEMICONDUCTORS AND SEMIMETALS*, volume 73 of *Semiconductors and Semimetals*, pages 151 – 197. Elsevier.
- Lincot, D. (2005). Electrodeposition of semiconductors. *Thin Solid Films*, 487(1-2):40 – 48.

- Lingane, J. J. and Niedrach, L. W. (1949). Polarography of selenium and tellurium. ii. the + 4 states. *Journal of the American Chemical Society*, 71(1):196–204.
- Lizárraga, R., Pan, F., Bergqvist, L., Holmström, E., Gercsi, Z., and Vitos, L. (2017). First principles theory of the hcp-fcc phase transition in cobalt. *Scientific Reports*, 7(1):3778.
- López, R. and Gómez, R. (2012). Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO_2 : a comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 61(1):1–7.
- Mahato, S. and Kar, A. K. (2017). The effect of annealing on structural, optical and photo-sensitive properties of electrodeposited cadmium selenide thin films. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2(2):165 – 171.
- Mahato, S., Shakti, N., and Kar, A. (2015). Annealing temperature dependent structural and optical properties of electrodeposited cdse thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 39:742 – 747.
- Marder, M. P. (2010). *Condensed matter physics*. John Wiley & Sons, 2nd edition.
- Megaw, H. D. (1971). Crystal structures and thermal expansion. *Materials Research Bulletin*, 6(10):1007 – 1018.
- Mendes, F. (2011). *Introdução A Técnica De Espectroscopia Por Raios X: (XPS)*. Synergia.
- min Shen, C., gang Zhang, X., and lin Li, H. (2001). Effect of pH on the electrochemical

- deposition of cadmium selenide nanocrystal films. *Materials Science and Engineering: B*, 84(3):265 – 270.
- Mostany, J., Scharifker, B. R., Saavedra, K., and Borrás, C. (2008). Electrochemical nucleation and the classical theory: Overpotential and temperature dependence of the nucleation rate. *Russian Journal of Electrochemistry*, 44(6).
- Nernst, W. (1888). Zur kinetik der in lösung befindlichen körper. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 2(1):613–637.
- Nowak, M., Kauch, B., and Szperlich, P. (2009). Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, 80(4):046107.
- Olusola, O., Echendu, O., and Dharmadasa, I. (2015). Development of CdSe thin films for application in electronic devices. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(2):1066–1076.
- Pankove, J. I. (1971). *Optical processes in semiconductors*. Courier Corporation.
- Pawar, S., Moholkar, A., and Bhosale, C. (2007). Influence of pH on electrochemically deposited CdSe thin films. *Materials Letters*, 61(4â“5):1034 – 1038.
- Perkowitz, S. (1993). *Optical Characterization of Semiconductors: Infrared, Raman, and Photoluminescence Spectroscopy*. Techniques of Physics. Academic Press.

- Pletcher, D., Greff, R., Peat, R., Peter, L., and Robinson, J., editors (2010). *Instrumental Methods in Electrochemistry*. Woodhead Publishing.
- Radisic, A., Vereecken, P. M., Hannon, J. B., Searson, P. C., and Ross, F. M. (2006). Quantifying electrochemical nucleation and growth of nanoscale clusters using real-time kinetic data. *Nano Letters*, 6(2):238–242.
- Rashwan, S. M., Abd El-Wahab, S. M., and Mohamed, M. M. (2007). Electrodeposition and characterization of CdSe semiconductor thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 18(6):575–585.
- Requena, A. and Zuñiga, J. (2004). *Espectroscopía*. Pearson educación S.A. Madrid.
- Saji, V. S. and Lee, C.-W. (2013). Selenium electrochemistry. *RSC Adv.*, 3:10058–10077.
- Shen, C., Zhang, X., and Li, H. (2005). Influence of different deposition potentials on morphology and structure of CdSe films. *Applied Surface Science*, 240(1):34 – 41.
- Sowa, H. (2005). The high-pressure behaviour of CdSe up to 3 GPa and the orientation relations between its wurtzite- and NaCl-type modifications. *Solid State Sciences*, 7(11):1384 – 1389.
- Strauch, D. (2012). Cdse: lattice parameters. In Rössler, U., editor, *New Data and Updates for several III-V (including mixed crystals) and II-VI Compounds*, volume 44E of *Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter*, pages 120–124. Springer Berlin Heidelberg.

- Summers, C. J. and Broerman, J. G. (1980). Optical absorption in $Hg_{1-x}Cd_xSe_x$ alloys. *Phys. Rev. B*, 21:559–573.
- Sánchez, M., González-Camacho, F. A., Miranda, D. A., and Meléndez, A. M. (2015). Electrosynthesis and characterization of $Hg_{1-x}Cd_xSe$ films. *Journal of Physics: Conference Series*, 582(1):012046.
- Tolbert, S. H. and Alivisatos, A. P. (1995). The wurtzite to rock salt structural transformation in $cdse$ nanocrystals under high pressure. *The Journal of Chemical Physics*, 102(11):4642–4656.
- Tomkiewicz, M., Ling, I., and Parsons, W. S. (1982). Morphology, properties, and performance of electrodeposited $CdSe$ in liquid junction solar cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 129(9):2016–2022.
- Trallero-Giner, C., Debernardi, A., Cardona, M., Menéndez-Proupín, E., and Ekimov, A. I. (1998). Optical vibrons in $CdSe$ dots and dispersion relation of the bulk material. *Phys. Rev. B*, 57:4664–4669.
- Waseda, Y., Matsubara, E., and Shinoda, K. (2011). *X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems*, pages 67–106. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- Weng, S. and Cocivera, M. (1992). Preparation and characterization of $Cd_{1-x}Hg_xSe_x$ thin films. *Chemistry of Materials*, 4(3):615–619.

- Whitsett, C., Broerman, J., and Summers, C. (1981). Chapter 2 crystal growth and properties of $Hg_{1-x}Cd_xSe_x$ alloys. In Willardson, R. and Beer, A. C., editors, *Defects, (HgCd)Se, (HgCd)Te*, volume 16 of *Semiconductors and Semimetals*, pages 53 – 118. Elsevier.
- Yu, P. and Cardona, M. (2010). Fundamentals of semiconductors. In *Fundamentals of Semiconductors*, Graduate Texts in Physics. Springer Berlin Heidelberg.