

# CdTe thin films electrodeposition on gold electrode in EDTA-Ammonia aqueous solutions

**Milagro Montilla, Domingo Alarcón y Reynaldo Ortiz\***

*Laboratorio de Electroquímica, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes. Mérida 5101, Venezuela. Telf/Fax: 58274240139.*

*\*reynaldo@ula.ve*

## Abstract

In the present work, we report the electrochemical growth and characterization of CdTe semiconductor thin films in alkaline solution. The electrodeposition was performed cathodically applying a constant potential. Tellurium (IV) and  $\text{Cd}^{2+}$  aqueous alkaline solutions were employed as precursor of CdTe. EDTA was used as complexing agent for  $\text{Cd}^{2+}$  ions. The thin film composition was determined by atomic emission spectroscopy with inductive coupling plasma (AES-ICP) and Energy Dispersive X-ray Analysis). UV-visible spectroscopy allowed determining the optical band gap energy, which was 1.64 eV. The photovoltaic experiment shows up that the synthesized CdTe thin film was p-type semiconductor.

**Key words:** Electrodeposition, CdTe, semiconductor, photovoltaic.

## Electrodeposición de películas delgadas de CdTe sobre electrodo de oro en soluciones acuosas de EDTA-Ammonio

### Resumen

En este trabajo se muestran los resultados obtenidos del estudio del crecimiento electroquímico y caracterización de películas delgadas del semiconductor CdTe. El crecimiento se realizó mediante la electrodeposición catódica a potencial constante a partir de soluciones acuosas alcalinas de las especies precursoras  $\text{TeO}_3^{2-}$  y  $\text{Cd}^{2+}$  y EDTA como agente complejante para el  $\text{Cd}^{2+}$ . La composición de las películas se determinó por espectroscopía de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (AES-ICP) y espectroscopía de dispersión de rayos X (EDX). Estudios realizados por espectroscopía de reflectancia UV-visible y fotovoltametría, permitieron determinar que las películas CdTe electrodepositadas presentan un comportamiento de semiconductor tipo p y un valor de brecha energética de 1,64 eV.

**Palabras clave:** Electrodeposición, CdTe, semiconductor, fotovoltametría.

### Introducción

En los últimos años se ha incrementado el estudio de semiconductores binarios formados por elementos de los grupos II – IV, en especial los llamados calcogenuros  $\text{CdX}$  ( $\text{X} = \text{Te}, \text{Se}$ ), debido a que presentan propiedades semiconductoras tales como: brecha energética (1,74 eV y 1,45 eV)[1] y alto coeficiente de absorción óptica que los ha-

cen adecuados para ser utilizados en la elaboración de depósitos fotoelectrónicos, como: transistores, detectores y celdas solares.

En particular, la técnica de electrodeposición es muy atractiva [2] para la obtención de películas delgadas de CdTe y CdSe entre otros semiconductores, debido al prácticamente nulo desperdicio de material involucrado en el proceso de deposición [3].

En la deposición catódica de películas delgadas de CdTe y CdSe, el electrolito contiene iones cadmio divalente y un compuesto de Te y/o Se, por ejemplo:  $\text{HTeO}_2^+$  o  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  originados al disolver el respectivo óxido  $\text{TeO}_2$  o  $\text{SeO}_2$  en medio ácido.

Para el caso de la electrodeposición en medio ácido de películas de CdTe sobre distintos materiales electródicos, el mecanismo de electrodeposición reportado [4, 5] implica la reducción de  $\text{HTeO}_2^+$  para formar  $\text{Te}^0$  y  $\text{Te}^{2-}$ , los que reaccionan con el  $\text{Cd}^{2+}$  para formar la película de CdTe; en estos reportes se ha indicado que para obtener depósitos estequiométricos de CdTe, es necesario el uso de un electrolito con una alta concentración  $\text{Cd}^{2+}$  (cerca de 1 M) y una baja concentración de  $\text{TeO}_3^{2-}$  (cerca de  $5 \times 10^{-4}$  M), lo cual hace que la velocidad del proceso de electrodeposición sea muy baja, ya que la misma está controlada por la velocidad de reducción del  $\text{TeO}_3^{2-}$ . El uso de concentraciones altas de  $\text{TeO}_3^{2-}$  acelera el proceso de electrodeposición, sin embargo de esta manera se obtienen películas contaminadas con grandes excesos de Te elemental en detrimento de la calidad del semiconductor. Experiencias anteriores [6, 7], han mostrado que el uso de soluciones alcalinas desplaza el potencial de reducción del ión  $\text{TeO}_3^{2-}$  a valores más negativos que en medio ácido, se favorece la formación de  $\text{Te}^{2-}$  y la formación de telurio elemental se hace más lenta, por lo cual el semiconductor obtenido no presenta grandes excesos de  $\text{Te}^0$ . Sin embargo, en los reportes citados se observa que persiste el uso de muy bajas concentraciones de Te(IV), por el orden de  $10^{-4}$  M en relación a la de Cd(II) que llegan incluso al orden de 1 M, puesto que la velocidad del proceso de electrodeposición está controlada por la concentración de Te(IV) los procesos de electrodeposición reportados, son muy lentos. En este trabajo nos propusimos crecer películas delgadas de CdTe en medio alcalino usando concentraciones de  $\text{TeO}_3^{2-}$  mayores que las reportadas para aumentar la velocidad del proceso de electrodeposición. Adicionalmente se usó un agente complejante para desplazar el potencial de deposición del cadmio(II) a potenciales más positivos e intentar impedir la formación de cadmio elemental en la película de CdTe.

## Parte Experimental

Para realizar los experimentos electroquímicos se utilizó una celda de vidrio de un solo compartimiento y un sistema de tres electrodos donde el electrodo de trabajo era una lámina de oro de  $0,50 \text{ cm}^2$ ; el contraelectrodo, una lámina de Pt de  $2,86 \text{ cm}^2$  y el electrodo de referencia uno de Ag/AgCl en KCl saturado. Para todos los experimentos de crecimiento de las películas de CdTe se empleó como medio electrolítico una solución 0,1 M de EDTA en medio amoniacal ajustada a pH 10.

Para los estudios fotovoltamperométricos se utilizó una celda de vidrio diseñada para tal fin, dotada de una ventana óptica de cristal de cuarzo. Para iluminar el electrodo se empleó una lámpara de tungsteno-halógeno de 75 W.

Para los estudios electroquímicos y fotovoltamperométricos se utilizó un potenciostato/galvanostato AUTOLAB 20 de Ecochemie.

Los estudios de Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Acoplado por Inducción (ICP-AES) se realizaron en un equipo Sequential ICP-AES Liberty AX marca Varian.

Las medidas de la Espectroscopía de Reflectancia en UV-visible se registraron con un sistema dotado de un detector de arreglo de diodos OMA 2000 de EG&G PAR acoplado a un sistema computarizado.

Los estudios de Microscopía de Barrido Electrónico y EDX se efectuaron en un microscopio electrónico de barrido marca HITACHI modelo S-2500.

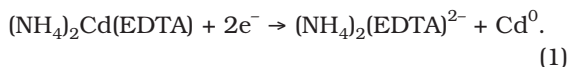
Los reactivos empleados fueron de alta pureza y las soluciones se prepararon con agua ultrapura de  $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ . Todos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente de  $22^\circ\text{C}$ .

## Resultados y Discusión

### Estudio voltamperométrico

Inicialmente se realizaron los estudios voltamperométricos de las soluciones aisladas de los precursores del semiconductor CdTe. En la Figura 1, se muestra la respuesta voltamperométrica obtenida durante un barrido catódico reali-

zado a una velocidad de barrido de 50 mV.s<sup>-1</sup> correspondiente al electrodo de Au sumergido en una solución de a) Cd<sup>2+</sup> 0,1 M y b) TeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 0,01 M en EDTA 0,1 M a pH = 10. Se puede observar que el potencial de pico para la reducción de Cd<sup>2+</sup> (reacción (1)) es de -1,08 V.



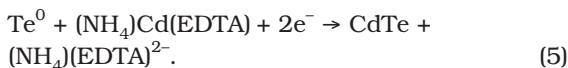
Para la reducción de TeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> se observan dos picos, uno a -0,73 V y otro -1,03 V, los cuales se atribuyen a los siguientes procesos[6]:



La respuesta voltamperométrica del electrodo de Au en una solución en la cual están presentes ambos precursores en concentraciones de Cd<sup>2+</sup> 0,1 M y TeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 0,01 M, la forma del voltamperograma cambia radicalmente (Figura 2), donde se observan una corriente de reducción entre -0,5 y -1,0 V; un hombro en -1,06 V y un pico en -1,13 V.

La corriente de reducción observada entre -0,5 y -1,0 V, se atribuye a la formación inicial de Te<sup>0</sup> según la ecuación (3) y la adsorción inmediata de iones Cd<sup>2+</sup> sobre el telurio y la formación a subpotenciales de CdTe [7]. Los picos a -1,06 V y -1,13 V corresponden a la formación Te<sup>2-</sup> y a la reducción de Cd<sup>2+</sup>, respectivamente, esta vez sobre la película de CdTe formada inicialmente. Simultáneamente, se forma CdTe másico por la reacción directa entre Cd<sup>2+</sup> y Te<sup>2-</sup>. El esquema global de la reacción se puede resumir como:

Sobre la superficie de Au:



Sobre la superficie de CdTe:

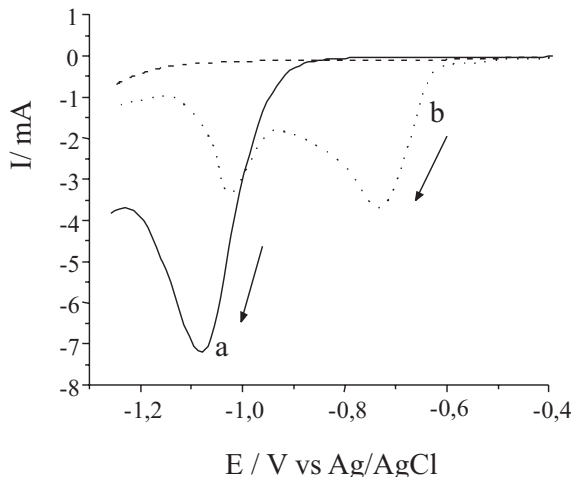
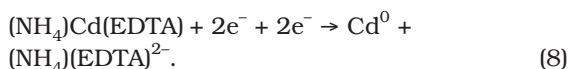
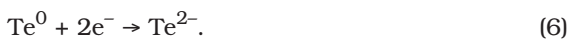


Figura 1. Respuesta voltamperométrica del electrodo de oro en una solución de (a) Cd<sup>2+</sup> 0,1 M + EDTA 0,1 M (línea continua) y b) TeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 0,01 M + EDTA 0,1 M (línea punteada). El blanco lo representa la línea cortada.

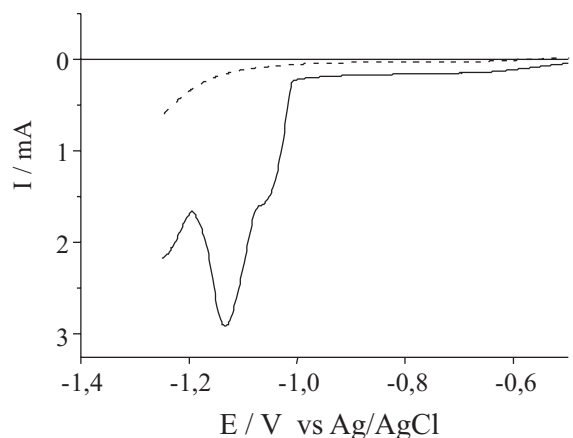


Figura 2. Respuesta voltamperométrica del electrodo de oro en una solución de Cd<sup>2+</sup> 0,1 y TeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 0,01 M en EDTA 0,1 M a pH 10. La línea punteada corresponde al blanco.

### Electrodeposición de CdTe

La deposición de las películas delgadas de CdTe sobre el electrodo de oro se realizó en modo potencioestático sin agitación, para lo cual se estudió la aplicación de distintos valores de potencial entre -1,0 a -1,2 V, de acuerdo con los resultados voltamperométricos. Para poder mantener una densidad de corriente relativamente alta y así obtener una película de espesor adecuado en

un corto tiempo, se determinó que el potencial mínimo requerido era de  $-1,2$  V. En la Figura 3 se muestra el transitorio de corriente registrado al aplicar un potencial de  $-1,2$  V durante 600 segundos al electrodo de Au en una solución amoniacal de  $\text{Cd}^{2+}$   $0,1$  M y  $\text{TeO}_3^{2-}$   $0,01$  M en EDTA  $0,1$  M a  $\text{pH}= 10$ .

En el transitorio se observa que la corriente se estabiliza en un valor de  $0,47 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , indicando la persistencia del proceso de reducción. Simultáneamente, se puede observar la formación de un depósito muy adherente y de color azul sobre la superficie del electrodo de Au. Al integrar el área bajo la curva del transitorio, se obtiene la carga ( $Q$  en  $\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) involucrada en el proceso de electrodeposición con la cual podemos estimar el espesor ( $d$ ) de la película de CdTe de acuerdo a la relación:

$$d = \frac{QP}{nF\rho}, \quad (9)$$

donde  $P$  es el peso molecular del CdTe ( $167,08$  g/mol)  $n$  el número de electrones transferidos,  $F$  la constante de Faraday ( $96.485$  C.mol $^{-1}$ ) y  $\rho$  la densidad del CdTe ( $4,873$  g.cm $^{-3}$ ). Después de  $600$  s de electrólisis se observa un recubrimiento total del electrodo de trabajo siendo el espesor promedio estimado por la relación (9) de  $12 \mu\text{m}$ . Vale la pena destacar que el tiempo reportado para crecer películas de  $2 \mu\text{m}$  bajo régimen de agitación, está en el orden de  $2$  a  $3$  horas [5], de tal manera que con las condiciones empleadas en este trabajo, que corresponde a la electrodeposición sin agitación, ese tiempo se reduce considerablemente.

Luego del período de electrodeposición, el electrodo de Au se extrajo de la solución y se enjuagó repetidas veces con agua ultrapura antes de realizar la caracterización del producto.

## Caracterización de la película de CdTe

### ICP-AES

La preparación de las muestras para los estudios de ICP-AES consistió en disolver cada película delgada en  $\text{HNO}_3$  (conc), posteriormente se diluyó hasta obtener soluciones al 1% de  $\text{HNO}_3$ . Los detalles del procedimiento han sido reportados en un trabajo previo [8]. Del análisis de la

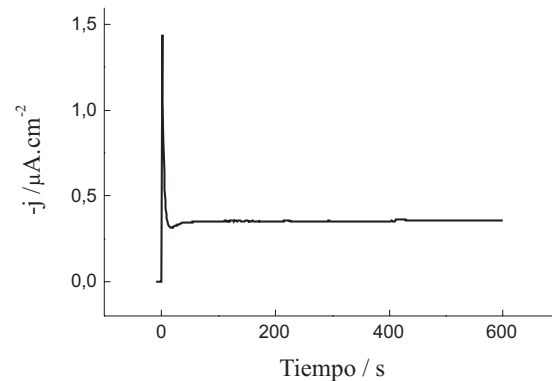


Figura 3. Transitorio potencioestático ( $E = -1,2\text{V}$ ;  $t = 600$  s) para la deposición de CdTe sobre oro desde una solución de  $\text{Cd}^{2+}$   $0,1$  y  $\text{TeO}_3^{2-}$   $0,01$  M en EDTA  $0,1$  M a  $\text{pH} 10$ .

concentración molar de cada elemento, se pudieron extraer los porcentajes en términos atómicos de cada uno de ellos, reportando los resultados en la Tabla 1.

### Microscopía electrónica y EDX

El estudio de la morfología de las películas sintetizadas se realizó por microscopía electrónica de barrido. En la Figura 4 se muestra la microfotografía obtenida de la película de CdTe, donde se aprecia la formación del depósito sobre la superficie del electrodo de manera uniforme y la formación de cúmulos con apariencia de “coliflor”, lo cual concuerda con trabajos reportados previamente [4].

Simultáneamente a la microscopía electrónica, se realizó el estudio por EDX con la finalidad de comprobar los resultados obtenidos por ICP-EAS; un promedio de los resultados se muestran en la Tabla 1.

Se puede observar una concordancia entre los resultados obtenidos empleando ambas técnicas. Con los mismos se puede inferir que la película formada tiene una fórmula empírica aproximada:  $\text{CdTe}_{1,15}$ , que corresponde a una relación Cd:Te de  $1:1$  con un exceso de Te elemental.

### Fotovoltamperometría

La respuesta fotoelectroquímica de las películas delgadas de CdTe fue estudiada realizando un barrido de potencial entre  $-0,8$  V y  $-1,2$  V en una solución de  $\text{K}_2\text{SO}_4$   $1$  M burbujeada con  $\text{N}_2$ , en la oscuridad y luego con iluminación.

Tabla 1  
Composición promedio de las películas de CdTe sintetizadas

EDX		ICP-AES	
Cd % (Atm)	Te % (Atm)	Cd % (Atm)	Te % (Atm)
46,17	53,83	48,35	51,65

En la Figura 5 se observa las respuestas voltamperométricas de las películas delgadas de CdTe sintetizadas en medio básico.

Por medio de estos experimentos fotoelectroquímicos se estudió el comportamiento voltamperométrico de las películas semiconductoras de CdTe sumergidas en una solución de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M como electrolito soporte, bajo la influencia de luz visible. La corriente de reducción que se registra durante el barrido catódico, se atribuye a la reacción de reducción del H<sub>2</sub>O, y se observa que la iluminación da origen a un incremento de la misma. El hecho que la fotocorriente se produzca en un barrido de potencial negativo, indica que en la película los electrones son los portadores de carga minoritarios, y su concentración aumenta con la iluminación, lo cual es un comportamiento típico para semiconductores tipo p. [9].

**Determinación de la brecha energética (Eg)**

La determinación de la brecha energética para las películas delgadas de CdTe se realizó por espectroscopía de reflectancia en la región del UV-visible, en el intervalo de 250 nm a 1000 nm.

El CdTe es un semiconductor de brecha directa [4], por lo cual la energía de la brecha prohibida está relacionada con el coeficiente de absorción α, mediante la relación [10]:

$$\alpha = \sqrt{\frac{B[h\nu - E_g]}{h\nu}}, \tag{10}$$

donde α es el coeficiente de absorción, B es una constante, hν la energía del fotón y E<sub>g</sub> la brecha energética. Por otro lado, para un experimento de reflectancia, el cambio normalizado de reflectividad (ΔR/R), se puede relacionar con la absorbancia de acuerdo a la ecuación [11]:

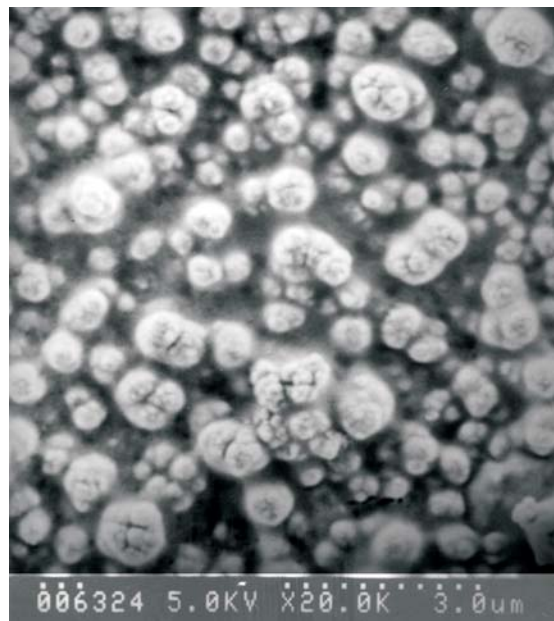


Figura 4. Microfotografía de una película de CdTe crecida sobre el electrodo de oro a potencial constante E = -1,2 V durante 600 s.

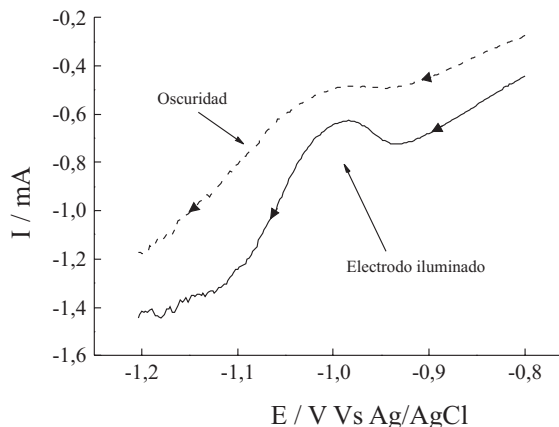


Figura 5. Respuesta voltamperométrica de una película de CdTe depositada sobre oro y sumergida en una solución de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M saturada de aire: (—) con iluminación, (.....) en la oscuridad.

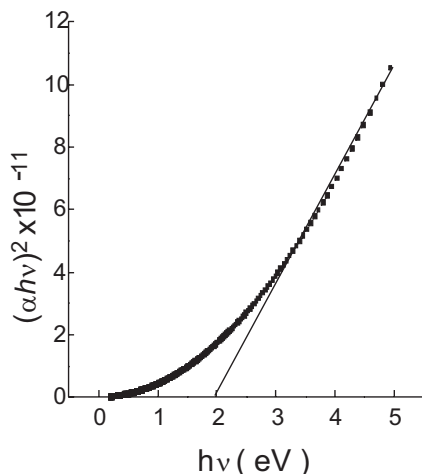


Figura 7. Gráfico de  $(\alpha hv)^2$  vs  $hv$  para la película delgada de CdTe.

$$A = \alpha \cdot d = \frac{\Delta R}{R}, \quad (11)$$

donde:

$A$  = Absorbancia.

$\alpha$  = Coeficiente de absorción óptica.

$d$  = Grosor de la película.

$\frac{\Delta R}{R}$  = Cambio normalizado de reflectividad.

De esta manera, graficando  $(\alpha hv)^2$  vs  $hv$  del espectro de reflectancia (Figura 7) y extrapolando la porción lineal de la curva a  $\alpha = 0$ , se encontró un valor para la brecha energética de 1,64 eV cual es algo mayor que el valor promedio reportado para el semiconductor a 300 K que esta cerca de 1,5 eV [5]. El incremento observado de la brecha energética es una indicación de la codeposición de telurio elemental, lo que imprime al semiconductor un carácter de tipo p, ya que el exceso de átomos de Te induce estados o interbandas cerca de la banda de valencia del CdTe [4], estando esto en concordancia con los resultados obtenidos por fotovoltamperométrica.

## Conclusiones

Se logró crecer películas de CdTe bajo condiciones potencioestáticas, desde soluciones acuosas contentivas de las especies  $Cd^{2+}$  y  $TeO_3^{2-}$  en medio básico. Combinando el uso de EDTA como agente acomplejante para el cadmio(II) y al-

tas concentraciones de telurio(IV), se logró reducir considerablemente el tiempo necesario para la obtención de esas películas. El análisis de las películas reveló una fórmula empírica  $CdTe_{1,15}$ , que corresponde a CdTe con un exceso de telurio elemental. El semiconductor sintetizado presentó comportamiento tipo p y un valor de brecha energética de 1,64 eV, que lo hace un material adecuado para aplicaciones fotovoltaicas.

## Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento al LARSA – ULA por la realización de los análisis de AES-ICP y al CDCHT-ULA proyecto C-1327-05-08-B por el apoyo financiero.

## Referencias Bibliográficas

1. Hodes G. "Chemical Solution of Deposition Semiconductor Films". New York, NY, USA, Marcel Dekker Incorporated (2002).
2. Lincot D.: "Electrodeposition of semiconductors", *Thin Solid Films* 487 (2005) 40-48.
3. Morris G.C., Dass S.K.: "Some Fabrication Procedures for electrodeposited CdTe solar cells", *Int. J. of Solar Energy*, 12 (1992) 95-108.
4. Kampmann A., Cowache, P., Vedel J., Lincot D.: "Investigation of the influence of the electrodeposition potential on the optical, photoelectrochemical and structural properties of as-deposited CdTe", *J. Electroanal. Chem.* 387 (1995) 53-64.
5. Peter L.M., Wang R.L.: "Channel flow cell electrodeposition of CdTe for solar cells", *Electrochemistry Communications* 1 (1999) 554-558.
6. Dergacheva M.B., Statsyuk V.N., Fogel L.A.: "Electrodeposition of CdTe from ammonia-chloride buffer electrolytes", *M.B.. J. Electroanal. Chem.* 579(2005) 43-49.
7. Watanabe H., Kuniaki M., Tetsuji H., Awakura Y.: "Potential-pH Diagram of the Cd-Te-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O System and Electrodeposition Behavior of CdTe from Ammoniacal Alkaline Baths", *J. of the Electrochem. Soc.*, 146 (5) (1999) 1798-1803.

8. Araujo J., Ortiz R., López-Rivera A., Ortega J.M., Montilla M., Alarcón D.: "Electrochemical growth of CuInSe<sub>2</sub> thin film on different substrates from alkaline medium. Characterization of the films", J. Solid State Electrochem., 11 (3) (2007) 407-412.
9. Sanders B., Cocivera M.: "Characterization of cadmium selenide electrodeposited from diethylene glycol solution containing tri-n-butylphosphine selenide", J. of Electrochem. Soc. 134 (1987) 1075-1080.
10. Tauc J. (Ed.) Amorphous and Liquid Semiconductors, Plenum, New York (1974).
11. Robert James G.: "Spectroelectrochemistry theory and practice", Plenum, New York (1998).

Recibido el 10 de Enero de 2007

En forma revisada el 08 de Octubre de 2007