

ESTUDIO DEL EFECTO DEL POTENCIAL EN LA DEPOSICIÓN  
ELECTROQUÍMICA DE SELEURO DE MERCURIO-CADMIO SOBRE TITANIO  
Y SU IMPLICACIÓN PARA SU USO EN CELDAS SOLARES

EDGAR STIVEN DURAN URIBE

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA  
2019

ESTUDIO DEL EFECTO DEL POTENCIAL EN LA DEPOSICIÓN  
ELECTROQUÍMICA DE SELENURO DE MERCURIO-CADMIO SOBRE TITANIO  
Y SU IMPLICACIÓN PARA SU USO EN CELDAS SOLARES

EDGAR STIVEN DURAN URIBE

Trabajo de grado (modalidad: proyecto de investigación) para optar al título de  
Ingeniero metalúrgico

DIRECTOR

ÁNGEL MANUEL MELÉNDES REYES

Doctor en Ciencias Químicas

CODIRECTORA

ERIKA VIVIANA GODOY ALARCÓN

Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA

2019

## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander y la Vicerrectoría de Investigación y Extensión por el apoyo para realizar esta investigación en el marco de los proyectos Colciencias 1102-569-33822 y VIE UIS, código 1970 “Fabricación de Nanoestructuras: segunda parte”.

Al Profesor Ángel M. Meléndez, a quien considero como mi padre académico, por creer en mí y brindarme todo su apoyo, colaboración, disposición y paciencia, durante este trabajo de investigación, en especial en los momentos difíciles.

A la Quím. Erika Viviana Godoy, mi madre académica, quien me apoyó y asesoró constantemente de principio a fin en el desarrollo del proyecto. Además, de apoyarme en mi desarrollo académico y como investigador.

A la Quím. Mónica Mendoza, por estar siempre disponible acompañándome con bromas y asesorías durante las distintas etapas de este proyecto.

A la M. en Ing. Ingrid Natalia Sequeda Pico, por toda su asesoría, acompañamiento y paciencia para la realización de las medidas de DRS, XPS y mediciones fotoelectroquímicas.

A todos mis amigos y compañeros del Laboratorio de Electroquímica, en especial a Vanessa Lázaro, Alejandra Flórez, y Andrés Quintana, con quienes compartí la mayor parte del tiempo durante este trabajo e hicieron amenas las jornadas de trabajo.

Al profesor Mauricio Rincón, mi gratitud por su colaboración para contar con N<sub>2</sub> para el recocido de las muestras.

Al laboratorio de tratamientos de la escuela de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Industrial de Santander, en especial al laboratorista Sergio Gonzáles, por la ayuda recibida.

## CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	14
1. ANTECEDENTES	16
1.1. PROPIEDADES ÓPTICAS Y CRISTALINIAS DEL $Hg_{1-x}Cd_xSe$	17
1.2. SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA DE SELEURO DE MERCURIO-CADMIO	17
1.3. FOTOELECTROQUÍMICA DEL LOS CALCOGENUROS DE CADMIO	19
2. OBJETIVOS	21
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	22
3.1. REACTIVOS Y SOLUCIONES	22
3.2. PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS	22
3.3. EXPERIMENTOS (FOTO)ELECTROQUÍMICOS	22
3.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULA DE CALCOGENURO	23
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	25
4.1. COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE $Hg^{II}$ , $Cd^{II}$ y $Se^{IV}$ SOBRE Ti	25
4.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE $Hg_{1-x}Cd_xSe$	28

4.3.	MEDICIONES FOTOELECTROQUÍMICAS DE LAS PELÍCULAS DE SMC	33
5.	CONCLUSIONES	38
6.	RECOMENDACIONES	39
	BIBLIOGRAFÍA	40
	ANEXOS	45

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Fracción molar de cadmio y mercurio en las películas de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ para cada potencial de deposición.....	30
---	----

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Voltamperogramas cíclicos ( $v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$ ) obtenidos sobre titanio: (aI y bI)  $0.25 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ , aII)  $0.05 \text{ M CdSO}_4$ , bII)  $10^{-3} \text{ M HgCl}_2$ , c)  $0.05 \text{ M CdSO}_4$  y  $0.01 \text{ M SeO}_2$ , y d)  $10^{-3} \text{ M HgCl}_2$ ,  $0.05 \text{ M CdSO}_4$  y  $0.01 \text{ M SeO}_2$ . La temperatura a la que se llevaron a cabo las mediciones se indica en la figura.....26
- Figura 2. Difractogramas de incidencia rasante de las películas recocidas obtenidas a los potenciales: (a)  $-0.56 \text{ V}$ , (b)  $-0.60 \text{ V}$  y (c)  $-0.64 \text{ V}$ . Los triángulos ( $\blacktriangle$ ) indican los picos de difracción correspondientes al sustrato de Ti.....28
- Figura 3. Variación del tamaño de cristalito de las películas de  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ , en función del potencial de deposición. ....29
- Figura 4. Micrografías de FESEM de las películas recocidas de selenuro de mercurio-cadmio obtenidas a diferentes magnificaciones: a-c)  $20000\times$  y a'-c')  $80000\times$ . Los potenciales de deposición se indican en la figura.....30
- Figura 5. Variación de la energía de brecha prohibida de películas de  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  en función de su composición. Las medidas obtenidas en este trabajo ( $\star$ ) son contrastadas con el ajuste de los datos experimentales de la referencia ( $\bullet$ )<sup>17</sup>. Los potenciales de deposición de las películas se indican en la figura. ....31
- Figura 6. Voltamperogramas ( $v = 1 \text{ mVs}^{-1}$ ) obtenidos con iluminación interrumpida ( $0.5 \text{ Hz}$ ) para las películas de  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  en contacto con una solución  $10^{-2} \text{ M K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 10^{-2} \text{ M K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  en  $0.05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ . Los potenciales de deposición de las películas se indican en la figura. ....32
- Figura 7. Transitorios de fotocorriente obtenidos para las películas de  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  en contacto con una solución  $10^{-2} \text{ M K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 10^{-2} \text{ M K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Electrolito soporte:  $0.05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ , potencial aplicado:  $0.22 \text{ V}$ . Los potenciales de deposición de las películas y su fracción molar de Cd se indican en la figura. ....33
- Figura 8. Evolución del potencial de circuito abierto en la oscuridad y bajo iluminación de las películas de  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  obtenidas en una solución  $10^{-2} \text{ M K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $10^{-2} \text{ M K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  en  $0.05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ . Los potenciales de deposición de las películas se indican en la figura. ....34

Figura 9. Comparación entre a) la densidad de fotocorriente y b) la diferencia de potencial ( $\Delta E$ ) entre el potencial estacionario a circuito abierto bajo iluminación y el potencial en oscuridad, para las películas de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  sintetizadas. El potencial de deposición y la fracción molar de Cd (x) se indican en la figura. ....35

Figura 10. Espectros de XPS de alta resolución para las películas de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  según la fracción molar de cadmio (x). ....37

Figura 11. Gráficos de la función transformada de Kubelka-Munk versus la energía del fotón para las películas recocidas de selenuro de mercurio-cadmio obtenidas a los potenciales: (a) -0.56 V, (b) -0.58 V, (c) -0.60 V, (d) -0.62 V y (e) -0.64 V. ....46

## LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Potencial formal del par $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$ .....	45
Anexo B. Energía de brecha prohibida de las películas de SMC.....	46

## RESUMEN

**TÍTULO:** ESTUDIO DEL EFECTO DEL POTENCIAL EN LA DEPOSICIÓN ELECTROQUÍMICA DE SELENURO DE MERCURIO-CADMIO SOBRE TITANIO Y SU IMPLICACIÓN PARA SU USO EN CELDAS SOLARES

**AUTOR:** Edgar Stiven Duran Uribe \*\*

**PALABRAS CLAVES:** Electrodeposición, calcogenuro, película semiconductor, fotoelectroquímica, energía fotovoltaica.

**DESCRIPCIÓN:** La producción de energía solar está en aumento, por lo que es necesario desarrollar fotoánodos a un bajo costo y con altas eficiencias de conversión. Así, a partir del comportamiento electroquímico de soluciones acuosas de  $\text{Hg}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cd}^{\text{II}}$  y  $\text{Se}^{\text{IV}}$ , se determinaron las condiciones de potencial y temperatura para depositar sobre Ti cinco distintas películas delgadas de  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ . Estas fueron obtenidas potenciostáticamente entre -0.56 y -0.64 V vs  $\text{Ag}|\text{AgCl}||3\text{M KCl}$  durante 180 s a una temperatura de 40°C. Con la finalidad de incrementar su cristalinidad estas fueron recocidas a 200°C en atmósfera inerte. Las películas fueron caracterizadas por difracción de rayos X con incidencia rasante, microscopía electrónica de barrido con análisis elemental por EDS, espectroscopia de reflectancia difusa, y espectroscopia de fotoelectrones inducida por rayos X (XPS). Todos los materiales sintetizados cristalizaron en una estructura hexagonal, con una morfología globular y tienen una brecha de energía prohibida cercana 1.18 eV. La fracción molar (x) de Cd en el calcogenuro varió con el potencial de deposición entre 0.79 y 0.85; además, a medida que la fracción molar de Cd aumenta el tamaño de cristalito disminuye. Por otra parte, se determinaron sus propiedades semiconductoras, fotoelectroquímicas y estabilidad usando el par redox  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , con el fin de evitar su fotodisolución. Así, se encontró por medidas de potencial de circuito abierto y voltamperometría con iluminación interrumpida que las películas tienen una semiconductividad tipo n. La correlación entre los transitorios de fotocorriente y las medidas de XPS mostraron que en los ciclos de oscuridad el  $\text{SeO}_2$  es reducido, el cual es el resultado de la oxidación de las películas (por el oxígeno del aire) obtenidas a los potenciales menos negativos. Esto muestra que cambiando la fracción molar de Cd se puede modificar la eficiencia cuántica y la estabilidad del calcogenuro para su aplicación en celdas solares.

---

\*Proyecto de grado (modalidad: proyecto de investigación.)

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Prof. Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes. Codirector: Quím. Erika Viviana Godoy Alarcón.

## ABSTRACT

**TITLE:** STUDY OF THE EFFECT OF POTENTIAL ON THE ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF MERCURY-CADMIUM SELENIDE ON TITANIUM AND ITS IMPLICATION FOR ITS UUSE IN SOLAR CELLS

**AUTHOR:** Edgar Stiven Duran Uribe \*\*

**KEYWORDS:** Electrodeposition, chalcogenide, semiconductor film, photoelectrochemistry, photovoltaic energy.

**DESCRIPTION:** The production of solar energy is increasing; hence, it is necessary to develop low-cost photoanodes with high conversion efficiencies. Based on the electrochemical behavior of  $\text{Hg}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cd}^{\text{II}}$ , and  $\text{Se}^{\text{IV}}$  aqueous solutions, the potential and temperature conditions for depositing five different thin films of  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  on Ti were determined. These films were obtained potentiostatically between -0.56 and -0.64 V vs  $\text{Ag}|\text{AgCl}|3\text{M KCl}$  for 180 s at  $40^\circ\text{C}$ . To increase their crystallinity these materials were annealed in an inert atmosphere at  $200^\circ\text{C}$ . The films were characterized by grazing incidence X-ray diffraction, scanning electron microscopy with EDS elemental analysis, diffuse reflectance spectroscopy, and X-ray induced photoelectron spectroscopy (XPS). All synthesized materials crystallized in a hexagonal structure, with a globular morphology and they have a band gap of 1.18 eV. The mole fraction (x) of Cd in the chalcogenides varied with the deposition potential between 0.79 and 0.85; furthermore, the mole fraction of Cd increases as the crystallite size decreases. On the other hand, their semiconductivity, photoelectrochemical and stability properties were determined using the redox couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , in order to avoid its photo dissolution. It was found by open circuit potential and chopped light voltammetry the films have an n-type semiconductivity. The correlation between photocurrent transients and XPS measurements showed that in dark cycles  $\text{SeO}_2$  is reduced, which is the result of oxidation of the films (by oxygen in the air) obtained to the less negative potentials. Therefore, changing the mole fraction of Cd can be modify the quantum efficiency and stability of mercury-cadmium selenide for its application in solar cells.

---

\*Degree project (modality: research project.)

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Adviser Prof. Dr. Angel Manuel Meléndez Reyes, Coadviser: Chem. Erika Viviana Godoy Alarcón.

## INTRODUCCIÓN

Los calcogenuros metálicos y en particular los de cadmio tienen un gran potencial en aplicaciones fotovoltaicas<sup>1</sup>. Debido a la demanda mundial de energía, hay muchos esfuerzos para desarrollar celdas solares que sean rentables, uno de ellos se centra en nuevas formas de modificar física o químicamente películas de calcogenuros de cadmio para obtener una mayor eficiencia cuántica<sup>2,3</sup>. Actualmente, se investiga a nivel mundial las propiedades de películas delgadas que se obtienen bajo distintas técnicas y condiciones de deposición<sup>4</sup>. Existen diferentes formas de sintetizar películas policristalinas de estos semiconductores, siendo la vía electroquímica una de las más atractivas debido a su bajo costo, condiciones de química suave, y altas velocidades de deposición<sup>5</sup>.

El selenuro de mercurio-cadmio ( $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ ), denominado de aquí en adelante SMC, es un material arquetípico muy atractivo para comprender como influye la composición, estructura cristalina y electrónica de los calcogenuros, en la estabilidad y eficiencia de conversión fotón incidente-electrón generado. Ciertamente, el fotoánodo es el componente principal de una celda solar basada en calcogenuro, por lo que es importante investigar alternativas de síntesis de los materiales de electrodo y las propiedades que estos presentan.

---

<sup>1</sup> BORUSHIAN, Mirtat. *Electrochemistry of Metal Chalcogenides*. Berlín: Springer, 2010. 358 p. ISBN: 978-3-642-03966-9

<sup>2</sup> GRÄTZEL, Michael. Photovoltaic and photoelectrochemical conversion of solar energy. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 2007, Vol. 365, no. 1853, p. 993-1005.

<sup>3</sup> BHUSE, Vijaykumar. Photo-electrochemical properties of  $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Se}$  thin films. *Materials Chemistry and Physics*. 2007, Vol. 106, no. 2-3, p. 250-255.

<sup>4</sup> HO, Soonmin; ANAND, T. Joseph. A review of chalcogenide thin films for solar cell applications. *Indian Journal of Science and Technology*. 2015, Vol. 8, no. 12.

<sup>5</sup> SÁNCHEZ, M., GONZÁLEZ, F., MIRANDA, D., MELÉNDEZ, A. Electrosynthesis and characterization of  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  films. *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing. 2015, Vol. 582, no. 1, p. 012046.

La literatura sobre la síntesis electroquímica de calcogenuros binarios de cadmio CdY, donde Y puede ser S, Se o Te, es extensa; siendo el método potencioestático quizás el más frecuentemente utilizado<sup>1</sup>; sin embargo, en la literatura son escasas las publicaciones sobre la síntesis del SMC. Tal vez la razón principal es la dificultad para encontrar condiciones de pH, concentración, temperatura, y potencial, para codepositar  $\text{Hg}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$  que lleven a obtener una película delgada semiconductor de composición homogénea, y no una mezcla de semiconductores<sup>5</sup>. Por tanto, aquí se investiga la deposición electroquímica de películas recocidas de SMC obtenidas a diferentes potenciales, y se caracterizan fisicoquímicamente para profundizar en cómo influyen sus propiedades en la generación de fotocorriente.

## 1. ANTECEDENTES

El creciente aumento de la demanda energética mundial, el inminente agotamiento de las reservas de las fuentes de energía fósil, y la necesaria disminución de emisiones de gases de efecto invernadero, han convertido en una prioridad el desarrollo de fuentes de energía renovables y amigables con el medio ambiente<sup>6</sup>. La energía solar fotovoltaica es una de las fuentes de energía renovable más atractiva, debido a que la radiación solar es una fuente energética limpia e inagotable. Las celdas solares de silicio de unión de estado sólido dominan actualmente el mercado de energía solar fotovoltaica<sup>7</sup>; sin embargo, su producción es muy costosa, por tanto, este tipo de celdas son poco competitivas frente a las fuentes de energía fósil<sup>2</sup>. En cambio, las celdas solares fotoelectroquímicas basadas en calcogenuros representan una alternativa viable frente a las celdas de unión de estado sólido, ya que son más económicas y sencillas de fabricar<sup>3</sup>.

Los calcogenuros de cadmio han ganado importancia en aplicaciones fotovoltaicas debido a que presentan propiedades ópticas de gran interés, como altos coeficientes de absorción y energías de brecha prohibida ( $E_g$ ) estrechas. Además, pueden formar soluciones sólidas en un amplio rango de composiciones, como por ejemplo el  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  o  $CdS_{1-x}Se_x$ <sup>8,9</sup>, permitiendo así el ajuste de sus propiedades controlando la estequiometría del compuesto. Los calcogenuros pueden ser sintetizados a través de diferentes técnicas, unas de las más atractivas son la deposición en baño químico y la electrodeposición, ya que estas permiten realizar

---

<sup>6</sup> IEA. World Energy Outlook 2016. Paris: OECD/IEA, 2016.

<sup>7</sup> ASIM, Nilofar, et al. A review on the role of materials science in solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012, Vol. 16, no. 8, p. 5834-5847.

<sup>8</sup>MANIVANNAN, R.; VICTORIA, S. Noyel. Preparation of chalcogenide thin films using electrodeposition method for solar cell applications—A review. *Solar Energy*. 2018, Vol. 173, p. 1144-1157.

<sup>9</sup>GUALDRÓN-REYES, Andrés F., et al. Hidden energy levels? Carrier transport ability of CdS/CdS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> quantum dot solar cells impacted by Cd–Cd level formation. *Nanoscale*. 2019, Vol. 11, no. 2, p. 762-774.

síntesis de los calcogenuros en grandes áreas superficiales y en diferentes geometrías<sup>8,10</sup>.

### 1.1. PROPIEDADES ÓPTICAS Y CRISTALINAS DEL $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$

Los SMC ( $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ ) son una serie de calcogenuros pseudobinario cuyos miembros extremos de sus soluciones sólidas ( $0 < x < 1$ ) son el HgSe y el CdSe. El primero es un semimetal con una  $E_g \sim 0$  eV, mientras que el CdSe es un semiconductor tipo n con  $E_g \sim 1.7$  eV. La brecha de energía prohibida de los SMC puede ser ajustada a través de su composición, controlando la relación estequiométrica Hg:Cd, en energías que van desde el infrarrojo hasta el visible<sup>11</sup>. Su estructura cristalina es función de su estequiometría, de tal manera que si la fracción molar ( $x$ ) de Cd es mayor que 0.88 cristaliza con una estructura tipo wurtzita hexagonal, mientras que para  $x < 0.77$  cristaliza como blenda de zinc<sup>12</sup>.

### 1.2. SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA DE SELENURO DE MERCURIO-CADMIO

La síntesis electroquímica de SMC puede realizarse a partir de una solución acuosa que contenga los iones Hg(II), Cd(II) y Se(IV). Debido a que el potencial de deposición depende de varios factores como, por ejemplo, temperatura, pH, tipo y concentración de las especies precursoras del calcogenuro, para establecer el potencial de deposición es recomendable primero obtener el comportamiento electroquímico de las especies precursoras por voltamperometría.

La estequiometría del calcogenuro puede controlarse modificando las concentraciones de los iones en la solución, así como variando el potencial de

---

<sup>10</sup> MANE, R. S.; LOKHANDE, C. D. Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films. *Materials Chemistry and physics*. 2000, Vol. 65, no. 1, p. 1-31.

<sup>11</sup> WHITSETT, C. R.; BROERMAN, J. G.; SUMMERS, C. J. Crystal Growth and Properties of  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  Alloys. *Semiconductors and Semimetals*. Elsevier. 1981. Vol. 16, p. 53-118.

<sup>12</sup> KALB, A.; LEUTE, V. The miscibility gap of the system CdSe-HgSe. *Physica Status Solidi (a)*. 1971, Vol. 5, no. 3, p. K199-K201.

deposición<sup>13</sup>. El procedimiento experimental propuesto por Singh<sup>14</sup>, en donde el SMC es depositado potencioestáticamente sobre un sustrato de Ti en ausencia de electrolito soporte mostró que, la semiconductividad del calcogenuro obtenido es función del potencial aplicado, y a -0.62 V (vs Ag|AgCl|3M KCl) se obtiene un material que al irradiarlo genera los más altos fotopotenciales<sup>14</sup>. Estudios posteriores han mostrado que esta metodología de deposición del SMC da como resultado una mezcla de selenuros de cadmio y mercurio<sup>5</sup>. Sin embargo, el uso de electrolito soporte y el aumento de la temperatura del baño electrolítico lleva a obtener un solo compuesto<sup>15</sup>.

Actualmente se sabe muy poco sobre el mecanismo de electrodeposición del SMC. A bajas concentraciones de Hg en el calcogenuro, se ha propuesto que el mecanismo de deposición debería ser muy similar al de CdSe<sup>13</sup>, aunque esto no ha sido demostrado. En lo que respecta al CdSe, se ha informado que el potencial de deposición afecta la velocidad del proceso de formación, el tamaño del cristalito y el grosor de la película<sup>16</sup>. Además, si el pH < 2.0 la reacción de evolución de hidrógeno disminuye la eficiencia faradaica, lo que lleva a obtener un depósito no uniforme<sup>17,18</sup>.

La síntesis electroquímica produce películas de SMC con una morfología globular de tipo coliflor, similar a la del CdSe<sup>19</sup>; el tamaño de los glóbulos depende del

---

<sup>13</sup> WENG, Shixing.; COCIVERA, Michael. Preparation and characterization of Cd<sub>1-x</sub>Hg<sub>x</sub>Se thin films. *Chemistry of Materials*. 1992, Vol. 4, p. 615-619.

<sup>14</sup> Singh, Kehar; RASHIDÁ TANVEER, Md. Electrochemical formation and photoelectrochemical characterization of (CdHg) Se films. *Journal of Materials Chemistry*. 1993, Vol. 3, no. 12, p. 1295-1298.

<sup>15</sup> GONZÁLEZ-CAMACHO, F. A., et al. Composition control by bath temperature and use of supporting electrolyte in electrodeposited mercury cadmium selenide thin films. *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing. 2018, Vol. 1119, p. 012001.

<sup>16</sup> MARIAPPAN, R., et al. The effect of potential on electrodeposited CdSe thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2012, Vol. 15, no. 2, p. 174-180

<sup>17</sup> SHEN, Cheng-min; ZHANG, Xiao-gang; LI, Hu-lin. Effect of pH on the electrochemical deposition of cadmium selenide nanocrystal films. *Materials Science and Engineering: B*. 2001, Vol. 84, no. 3, p. 265-270.

<sup>18</sup> PAWAR, S. M.; MOHOLKAR, A. V.; BHOSALE, C. H. Influence of pH on electrochemically deposited CdSe thin films. *Materials Letters*. 2007, Vol. 61, no. 4-5, p. 1034-1038.

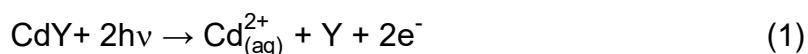
<sup>19</sup> HIMEI, Norio; MUTO, Jun'ichiro. Preparation and properties of electrodeposited Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2000, Vol. 11, no. 2, p. 145-149.

contenido de Hg, así como de la temperatura y el tiempo de deposición<sup>19,20</sup>. Cabe resaltar que esta morfología es la deseada para aplicaciones fotovoltaicas, porque permite una separación adecuada de portadores de carga bajo iluminación<sup>21</sup>. Al recocer estas películas en atmósfera inerte la cristalinidad del depósito aumenta; además, su brecha de energía prohibida cambia a temperaturas mayores de 320 °C, debido a la volatilización del mercurio<sup>13</sup>.

### 1.3. FOTOELECTROQUÍMICA DEL LOS CALCOGENUROS DE CADMIO

Debido a sus propiedades ópticas, el SMC puede utilizarse como fotoánodo en celdas solares de unión líquida<sup>3</sup>. Una celda solar de unión líquida es una celda fotoelectroquímica (PEC) que consiste en un fotoánodo, comúnmente un semiconductor tipo n y un fotocátodo, ambos en contacto a través de un electrolito<sup>22</sup>. Cuando los fotones con una energía igual o mayor que la brecha de energía del semiconductor inciden sobre su superficie, se producen pares electrón-hueco, los huecos fotogenerados difunden hacia la superficie del electrodo y son consumidos en reacciones de oxidación, mientras que, los electrones difunden hacia el interior del fotoánodo, transportándose posteriormente por el circuito externo de la celda generando una fotocorriente<sup>22,23</sup>.

Cuando los calcogenuros de cadmio tipo n son irradiados en una celda PEC se fotodisuelven. Así para calcogenuro de Cd binario, al ser iluminado, este producirá iones Cd<sup>2+</sup> y calcogenuro elemental<sup>1</sup>, según la siguiente reacción



---

<sup>20</sup> XU, Dongsheng, et al. Nanocrystal size control by bath temperature in electrodeposited CdSe thin films. *Journal of Materials Chemistry*. 2003, Vol. 13, no. 2, p. 360-364.

<sup>21</sup> TOMKIEWICZ, M.; LING, I.; PARSONS, W. Morphology, properties, and performance of electrodeposited n-CdSe in liquid junction solar cells. *Journal of the Electrochemical Society*. 1982, Vol. 129, p. 2016-2022.

<sup>22</sup> MEMMING, Rüdiger. Photoelectrochemical solar energy conversion. *Electrochemistry II*. Springer, Berlin, Heidelberg. 1988. p. 79-112.

<sup>23</sup> GRÄTZEL, Michael. Photoelectrochemical cells. *Nature*. 2001, Vol. 414, no. 6861, p. 338.

en donde Y puede ser S, Se o Te y  $h\nu$  representa la energía del fotón. Por tanto, en una celda solar fotovoltaica, para evitar cambios químicos netos en el sistema se usan pares redox en solución. Se ha demostrado que la fotodegradación de los calcogenuros de cadmio puede ser inhibida usando pares redox como  $I_2/I^-$ ,  $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$  y  $S_n^{2-}/S^2$  <sup>1,24</sup>. Lamentablemente, este último par redox tiene una fuerte absorción de radiación en longitudes de onda en la región del visible<sup>1</sup>, mientras que el par redox  $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$  es transparente a energías del visible y estabiliza efectivamente a los calcogenuros de cadmio aun en una celda fotoelectroquímica de 3 electrodos<sup>25</sup>.

El estado superficial del calcogenuro en la celda es importante, ya que la presencia de óxidos podría tener contribuciones favorables o desfavorables en la fotocorriente desarrollada<sup>26,27</sup>. Para evitar la presencia de óxidos en la superficie de películas de calcogenuros de cadmio generalmente se realiza un decapado con ácido clorhídrico<sup>27,28</sup>. La técnica más frecuentemente usada para caracterizar el estado superficial de un material es la espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X o XPS. Esta técnica consiste en la detección de fotoelectrones que son emitidos por la materia al ser irradiada con rayos X, proporcionando así información química de los elementos presentes en la superficie de una muestra (excepto H y He), por ejemplo, estados de oxidación, átomos enlazantes, especies químicas, entre otros<sup>29</sup>.

---

<sup>24</sup> TANVEER, Md Rashid; ANSARI, Shoeb A. Studies on photoelectroactive (CdHg)Se films in different redox systems. *Indian Journal of Chemical Technology*. 2013, Vol. 20, p.411-415.

<sup>25</sup> RUBIN, Holly-Dee, et al. Overlayer formation as a source of stability in the n-type photoelectrochemical cell the cell. *Journal of the Electrochemical Society*. 1987, Vol. 134, no. 1, p. 93-101.

<sup>26</sup> CHEN, Zhebo, et al. Experimental Considerations. En: Photoelectrochemical water splitting: standards, experimental methods, and protocols. Nueva York: Springer, 2013. p. 17–44.

<sup>27</sup> TENNE, R.; HODES, G. Improved efficiency of CdSe photoanodes by photoelectrochemical etching. *Applied Physics Letters*. 1980, Vol. 37, no. 4, p. 428-430.

<sup>28</sup> RAJESHWAR, K., et al. Photoelectrochemical characterization of CdSe thin film anodes. *Journal of the Electrochemical Society*. 1981, Vol. 128, no. 8, p. 1744-1750.

<sup>29</sup> KONNO, Hidetaka. X-ray Photoelectron Spectroscopy. En: Materials Science and Engineering of Carbon. Butterworth-Heinemann, 2016. p. 153-171

## 2. OBJETIVOS

### Objetivo general

Determinar el efecto del potencial en la composición y generación de fotocorriente en películas delgadas de selenuro de mercurio-cadmio depositadas electroquímicamente sobre titanio.

### Objetivos específicos

- Evaluar la influencia del potencial de deposición en la composición de películas de  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  depositadas electroquímicamente sobre titanio.
- Analizar la influencia de la composición de las películas de  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  sintetizadas sobre su foto respuesta con luz visible.

### **3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

#### **3.1. REACTIVOS Y SOLUCIONES**

Todas las soluciones utilizadas fueron preparadas con agua desionizada (18.2 MΩ cm) y reactivos de alta pureza. Para el estudio voltamperométrico se prepararon distintas soluciones con las siguientes concentraciones:  $10^{-3}$  M de  $\text{HgCl}_2$ , 0.05 M de  $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , 0.01 M de  $\text{SeO}_2$ , todas ellas adicionando 0.25 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . El pH de estas soluciones fue ajustado a 2.3 con ácido sulfúrico. Para las mediciones fotoquímicas y fotoelectroquímicas, se utilizaron soluciones de  $10^{-2}$  M  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $10^{-2}$  M  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  y 0.05 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Las soluciones decapantes fueron HF al 10% v/v y (0.1, 1.0 y 6.0) M HCl.

#### **3.2. PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS**

Se emplearon electrodos de disco de Ti (6 mm de diámetro) y láminas (0.25 mm x 10 mm x 30 mm) de Ti de 99.5% de pureza, con un área expuesta de (10 x 10) mm<sup>2</sup>. Los electrodos de titanio fueron pulidos con alúmina de 0.5 μm, y posteriormente se limpiaron en un baño de ultrasonido en acetona y etanol, seguido de lavados con agua desionizada. Antes de iniciar cada experimento los electrodos fueron decapados durante 10 s en una solución acuosa al 10 % de HF, lavados en agua desionizada y secados con un flujo de  $\text{N}_2$ . Para los experimentos fotoelectroquímicos, los depósitos de SMC fueron decapados en soluciones 6.0, 1.0 y 0.1 M de HCl durante 1 s en cada una de ellas, seguido de un enjuague en agua desionizada.

#### **3.3. EXPERIMENTOS (FOTO)ELECTROQUÍMICOS**

Todas las medidas electroquímicas (voltamperometría y cronoamperometría en la oscuridad) se llevaron a cabo en una celda de tres electrodos enchaquetada, la cual fue conectada a un baño de circulación con control de temperatura. Antes de iniciar cada experimento, todas las soluciones fueron burbujeadas con nitrógeno (grado

5.0) para desplazar el oxígeno disuelto. El electrodo de trabajo fue de Ti, el electrodo auxiliar fue una barra de grafito de alta pureza (99.995%) o una lámina de Ti, y un electrodo de Ag|AgCl|3.0 M KCl (0.207 V vs NHE) en un capilar de Luggin fue utilizado como referencia. A menos que se indique lo contrario, todos los potenciales que aquí se informan están referidos a este electrodo de referencia. Todas las medidas se realizaron con un potenciostato Autolab PGSTAT 302N y el software Nova 1.12. Los experimentos de voltamperometría cíclica se realizaron a diferentes temperaturas para elegir una temperatura y cinco potenciales para su deposición. La deposición de las películas se realizó durante 180 s usando la técnica de cronoamperometría, y la agitación se realizó con una barra magnética a 300 rpm. Las películas sintetizadas (6 por cada potencial) fueron recocidas a 200 °C en una mufla Nabertherm L-151T3RN en atmósfera de nitrógeno (grado 5.0).

Las mediciones fotoquímicas y fotoelectroquímicas se realizaron en un potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302N en una celda convencional de tres electrodos. Un electrodo de Ag|AgCl|3.0 M KCl (0.207 V vs NHE) en un capilar de Luggin fue utilizado como electrodo de referencia, una barra de grafito de alta pureza (99.995%) como electrodo auxiliar y las películas sintetizadas de SMC como fotoelectrodos. La iluminación frontal se suministró utilizando un LED monocromático de 650 nm con una potencia máxima de 1740 mW.

### **3.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULA DE CALCOGENURO**

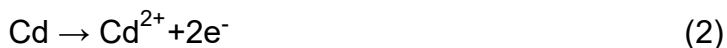
La morfología de las películas delgadas fue caracterizada por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), con análisis elemental por espectroscopia de dispersión de energías de rayos-X (EDS), usando un microscopio electrónico de barrido QUANTA 650 FEG. La estructura cristalina del calcogenuro fue caracterizada por difracción de rayos-X con incidencia rasante (GIXRD), usando un difractómetro de polvo Bruker D8 Discover con Geometría DaVinci, en un intervalo ( $2\theta$ ) de 10°-70 ° con  $\text{CuK}\alpha_1$  como fuente radiación a un ángulo de incidencia ( $\theta$ ) de 1.5°.

Para determinar la brecha de energía prohibida se realizaron medidas de reflectancia difusa, utilizando un espectrofotómetro UV-VIS Shimadzu UV-240 IPC. Para analizar el ambiente químico de los depósitos a nivel superficial se realizaron medidas de XPS, las cuales fueron realizadas en una plataforma de caracterización SPECS PHOIBOS 150 2D-DLD, a una presión aproximada de  $10^{-9}$  Pa, usando una fuente de rayos-X Al K $\alpha$  monocromatizada (FOCUS 500), con un analizador hemisférico.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE Hg<sup>II</sup>, Cd<sup>II</sup> y Se<sup>IV</sup> SOBRE Ti

El intervalo de potencial para electrodepositar SMC está limitado a potenciales muy negativos por la formación Cd<sup>14,17</sup>, por lo que primero fue necesario establecer el comportamiento voltamperométrico de la reducción de Cd<sup>2+</sup> para identificarlo en la electrodeposición del calcogenuro. En la Figura 1a se muestra el comportamiento característico de la reducción de Cd<sup>2+</sup> (ec. 2) sobre titanio, el cual es caracterizado por un incremento abrupto de la corriente en -0.69 V; cuando el barrido de potencial se invierte en -0.80 V la corriente del barrido inverso es mayor que la registrada en el barrido directo, lo cual se debe a que la reducción de Cd<sup>2+</sup> ocurre principalmente sobre los núcleos de Cd previamente depositados durante el barrido directo<sup>30</sup>. El potencial donde hay un sobrecruce de la corriente del barrido inverso con el directo corresponde al potencial formal de la ec. (2) que es -0.659 V, y cuyo valor es cercano al determinado por la ecuación de Nernst -0.648 V (Anexo A).



El comportamiento electroquímico entre una solución 10<sup>-3</sup> M HgCl<sub>2</sub> y el electrolito soporte (Figura 1b) es similar, por lo que no fue posible determinar el potencial de reducción de Hg<sup>2+</sup> y sale del alcance de este trabajo.

Como la fracción molar de Cd en las películas de SMC a sintetizar es cercana a 1<sup>5</sup>, el comportamiento electroquímico de la electrodeposición de SMC podría ser similar a la de CdSe<sup>13</sup>. Por tanto, en la Figura 1c se muestra el comportamiento voltamperométrico a diferentes temperaturas de una solución 0.05 M CdSO<sub>4</sub> + 0.01 M SeO<sub>2</sub>. A temperaturas menores a 50°C se observan 2 procesos de reducción atribuidos a la reducción de H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> a Se y a la posterior formación de CdSe (ec. 3,4). A 50 y 60°C se registra un tercer proceso asociado a la reducción de Cd<sup>2+</sup>.

---

<sup>30</sup> FLETCHER, S., *et al.* The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1983, Vol. 159, no. 2, p. 267-285.

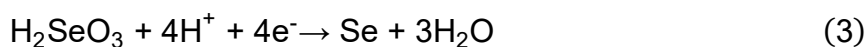
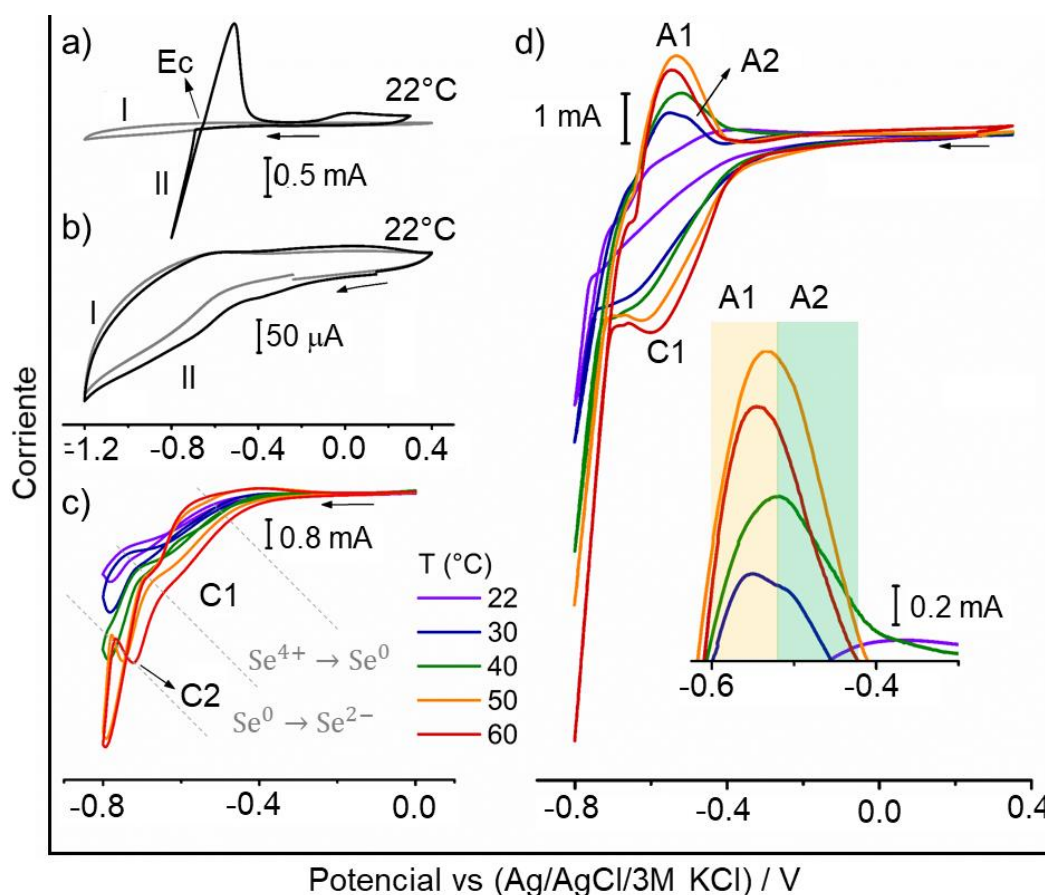
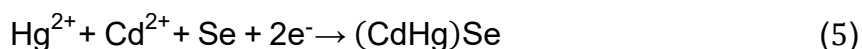


Figura 1. Voltamperogramas cíclicos ( $\nu = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$ ) obtenidos sobre titanio: (a) y b) 0.25 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , a) 0.05 M  $\text{CdSO}_4$ , b)  $10^{-3}$  M  $\text{HgCl}_2$ , c) 0.05 M  $\text{CdSO}_4$  y 0.01 M  $\text{SeO}_2$ , y d)  $10^{-3}$  M  $\text{HgCl}_2$ , 0.05 M  $\text{CdSO}_4$  y 0.01 M  $\text{SeO}_2$ . La temperatura a la que se llevaron a cabo las mediciones se indica en la figura.



El comportamiento electroquímico de la solución de electrodeposición de SMC (Figura 1d) difiere significativamente del obtenido de la solución que no contiene  $\text{Hg}^{2+}$  (Figura 1c); además, la respuesta en corriente es mayor en la primera. Estos resultados muestran que la presencia de  $\text{Hg}^{2+}$  modifica los procesos de transferencia de carga. El pico C1 en los voltamperogramas de la Figura 1d está

asociado a la reducción de  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  (ec. 3) y la formación de SMC (ec. 5)<sup>14,15</sup>, mientras que el incremento de la corriente a potenciales más negativos corresponde a la reducción de  $\text{Cd}^{2+}$  (ec. 2) y a la reacción de evolución de hidrógeno (ec. 6)<sup>31</sup>. Esta última reacción es confirmada debido a que el pico de redisolución de Cd tiene 2 contribuciones (A1 y A2), las cuales son asociados a la oxidación de Cd a  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ <sup>31</sup>.

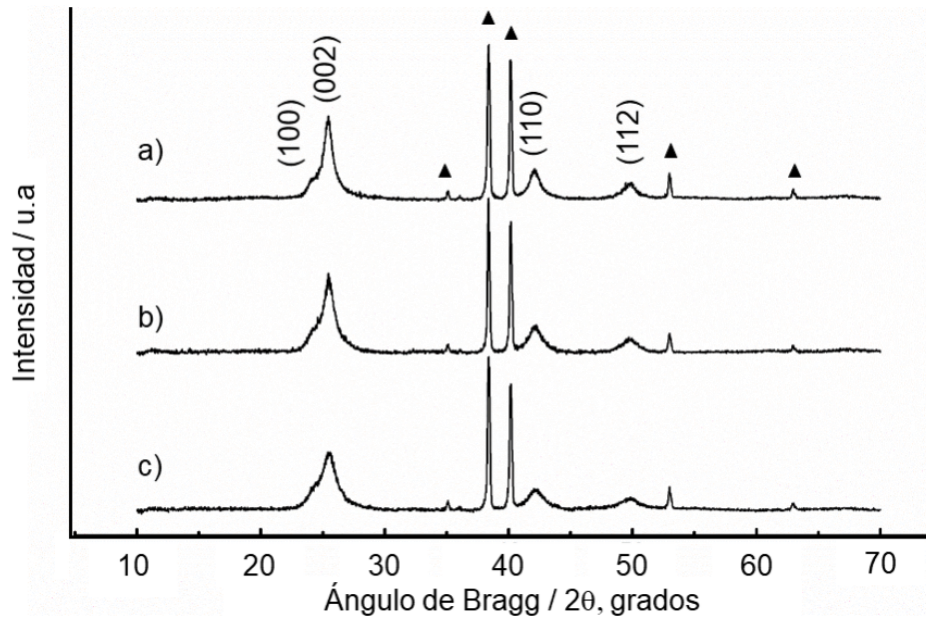


A medida que aumenta la temperatura de las soluciones ocurre un incremento en la corriente asociada a los procesos de reducción de  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  a  $\text{Se}^{2-}$  que llevan a la codeposición de  $\text{Hg}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ . Al incrementar la temperatura de 22°C a 30°C, en los voltamperogramas hay un incremento significativo de la corriente, lo que indica un aumento en la velocidad de deposición del SMC. Con la finalidad de evitar durante el proceso de electrodeposición la evaporación de la solución, manteniendo una velocidad de deposición alta, se decidió establecer una temperatura de 40°C. Por otra parte, se estableció un intervalo de potencial cercano al máximo del pico C1 para depositar SMC sobre titanio<sup>14</sup>. Así, los potenciales seleccionados para la deposición de las películas de SMC fueron -0.56, -0.58, -0.60, -0.62 y -0.64V.

---

<sup>31</sup> KOWALIK, R., KAZIMIERCZAK, H., ŻABIŃSKI, P. Electrodeposition of cadmium selenide. *Materials science in semiconductor processing*. 2016, Vol. 50, p. 43-48.

Figura 2. Difractogramas de incidencia rasante de las películas recocidas obtenidas a los potenciales: (a) -0.56 V, (b) -0.60 V y (c) -0.64 V. Los triángulos (▲) indican los picos de difracción correspondientes al sustrato de Ti.

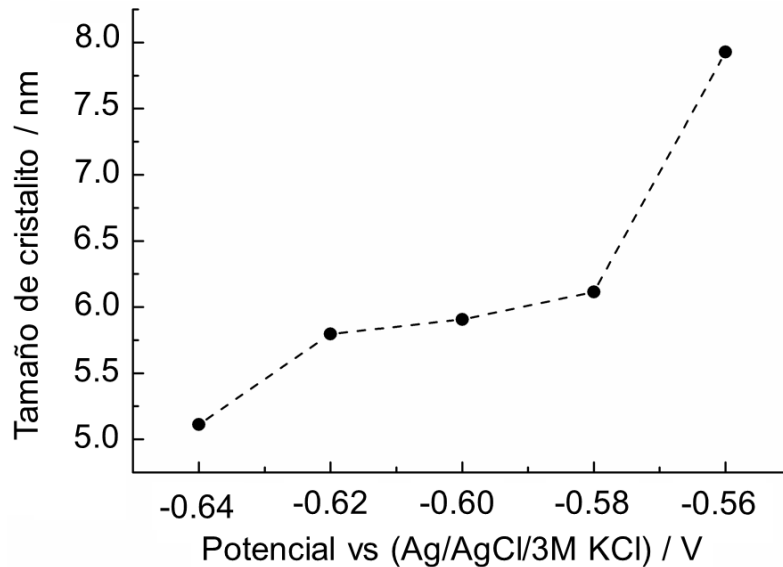


#### 4.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$

Con el fin de identificar las fases cristalinas obtenidas en las películas de SMC a diferentes potenciales de deposición, en la Figura 2 se muestran los difractogramas representativos de las películas recocidas. En todas las muestras se identificaron los picos de difracción (110), (002), (110) y (112), los cuales son característicos de una estructura cristalina hexagonal de  $(\text{CdHg})\text{Se}$  (PDF 48-1450); además, las películas tienen una estructura orientada preferencialmente sobre el plano (002). El tamaño de cristalito promedio obtenido en las películas SMC se estimó mediante el método Debye-Scherrer<sup>32</sup>. En la Figura 3 se observa que a medida que el potencial de deposición es más negativo el tamaño de cristalito disminuye de 7.53 a 5.11 nm.

<sup>32</sup> SURYANARAYANA, C.; NORTON, M. G. Determination of crystallite size and lattice strain. *En: X-Ray Diffraction*. Boston: Springer, 1998. p. 207-221.

Figura 3. Variación del tamaño de cristalito de las películas de  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ , en función del potencial de deposición.



En la Figura 4 se muestran las imágenes representativas de FESEM de las películas recocidas, las cuales muestran una morfología globular tipo coliflor, con granos bien definidos y densamente empaquetados<sup>19,21</sup>. El tamaño de los glóbulos no cambia significativamente con el potencial de deposición, mientras que los límites de grano son difusos para las películas depositadas a potenciales menos negativos. De acuerdo a la literatura esto se debe a que una mayor cantidad de mercurio favorece la coalescencia de los glóbulos<sup>19,33</sup>.

---

<sup>33</sup> PUJARI, V. B., et al. Mercury–cadmium–selenide thin film layers: structural, microscopic and spectral response studies. *Materials Chemistry and Physics*. 2004, Vol. 83, no. 1, p. 10-15.

Figura 4. Micrográficas de FESEM de las películas recocidas de selenuro de mercurio-cadmio obtenidas a diferentes magnificaciones: a-c) 20000x y a'-c') 80000x. Los potenciales de deposición se indican en la figura.

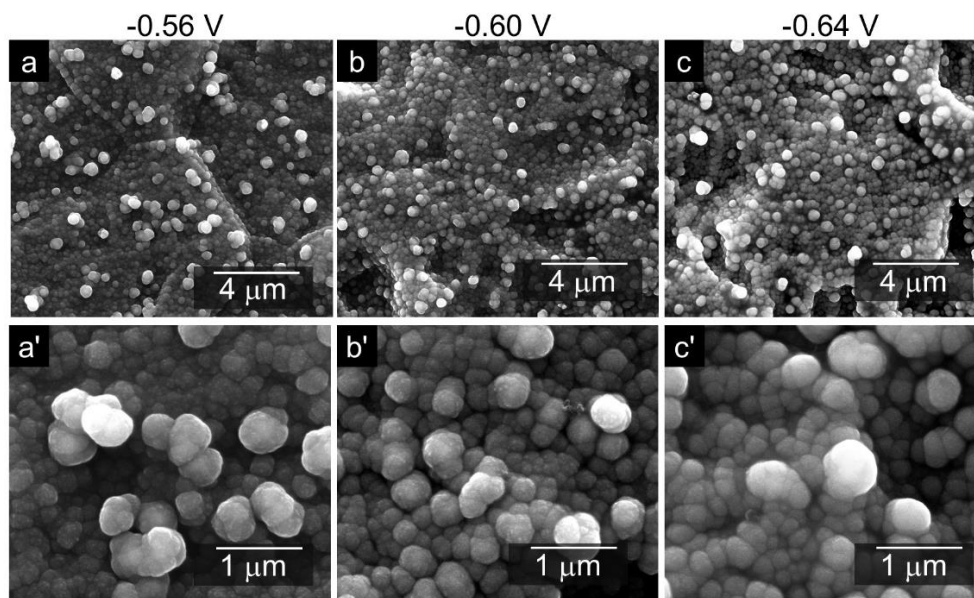


Tabla 1. Fracción molar de cadmio y mercurio en las películas de  $Hg_{1-x}Cd_xSe$  para cada potencial de deposición.

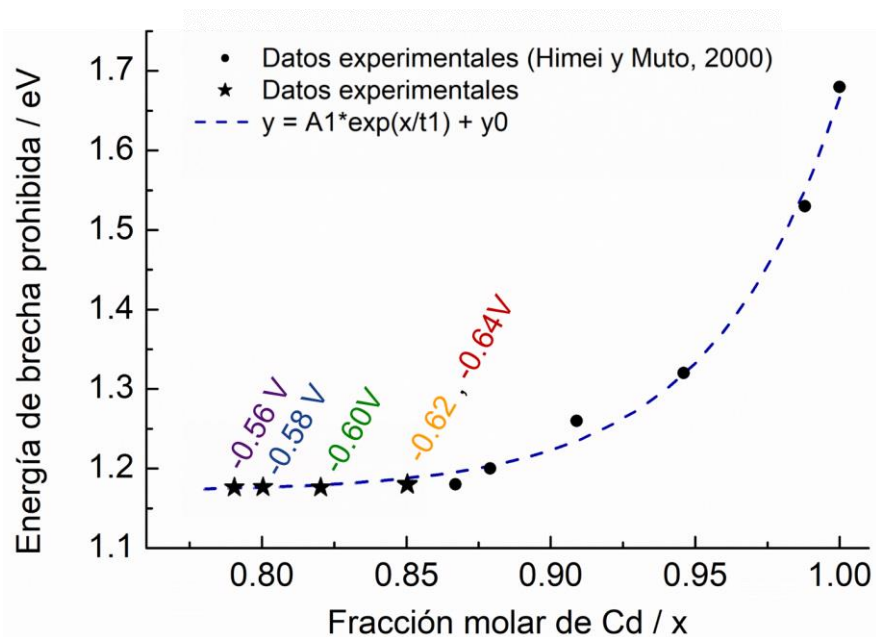
Fracción molar <sup>a</sup>	Potencial de deposición / V (vs Ag/AgCl)				
	-0.56	-0.58	-0.60	-0.62	-0.64
Cd	0.79	0.80	0.82	0.85	0.85
Hg	0.21	0.20	0.18	0.15	0.15

<sup>a</sup> Determinaciones realizadas por espectrometría de análisis dispersiva (SEM-EDS).

La composición elemental de las películas recocidas se muestra en la Tabla 1, a medida que el potencial de deposición se hace más negativo, el contenido de Cd en la película aumenta y el de Hg disminuye. Estos resultados confirman la variación observada por FESEM en los límites de grano. Los coeficientes de difusión para el

$\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Hg}^{2+}$  son similares  $7.19 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  y  $8.47 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  <sup>34,35</sup>, por lo que el transporte de masa no explica la variación en la relación Hg:Cd en las películas.

Figura 5. Variación de la energía de brecha prohibida de películas de  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  en función de su composición. Las medidas obtenidas en este trabajo (★) son contrastadas con el ajuste de los datos experimentales de la referencia (•)<sup>17</sup>. Los potenciales de deposición de las películas se indican en la figura.



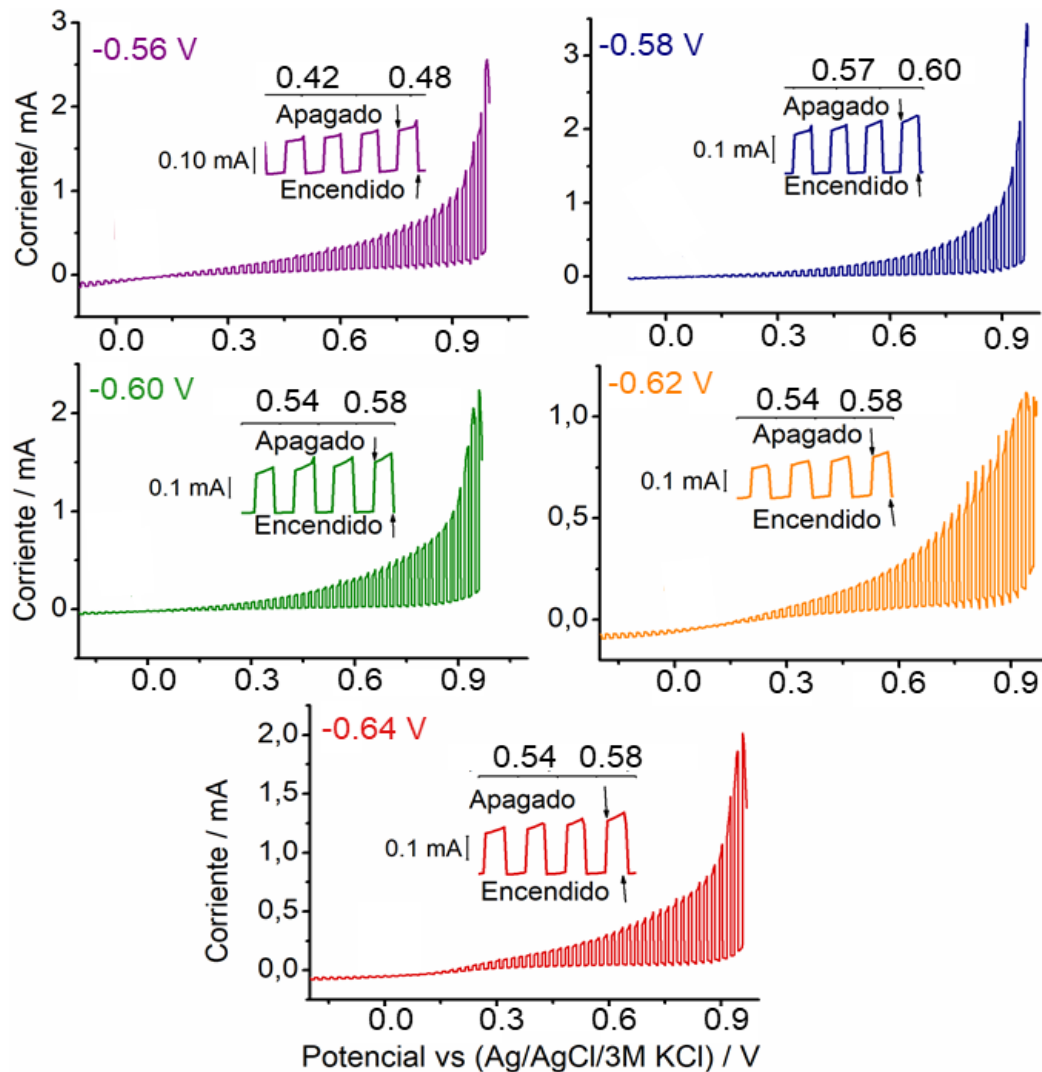
Con la finalidad de determinar la variación de  $E_g$  con la fracción molar de Cd, se realizaron mediciones de reflectancia difusa. La energía de brecha prohibida de todas las películas sintetizadas fue 1.18 eV, aunque se observa un ligero aumento de  $E_g$  conforme aumenta la fracción molar de Cd (Anexo B); sin embargo, estos desplazamientos se encuentran dentro del error de la medición. Con el objetivo de responder ¿por qué la brecha de energía no tuvo cambios significativos con la

<sup>34</sup> BIENKOWSKI, Krzysztof, et al. Studies of stoichiometry of electrochemically grown CdSe deposits. *Electrochimica Acta*. 2010, Vol. 55, no. 28, p. 8908-8915.

<sup>35</sup> BUFFLE, Jacques; ZHANG, Zeshi; STARTCHEV, Konstantin. Metal flux and dynamic speciation at (bio) interfaces. Part I: critical evaluation and compilation of physicochemical parameters for complexes with simple ligands and fulvic/humic substances. *Environmental Science & Technology*. 2007, Vol. 41, no. 22, p. 7609-7620.

composición de las películas de SMC?, las mediciones aquí obtenidas fueron comparadas con los datos experimentales obtenidos por Himei y Muto<sup>17</sup>. Debido a que la fracción molar de Cd en las películas sintetizadas por Himei y Muto es mayor que las aquí obtenidas, se realizó un ajuste exponencial para validar los resultados. En la Figura 5 se observa que, para las fracciones molares obtenidas en las películas de SCM depositadas sobre Ti, el valor de  $E_g$  tiende a ser constante.

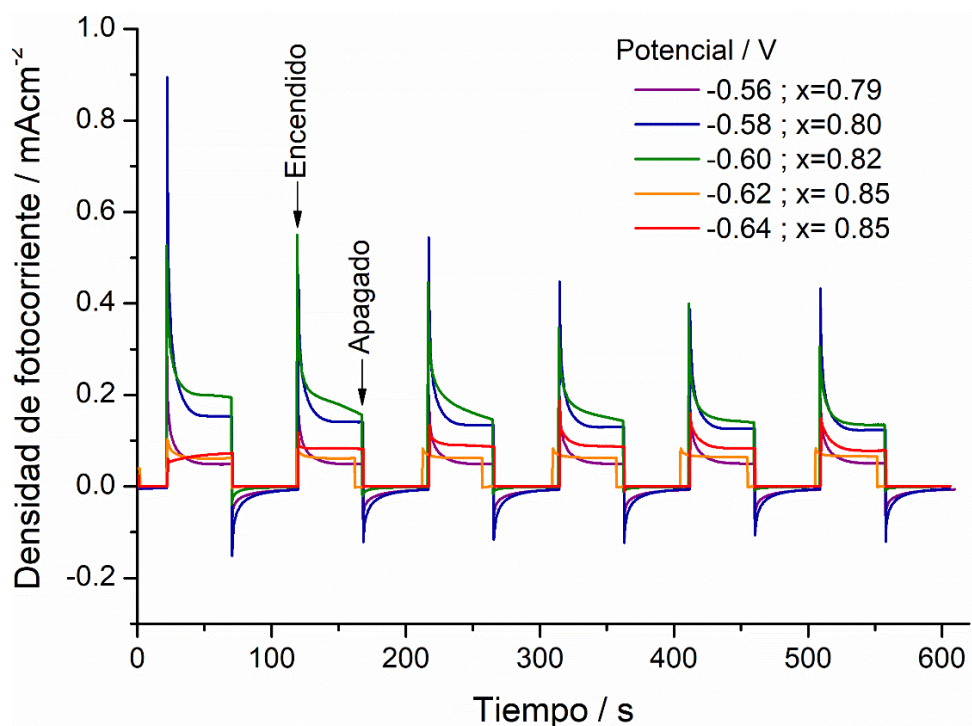
Figura 6. Voltamperogramas ( $v = 1 \text{ mVs}^{-1}$ ) obtenidos con iluminación interrumpida (0.5 Hz) para las películas de  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  en contacto con una solución  $10^{-2} \text{ M K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 10^{-2} \text{ M K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  en  $0.05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ . Los potenciales de deposición de las películas se indican en la figura.



### 4.3. MEDICIONES FOTOELECTROQUÍMICAS DE LAS PELÍCULAS DE SMC

Con el fin de determinar el tipo de semiconductividad de las películas sintetizadas, se realizaron mediciones de voltamperometría con iluminación interrumpida. En la Figura 6 se muestra que las películas presentan una semiconductividad tipo n, debido a que al iluminar la superficie del material se producen fotocorrientes positivas<sup>36</sup>. A partir de estas mediciones se determinó un potencial para evaluar tanto la estabilidad de los fotoánodo así como su capacidad para producir una fotocorriente.

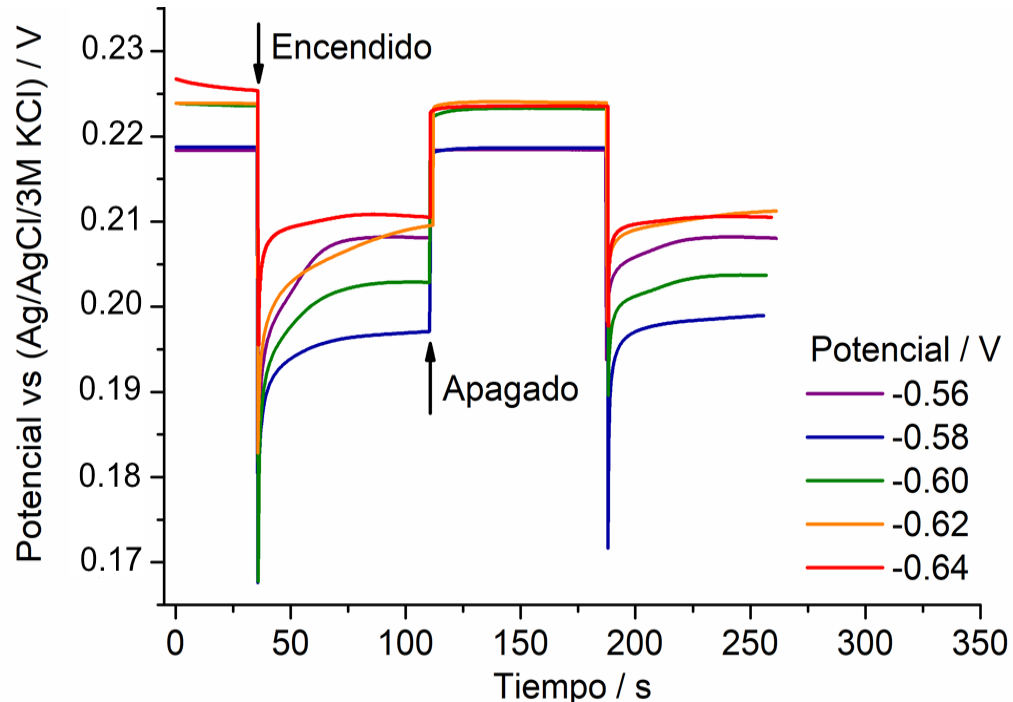
Figura 7. Transitorios de fotocorriente obtenidos para las películas de  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  en contacto con una solución  $10^{-2}$  M  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  +  $10^{-2}$  M  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Electrolito soporte: 0.05 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , potencial aplicado: 0.22 V. Los potenciales de deposición de las películas y su fracción molar de Cd se indican en la figura.



<sup>36</sup> GERISCHER, Heinz. The impact of semiconductors on the concepts of electrochemistry. *Electrochimica Acta*. 1990, Vol. 35, no. 11-12, p. 1677-1699.

En la Figura 7 se muestran que la densidad de fotocorriente aumenta en función del potencial de deposición hasta alcanzar  $-0.60$  V para posteriormente disminuir abruptamente; así, para intentar dar una explicación se realizaron las medidas fotoquímicas mostradas en la Figura 8.

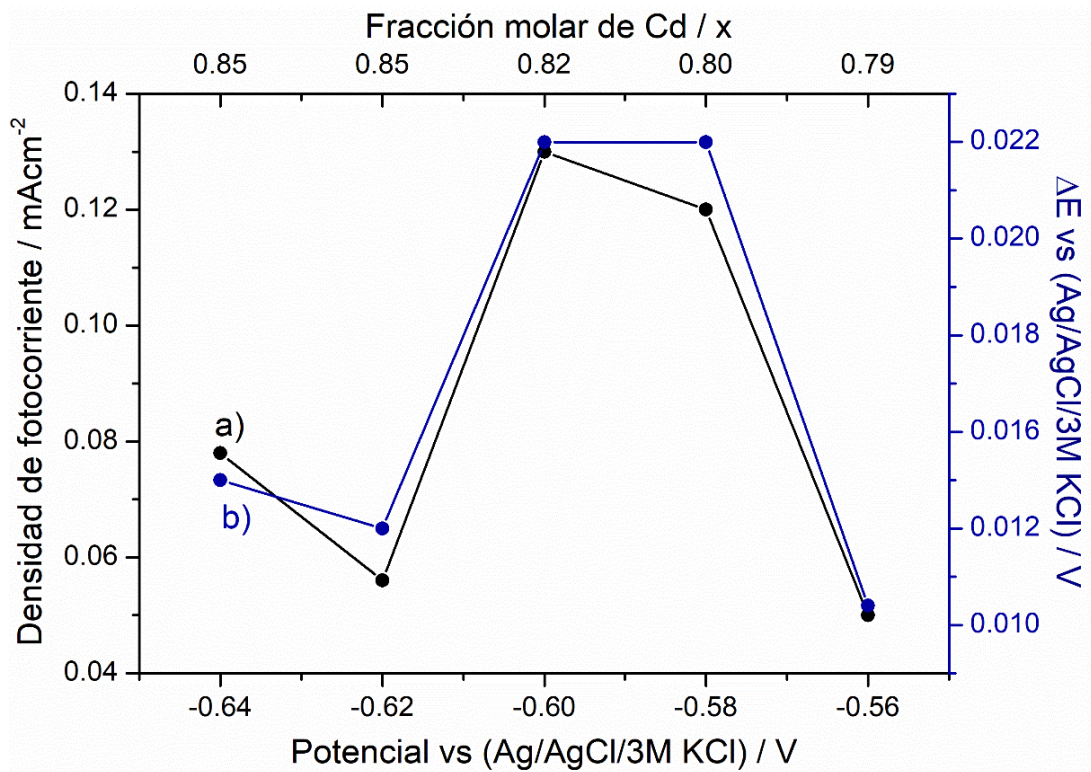
Figura 8. Evolución del potencial de circuito abierto en la oscuridad y bajo iluminación de las películas de  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  obtenidas en una solución  $10^{-2}$  M  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $10^{-2}$  M  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  en  $0.05$  M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Los potenciales de deposición de las películas se indican en la figura.



En la Figura 8 se muestran las mediciones de potencial de circuito abierto con 2 ciclos de encendido y apagado de la luz. En primer lugar, se observa que al irradiar las películas de SMC el fotopotencial se incrementa a valores menos positivos, lo que confirma el tipo de semiconductividad determinado por fotovoltamperometría. En la Figura 9 se comparan las densidades de fotocorriente estacionaria obtenidas en el último ciclo de encendido con las diferencias de potencial ( $\Delta E$ ) entre los valores

del potencial de circuito abierto en la oscuridad y el fotopotencial estacionario. Así, se observa que hay una estrecha correlación entre ambos comportamientos, lo que indica que la generación de fotocorriente está relacionada tanto con el nivel de Fermi de cada material<sup>37</sup>, como con la capacidad de cada material para separar los portadores de carga.

Figura 9. Comparación entre a) la densidad de fotocorriente y b) la diferencia de potencial ( $\Delta E$ ) entre el potencial estacionario a circuito abierto bajo iluminación y el potencial en oscuridad, para las películas de  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  sintetizadas. El potencial de deposición y la fracción molar de Cd ( $x$ ) se indican en la figura.



<sup>37</sup> RENTERÍA RINCÓN, Isaías A.; MELÉNDEZ REYES, Angel M.; MIRANDA MERCADO, David A. Evaluación de las propiedades fotoelectroquímicas de los calcogenuros  $\text{Ag}_3\text{ZS}_3$  y  $\text{AgZS}_2$  con  $Z = \text{Sb}$ ,  $\text{Ss}$  y  $\text{Bi}$  como fotoelectrodos en la conversión de energía solar. Magister. Bucaramanga.: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. 2017.

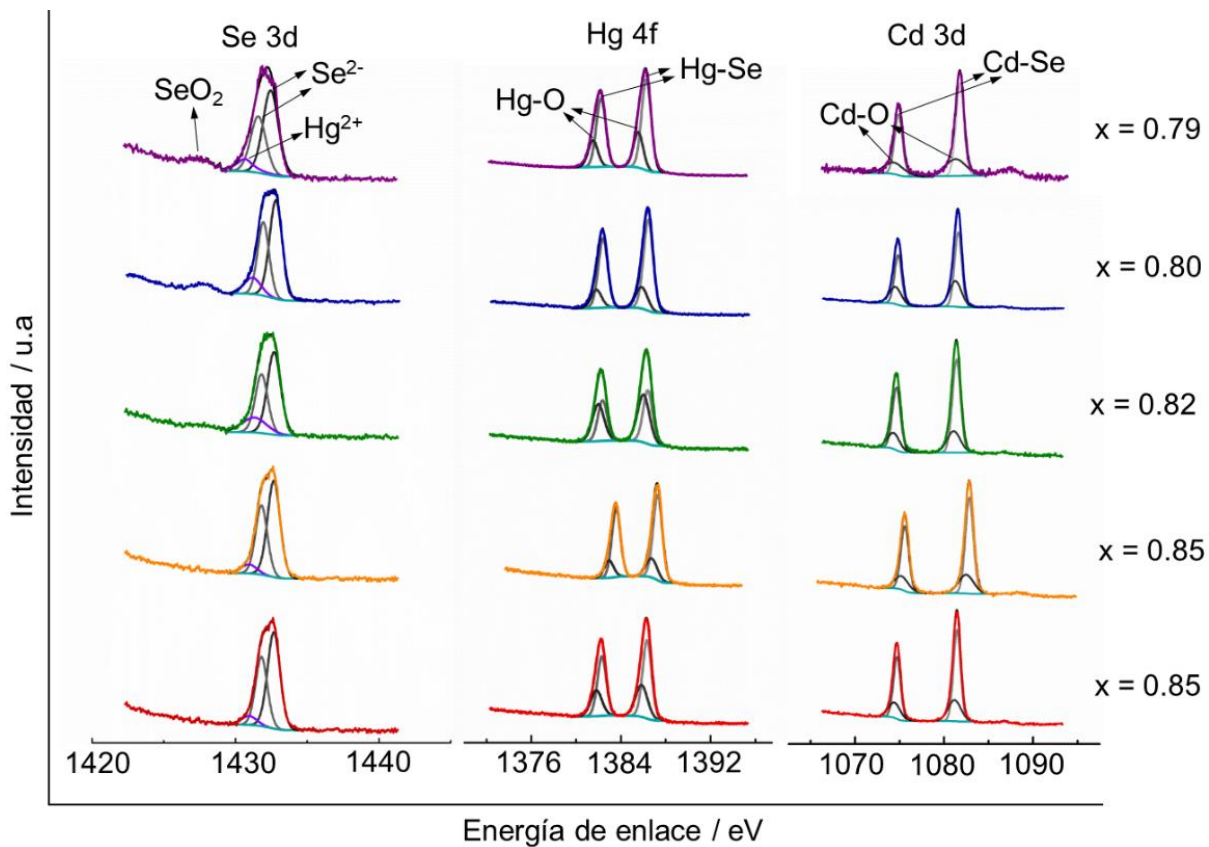
Es importante resaltar que a pesar de que se eligió un potencial en el que no se presentaran reacciones faradaicas, al apagar la luz en las medidas mostradas en la Figura 7, se observa una corriente que indica un proceso de reducción, lo cual podría estar relacionado a la inestabilidad de algunas de las películas de SMC. Con el objetivo de determinar a qué se puede atribuir este comportamiento se realizaron medidas de XPS. En la Figura 10 se muestran los espectros de XPS de alta resolución de Se 3d, Hg 4f y Cd 3d, en los cuales se observa que la superficie de las películas contiene principalmente SMC y presentan cierto grado de oxidación en forma de  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{HgO}$  y  $\text{CdO}$ . Es importante resaltar que la cantidad de  $\text{SeO}_2$  disminuye al aumentar la fracción molar de Cd, lo que se relaciona directamente con las corrientes de reducción registradas en la oscuridad (Figura 7); por tanto, la especie que se reduce es el  $\text{SeO}_2$  a  $\text{Se}^{2+}$ . Se ha mostrado que la presencia de  $\text{SeO}_2$  en películas de CdSe se debe a que el  $\text{Se}^{2-}$  se oxida al ser expuesto al medio ambiente<sup>38</sup>; la presencia de  $\text{SeO}_2$  en las muestras con una fracción molar de Cd de 0.79, 0.80 y 0.82 (potenciales de deposición: -0.56 V, -0.58 V y -0.60 V) puede deberse a que estas tienen un exceso de Se, como ha sido mostrado en la literatura para la electrodeposición de CdSe a potenciales bajos<sup>39</sup>.

---

<sup>38</sup> KATARI, JE Bowen; COLVIN, Vicki L.; ALIVISATOS, A. Paul. X-ray photoelectron spectroscopy of CdSe nanocrystals with applications to studies of the nanocrystal surface. *The Journal of Physical Chemistry*. 1994, Vol. 98, no. 15, p. 4109-4117

<sup>39</sup> PANDEY, R. K.; ROOZ, A. J. N.; KULKARNI, S. K. Auger electron spectroscopic investigations of the influence of deposition parameters on the stoichiometry of n-CdSe films electrodeposited from low purity materials. *Thin solid films*. 1987, Vol. 150, no. 1, p. 51-58.

Figura 10. Espectros de XPS de alta resolución para las películas de  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  según la fracción molar de cadmio (x).



## 5. CONCLUSIONES

Se sintetizaron electroquímicamente 5 películas de  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  sobre Ti a partir de soluciones  $10^{-3}$  M  $\text{Hg}^{\text{II}}$ , 0.05 M  $\text{Cd}^{\text{II}}$  y 0.01 M  $\text{Se}^{\text{IV}}$  a 5 potenciales diferentes. Estudios comparativos fueron realizados con el fin de investigar el efecto del potencial de deposición en la composición de películas de SMC. Se mostró que el potencial de deposición afecta las características físicas y químicas del material semiconductor, como el tamaño de cristalito, las fronteras de grano, y la composición química. Así, la fracción molar de mercurio y el tamaño de cristalito en el depósito aumentan conforme el potencial de deposición es más negativo.

En el intervalo de potencial estudiado la estructura cristalina, el tamaño de grano y la energía de brecha prohibida de las películas permanecieron invariantes; sin embargo, el control de la composición de las películas de SMC a través del potencial aplicado para su deposición es una estrategia útil para desarrollar fotoánodos con distintas características de estabilidad y capacidad de conversión de energía.

Los resultados experimentales sobre la formación de películas de SMC obtenidas y analizadas aquí muestran un gran potencial y aplicabilidad para la conversión de energía solar. Se esperaría que de todas las películas sintetizadas, el calcogenuro obtenido a -0.60 V ( $\text{Hg}_{0.18}\text{Cd}_{0.82}\text{Se}$ ) tenga la mayor eficiencia de conversión fotón incidente-electrón generado al ser evaluado en una celda solar. Debido a que la eficiencia de una celda solar no solo depende de la eficiencia del fotoánodo, se recomienda evaluar los SMC aquí obtenidos en una celda solar.

## 6. RECOMENDACIONES

Se recomienda sintetizar películas de SMC a partir de soluciones de una composición diferente a la aquí usada.

En las condiciones aquí establecidas para obtener la película  $\text{Hg}_{0.18}\text{Cd}_{0.82}\text{Se}$ , variar el tiempo de deposición para obtener distintos espesores y evaluar su influencia en la fotocorriente generada.

Estudiar con mayor profundidad el mecanismo de deposición electroquímica de  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  con una combinación de técnicas electroquímicas y espectroscópicas.

Depositar películas de SMC sobre vidrio conductor (FTO) para su evaluación en una celda fotovoltaica de unión líquida.

## BIBLIOGRAFÍA

ASIM, Nilofar, *et al.* A review on the role of materials science in solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012, Vol. 16, no. 8, p. 5834-5847.

BHUSE, Vijaykumar. Photo-electrochemical properties of  $Cd_{1-x}Hg_xSe$  thin films. *Materials Chemistry and Physics*. 2007, Vol. 106, no. 2-3, p. 250-255.

BIEŃKOWSKI, Krzysztof, *et al.* Studies of stoichiometry of electrochemically grown CdSe deposits. *Electrochimica Acta*. 2010, Vol. 55, no. 28, p. 8908-8915.

BORUSHIAN, Mirtat. *Electrochemistry of Metal Chalcogenides*. Berlín: Springer, 2010. 358 p. ISBN: 978-3-642-03966-9

BUFFLE, Jacques; ZHANG, Zeshi; STARTCHEV, Konstantin. Metal flux and dynamic speciation at (bio) interfaces. Part I: critical evaluation and compilation of physicochemical parameters for complexes with simple ligands and fulvic/humic substances. *Environmental Science & Technology*. 2007, Vol. 41, no. 22, p. 7609-7620.

CHEN, Zhebo, *et al.* Experimental Considerations. En: Photoelectrochemical water splitting: standards, experimental methods, and protocols. Nueva York: Springer, 2013. p. 17–44.

FLETCHER, S., *et al.* The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential. *Journal of Electroanalytical Chemistry And Interfacial Electrochemistry*. 1983, Vol. 159, no. 2, p. 267-285.

GERISCHER, Heinz. The impact of semiconductors on the concepts of electrochemistry. *Electrochimica Acta*. 1990, Vol. 35, no. 11-12, p. 1677-1699.

GONZÁLEZ-CAMACHO, F. A., et al. Composition control by bath temperature and use of supporting electrolyte in electrodeposited mercury cadmium selenide thin films. *Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing.* 2018, Vol. 1119, p. 012001.

GRÄTZEL, Michael. Photoelectrochemical cells. *Nature.* 2001, Vol. 414, no. 6861, p. 338.

GRÄTZEL, Michael. Photovoltaic and photoelectrochemical conversion of solar energy. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.* 2007, Vol. 365, no. 1853, p. 993-1005.

GUALDRÓN-REYES, Andrés F., et al. Hidden energy levels? Carrier transport ability of CdS/CdS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> quantum dot solar cells impacted by Cd–Cd level formation. *Nanoscale.* 2019, Vol. 11, no. 2, p. 762-774.

HIMEI, Norio; MUTO, Jun'ichiro. Preparation and properties of electrodeposited Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* 2000, Vol. 11, no. 2, p. 145-149.

HO, Soonmin; ANAND, T. Joseph. A review of chalcogenide thin films for solar cell applications. *Indian Journal of Science and Technology.* 2015, Vol. 8, no. 12.

IEA. World Energy Outlook 2016. Paris: OECD/IEA, 2016.

KALB, A.; LEUTE, V. The miscibility gap of the system CdSe-HgSe. *Physica Status Solidi (a).* 1971, Vol. 5, no. 3, p. K199-K201.

KATARI, JE Bowen; COLVIN, Vicki L.; ALIVISATOS, A. Paul. X-ray photoelectron spectroscopy of CdSe nanocrystals with applications to studies of the nanocrystal surface. *The Journal of Physical Chemistry.* 1994, Vol. 98, no. 15, p. 4109-4117

KONNO, Hidetaka. X-ray Photoelectron Spectroscopy. En: Materials Science and Engineering of Carbon. Butterworth-Heinemann, 2016. p. 153-171.

KOWALIK, R., KAZIMIERCZAK, H., ŻABIŃSKI, P. Electrodeposition of cadmium selenide. *Materials science in semiconductor processing*. 2016, Vol. 50, p. 43-48.

MANE, R. S.; LOKHANDE, C. D. Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films. *Materials Chemistry and physics*. 2000, Vol. 65, no. 1, p. 1-31.

MANIVANNAN, R.; VICTORIA, S. Noyel. Preparation of chalcogenide thin films using electrodeposition method for solar cell applications—A review. *Solar Energy*. 2018, Vol. 173, p. 1144-1157.

MARIAPPAN, R., *et al.* The effect of potential on electrodeposited CdSe thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2012, Vol. 15, no. 2, p. 174-180.

MEMMING, Rüdiger. Photoelectrochemical solar energy conversion. *Electrochemistry II*. Springer, Berlin, Heidelberg. 1988. p. 79-112.

NOWAK, M.; KAUCH, B.; SZPERLICH, P. Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy. *Review of scientific instruments*. 2009, Vol. 80, no. 4, p. 046107.

PANDEY, R. K.; ROOZ, A. J. N.; KULKARNI, S. K. Auger electron spectroscopic investigations of the influence of deposition parameters on the stoichiometry of n-CdSe films electrodeposited from low purity materials. *Thin solid films*. 1987, Vol. 150, no. 1, p. 51-58.

PAWAR, S. M.; MOHOLKAR, A. V.; BHOSALE, C. H. Influence of pH on electrochemically deposited CdSe thin films. *Materials Letters*. 2007, Vol. 61, no. 4-5, p. 1034-1038.

PUJARI, V. B., *et al.* Mercury–cadmium–selenide thin film layers: structural, microscopic and spectral response studies. *Materials Chemistry and Physics*. 2004, Vol. 83, no. 1, p. 10-15.

RAJESHWAR, K., *et al.* Photoelectrochemical characterization of CdSe thin film anodes. *Journal of the Electrochemical Society*. 1981, Vol. 128, no. 8, p. 1744-1750.

RENTERÍA RINCÓN, Isaías A.; MELÉNDEZ REYES, Angel M.; MIRANDA MERCADO, David A. Evaluación de las propiedades fotoelectroquímicas de los calcogenuros  $\text{Ag}_3\text{ZS}_3$  y  $\text{AgZS}_2$  con  $Z = \text{Sb}, \text{Ss}$  y  $\text{Bi}$  como fotoelectrodos en la conversión de energía solar. Magister. Bucaramanga.: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. 2017.

RUBIN, Holly-Dee, *et al.* Overlayer formation as a source of stability in the n-type photoelectrochemical cell the cell. *Journal of the Electrochemical Society*. 1987, Vol. 134, no. 1, p. 93-101.

SÁNCHEZ, M., *et al.* Electrosynthesis and characterization of  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  films. *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing. 2015, Vol. 582, no. 1, p. 012046.

SHEN, Cheng-min; ZHANG, Xiao-gang; LI, Hu-lin. Effect of pH on the electrochemical deposition of cadmium selenide nanocrystal films. *Materials Science and Engineering: B*. 2001, Vol. 84, no. 3, p. 265-270.

SINGH, Kehar., TANVEER, Rashidá. Electrochemical formation and photoelectrochemical characterization of (CdHg) Se films. *Journal of Materials Chemistry*. 1993, Vol. 3, no. 12, p. 1295-1298.

SURYANARAYANA, C.; NORTON, M. G. Determination of crystallite size and lattice strain. En: X-Ray Diffraction. Boston: Springer, 1998. p. 207-221.

TANVEER, Md Rashid; ANSARI, Shoeb A. Studies on photoelectroactive (CdHg)Se films in different redox systems. *Indian Journal of Chemical Technology*. 2013, Vol. 20, p.411-415.

TENNE, R.; HODES, G. Improved efficiency of CdSe photoanodes by photoelectrochemical etching. *Applied Physics Letters*. 1980, Vol. 37, no, 4, p. 428-430.

TOMKIEWICZ, M.; LING, I.; PARSONS, W. Morphology, properties, and performance of electrodeposited n-CdSe in liquid junction solar cells. *Journal of the Electrochemical Society*. 1982, Vol. 129, p. 2016-2022.

WENG, Shixing., COCIVERA, Michael. Preparation and characterization of Cd<sub>1-x</sub>Hg<sub>x</sub>Se thin films. *Chemistry of Materials*. 1992, Vol. 4, p. 615-619.

WHITSETT, C. R.; BROERMAN, J. G.; SUMMERS, C. J. Crystal Growth and Properties of Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Se Se Alloys. *Semiconductors and Semimetals*. Elsevier. 1981. Vol. 16, p. 53-118.

XU, Dongsheng, *et al.* Nanocrystal size control by bath temperature in electrodeposited CdSe thin films. *Journal of Materials Chemistry*. 2003, Vol. 13, no. 2, p. 360-364.

## ANEXOS

### Anexo A. Potencial formal del par $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$

El potencial de equilibrio  $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}$  para una solución con una concentración 0.050 M de  $\text{Cd}^{2+}$  puede ser calculado a partir de la ecuación de Nernst (ec.7)

$$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Cd}^{2+}}}{a_{\text{Cd}}} \quad (7)$$

en donde  $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = -0.403$  es el potencial estándar del par  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$ ,  $R$  es la constante universal de los gases ideales ( $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $T$  la temperatura ambiente del experimento (298,15 K),  $F$  la constante de Faraday ( $96500 \text{ J}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\text{e}^-$ ),  $n$  es la cantidad de electrones que intervienen en la reacción (2),  $a_{\text{Cd}^{2+}}$  y  $a_{\text{Cd}}$  son las actividades del  $\text{Cd}^{2+}$  y el Cd en la solución, respectivamente. Para soluciones diluidas,  $a_{\text{Cd}^{2+}}$  se puede aproximar a la concentración de  $\text{Cd}^{2+}$  en la solución, la actividad del Cd por ser sólido toma el valor de 1. Teniendo en cuenta que  $\ln = 2.303 \log$  y sustituyendo los valores anteriores en la ecuación (7) obtenemos la expresión para calcular el potencial equilibrio de la reacción:

$$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0.403 + 0.0295 \log(0.05) \quad (8)$$

$$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0.441 \text{ V vs SHE}$$

$$= -0.441 \text{ V} - 0.207 \text{ V} = -0.648 \text{ V vs Ag/AgCl}(3\text{M KCl})$$

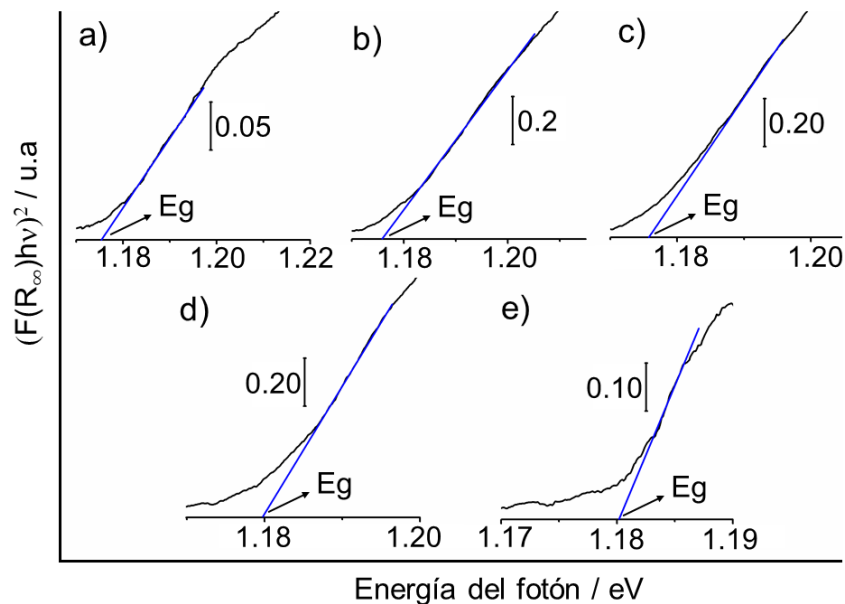
## Anexo B. Energía de brecha prohibida de las películas de SMC

La brecha de energía prohibida de las películas sintetizadas fue calculada a partir de mediciones de reflectancia difusa. Debido a que el SMC es un semiconductor con una estructura de bandas electrónicas parabólicas de transición directa<sup>11</sup>, el  $E_g$  se puede determinar siguiendo la metodología de McLean para transiciones directas ( $n = 2$ ) usando la función transformada de Kubelka-Munk (ec. 9)<sup>40</sup>:

$$[F(R_\infty)hv]^n = A (hv - E_g) \quad (9)$$

donde  $F(R_\infty)$  es la función de Kubelka-Munk,  $hv$  es la energía del fotón y  $A$  es la constante de proporcionalidad. En la Figura 11 se muestra el método gráfico para determinar  $E_g$  con la función transformada de Kubelka-Munk.

Figura 11. Gráficos de la función transformada de Kubelka-Munk versus la energía del fotón para las películas recocidas de selenuro de mercurio-cadmio obtenidas a los potenciales: (a) -0.56 V, (b) -0.58 V, (c) -0.60 V, (d) -0.62 V y (e) -0.64 V.



<sup>40</sup> NOWAK, M.; KAUCH, B.; SZPERLICH, P. Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy. *Review of scientific instruments*. 2009, Vol. 80, no. 4, p. 046107.