



FACULTAD DE CIENCIAS

PROGRAMA DE LICENCIATURA EN CIENCIAS MENCIÓN BIOLOGÍA
O QUÍMICA

**ELECTRODEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS DE
COBRE, INDIO Y HIERRO EN DIMETIL SULFÓXIDO**

UNIDAD DE INVESTIGACIÓN II PARA OPTAR AL GRADO DE
LICENCIADA EN CIENCIAS MENCIÓN QUÍMICA

AMELIA GARMENDIA OLIVARES

DIRECTOR

DR. GONZALO RIVEROS PATRONI

Valparaíso, Chile

2013

Agradecimientos

Es difícil en estos momentos recordar a todas las personas que han aportado en mis años de aprendizaje, sé que he conocido personas que hicieron un aporte ya sea positivo o negativo en mi vida, ambos los agradezco, porque gracias a estos aprendí a ser una mejor persona.

Agradezco al Proyecto Fondecyt N° 1110546, por proporcionar el financiamiento, cual fuese necesario para la realización de todas las actividades experimentales a realizar en mi tesis.

Primero quiero agradecer el apoyo siempre incondicional y fortalecedor de mis padres, los regalones de mis hermanas y sobrinito. Además, de siempre recordar a mis profesores formadores, de los cuales siempre tome su ejemplo de perseverancia y tolerancia por las demás personas, los admiro por atreverse a enseñar, creo sinceramente que es difícil, pero me han demostrado que se puede.

Agradecer a todas las personas que me regalan sonrisas que llenan de energía, estos son todos los amigos y conocidos. Algunos de ellos son, Matías Rioja, Carla Báez, Verónica Núñez, Claudia Contreras, Valeria Palma, Catherine Pérez, Valentín Peñaloza.

A mi Pololo Roberto Olavarría, gracias por siempre apoyarme en mis decisiones y ayudarme cuando más lo necesito.

A mi profesor tesista, Gonzalo Riveros que admiro sus conocimientos y su grata disposición a compartirlos para todos sus alumnos, sin preferencias. Trataré de imitar su ética y profesionalismo. Siempre mis mejores deseos y agradecimientos por la oportunidad de trabajar bajo su dirección.

También, agradezco a los compañeros de carrera y profesores, de los que siempre obtuve el apoyo logístico, en la realización de actividades para la formación de la comunidad universitaria o vecinal.

Índice

RESUMEN.....	1
I. INTRODUCCIÓN.....	2
I.I PRINCIPIOS DEL FUNCIONAMIENTO DE LAS CELDAS FOTOVOLTAICAS	3
I.II TIPOS DE SEMICONDUCTORES	5
I.III CELDAS FOTOVOLTAICAS	7
II. MARCO TEÓRICO.....	8
II.I UTILIZACIÓN DE LAS CELDAS FOTOVOLTAICAS	8
II.II ÓXIDOS CONDUCTORES TRANSPARENTES (TCO).....	10
II.III TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN PARA TCOs	12
II.IV ELECTRODEPOSICIÓN DE Cu_2O	13
II.V DEPOSICIÓN DE In_2O_3	15
II.VI ELECTRODEPOSICIÓN DE Fe_2O_3	16
II.VII ELECTRODEPOSICIÓN DE ÓXIDOS DESDE SOLUCIONES DE DMSO.....	17
III. HIPÓTESIS	19
IV. OBJETIVO GENERAL	20
V. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
VI. METODOLOGÍA.....	21
VI.I EXPERIENCIAS ELECTROQUÍMICAS	22
VI.II ANÁLISIS DE PELÍCULAS DELGADAS	24
VII. RESULTADOS Y DISCUSIONES	25
VII.I PELÍCULAS DE Cu_2O	25
VII.I.I Estudios electroquímicos	25
VII.II CARACTERIZACIÓN A PELÍCULAS DE Cu_2O	34
VII.II.I Análisis XRD	34
VII.II.II Análisis AFM.....	36
VII.II.III Análisis óptico	38
VII.III CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	41
VII.III.I Gráficos de Mott-Schottky.....	41
VII.IV PELÍCULAS DE In_2O_3	43
VII.IV.I Estudios electroquímicos.....	43

VII.V CARACTERIZACIÓN A PELÍCULAS DE IN_2O_3	51
<i>VII.V.I Análisis XRD</i>	51
<i>VII.V.II Análisis Óptico</i>	52
VII.VI CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	53
<i>VII.VI.I Gráficos de Mott-Schottky</i>	53
VII.VII PELÍCULAS DE Fe_2O_3	54
<i>VII.VII.I Estudios electroquímicos</i>	54
<i>VII.VII.II Electrodeposición de películas de Fe_2O_3</i>	60
VII.VIII CARACTERIZACIÓN A PELÍCULAS DE Fe_2O_3	61
<i>VII.VIII.I Análisis XRD</i>	61
<i>VII.VIII.II Análisis óptico</i>	63
VII.IX CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	65
<i>VII.IX.I Gráficos de Mott-Schottky</i>	65
<i>VII.IX.II Medidas fotoelectroquímicas</i>	66
VII.X ELECTRODEPOSICIÓN DE MEZCLAS	68
VIII. CONCLUSIONES	69
IX. BIBLIOGRAFÍA	70

Resumen

En este trabajo se realizó la electrodeposición y caracterización de óxidos metálicos $M^{(I)}_2O$ ($M^I = Cu$) y $M^{(III)}_2O_3$ ($M^{III} = Fe, In$) desde soluciones de $Cu(ClO_4)_2$, $InCl_3$ y $FeCl_3$ sobre un sustrato de FTO, utilizando un solvente no acuoso DMSO (Dimetilsulfóxido) y como precursor oxígeno molecular. La obtención de estos óxidos genera expectativas sobre la obtención de semiconductores transparentes del tipo-p con estructura delafosita $CuM^{(III)}O_2$ ($M^{(III)} = In, Fe$), desde soluciones de DMSO por métodos electroquímicos. Lo anterior basado en que se lograron obtener películas finas por electrodeposición, las cuales son cristalinas en los casos de Cu_2O y Fe_2O_3 , este último sólo con tratamiento térmico. Los valores de band gap para ambos materiales concuerdan con los registrados en la bibliografía, donde los valores obtenidos para las películas de Cu_2O son de transición directa alrededor de 2.25 eV y los obtenidos para las películas de $\alpha-Fe_2O_3$ para transición directa 2.08 eV e indirecta 2.15 eV. El valor de nivel de dopaje en las películas de Cu_2O a $50^\circ C$ es de $8.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ y para las obtenidas a $80^\circ C$ son de $2.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. El valor de portadores mayoritarios donantes de carga obtenidos para las películas de $\alpha-Fe_2O_3$ son de $1.59 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

En el caso del In_2O_3 , las películas formadas fueron extremadamente delgadas, por lo que no se logró una buena caracterización estructural, óptica y electroquímica.

I. Introducción

A mediados del siglo XVIII comenzó la revolución industrial, provocando un aumento en la demanda de fuentes de energía requeridas para el uso de las nuevas tecnologías. Los cambios producidos por estas tecnologías iniciaron una serie de avances que ayudaron al incremento sostenido de la población y a la par de las demandas de recursos naturales para solventar las necesidades básicas. Inicialmente se utilizó el carbón como combustible, en una segunda etapa se incorporó el uso del petróleo y sus derivados, debido a su mayor poder calórico y a las variadas aplicaciones. La combustión de este tipo de compuestos produce gases como el CO_2 , que generan el efecto invernadero, además de compuestos tóxicos para el medioambiente y los seres humanos, contribuyendo tanto al calentamiento global como al deterioro de la naturaleza.

Los combustibles fósiles son un recurso no renovable, la demanda histórica de energía en los países desarrollados ha llevado a la explotación indiscriminada de estos yacimientos. Este hecho ha incrementado los precios de estos combustibles, causando problemas geopolíticos. Un ejemplo, son los conflictos entre países del medio oriente y occidente por el dominio de las principales zonas de explotación de petróleo. Estas situaciones crean la necesidad de buscar nuevas formas de obtención de energía que sean eficientes, de fácil acceso y que tengan una mínima alteración sobre el medio ambiente. Esta búsqueda ha fomentado el interés en la utilización de fuentes energéticas alternativas y no convencionales como energía eólica, energía geotermal, hidrotermal, biomasa, hidráulicas, celdas fotovoltaicas y fotoelectroquímicas.

Desde la revolución industrial el abastecimiento energético ha sido un tema estratégico a nivel de estado. La diversidad de la matriz energética en las naciones, determina su capacidad de enfrentar eventuales crisis causados por conflictos geopolíticos y/o desastres naturales que alteren el suministro de energía a las industrias y a la población, como por ejemplo, la crisis del petróleo de EEUU en los años 70s, la crisis del Gas Natural en Chile a mediados de la década pasada. En ambos casos la disminución del suministro energético afectó directamente la economía de estos países por depender de una fuente energética. Como estrategias muchos países han optado por diversificar su matriz energética priorizando el uso de fuentes de energías renovables, aprovechando sus características geográficas (geotérmica, hidroeléctrica, solar, eólica),

en otros casos han definido políticas que favorezcan la diversificación y disminución del impacto ambiental.

En Chile no existe una política de diversificación energética, es más, en los últimos años se ha fomentado el uso de combustibles fósiles como principal fuente de energía para la generación de energía eléctrica, la que se ha concentrado principalmente en abastecer las zonas industrializadas y minera a lo largo de Chile.

En el norte de Chile, se ubica el desierto de Atacama, zona más seca del mundo y con una alta radiación solar. Con el fin de buscar diferentes fuentes de energía renovables en Chile, las celdas fotovoltaicas capaces de transformar energía solar en energía eléctrica, son de especial interés para el aprovechamiento de las características del norte de Chile: Zona con alta radiación solar y una concentración de la actividad minera (alta demanda energética).

I.I Principios del funcionamiento de las celdas fotovoltaicas

Las celdas fotovoltaicas (PV de su nombre en inglés Photovoltaic) o celdas solares se refiere a dispositivos en estado sólido formado por semiconductores que producen una corriente eléctrica a partir de la luz solar por medio del efecto fotovoltaico. Sus fundamentos se basan en la teoría de bandas, donde los materiales son capaces de producir un flujo de electrones por la incidencia de la radiación solar.

La teoría cuántica señala que los átomos tienen niveles de energía discretos cuando están aislados unos de los otros, en el caso, cuando se consideran una gran cantidad de átomos la situación cambia drásticamente, combinando los niveles energéticos. Realizando un experimento imaginario en el que un conjunto de N átomos idénticos se encuentran próximos, se observan los siguientes cambios en la estructura electrónica:

- ❖ Cuando los N átomos se encuentran muy próximos, las funciones de onda electrónicas se empiezan a traslapar y la interacción entre ellos ocasiona que cada nivel energético se divida en N niveles con energías ligeramente diferentes.

- ❖ En un sólido macroscópico, N es del orden de 10^{23} , de modo que cada nivel se divide en un número muy grande de niveles energéticos llamadas bandas. Los niveles están espaciados casi continuamente dentro de una banda de energía o banda permitida, se encuentran separadas unas de las otras por brechas denominadas bandas prohibidas.
- ❖ El ancho de estas bandas dependerá del tipo de átomo y del tipo de enlace en el sólido. Las bandas se designan por las letras s, p, d, entre otros, de acuerdo al valor del momentum angular orbital del nivel energético al cual están asociadas.

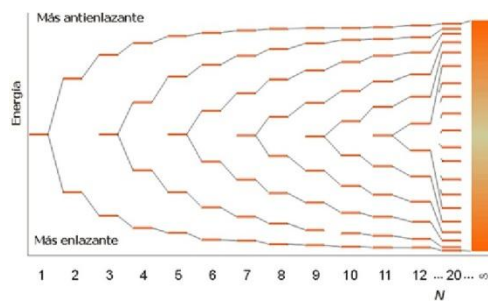


Figura 1. Esquema red de la red cristalina de la teoría cuántica

Las bandas asociadas con las capas completas internas en los átomos originarios tienen las cuotas exactas de electrones que les permite el principio de exclusión de Pauli. En estas bandas los orbitales no sufren alteraciones significativas y retienen su carácter atómico al formarse el sólido. Sin embargo, la banda correspondiente a la capa atómica más externa, ocupada por los electrones de valencia, son los que le otorgan las propiedades conductoras. Si la banda más externa no está completamente llena, se denomina banda de conducción. Al contrario, si está llena, se llama banda de valencia y la banda vacía que queda inmediatamente encima de esta última recibe el nombre de banda de conducción (figura 2).

En base a esta teoría es posible definir los distintos tipos de materiales de acuerdo a sus propiedades de transporte de corriente eléctrica (figura 2):

- ❖ **Conductor** es toda sustancia en que la energía del primer estado electrónico vacío, se encuentra inmediatamente adyacente a la energía del último estado electrónico ocupado. En otros términos, un conductor es un material en el cual la última banda ocupada no está completamente llena.
- ❖ **Aislante** es toda sustancia en que la energía del primer estado electrónico vacío se encuentra separada, por una brecha finita, de la energía del último estado electrónico ocupado.
- ❖ **Semiconductor** es un material aislante en que el ancho de banda prohibida es menor que 1eV.

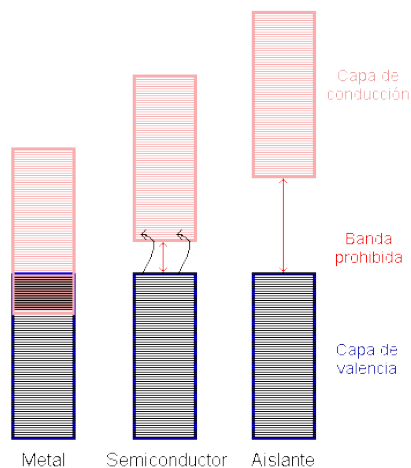


Figura 2. Representación del Band Gap, entre las Bandas de Valencia y Conducción de los diferentes tipos de materiales, Metales, Semiconductores, Aislantes.

I.II Tipos de semiconductores

En general los semiconductores se clasifican de acuerdo a su origen como intrínseco y extrínseco respectivamente:

Un semiconductor intrínseco es cuando se encuentra en estado puro, o sea, que no contiene ninguna impureza, ni átomos de otro tipo dentro de su estructura. En ese caso, la cantidad de huecos que dejan los electrones en la banda de valencia al atravesar hacia la banda prohibida será igual a la cantidad de electrones libres que se encuentran presentes en la banda de conducción.

Cuando se eleva la temperatura de la red cristalina de un semiconductor intrínseco, algunos de los enlaces covalentes se rompen y varios electrones pertenecientes a la banda de valencia se liberan de la atracción que ejerce el núcleo del átomo sobre los mismos. Esos electrones libres saltan a la banda de conducción y allí funcionan como "electrones de conducción", pudiéndose desplazar libremente de un átomo a otro dentro de la misma estructura cristalina, siempre que el semiconductor se estimule con el paso de una corriente eléctrica.

Un semiconductor extrínseco se genera cuando a la estructura molecular cristalina de un semiconductor se le introducen pequeñas cantidades de átomos de otros elementos o "impurezas". Generalmente los átomos de las "impurezas" corresponden también a elementos semiconductores que, en lugar de tener el mismo número de electrones de valencia que el átomo puro, pertenecen a los dos grupos adyacentes en la tabla periódica. Un ejemplo es el silicio el cual tiene cuatro electrones de valencia y se dopan con elementos con tres electrones de valencia, como galio (Ga) o indio (In)), también puede realizarse con elementos que poseen cinco electrones de valencia, como antimonio (Sb) o arsénico (As).

Existen dos tipos de semiconductores extrínsecos, dependiendo que la impureza tenga mayor o menor número de electrones de valencias que el átomo puro se clasifican en:

Semiconductores extrínsecos tipo- n: estos se producen cuando al material se le adicionan dopantes dadores de electrones. Estas impurezas, forman nuevos niveles de energía, cercanos a la banda de conducción del semiconductor. De esta manera, la diferencia de energía entre los niveles de las impurezas y la banda de conducción es pequeña en comparación a la diferencia de energía entre la banda de valencia y conducción (Band Gap, denominación en inglés). A temperatura ambiente, es posible la ionización total de los niveles de impurezas transfiriendo los electrones a la banda de conducción, generando la conducción eléctrica en el semiconductor. En este caso, los electrones en la banda de conducción son los responsables de la corriente eléctrica, y son denominados portadores mayoritarios negativos.

Semiconductores extrínsecos tipo- p: estos se producen cuando al material se le adicionan dopantes aceptores de electrones. Estas impurezas forman nuevos niveles de energía cercanos a la banda de valencia del semiconductor. De esta manera, la

diferencia de energía entre los niveles de las impurezas y la banda de valencia es pequeña en comparación al *Band Gap* de energía del material. A temperatura ambiente, es posible la ionización total de la banda de valencia transfiriendo los electrones a los niveles de energía de la impureza, generando la conducción eléctrica en el semiconductor. En este caso, los huecos en la banda de valencia son los responsables de corriente eléctrica y son denominados portadores mayoritarios positivos.

La ventaja que presentan los semiconductores extrínsecos es que sus propiedades se pueden manejar agregando diferentes concentraciones de átomos que puedan actuar como impurezas, lo que permite encontrar condiciones óptimas para la obtención de materiales semiconductores con diversas aplicaciones.

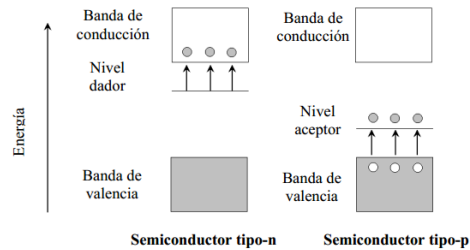


Figura 3. Esquema general de los tipos de semiconductores extrínsecos. Círculos grises son electrones y círculos blancos son huecos

I.III Celdas fotovoltaicas

Las celdas fotovoltaicas son dispositivos formados por dos semiconductores (tipo n y p). Esto genera una barrera de potencial que separa este par de portadores, lo que produce una corriente eléctrica (dependiente del área de la celda) y un voltaje (dependiente del tipo de semiconductores). Un esquema simplificado de este tipo de dispositivos, se puede apreciar en la Figura 4. Cuando incide la radiación solar, se excitan los electrones de ambos semiconductores, pasando desde la banda de valencia a la banda de conducción, este flujo de electrones genera una corriente que puede ser utilizada para generar trabajo. Posteriormente y cerrando el circuito los electrones

movilizados vuelven a los semiconductores, compensando la carga positiva de los huecos anteriormente generados.

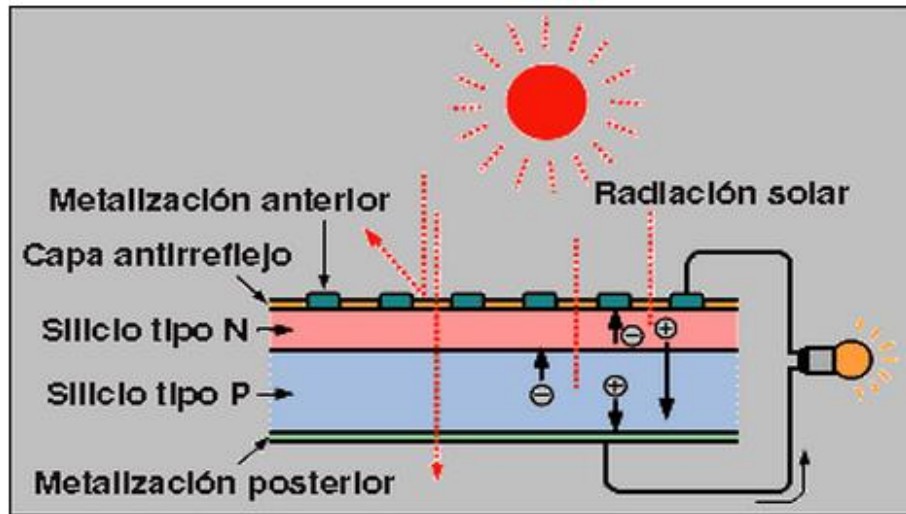


Figura 4. Celda fotovoltaica con semiconductores tipo p-n.

II. Marco Teórico

II.1 Utilización de las celdas fotovoltaicas

En los últimos 20 años, la producción de celdas fotovoltaicas basadas en silicio se ha visto incrementada debido al aumento en la eficiencia de estos dispositivos, y un menor costo en la producción. En efecto, el 90% de los paneles solares comercializados están basados en silicio, ya sea, monocristalinos, policristalinos, o en películas finas [1]. Sin embargo, este no es el único material en el que se basan las celdas fotovoltaicas, destacándose también el CdTe y el $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$ [2].

Así, el principal problema en el desarrollo de celdas fotovoltaicas es el crecimiento de capas de semiconductores convencionales empleados en PV, como también de nuevos materiales, incluyendo CuInSe_2 (CIS), silicio amorfo hidrogenado (a-Si), y compuestos basados en aleaciones del tipo III-V, II-VI y I-III-VI.

En general, la tecnología fotovoltaica se puede dividir en 2 áreas: placas lisas (Flat-Plate) y concentradores [3].

- ❖ **Placas lisas:** Esta tecnología incluye las celdas cristalinas de silicio y de otros materiales depositados sobre un substrato cuyo costo no sea excesivo (vidrio, plástico, acero). La desventaja es la baja eficiencia por unidad de área, lo que incrementa los costos para la producción de energía.
- ❖ **Concentradores:** En este caso, es un sistema de lentes utilizado para focalizar la luz solar en una celda solar pequeña que es más eficiente y de mayor costo que las *placas lisas*.

Debido a la versatilidad que presentan los diferentes tipos de materiales y técnicas empleadas para la formación de los compuestos activos en las celdas fotovoltaicas, las placas lisas concentran el mayor interés para el desarrollo de las tecnologías PV. Dentro de éstas se destacan las siguientes:

Placas lisas de silicio cristalino: cerca del 94% de los módulos comercializados en la actualidad están basados en este tipo de tecnología. Dentro de éstos, destacan las placas convencionales de silicio monocristalino crecidas por medio del proceso Czochralski (proceso CZ) o los bloques y cintas de silicio policristalino producido por diversos métodos. La desventaja que presentan estas celdas, es que el silicio es un semiconductor de transición indirecta, por lo que posee un bajo coeficiente de absorción, el cual se incrementa muy lentamente por encima del borde fundamental de absorción. De esta forma, sólo se alcanzan altos valores de coeficientes de absorción a energías de fotones cercanas a los 3.4 eV, siendo que el band gap del silicio es de sólo 1.1 eV. Lo anterior trae como consecuencia, la necesidad de contar con placas de entre 10–20 μm de espesor para obtener una absorción total de la luz solar, lo cual se traduce en una mayor cantidad de material empleado, incrementando los costos del dispositivo final [1].

Placas lisas de películas finas (silicio amorfo, CdTe, CIS, multi-uniones, óxidos transparentes): A diferencia de las placas de silicio cristalino, éstas pueden utilizar semiconductores de transición directa, los que poseen altos coeficientes de absorción con energías de fotones levemente por encima del band gap del semiconductor. Así, sólo se necesitan películas de un espesor aproximado de 1 μm para una absorción total de la luz solar. Lo anterior, se traduce en un menor costo de los dispositivos fabricados [3]. En el caso del silicio amorfo (a-Si), éste posee propiedades distintas al silicio cristalino, alcanzando altos coeficientes de absorción (cercanos al valor de coeficientes de semiconductores de transición directa) a energías de fotones por sobre los 1.7 eV.

Dentro de los materiales estudiados en películas finas, los óxidos conductores transparentes (TCO Transparent Conducting Oxides), gracias a sus propiedades ópticas (alta transmisión óptica, alto valor de band gap) son un material óptimo para la fabricación de ventanas en todos los dispositivos PV [4]. Los métodos para la fabricación de estos TCO incluyen sputtering, deposición física de vapores (PVD, Physical Vapor Deposition), ablación por láser, por rocío (spraying), deposición por baños químicos (CBD Chemical Bath Deposition), electrodeposición, etc. (CuO₂ 20—21--22) Algunos óxidos tipo-n usados son el ITO (In₂O₃:Sn), SnO₂:F (ambos disponibles comercialmente soportados sobre vidrio), ZnO, Cd₂SnO₄. Sin embargo, el reciente desarrollo de TCO de tipo-p, abre una nueva área de desarrollo para dispositivos de capa fina, especialmente dispositivos de multiunión. Estos materiales incluyen CuInO₂, CuAlO₂, CuSrO₂ y ZnO dopado con N-Ga [3-7].

II.II Óxidos Conductores Transparentes (TCO)

Los TCOs son caracterizados por poseer una buena conductividad eléctrica y transparencia en el intervalo visible del espectro electromagnético, requiriendo un band gap ≥ 3.0 eV. En general, estos materiales han sido ampliamente utilizados en la industria optoelectrónica, principalmente como ventanas de paneles solares, ventanas de baja emisión ("low-e"), material en el tubo de rayos catódicos en los terminales de las pantallas de video, como material electrocrómico, sensores de gas, biosensores, en LED orgánicos (OLED) y poliméricos (PLED), cubrimiento antiestático, entre otros [4].

El descubrimiento en 1977 del CuAlO₂ (óxido altamente transparente de tipo-p) [5], abre una nueva ruta para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos y PV transparentes [6]. La combinación de semiconductores de tipo-n y tipo-p altamente transparentes, permite que gran parte del espectro visible sea transmitido a través del dispositivo, mientras que la fracción de más alta energía (bajo los 400 nm, que corresponde a la fracción azul del espectro electromagnético) es utilizada para la excitación y creación de los pares $\bar{e}-h^+$. Precisamente, en los últimos años, se han realizados diversos estudios para la formación de nuevos TCOs de tipo-p, tales como AgCoO₂ [7], BaCu₂S₂ [8], BaCuSF y BaCuSeF [9], CuAlO₂ [5,10], CuCrO₂ [7,11], CuGaO₂

[12], CuInO_2 [13], CuScO_2 [14], CuYO_2 [15], In_2O_3 80% + Ag_2O 20% [16, 17], LaCuOS [18, 19], LaCuOSe [20], NiO [21, 22], SrCu_2O_2 [23] entre otros.

En general, los TCOs de tipo- p son difíciles de obtener debido a lo descrito por Kawazoe et al. [24], en donde los huecos son fuertemente localizados en los niveles 2p del oxígeno o sobre el borde de la banda de valencia debido a su alta electronegatividad. Así, estos huecos requieren una alta energía para poder deslocalizarse en la estructura del cristal, produciendo materiales de muy baja conductividad (E_j , 0.2 S cm^{-1} para AgCoO_2 [7] y $2.8 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ para CuInO_2 [13]). Una forma de solucionar este problema es otorgar un cierto grado de covalencia al enlace metal-oxígeno, esto se logra combinando apropiadamente orbitales atómicos del centro metálico con los orbitales 2p del oxígeno. Lo cual generaría una menor energía coulombica en los átomos de oxígeno permitiendo la deslocalización de los huecos; esto es conocido como Modulación Química de la Banda de Valencia (Chemical Modulation of the Valence Band, CMVB) [24].

El estudio Kawazoe et al., (2000) [24], demuestran que los iones Cu^+ y Ag^+ tienen sus capas "d" llenas ($3d^{10}$ y $4d^{10}$ respectivamente), con la energía apropiada para formar orbitales moleculares con el oxígeno, de acuerdo a la teoría de la Chemical Modulation of the Valence Band. Además, la capa "d" llena, evita las transiciones intra atómicas favoreciendo su transparencia. Otros metales de transición diferentes a éstos, aunque puedan cumplir con el requerimiento energético, muestran transiciones electrónicas d-d produciendo colores intensos, restándoles transparencia a los compuestos formados. De esta forma, la mayor atención se ha centrado en estos 2 cationes. La figura 5a muestra un esquema de la unión química entre el ión óxido y un catión con su capa "d" llena.

Dentro de los materiales que cumplen este requerimiento se encuentra el Cu_2O , que naturalmente posee una conductividad de tipo- p [25]. Sin embargo, su bajo band gap (2.17 eV) lo hace poco atractivo para el desarrollo de dispositivos PV transparentes.

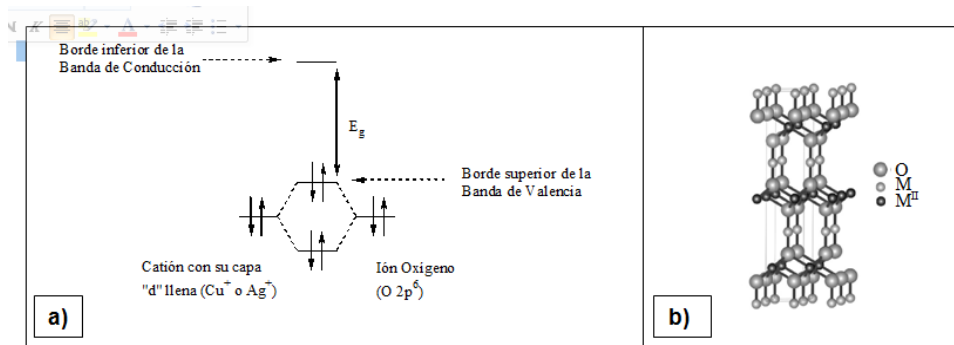
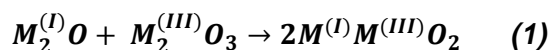


Figura 5. Esquema de la unión química entre un catión de la capa d llena con el ion óxido. La energía de los electrones de la capa llena del catión es equivalente a la energía de los electrones 2p del oxígeno.

Por otro lado, los compuestos con estructura cristalina denominada delafosita $M^I M^{III} O_2$ (M^I : Catión monovalente Cu^+ o Ag^+ ; M^{III} : Catión trivalente In^{+3} y Fe^{+3}) tienen propiedades estructurales que lo hacen buenos candidatos para la formación de TCOs de tipo-p (figura 5b).

Para la formación de la delafosita se debe depositar los óxidos de M^I y M^{III} por separado para la posterior unión de estos y la formación de $M^I M^{III} O_2$ mediante el siguiente ecuación:



II.III Técnicas de deposición para TCOs

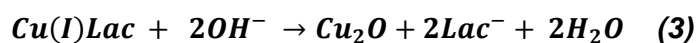
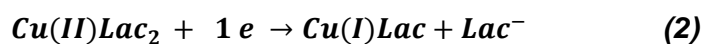
Los compuestos con estructura delafosita han sido obtenidas por métodos físicos, tales como deposición por láser pulsado (Pulsed layer deposition), sputtering, deposición por vapores químicos (Chemical Vapor Deposition), epitaxia por haces moleculares, co-evaporación térmica, evaporación por haces de electrones. En general, los compuestos formados poseen buenas propiedades ópticas y estructurales. Sin embargo, estos métodos requieren de elevadas temperaturas y presiones extremas, lo que hace costoso la obtención de estos materiales en la industria.

Una vía alternativa a los métodos físicos, son los denominados por vía química húmeda, en donde destacan la síntesis hidrotermal [26, 27] que considera reacciones químicas en solución acuosa en un recipiente sellado a alta temperatura. La ventaja de la vía hidrotermal, es que trabaja en condiciones de presión y temperatura menos extremas que en los denominados métodos físicos, además que su equipamiento es menos costoso. Sin embargo, los compuestos obtenidos son polvos lo que hace difícil su utilización en dispositivos PV. Una alternativa para la obtención de películas de buena calidad es utilizando métodos sol-gel. Así, empleando técnicas de dip-coating se han obtenido película de CuAlO_2 [28] y CuCrO_2 [29], ambos de tipo-p con estructura delafosita.

A pesar de que la electrodeposición es un método económico, versátil (ha sido empleada en la obtención de diversos materiales) y útil para la obtención de películas con aplicaciones PV, no existen trabajos referidos a la síntesis de TCOs tipo-p con estructura de delafosita por esta vía. En relación a TCOs de tipo-p, sólo existen trabajos referidos a la electrodeposición de Cu_2O [30–36] y muy pocos trabajos con ZnO dopado con aluminio. Una aproximación a la electrodeposición de TCOs terciarios, es la electrodeposición de compuestos con estructura de calcopirita CuInSe_2 (CIS) y Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS).

II.IV Electrodeposición de Cu_2O

La mayoría de las técnicas empleadas utilizan como electrolito el ion Cu^{2+} desde soluciones acuosas de CuSO_4 , agregando ácido láctico y NaOH para ajustar el pH. Posteriormente se realiza la reducción del electrolito Cu^{2+} para la formación del óxido cuproso. El proceso general de formación es el siguiente:



En esta reacción los iones lactatos estabilizan al ion Cu^+ , formando un complejo que permite trabajar a pH alcalinos sin que el ion de interés forme hidróxidos insolubles que precipiten. El pH se ajustó entre 9 y 12 y la temperatura de electrodeposición se varió de 25°C a 65 °C [37].

Séptima et al. [38] realizó depósitos de Cu_2O desde soluciones de CuSO_4 0.2 M + ácido láctico 3M, el pH en el cual se trabajó se fijó a un valor de 12. Los electrodepuestos se realizaron sobre un sustrato ZnO:Al (AZO) y fueron posteriormente caracterizados para la aplicación en un dispositivo fotovoltaico. Las películas se obtuvieron a potenciales fijos, en un intervalo de -0.50 V a -0.65 V v/s electrodo de referencia Ag/AgCl, con temperatura constante (60°C). El orden de la deposición para la celda solar son vidrio/FTO/ Cu_2O /AZO, donde el espesor de Cu_2O es variable y dependiente del potencial aplicado.

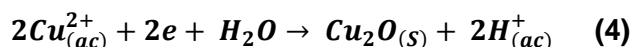
Se realizaron trabajos similares utilizando los reactivos mencionados en el párrafo anterior, donde la únicas variaciones son la concentración de reactivos, pH del baño entre 5-11, con incrementos de temperaturas desde 30 °C hasta 90°C y tiempo de electrodeposición en aumento desde 30 minutos a 1 hora. Con el objetivo de estudiar el comportamiento de la electrodeposición con las diferentes variable detalladas anteriormente, se mantuvo constante el potencial a 0.555 V contra un electrodo de referencia calomelano (SCE). Las láminas finas obtenidas, fueron posteriormente tratadas a diferentes temperaturas de secado, desde 150-550°C durante 30 minutos. Se observó que el recocido aumenta el tamaño de los cristales y disminuye la resistencia eléctrica de la película de 10^7 a $10^3 \Omega \text{ cm}$ [39].

En otras experiencias se analizó el comportamiento, de las variables experimentales como el potencial aplicado entre -0.1 y -0.6 V vs SCE, el pH en el rango 7-13 y la temperatura de la solución de electrodeposición entre 10°C y 65 °C, donde se observaron que cristales más grandes sólo podían crecer a temperaturas más altas. El pH de la solución tenía una fuerte influencia en el proceso de nucleación y la morfología de las capas [40].

Trabajos más acotados experimentaron manteniendo la solución a 60 °C, pH=9, tiempo de deposición 135 minutos sólo variando el potencial desde 1.1 a 1.5 V [41]. Se realizaron películas con pH ajustado agregando KOH hasta un valor de 12.5 [42]. Obteniendo resultados similares a los mencionados con anterioridad.

En general, los electrodepuestos de Cu_2O cumplen con las características de ser semiconductores de tipo-p cuando se realiza en medio ácido y cuando es en medio neutro se favorece la electrodeposición de Cu_2O de tipo-n. Este fenómeno abre la perspectiva a la formación de una homounión p-n de Cu_2O [43-44]

Se lograron depositar películas delgadas en soluciones acuosas de acetato de Sodio 0.1M y 0.02M de acetato cúprico, el pH se ajustó con acetato de sodio (Buffer 4.75). Se controló la formación de diferentes estructuras, añadiendo a la solución electrolítica, sales como KCl, NaCl, NH₄Cl, KNO₃, K₂SO₄. En los experimentos se observó que la estructura dependía de la concentración del reactivo, específicamente de la concentración del ión cloruro. Todas las experiencias se realizaron a un potencial de 0.20 V, con electrodo de referencia Ag/AgCl, a temperatura ambiente, al igual que su secado. La reacción general de reducción de este electrolito se observa a continuación [45]:



II.V Deposición de In₂O₃

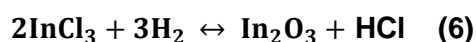
Las películas de óxidos transparentes de ZnO, SnO₂ y In₂O₃ han sido ampliamente estudiadas en la actualidad. Donde In₂O₃ ha demostrado tener un band gap alrededor de 2.9 eV cuando la transición es directa desde la banda de valencia a la banda prohibida fundamental, cuando la transición es indirecta la aparición de la absorción óptica de estas películas se encuentran generalmente alrededor de 3.7 eV. Por estas diversas propiedades se ha estudiado el dominio estructural y propiedad óptica a películas de In₂O₃ depositadas por método epitaxial sobre MgO MOCVD [46].

Para la deposición de In₂O₃ se han utilizado técnicas como la pirolisis de aerosol la cual ofrece posibilidades de control estructural logrando películas de In₂O₃ de 10-400 nm, depositadas desde una solución de InCl₃, variando la concentración desde 0.05 a 0.1 M. Se depositaron las películas sobre silicio (111) y otras en cerámica de alúmina, los sustratos fueron previamente calentados a 300-550°C [47], el tratamiento hidrotermal se realizó debido a que en trabajos previos, han concluido que las propiedades de sensibilidad en la película no solo dependen del mecanismo redox si no también de otros parámetros que determinan la estructura superficial del depósito como el ordenamiento estructural generado al sustrato por precalentamiento.

En otros trabajos utilizaron soluciones de ácido clorhídrico (HCl), etanol, ortosilicato de tetraetilo (TEOS) de grado analítico y nitrato de indio hidratado en la técnica

utilizada es el método por nanocasting [48]. Se reportaron publicaciones en las que se obtuvieron películas delgadas de In_2O_3 a través de electrodeposición, utilizando soluciones acuosas de InCl_3 0.0053M y ácido cítrico 0.035M, depositadas a temperatura constante 65°C durante 250s, luego fueron recocidas a 300°C por 1 hora [49].

Con el fin de preparar una solución para depositar películas de óxido de indio sin dopar, el siguiente procedimiento se adaptó en el trabajo de Rozati et. al. [50]. El metal indio se disolvió en HCl y la solución posteriormente se calentó para completar la reacción. Después de evaporar el exceso de agua se obtiene cloruro de indio (InCl_3). El cloruro de indio formado se recristalizó dos a tres veces para obtener cloruro de indio puro. Este cloruro de indio se utiliza en la técnica de pulverización donde se obtiene el In_2O_3 . Representado este procedimiento por la siguiente reacción:



Las técnicas anteriormente utilizadas son mayormente metodologías de obtención físicas, otra forma de deposición son las técnicas electroquímicas donde no se han reportados trabajos de óxido de indio desde soluciones de DMSO.

II.VI Electrodeposición de Fe_2O_3

Schrebler et.al. [51] reportan un estudio comparativo de las propiedades estructurales, morfológicas y fotoelectroquímicas de películas delgadas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtenidas después del tratamiento térmico de las películas precursoras $\beta\text{-FeOOH}$ cultivadas por dos diferentes procedimientos electroquímicos: electrodeposición de potencial ciclado (PC) y electrodeposición de potencial pulsado (PP).

La electrodeposición se lleva a cabo utilizando una solución acuosa que contiene 0.02 M de $\text{FeCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. El pH fue de 4.1. La electrodeposición se realizó potencioestáticamente a 75°C y en una celda convencional de tres electrodos. El óxido de estaño dopado con flúor (FTO) (8-12 resistencia Ω) fue utilizado como el electrodo de trabajo, mientras que una lámina de platino fue el electrodo auxiliar y como electrodo de referencia Ag / AgCl. El potencial de electrodeposición óptimo fue de 1.2 V. Se concluyó

que al aumentar el potencial de electrodeposición o la temperatura, se promovía la evolución de oxígeno en el electrodo de trabajo y con ello se redujo la uniformidad de las películas. Para obtener películas cristalinas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, se recoció a 520 °C durante 30 min a una velocidad de 2 °C / min. [52].

Enache et.al. [53] utilizaron dos disolventes no acuosos, etilen glicol (EG) y dimetil-sulfóxido (DMSO), para preparar electrodos denominados tipo E y D respectivamente. Los electrodos tipo E fueron depositados desde una solución de 0.01 M de $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ + 0.005 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ como electrolito soporte. La solución de electrodeposición para electrodos de tipo D se preparó a partir de 0.1 M FeCl_2 anhidro disuelto en DMSO. La electrodeposición seguida por oxidación térmica (EDOX) ha demostrado ser una técnica simple y eficaz para obtener photoanodos de hematita con diferentes morfologías.

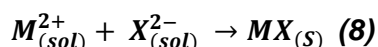
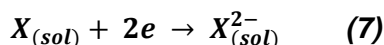
Nanopartículas de magnetita fueron electrodepositadas catódicamente desde soluciones de diferentes concentraciones de FeCl_3 (es decir 0.01, 0.05, y 0.10 M) bajo control galvanostático a 20 °C. El pH de la solución se ajustó a 2 por adición HCl y NaOH. Las densidades de corriente variaron desde 150 hasta 2000 mA /cm². Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) mostraron que el tamaño de partícula disminuye al aumentar la densidad de corriente y lo mismo sucede al aumentar la concentración de FeCl_3 [54].

II.VII Electrodeposición de óxidos desde soluciones de DMSO

Muchos solventes no acuosos pueden mantener una alta concentración del calcógeno en solución. Además son buenos solventes para compuestos iónicos debido a la interacción entre los iones (catión–anión) presentes. La ventaja de usar solventes no acuosos, es la alta temperatura de ebullición que generalmente presentan éstos en comparación con el agua. En general, dimetil sulfóxido (DMSO) ha sido ampliamente utilizado en la electrodeposición de seleniuros [55–57], sulfuros [58–60] y óxidos [61–64]. Sin embargo, esta aproximación no está limitada solamente a DMSO, ya que existen otros solventes no-acuosos tales como etilen glicol [65] y dietilen glicol [66].

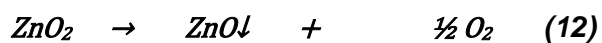
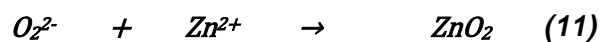
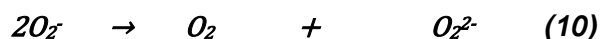
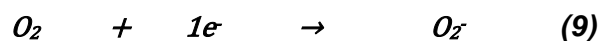
Estos solventes no-acuosos resultan especialmente interesantes ya que pueden ser usados para la electrodeposición de TCOs. Usar soluciones acuosas para la formación de óxidos metálicos tiene inconvenientes, como la facilidad que tienen éstos iones metálicos de formar hidróxidos. Sin embargo, al emplear una solución no-acuosa con oxígeno molecular como fuente de oxígeno, se garantizaría la posibilidad de formar óxidos.

Sin embargo, los estudios realizados, ya sea en solvente acuoso y no acuoso con el calcógeno disuelto en estado elemental muestran que la electrodeposición no sigue la ruta. El calcógeno, al no estar sobre el substrato electródico, al parecer no tiene influencia sobre la electrodeposición del compuesto binario. Así, la formación de los compuestos tiene lugar por electroprecipitación. Esta vía implica la reducción del calcógeno y la posterior precipitación en presencia del metal correspondiente siguiendo el siguiente mecanismo:



Dependiendo de las concentraciones en la interfase electrodo–solución, y del valor del producto de solubilidad de MX, esta precipitación puede ser homogénea o heterogénea. La concentración del metal la entrega la solución. Por otro lado, la concentración de X^{2-} puede ser controlada por la corriente y/o potencial aplicado a la interfase. De esta manera, se puede tener un control preciso de las condiciones de electroprecipitación de los compuestos de interés.

Un trabajo donde se aplica el mecanismo de electrodeposición anterior en un medio no acuoso es la obtención de óxido de zinc en DMSO donde se propone el siguiente mecanismo [67]:

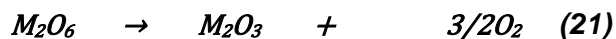
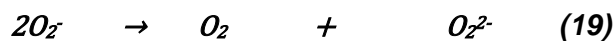
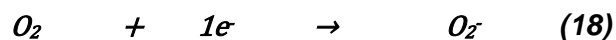
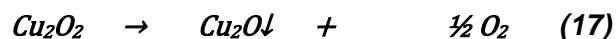
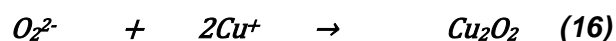
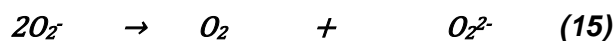
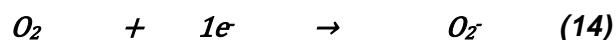
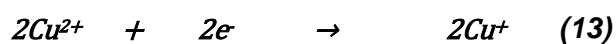


En base a lo discutido anteriormente y a la posibilidad de obtención de diferentes tipos de óxidos metálicos por electrodeposición, el objetivo general de este trabajo es la electrodeposición de Cu_2O , In_2O_3 , Fe_2O_3 y sus mezclas desde soluciones no acuosas de DMSO.

III. Hipótesis

Las hipótesis en que se sustenta este trabajo son las siguientes:

1. La electrodeposición de Cu_2O y M_2O_3 desde soluciones de DMSO, seguirá el siguiente mecanismo:



2. La electrodeposición conjunta de Cu_2O con M_2O_3 llevará a la formación de $\text{CuM}^{(III)}\text{O}_2$ de estructura delafosita, acuerdo a la siguiente reacción:



IV. Objetivo general

Realizar la electrodeposición de compuestos Cu_2O , In_2O_3 , Fe_2O_3 y sus mezclas desde soluciones no acuosas de DMSO.

V. Objetivos específicos

1. Estudiar las condiciones experimentales en las cuales es posible la electrodeposición de Cu_2O y M_2O_3 desde DMSO.
2. Obtener y caracterizar películas de Cu_2O desde soluciones de DMSO.
3. Obtener y caracterizar películas de M_2O_3 desde soluciones de DMSO.
4. Realizar la electrodeposición conjunta de Cu_2O y M_2O_3 desde soluciones de DMSO para la obtención de películas del tipo CuMO_2 .

VI. Metodología

En la Figura 6, se muestra un esquema general del diseño experimental de este proyecto. En la primera etapa se realizaron voltametrías cíclicas a las soluciones de estudio sobre electrodo de Carbon Vitreo (CV), posteriormente se realizaron en el electrodo de óxido de estaño dopado con fluor (FTO). Con estos estudios electroquímicos se obtuvo un rango de potencial de electrodeposición para cada uno de los óxidos metálicos. Posteriormente, se obtuvieron las películas de los óxidos en diferentes condiciones (temperatura, concentración y potencial). Estas películas fueron caracterizadas por diferentes técnicas como espectrofotometría de UV-Visible, difracción de rayos X (XRD), microscopía de fuerza atómica (AFM), mott schottky.

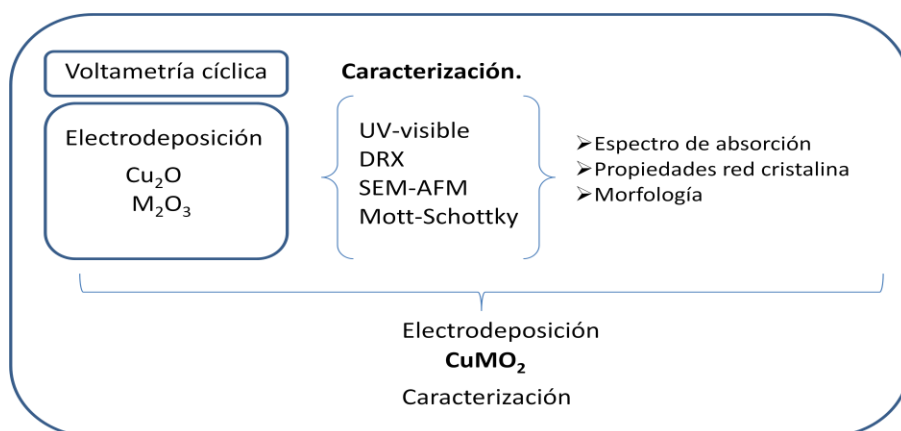


Figura 6. Esquema general del diseño experimental y metodología.

VI.I Experiencias electroquímicas

El estudio de las diferentes respuestas voltamétricas de las soluciones estudiadas, y la posterior electrodeposición (potenciostática), fueron realizadas en una celda electroquímica que consta de tres electrodos; un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un contraelectrodo.

Electrodo de trabajo: Los electrodos de trabajo utilizados en las diferentes experimentaciones son; electrodo de carbón vítreo (3 mm de diámetro, CH Instruments), óxido de estaño dopado con flúor, FTO (TEC 15, XOP glass , 12-14 Ω / \square). En el caso del FTO, se le realizó un tratamiento previo a la experimentación con la finalidad de limpiar la superficie del electrodo de trabajo. El tratamiento consistió en sumergir los vidrios en acetona y someter por 5 minutos al ultrasonido mediante la utilización del equipo Ultrasonido Branson 2510 MT. Posteriormente se volvió a realizar el mismo procedimiento esta vez con etanol. Para carbón vítreo (CV) se pulió en un paño con alúmina porosa 0.05 μm , por 20 ciclos y luego lavada con agua desionizada.

Electrodo de referencia: En esta experiencia los electrodos de referencias utilizados fueron: Electrodo de plata / cloruro de plata Ag/AgCl ($\text{KCl}_{(\text{sat})}$).

Electrodo auxiliar o contraelectrodo: El electrodo auxiliar utilizado en las diferentes experimentaciones es un alambre de platino. El cual fue limpiado, sometiéndolo a través de un mechero a altas temperaturas.

Todas las experiencias electroquímicas se realizaron en un equipo Potenciostato-Galvanostato, CH Instruments, Modelo D 660, conectado al PC. Todos los reactivos y disolventes (sales) se emplearon sin un tratamiento previo. La temperatura de la celda se controló mediante un baño de glicerina en placa caliente con un termopar de control de temperatura. En las experiencias en que se requirió ausencia de oxígeno, las soluciones se burbujearon con Ar_2 durante 20 minutos. Durante las mediciones, las soluciones fueron mantenidas en atmósfera con el fin de evitar la presencia de aire en los sistemas. Por otra parte, cuando las experiencias se realizaban con oxígeno, se burbujearon las soluciones con oxígeno molecular durante un período de 20 minutos. Durante la medida, una corriente de oxígeno se mantuvo encima de la solución con el fin de asegurar la

saturación de solución. En el caso de tratamiento térmico a películas de Fe_2O_3 el horno utilizado fue Lindeberg/Blue Tube Furnace modelo TF55035C.

Voltametrías Cíclicas

De todos los métodos disponibles para el estudio de los procesos de electrodos, el método de barrido de potencial es probablemente el más utilizado. Este método consiste en la aplicación continua de un potencial variable en el tiempo al electrodo de trabajo. El resultado es que ocurran reacciones de oxidación o reducción de especies electroactivas en solución (reacciones de Faraday), posiblemente ocurra la adsorción de especies según el potencial y la corriente capacitiva debido a la carga de la doble capa. Por lo tanto, la corriente observada es diferente de la que en el estado estacionario. La técnica de barrido de potencial se utiliza normalmente en electrodos estacionarios, pero también se pueden utilizar en los electrodos hidrodinámicos. De las experiencias voltamperométricas fue posible establecer un intervalo de potencial en el que se pueden electrodepositar los compuestos de interés.

Electrodeposición potencioestática

Es el estudio de la variación de la respuesta de la corriente debido a la difusión con respecto al tiempo bajo control potencioestático (potencial constante). Ésta corriente es la corriente faradaica, ya que es debido sólo a un proceso de difusión de especies electroactivas en solución (sólo de transferencia de electrones).

Soluciones para películas de Cu_2O

Las soluciones electrolíticas consistían en $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ (0,01 a 0,1 M, Aldrich) como un precursor de cobre y LiClO_4 (0,1 M, Aldrich) como electrolito de soporte. Fue empleado como un disolvente DMSO (Merck).

Soluciones para películas de In_2O_3

Las soluciones electrolíticas consistían en $\text{In}_2(\text{ClO}_4)_3$ o InCl_3 (0,01 a 0,1 M, Aldrich) como un precursor de indio y LiClO_4 (0,1 M, Aldrich) como electrolito de soporte. Fue empleado como un disolvente DMSO (Merck).

Soluciones para películas de Fe_2O_3

Las soluciones electrolíticas consistían en $\text{Fe}_2(\text{ClO}_4)_3$ o FeCl_3 (0,005 a 0,01 M, Aldrich) como un precursor de indio y LiClO_4 (0,1 M, Aldrich) como electrolito de soporte. Fue empleado como un disolvente DMSO (Merck).

VI.II Análisis de Películas Delgadas

Difracción de rayos X

Es una técnica experimental para el estudio y análisis de materiales. Los rayos X interactúan con los electrones que rodean los átomos por ser su longitud de onda del mismo orden de magnitud que el radio atómico. El haz de rayos X emergente tras esta interacción contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino. Los cristales, gracias a su estructura periódica, dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción. Los análisis se llevaron a cabo en una exploración theta-2 estándar en un difractómetro Philips PW180.

Microscopio de fuerza atómica (AFM)

Al rastrear una muestra, es capaz de registrar continuamente su topografía mediante una sonda o punta afilada de forma piramidal o cónica. La sonda va acoplada a un listón o palanca microscópica muy flexible de sólo unos 200 μm . El microscopio de fuerza atómica ha sido esencial en el desarrollo de la nanotecnología, para la caracterización y visualización de muestras a dimensiones nanométricas. La morfología de las películas se observó mediante un microscopio de fuerza atómica AFM Nanoscope IIIa (Digital Instrument, Santa Barbara, CA) en un modo tapping.

Espectrofotometría de UV- Visible

Utiliza radiación electromagnética (luz) de las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético, es decir, una longitud de onda entre 380nm y 780nm. La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas. Medidas de transmitancia se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 35 mediante el uso de un soporte de la muestra sólida.

Otros análisis de películas delgadas

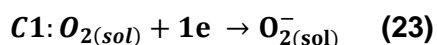
Finalmente, el tipo de conductividad y concentración de dopaje de las películas se obtuvieron a través de las mediciones de capacitancia representados en un gráfico Mott-Schottky.

VII. Resultados y discusiones

VII.I Películas de Cu₂O

VII.I.I Estudios electroquímicos

Se realizaron estudios voltamperométricos con un electrodo de CV (figura 7), en una solución de electrolito soporte LiClO₄ en DMSO (solución blanco) representada con una curva negra. Esta curva no se puede observar con claridad en la gráfica, debido a no presentar procesos electroquímicos. Así, el electrolito de soporte en conjunto al solvente son electroquímicamente inertes sobre electrodo de CV, en los potenciales estudiados en la gráfica. La solución blanca en presencia de oxígeno molecular se encuentra representada por la curva roja, donde se puede observar una respuesta catódica amplia C1, asociada a la reducción de oxígeno molecular en DMSO. Este proceso comienza a un potencial aproximado de -0.335 V, con un máximo a los -0.750 V que se extiende por 420 mV. Diversos estudios evidencian que el oxígeno molecular presenta una reducción vía 1 electrón acorde a la siguiente reacción [68].



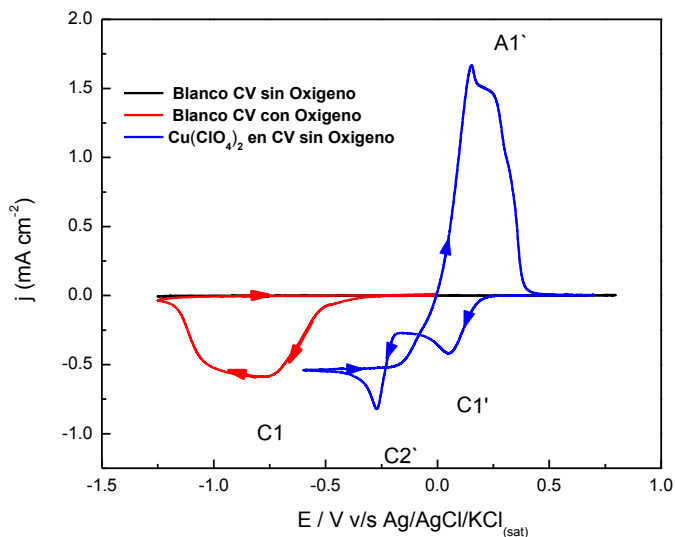
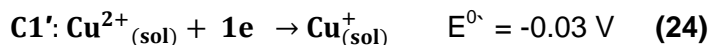


Figura 7. Voltamograma cíclico de un electrodo de CV en una solución de LiClO_4 0.1 M en DMSO. El segmento de color negro representa el comportamiento electroquímico en ausencia de oxígeno molecular, mientras que la curva roja muestra la respuesta voltamétrica en presencia de este gas. La curva azul es la respuesta voltamétrica realizada a una solución de 0.01 M $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ + 0.1 M LiClO_4 en ausencia de oxígeno molecular. Todas las pruebas fueron realizadas a 30 °C y con velocidad de barrido 10 mVs^{-1} .

Al observar la curva azul correspondiente a la solución $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 0.01 M + LiClO_4 0.1 M en DMSO en ausencia de oxígeno molecular, se presenta un primer proceso catódico $\text{C1}'$. Este proceso es asociado a la reducción de los iones Cu^{2+} a Cu^+ en DMSO, a un $E^{0'} = -0.03 \text{ V}$ representado en la siguiente reacción:



La reversibilidad del proceso $\text{C1}'$ es estudiado a través de voltametrías cíclicas con límite de potencial, donde se presenta solo el proceso de interés (figura 8). Se observa que al invertir el barrido de potencial una señal anódica $\text{A1}'$ la cual es asociada a la reacción 24 en sentido inverso. Se realizaron voltametrías cíclicas en el mismo intervalo de potencial a diferentes velocidades de barrido, donde se demuestra que ambos procesos ($\text{C1}'$ y $\text{A1}'$) son difusionales y correspondientes a especies en disolución, lo que confirma que estos procesos corresponden a la reacción 24.

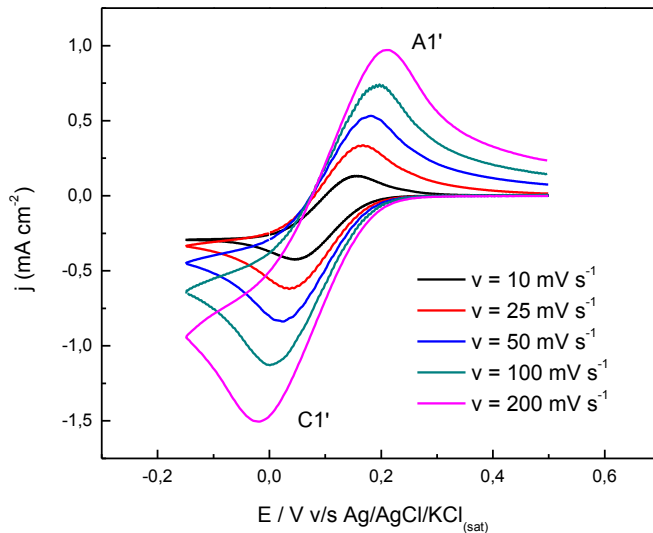


Figura 8. Respuesta voltamétrica de una solución $0.01 \text{ M Cu(ClO}_4)_2 + 0.1 \text{ M LiClO}_4$ en ausencia de oxígeno molecular a $30 \text{ }^\circ\text{C}$, en un electrodo de CV a diferentes velocidades de barrido en un intervalo de potencial donde ocurre el proceso $\text{C1}'$.

Se determinaron diferentes parámetros para comprobar la reversibilidad de esta reacción. Se observa que el potencial de pico catódico y el potencial de pico anódico son variables con la velocidad de barrido, es decir que el potencial de pico es dependiente de la velocidad de barrido. Otros parámetros determinados a partir de la figura anterior son los siguientes: $I_{p_a} / I_{p_c} = 0.97$; $|E_{p_a} - E_{p_c}| = 110 \text{ mV}$; $|E_{pc} - E_{pc1/2}| = 76 \text{ mV}$. Estos valores no coinciden con los establecidos para una reacción reversible [69], por lo que la reacción 24 se considera cuasi- reversible.

Para corroborar la ecuación 24 se realizaron experiencias voltamperométricas a una solución de $0.01 \text{ M Cu(ClO}_4)_2 + 0.1 \text{ M LiClO}_4$ en DMSO con presencia de oxígeno molecular, pero en condiciones hidrodinámicas. Al observar la Figura 9a se puede identificar el proceso $\text{C1}'$, pero en el barrido de potenciales anódicos desaparece el proceso $\text{A1}'$. Debido a estas condiciones se promueve la difusión de especies desde la interfase de la solución al seno de ella y viceversa. En este caso el producto de $\text{C1}'$ es Cu^+ el cual es expulsado de la interfase impidiendo la realización del proceso $\text{A1}'$. De esta manera se demuestra que el proceso $\text{A1}'$ corresponde a la reoxidación de iones Cu^+ presentes en la interfase de la solución en condiciones no hidrodinámicas.

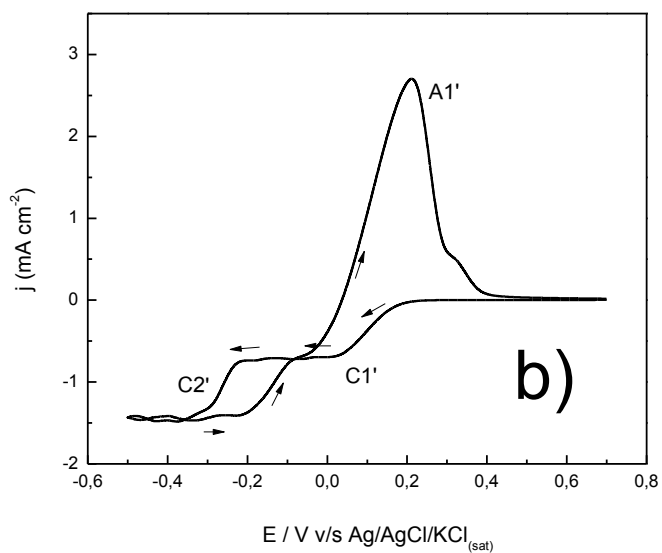
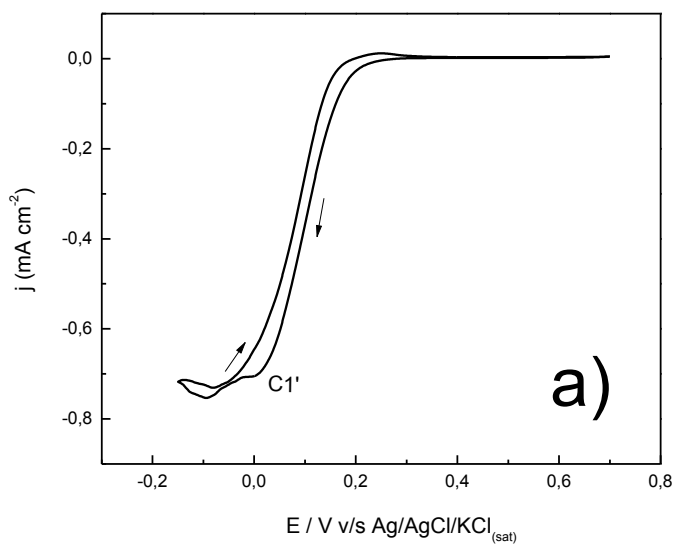
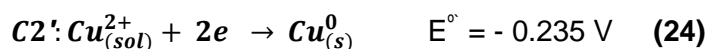


Figura 9. Voltamogramas en condiciones hidrodinámicas (500 rpm) de una de solución 0.01 M $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ + 0.1 M LiClO_4 en DMSO en ausencia de oxígeno molecular a 30 °C en un electrodo de CV. a) Limite catódico donde se desarrolla solo el proceso $\text{C1}'$. b) Limite catódico donde ocurren ambos procesos $\text{C1}'$ y $\text{C2}'$. Todas las experiencias se realizaron a una velocidad de barrido de 10mVs^{-1} .

El proceso catódico C2` de la figura 7 se presenta con un máximo de potencial aproximadamente a -0.270 V y un E° = -0.235 V. Éste puede estar asociado a la reducción monoelectrónica de Cu⁺ presente en la interfase después del proceso C1` o a la reducción dielectrónica del ion Cu²⁺ presente en el seno de la solución.

Analizando la voltametría cíclica en condiciones hidrodinámicas con límite catódico a un potencial donde ocurren ambos procesos C1` y C2` (figura 9b), se pueden observar dos procesos catódicos. El primero se atribuye a C1` debido a que ocurre al mismo potencial establecido en la reacción 24 y un segundo proceso que ocurre en ausencia de iones Cu⁺ (por las condiciones hidrodinámicas) a un potencial igual al proceso C2` de la figura 7. De esta manera se confirma que el proceso C2` ocurre en presencia de iones Cu²⁺, correspondiente a la reacción de reducción de Cu²⁺ a Cu⁰ y no a la reducción de Cu⁺ a Cu⁰ (reacción 25).



En el barrido de potenciales anódicos (figura 7 y 10) se presenta una señal ancha A1` con dos máximos que comienzan a un potenciales aproximado de 0.0 V y se extiende hasta 0.450 V. Esta característica de la curva azul se debe a la reoxidación del cobre metálico electrodepositado sobre el electrodo CV en el barrido catódico, correspondiente a la siguiente reacción:



Al realizar un estudio voltamperométrico de la solución 0.01 M Cu(ClO₄)₂ + 0.1 M LiClO₄ en DMSO con presencia de oxígeno molecular, se pueden observar tres procesos catódicos C1``, C2`` y C3`` en la correspondiente curva verde (figura 10). El proceso C1`` comienza a un mismo potencial y presenta un comportamiento electroquímico igual al proceso C1` de la solución estudiada en ausencia de oxígeno molecular. Por lo tanto C1`` puede ser asociado a la misma reacción 24 correspondiente al proceso C1`. Además, se puede observar la aparición de un nuevo proceso C2`` el que podría estar asociado a la formación de óxidos de cobre, los cuales pasivan la superficie del electrodo, necesitando mayor energía para su reducción. Posteriormente se presenta un proceso electroquímico más extenso C3`` que puede estar relacionado con la electrodeposición de otros compuestos asociados a la reducción de oxígeno molecular. Por otro lado no se observan

procesos anódicos, donde la ausencia de estos confirma la ausencia de cobre metálico sobre la superficie del electrodo.

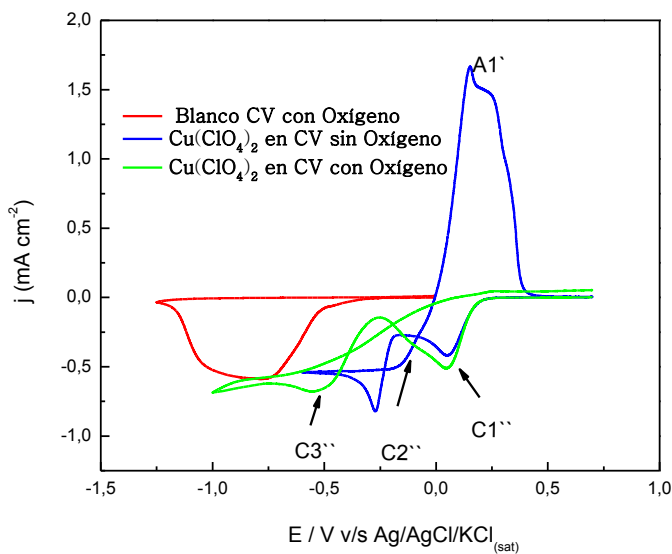


Figura 10. Voltamogramas donde la curva azul es la respuesta voltamperométrica en CV realizada a una solución de $0.01 \text{ M Cu(ClO}_4)_2 + 0.1 \text{ M LiClO}_4$ en ausencia de oxígeno molecular y la curva verde en presencia de éste. La curva roja representa la voltametría cíclica de la solución Blanco sobre CV en presencia de oxígeno molecular. Todas las experiencias fueron realizadas con velocidad de barrido 10 mVs^{-1} , con temperatura $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para realizar la electrodeposición de películas delgadas sobre FTO, se realizaron voltametrías cíclicas sobre este sustrato en diferentes condiciones, representadas en un voltamograma comparativo para una solución $0.01 \text{ M Cu(ClO}_4)_2 + 0.1 \text{ M LiClO}_4$ a 30°C (figura 11). En la curva azul los procesos electroquímicos ocurren en ausencia de oxígeno molecular, donde se pueden observar dos procesos catódicos y 2 procesos anódicos. En el caso de los procesos catódicos, se pueden asociar a los correspondientes procesos determinados para un electrodo de CV en las mismas condiciones $\text{C1}'$ y $\text{C2}'$. Así, el primer proceso es asociado a la reducción del ion Cu^{2+} a Cu^+ y el segundo a la reducción de Cu^{2+} a Cu^0 . Sin embargo, su comportamiento electroquímico no es similar, donde con FTO presenta una primera onda no tan definida para $\text{C1}'$ y un cambio brusco para comenzar un segundo proceso $\text{C2}'$, por lo tanto la separación de estos procesos no se puede apreciar con facilidad en la curva azul como para el electrodo de CV. Los procesos anódicos son asociados a la reoxidación de cobre metálico a Cu^{2+} . La diferencia

con FTO es que las ondas del proceso A1` presentan una separación, en cambio en CV se observa una onda con diferentes máximos, para ambos casos los máximos presentados son asociados a la reoxidación de cobre metálico, que ocurren a diferentes planos cristalinos del sustrato.

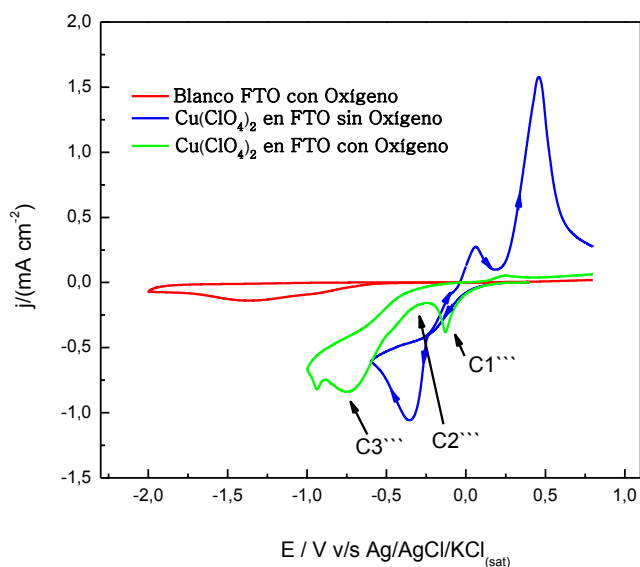
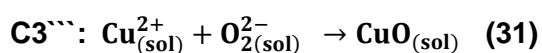
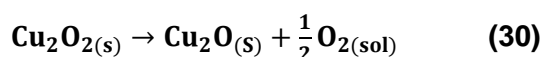
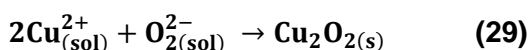
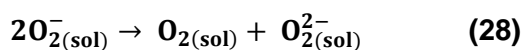
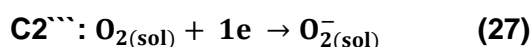
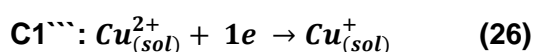


Figura 11. Voltamogramas donde la curva azul es la respuesta voltamperométrica en FTO realizada a una solución de 0.01 M $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ + 0.1 M LiClO_4 en ausencia de oxígeno molecular y la curva verde en presencia de este elemento. La curva roja es la respuesta voltamperométrica de la solución blanco sobre electrodo de FTO en presencia de oxígeno molecular. Todas las experiencias fueron realizadas con velocidad de barrido 10 mVs^{-1} y temperatura de 30°C .

Para la formación del óxido cuproso desde soluciones con el ion Cu^{2+} , debe ocurrir necesariamente la reducción monoeléctrica de este ion en presencia de oxígeno molecular, el cual al reducirse formará el compuesto de interés. De esta manera se realizaron pruebas voltamétricas en estas condiciones, representadas por una curva verde en la figura 11. Se pueden observar en estas condiciones tres procesos catódicos, denominados respectivamente $\text{C1}'''$, $\text{C2}'''$, $\text{C3}'''$, donde el proceso $\text{C1}'''$ comienza en el mismo potencial que $\text{C1}'$ por lo tanto es asociado a la reducción de Cu^{2+} a Cu^+ sobre FTO en presencia de oxígeno molecular. Los siguientes procesos son muy diferentes al voltamograma sin oxígeno en FTO, debido a la aparición de un nuevo proceso en presencia de éste $\text{C2}'''$. Este proceso es pequeño y no se puede apreciar con claridad en la figura 10, presentado un comportamiento electroquímico muy diferente al observado

para C2^{''} utilizando un electrodo de CV. Este proceso de interés al igual que C2^{''} puede ser atribuido a la electrodeposición de óxidos de cobre, donde ocurre necesariamente un desplazamiento del potencial de reducción del oxígeno molecular. Esto último puede suceder, debido a la presencia de los iones de Cu⁺ y Cu²⁺, donde estos al formar compuestos sólidos varían indirectamente el potencial estándar de la reducción de oxígeno molecular haciéndolo más positivo. En el intervalo de potencial donde ocurre C2^{''}, se puede observar un depósito de color amarillo marrón correspondiente a la coloración del compuesto Cu₂O según bibliografía [70], donde el mecanismo propuesto para la electrodeposición de este compuesto es el siguiente:



A potenciales más negativos a continuación del proceso C2^{''} comienza otro proceso (figura 12) llamado C3^{''} donde ocurre la electrodeposición de un compuesto negro, atribuido a CuO. Por este motivo se realizaron electrodepósitos en los potenciales donde solo ocurre el proceso C2^{''}. La ausencia de procesos anódicos confirma la formación de compuestos diferentes a cobre metálico en presencia de oxígeno molecular los cuales cambian los potenciales estándar de oxidación del cobre metálico no observados en la Figura 11.

Se realizaron estudios para el análisis del efecto de la temperatura (figura 12) entre los potenciales -0.5 V y 0.4 V donde se presenta el proceso C2^{''} asociado a la electrodeposición del Cu₂O, manteniendo constante la concentración de iones Cu²⁺ en DMSO. Se puede observar que el pico C2^{''} se desdobra del proceso C3^{''} el cual es

perfectamente distinguible a 80 °C. Además la intensidad de este pico es directamente proporcional a la temperatura. Esto se debe a que se favorece el proceso de difusión de especies desde el seno de la disolución a la interfase solución- electrodo, dejando disponible una mayor concentración de Cu^{2+} en la interfase para su reducción. De esta manera, al producir los iones Cu^+ necesarios para que reaccionen con el producto de la reducción del oxígeno molecular, pueda formarse por electrodeposición el compuesto Cu_2O . Además se puede observar que al aumentar la temperatura, los procesos catódicos se desplazan a potenciales más positivos y se acota el intervalo de potenciales asociados a la formación de Cu_2O . Esto se debe que a mayor temperatura se favorece la difusión de iones Cu^{2+} desde el seno de la disolución a la interfase y a la dependencia de las reacciones electroquímicas con la temperatura. En este intervalo de temperaturas se obtienen películas homogéneas basándose en una coloración uniforme. A mayores temperaturas aumenta la disposición de iones Cu^+ en la interfase generando una mayor velocidad de electrodeposición, observándose un desorden en el espesor de las películas, obteniéndose películas no homogéneas de baja calidad. De esta manera, los potenciales de trabajo utilizados fueron -0.2V y -0,3V para 80 °C y 50°C respectivamente.

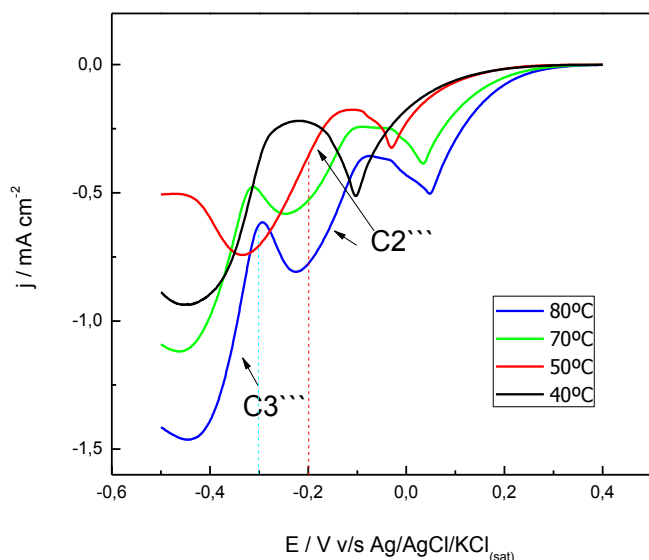


Figura 12. Barrido catódico de solución de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 0.01 M + LiClO_4 0.1 M en DMSO en un electrodo de FTO en presencia de oxígeno molecular a diferentes temperaturas. En todos los casos la velocidad de barrido fue de 10 mV s^{-1} .

VII.II Caracterización a películas de Cu_2O

VII.II.I Análisis XRD

Las películas fueron obtenidas potencioestáticamente en un tiempo de 3000 s de electrodeposición. En todos los casos las películas presentaron un color amarillo- marrón aparentemente homogéneas. En la identificación del compuesto de interés Cu_2O (figura 13) comparando los espectros XRD obtenidos, con el JCPDS del Cu_2O , se pueden observar la coincidencia de 2 picos a 36.49° y a 42.51° que coinciden con los planos (111) y (200) respectivamente, los cuales están indicados con una flecha roja, en la correspondiente figura. Los picos que se presentan con mayor intensidad son los del sustrato FTO señalados con un rombo.

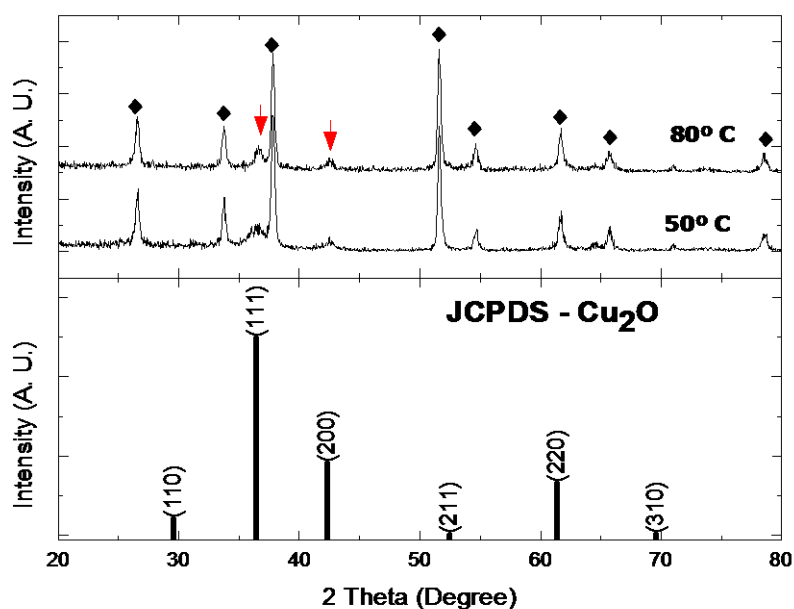


Figura 13. Análisis XRD de las películas de Cu_2O electrodepositadas sobre el sustrato FTO a diferentes temperaturas, incluyendo el patrón de JCPDS de Cu_2O . Las flechas rojas indican los picos de difracción correspondientes a Cu_2O . (\blacklozenge) Indican los picos de difracción correspondientes al sustrato FTO.

Se puede observar que el pico de mayor intensidad asociado a Cu_2O (plano (111)) para la muestra obtenida a mayor temperatura 80°C , aumenta su intensidad en comparación a la película obtenida a 50°C . Además, al determinar el ancho total a la mitad de altura (Full Width at Half Maximum, FWHM) por simulación de las señales con curvas lorentzianas, se observa una disminución de este valor al aumentar la temperatura de electrodeposición. Todo lo anterior es asociado a una mayor cristalinidad y un mayor tamaño de grano, a medida que aumenta la temperatura de trabajo para la formación del material (figura 14).

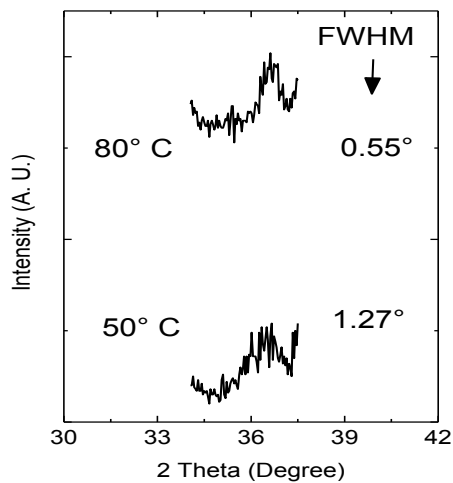


Figura 14. Ancho total a la mitad de altura (FWHM) del pico de Cu_2O asociado al plano (111) de las películas obtenidas a diferentes temperaturas.

El tamaño de las cristalitas (τ) se determinó a través de la fórmula de Scherrer representada en la siguiente ecuación:

$$\tau = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (32)$$

Donde k es una constante adimensional con valor de 0.9; $\lambda = 0.15418$ nm (correspondiente a la longitud de onda del rayo X $k\text{-}\alpha$ del Cu); β es el FWHM en radianes y θ es el ángulo de Bragg.

Usando los valores de β mostrados en la Figura 14 y los valores de θ para el plano (111) determinados en la Figura 13, los tamaños de las cristalitas para las películas obtenidas a 80°C es de 17.98 nm y las obtenidas a 50°C 7.79 nm, lo que concuerda con que a mayor temperatura, menor densidad de nucleación obteniendo mayores tamaños de grano.

Por otro lado, se puede calcular la densidad de defectos en el depósito mediante la siguiente relación:

$$\sigma = \frac{1}{\tau^2} \quad (33)$$

Donde σ es la densidad de defectos y τ es el tamaño de las cristalitas. Reemplazando los valores de τ para las diferentes temperaturas se observa que ha mayor temperatura la cantidad de defectos disminuyen, desde 16.5×10^{-3} defectos nm^{-2} en las películas obtenidas a 50 °C a valores de 3.09×10^{-3} defectos nm^{-2} en las obtenidas a 80°C.

De esta manera podemos concluir que un aumento de la temperatura genera depósitos más cristalinos con un mayor tamaño de grano y menor cantidad de defectos estructurales.

VII.II.II Análisis AFM

Al analizar los resultados por AFM se puede confirmar la formación de un compuesto sobre el sustrato FTO (figura 15b y 15c) debido a que presenta una superficie con morfología globular con un tamaño diferente a los observados para el sustrato (figura 15 a). La imagen de AFM para la película obtenida a 80 °C (figura 15 c) tiene el tamaño de grano menor a las obtenidas para la muestra a 50 °C (figura 15 b), lo que no coincide con los resultados obtenidos en el análisis de XRD. Esta diferencia puede ser atribuida a que los granos observados en la película obtenida a 50°C, sea una mezcla de material cristalino y amorfo donde este último se encontraría en mayor proporción observado por AFM. Para las películas obtenidas a 80°C también se observan tamaños de grano mayores a los determinados por XRD lo que puede ser producto de aglomeraciones de material cristalino o material amorfo. La morfología globular observada para Cu_2O difiere de las formas obtenidas con otros métodos y reactivos en medio acuoso como cónicas,

octaédricas y angulares [71-73]. Esto demuestra la influencia del DMSO sobre la morfología de este compuesto que es similar a la morfología obtenida en la electrodeposición de ZnO en este mismo medio [69].

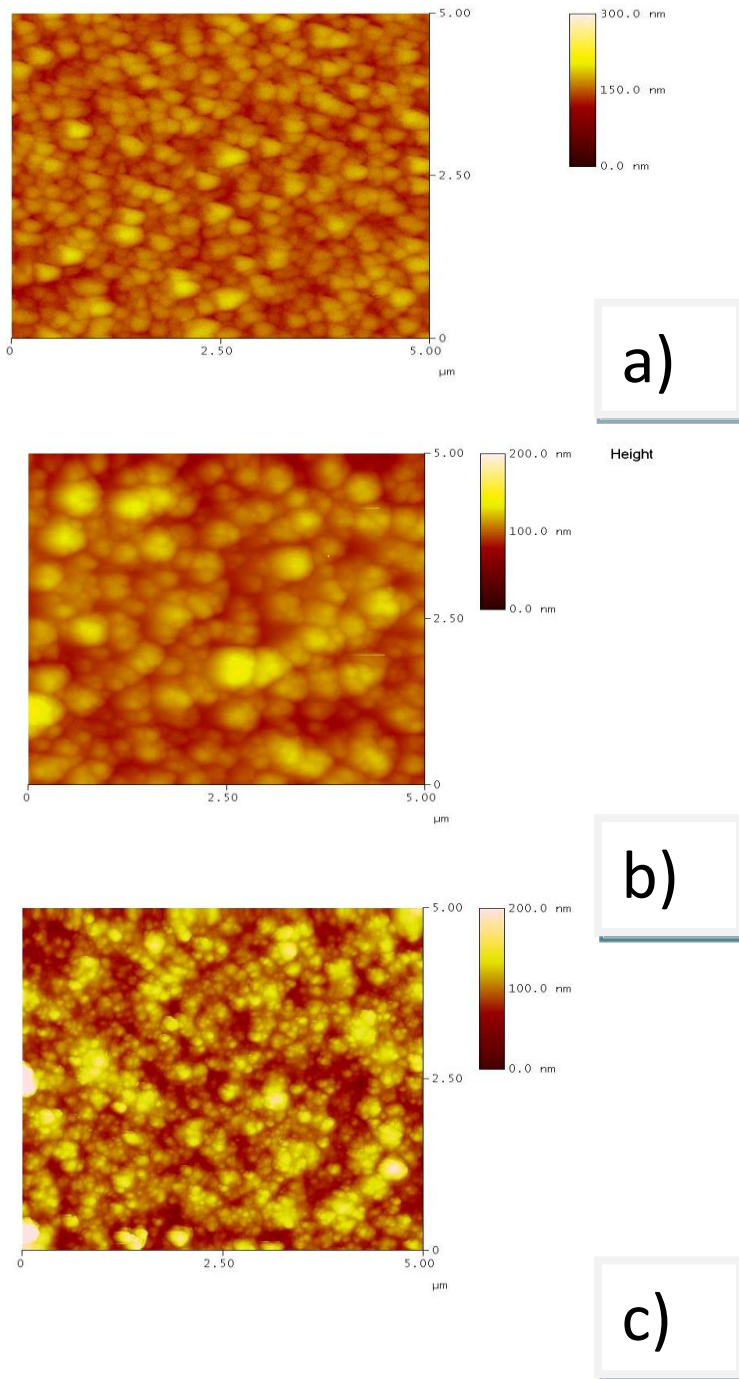


Figura 15. Imágenes de AFM de la FTO sustrato (a) y películas de Cu_2O obtenidos a 50°C (b) y 80°C (c).

VII.II.III Análisis óptico

Se realizaron análisis ópticos a películas delgadas de Cu_2O obtenidas a 50°C y 80°C . Se representó la transmitancia en función de la longitud de onda del compuesto (figura 16). En esta figura se puede apreciar un máximo de absorbancia en las longitudes de ondas entre los 400 nm y 500 nm. Este rango se encuentra en el espectro visible, lo que concuerda con la coloración del compuesto Cu_2O amarillo marrón. Además, las películas obtenidas a mayor temperatura tienen mayor transmitancia que puede ser atribuida a una mayor transparencia de la película producto del mayor tamaño de grano encontrado. Se calculó el band gap de las películas anteriormente mencionadas utilizando la siguiente ecuación:

$$E_g = (\alpha h\nu)^{1/p} \quad (34)$$

Donde:

E_g = Band gap (en eV)

h = constante de Planck

ν = Frecuencia

α = Coeficiente de absorción

p representa un índice que caracteriza la absorción óptica. Teóricamente puede tomar los valores de $1/2$, 2 , $3/2$ o 3 para transiciones directas permitidas, indirectas permitidas, directas prohibidas e indirectas prohibidas respectivamente.

El coeficiente de absorción α puede ser obtenido de la ecuación:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{1}{T} \right] \quad (35)$$

Donde d es el espesor de la película y T la transmitancia.

En casos en que el espesor de la película es desconocido, se puede hacer directamente la proporcionalidad entre α y $\ln(1/T)$.

El comportamiento lineal en la determinación del band gap para ambas películas del semiconductor Cu_2O , se obtuvo con el valor de $p = 1/2$ lo que caracteriza la transición

como directa permitida [70]. El valor de band gap se calculó del intercepto del comportamiento lineal de la gráfica en la figura 17, donde para cada muestra a diferentes temperaturas se obtuvieron diferentes valores experimentales de band gap: para el electrodepósito a 50°C un valor de 2.24 eV y 2.27 eV para la muestra de 80°C. Estos valores concuerdan con los valores obtenidos para Cu₂O sintetizado por diferentes métodos [74]. Sin embargo la diferencia entre los valores band gap para las películas obtenidas a 50°C y 80°C puede ser atribuida a una diferencia en la composición del compuesto lo que es discutido más adelante (Mott-schottky).

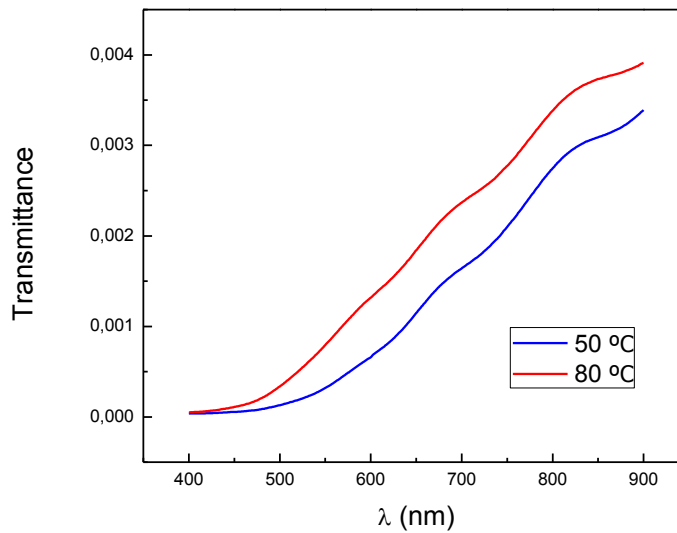


Figura 16. Espectro de transmitancia de películas delgadas de Cu₂O obtenido a 50 °C y 80 °C.

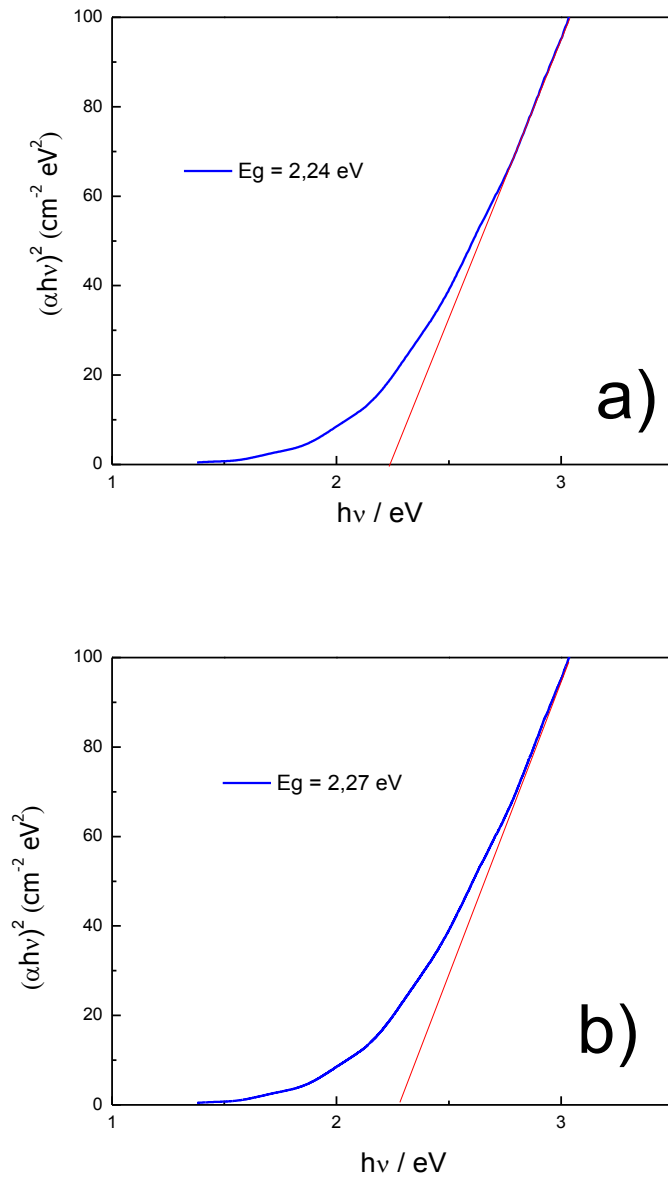


Figura 17. Absorción óptica de las películas delgadas de Cu_2O obtenidos a diferentes temperaturas. a) Cu_2O electrodepositada a 50°C . b) Cu_2O electrodepositada a 80°C .

VII.III Caracterización electroquímica

VII.III.I Gráficos de Mott-Schottky

La caracterización electroquímica se llevó a cabo en una solución tampón alcalino ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0,05 M, pH 9,2) para evitar la descomposición Cu_2O . El voltamograma de la solución se registró en un intervalo de potencial entre 0,0 V y 1,0 V donde las películas fueron electroquímicamente inactivas. Los resultados obtenidos en este intervalo de potencial se representan en un gráfico Mott-Schottky (Figura 18). Como se puede apreciar por el sentido de las pendientes obtenidas, las películas electrodepositadas de Cu_2O a diferentes temperaturas son semiconductores de tipo p. En términos comparativos, la respuesta del sustrato FTO se muestra en el gráfico de Mott-Schottky demostrando que la respuesta obtenida en los casos anteriores efectivamente coincide con las películas de Cu_2O .

Con el valor de la pendiente de la curva obtenida en la Figura 18, y mediante el empleo de la ecuación 36, para obtener el número de portadores:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{e \epsilon \epsilon_0 N_A} \left(-E + E_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (36)$$

Donde C_{sc} = capacitancia ; e = carga del electrón; ϵ = constante dieléctrica de Cu_2O (7.11) [75] ; ϵ_0 = permitividad o de espacio libre; N_A = concentración de aceptor (nivel de dopaje), E = potencial aplicado; E_{FB} = potencial de banda plana; k = Boltzmann constante; T = temperatura absoluta.

El valor de nivel de dopaje en la película electrodepositada a 50°C es de $8.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ y para la película obtenida a 80°C es de $2.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. El tamaño de grano es mayor en películas obtenidas a mayor temperatura, lo que podría disminuir la cantidad de defectos en las películas, lo que no ocurre en las muestras de Cu_2O . Sin embargo, se debe considerar que el proceso electroquímico tiene lugar en la superficie del electrodo, donde el aumento de la temperatura tiene directa relación con el aumento de defectos estequiométricos, como consecuencia de la mayor interdifusión de oxígeno en el material, donde este efecto podría estar predominando sobre el tamaño de grano. De esta forma se espera obtener a menor temperatura menor concentración de defectos estequiométricos que en las películas obtenidas a altas temperaturas. Estos defectos son diferentes a los obtenidos por XRD que corresponden específicamente a defectos estructurales. La

concentración de defectos obtenidos por esta caracterización electroquímica, es coherente con los resultados ópticos obtenidos para películas de Cu_2O a diferentes temperaturas, producto de la no-estequiometría de las películas electrodepositadas.

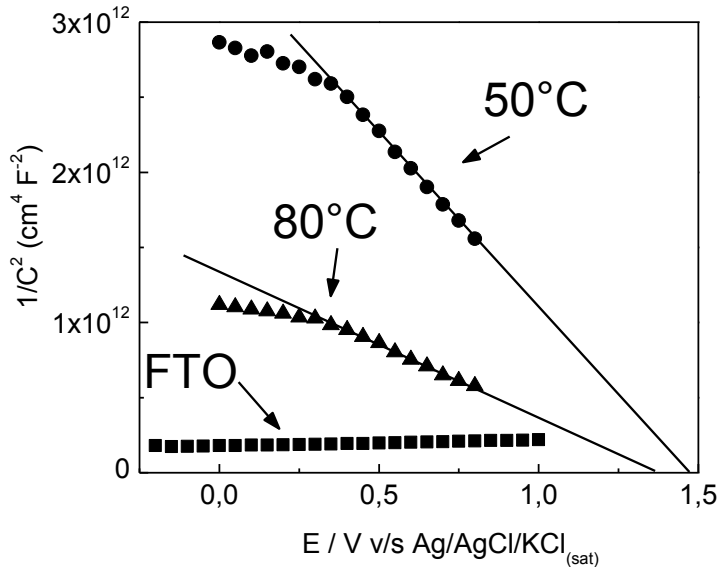


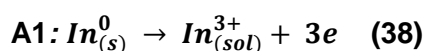
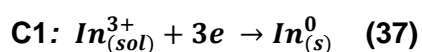
Figura 18. Mott-Schottky para películas de Cu_2O obtenida a diferentes temperaturas. En términos comparativos, se muestra la respuesta FTO (n - tipo semiconductor). En todos los casos la frecuencia empleada fue de 20 KHz.

Se obtuvieron potencioestáticamente películas delgadas con morfología globular de Cu_2O desde soluciones de 0.05M de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ en DMSO a 50°C y 80°C , con valores de potencial de -0.3 V y -0.2 V respectivamente. Donde a mayor temperatura se obtuvieron mayores tamaños de grano lo que aumento la cristalinidad. Además, disminuyó la densidad de defectos estructurales determinados por XRD, pero a su vez presentaron mayor cantidad de defectos estequiométricos determinados por Mott- Schottky. Esta diferencia es atribuida a una posible dominación de los defectos estequiométricos sobre los defectos estructurales. Esto se puede generar por la mayor interdifusión de oxígeno en la estructura cristalina, al aumentar la temperatura de electrodeposición. Lo anterior, podría estar afectando la estequiometría del compuesto aumentando la cantidad de átomos de oxígeno respecto a los átomos de cobre, lo que es reflejado en los valores diferentes de band gap para las películas obtenidas a 50°C y 80°C .

VII.IV Películas de In_2O_3

VII.IV.I Estudios electroquímicos

Se realizaron estudios voltamperométricos a una solución de $\text{In}(\text{ClO}_4)_3$ 0.01M + LiClO_4 0.1M en DMSO sobre electrodo de CV a 30°C . Una de estas pruebas se realizó en ausencia de oxígeno molecular, donde el voltamograma correspondiente es representado en la figura 19a. En esta gráfica se observa un proceso catódico C1, que comienza a los -0.9 V y un proceso anódico A1 desde la inversión de potenciales, los cuales pueden ser asociados a la reducción de In^{3+} a In^0 y su posterior reoxidación respectivamente, según las siguientes ecuaciones:



A la solución estudiada se le realizaron voltametrías cíclicas en presencia de oxígeno molecular representadas en la figura 19b, observándose un proceso catódico C1` que comienza a un potencial aproximado de -0.150 V. Este proceso puede ser atribuido a la reducción del oxígeno molecular, el cual presenta un desplazamiento anódico en presencia de iones In^{3+} , debido a que este gas se reduce desde un potencial aproximado de -0.40 V para la solución blanco en presencia de oxígeno molecular (segmento rojo figura 19b). Posterior a C1`, se puede apreciar no tan definido la aparición de un nuevo proceso C2` a un potencial de -0.50 V, el cual puede ser asociado a la formación de óxidos de indio en presencia de oxígeno molecular. Lo anterior, es confirmado con la ausencia de procesos anódicos, al invertir el barrido hacia potenciales positivos, debido a que este compuesto pasiva el electrodo de trabajo. Además, no se presenta la electrodeposición de indio metálico en los potenciales catódicos estudiados en la gráfica, por lo tanto tampoco se presenta su reoxidación.

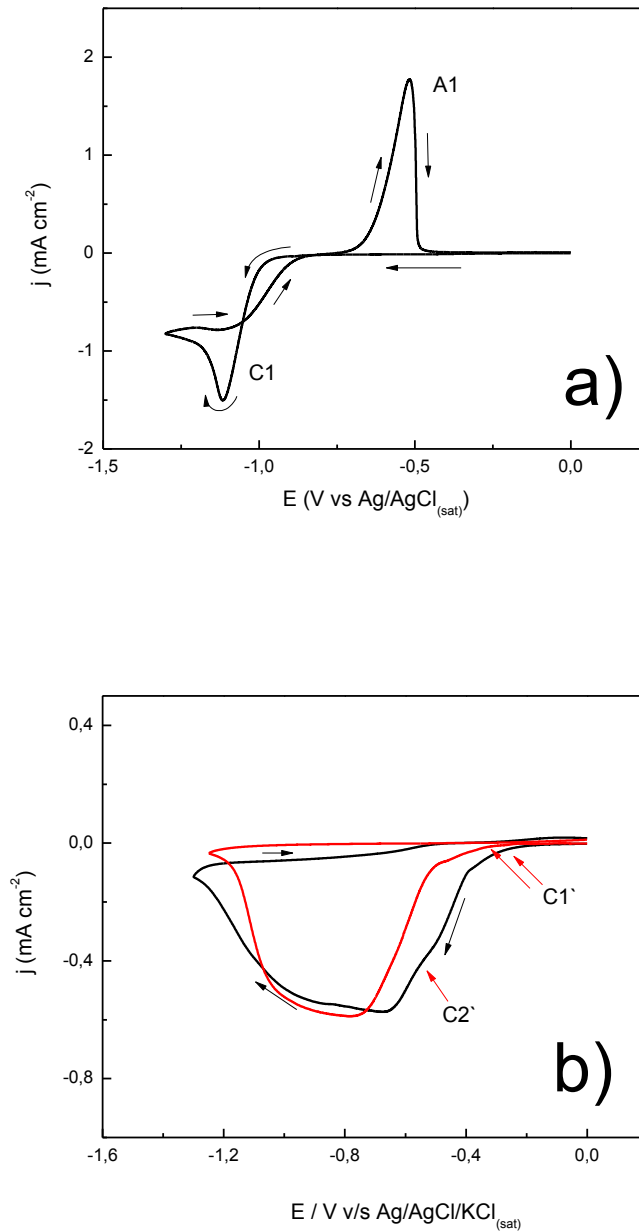


Figura 19. a) Voltamograma cíclico de una solución de InCl_3 0.01 M + LiClO_4 0.1 M en DMSO sobre CV a 30°C en presencia de Ar_2 . b) Voltamograma cíclico de una solución de InCl_3 0.01 M + LiClO_4 0.1 M en DMSO sobre CV a 30°C en presencia de O_2 . La curva roja corresponde al voltamograma cíclico para la solución blanco en presencia de O_2 sobre CV.

Para estudiar la posible electrodeposición de In_2O_3 sobre FTO se realizaron pruebas voltamperométricas a soluciones de $\text{In}(\text{ClO}_4)_3$ 0.01M + LiClO_4 0.1M en DMSO sobre este sustrato en ausencia de oxígeno molecular y en presencia de éste a diferentes temperaturas (figura 20). Donde se puede apreciar que en ausencia de oxígeno molecular el voltamperograma es muy similar al presentado por esta solución en las mismas condiciones sobre CV, atribuyendo los procesos a la reducción de In^{3+} a In^0 y la posterior reoxidación. En cambio cuando se está en presencia de O_2 , el voltamperograma sobre FTO difiere parcialmente del presentado por CV. Donde los procesos de reducción de oxígeno molecular y la formación del compuesto se encuentran en potenciales muy similares, pero el comportamiento electroquímico presenta una mayor definición de los procesos. Cabe destacar que al aumentar la temperatura el proceso de interés $\text{C2}'$ se acota a un rango muy pequeño, donde a 80°C se obtenían películas con un depósito de color plateado. Lo anterior, se produce al encontrarse muy cercanos al proceso de interés (-0.56 V) con un posterior proceso denominado $\text{C3}'$, el que es atribuido a la reducción de In^{3+} a In^0 a un potencial aproximado de -0.66V , esta reducción no se presentaba con el electrodo CV.

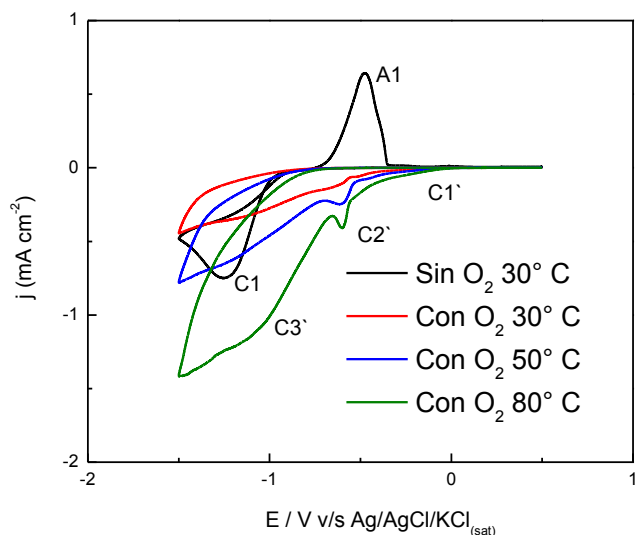
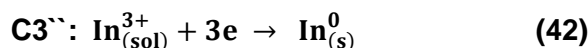
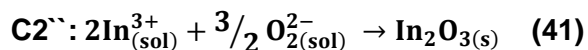
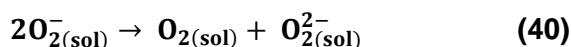
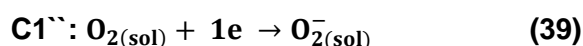


Figura 20. Voltamperometrías realizadas a soluciones de $\text{In}(\text{ClO}_4)_3$ 0.01M + LiClO_4 0.1M en DMSO sobre FTO en ausencia de oxígeno molecular y en presencia de éste a diferentes temperaturas.

Debido a que en los resultados para Cu_2O , las películas obtenidas a 80°C eran de mayor tamaño de grano y mayor cristalinidad. Conociendo la no obtención de películas de In_2O_3 a 80°C para las soluciones de $\text{In}(\text{ClO}_4)_3$ en DMSO, sino que la electrodeposición de indio metálico. Se trabajó con InCl_3 para desplazar el potencial de reducción de In^{3+} a In metálico hacia potenciales más negativos. Esto se puede lograr con los iones cloruro, debido a que estos tienen un mayor acomplejamiento con los iones In^{3+} , en comparación con los iones perclorato. De esta manera, aumentar el intervalo donde ocurre el proceso de interés, por una mayor separación entre estos dos procesos.

Al realizar las pruebas voltamperométricas a soluciones de InCl_3 0.01 M + LiClO_4 0.1 M en DMSO sobre FTO a 30°C en ausencia de oxígeno molecular (figura 21a). Se puede observar un voltamograma para la dupla $\text{In}^{3+}/\text{In}^0$ con sus correspondientes procesos catódico C1 y anódico A1. Donde C1 es asociado con la reducción de In^{3+} a In metálico (In^0) lo que es confirmado por la presencia de un depósito de color plateado sobre el sustrato. Al invertir los potenciales se presenta un proceso anódico A1 a un potencial de pico de 0.006 V el cual es asociado a la correspondiente reoxidación de In^0 a In^{3+} , observándose la desaparición del depósito metálico en el electrodo utilizado.

En presencia de oxígeno molecular (figura 21b) para la solución anterior, analizando la respuesta voltamperométrica, se pueden observar dos ondas catódicas C1⁻ y C2⁻, además de una ausencia de procesos anódicos al igual que las gráficas anteriores para soluciones de In(ClO₄)₃ en ambos sustratos. En presencia de oxígeno molecular aparece un nuevo proceso catódico C1⁻ a un potencial de -0.5 V, el que puede estar asociado a la reducción de este elemento, porque comienza a un potencial cercano presentado por oxígeno molecular en DMSO en ausencia de iones In³⁺ (figura 18b segmento rojo). Al ocurrir la reacción de reducción de oxígeno molecular en presencia del ion In³⁺, se puede estar formando por electrodeposición el compuesto In₂O₃ siguiendo el siguiente mecanismo:



Estas reacciones son comprobada debido a que en potenciales posteriores a -0.5 V (proceso C2⁻), en el electrodo se electrodeposita un compuesto translucido, que a contra luz se puede observar un color lila o rosado tenue. Este compuesto electrodepositado al ser sometido a potenciales más positivos no presenta procesos de oxidación lo que indica que se está formando un compuesto estable que pasiva al electrodo y que es distinto de indio metálico.

El proceso C3⁻ observado en la (figura 22) a 80°C, es asociado a la reducción de In³⁺ a In⁰ y esto se confirma con un depósito de color plateado (In⁰) sobre una película translúcida asociada a In₂O₃. Cuando esta película In⁰- In₂O₃ es sometida a potenciales más positivos, este proceso no presenta reversibilidad, debido a que In₂O₃ es menos conductor que el FTO dificultando la oxidación del In metálico.

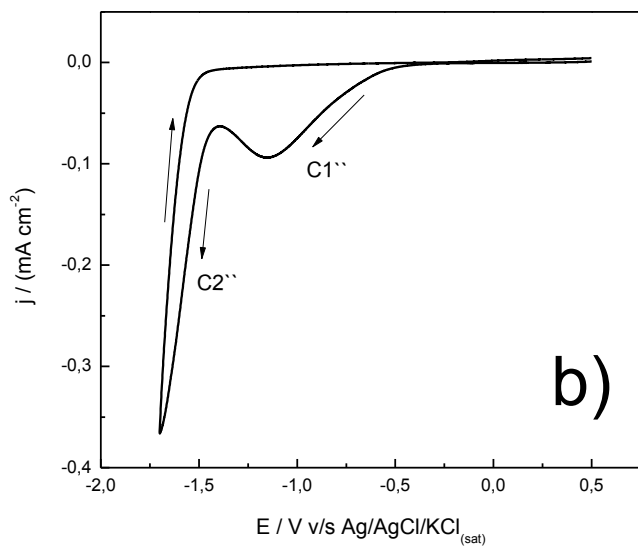
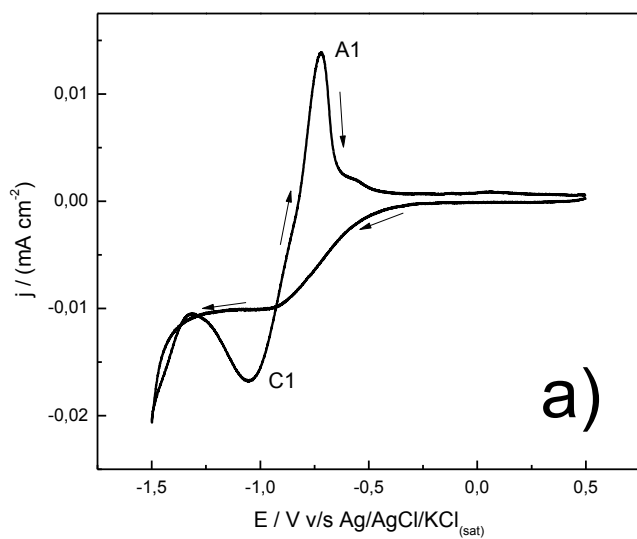


Figura 21. a) Voltamograma cíclico de una solución de InCl_3 0.01 M + LiClO_4 0.1 M en DMSO sobre FTO a 30°C en presencia de Ar_2 . b) Voltamograma cíclico de una solución de InCl_3 0.01 M + LiClO_4 0.1 M en DMSO sobre FTO a 30°C en presencia de O_2 .

Experiencias voltamperométricas para solución de InCl_3 0.01M + LiClO_4 0.1M en DMSO sobre FTO en presencia de O_2 a diferentes temperaturas, se realizaron para analizar el proceso asociado a la formación de In_2O_3 (figura 22) donde se puede observar que al aumentar la temperatura los potenciales a los cuales ocurre el proceso $\text{C}2''$ se desplazan a potenciales más anódicos, y el intervalo donde ocurre este proceso se prolonga, por lo que se debió trabajar a diferentes potenciales dependientes de la temperatura. Con el incremento de la temperatura las ondas catódicas se intensifican debido a la mayor difusión de iones In^{3+} y oxígeno molecular, desde el seno de la solución a la interfase, dejando disponible una mayor concentración de especies en la superficie del electrodo, los cuales se electrodepositan en el sustrato posterior a la reducción del oxígeno molecular, proceso $\text{C}2''$. Además, se puede observar que a 50°C y 80°C se presenta una mayor separación de los procesos, con un mayor intervalo para el proceso $\text{C}2''$ por lo que se eligió estas temperaturas para las posteriores electrodeposiciones del compuesto de interés.

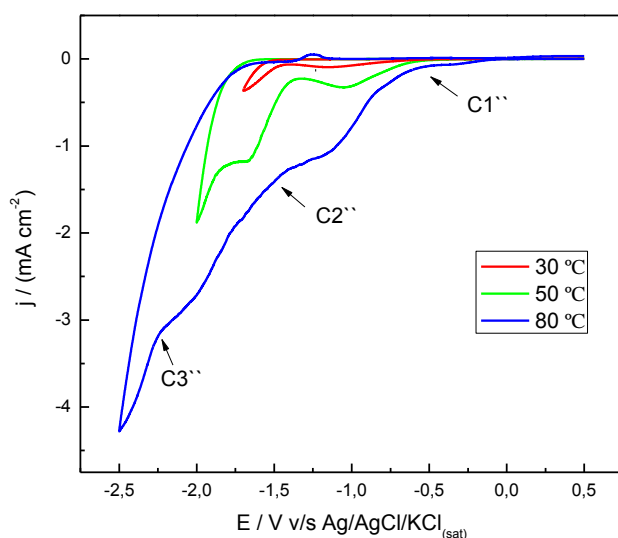


Figura 22. Voltametrías cíclicas de una solución de InCl_3 0.01M + LiClO_4 0.1M en DMSO sobre FTO en presencia de O_2 con diferentes temperaturas. Todas las experiencias se realizaron a velocidad de barrido 10 mV s^{-1} .

Los voltamogramas de la Figura 23 muestran las respuestas de soluciones de InCl_3 0.01M y 0.05M con LiClO_4 0.1 M en DMSO manteniendo la temperatura constante a 80°C . Se puede observar que el potencial del proceso $\text{C}2''$ asociado a la formación de In_2O_3 no varía a diferentes concentraciones, pero la prolongación de este es mayor a menor concentración, esto se puede deber a una concentración de iones In^{3+} baja en la superficie del electrodo, disminuyendo la velocidad de esta reacción electroquímica y necesitando de mayor energía para que ocurra la formación del producto. En esta concentración se obtenían películas homogéneas pero con espesor muy fino, lo que no es favorable para los posteriores análisis, por lo que se realizaron las electrodeposiciones a concentraciones de 0.05M de InCl_3 y a potenciales de -1.4 V y - 1.6V a 80°C y 50°C donde se obtuvieron películas con mayor espesor (basado en la intensidad de color).

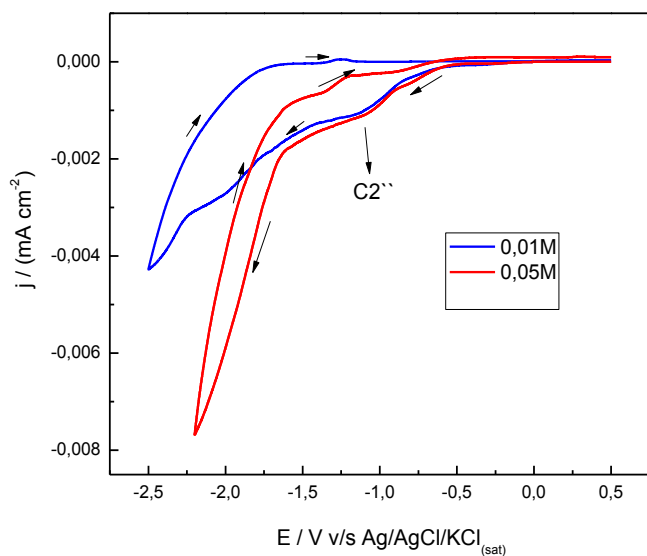


Figura 23. Voltametrías Cíclicas de Solución de InCl_3 línea roja 0.05M y línea azul 0.01M con electrolito de soporte LiClO_4 0.1 M en DMSO, se realizaron a 80°C con velocidad de barrido 10 mV s^{-1} .

VII.V Caracterización a películas de In_2O_3

VII.V.I Análisis XRD

Se realizaron análisis XRD a dos películas de In_2O_3 obtenidas desde una solución de InCl_3 0.05M + LiClO_4 0.1M a una temperatura de 80°C , con tiempo 1500 s, a dos potenciales diferentes de electrodeposición, donde la curva de color rojo es la película obtenida a -1.6 V y la de color negro la obtenida a -1.4 V. Se pueden observar que las muestras presentan 3 señales, en los ángulos 22.35° , 30.96° , 54.14° , concordando con el JCPDS de In_2O_3 hexagonal, correspondientes a los planos cristalográficos (012), (104), (018), respectivamente marcados con (*) en la Figura 24. Las señales son más intensas y estrechas a potenciales más negativos los que indican que a este potencial se está obteniendo películas de In_2O_3 más cristalinas.

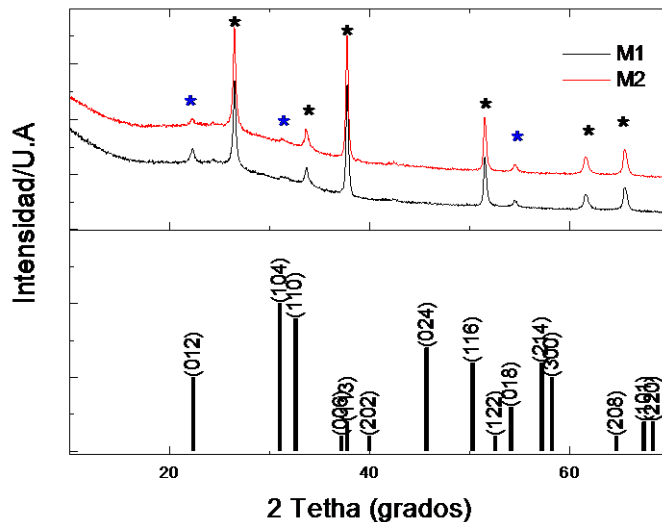


Figura 24. Análisis XRD de películas obtenidas desde soluciones de InCl_3 0.05M + LiClO_4 0.1 M en DMSO. En la parte superior se muestran los difractogramas de M1 (Negro) y de M2 (Rojo), donde M1 se realizó a -1.4 V y M2 -1.6 V ambas películas a 80°C y 1500 s. En la parte inferior del gráfico se muestra JCPDS de In_2O_3 hexagonal. Las señales asignadas (*) corresponden a las difracciones del sustrato (FTO).

VII.V.II Análisis Óptico

En la Figura 25 se observan la transmitancia de dos películas de In_2O_3 a diferentes temperaturas donde a mayor temperatura de electrodeposición, es mayor la transmitancia del compuesto. Esto nos indica que las películas obtenidas a mayor temperatura pueden ser material más cristalino que las obtenidas a 50°C , debido a que a mayor cristalinidad, aumenta el tamaño de grano y las películas son más transparentes.

Datos similares para una película de In_2O_3 fueron obtenidos, donde las condiciones de electrodeposición de esta película fueron una solución de InCl_3 0.05M + LiClO_4 0.1 en DMSO a 80°C , 1500 s y a -1.6 V (figura 26), estos datos fueron utilizados para el cálculo del band gap (ver sección análisis ópticos películas de Cu_2O). El valor del band-gap experimental de transición directa es de 4.12 eV el que es similar al band gap del ITO 4.2 eV cuando se expone a espectroscopia de UV-Visible [76]. Esto se puede deber a que posiblemente se esté formando este compuesto por el contacto entre In_2O_3 y SnO_2 .

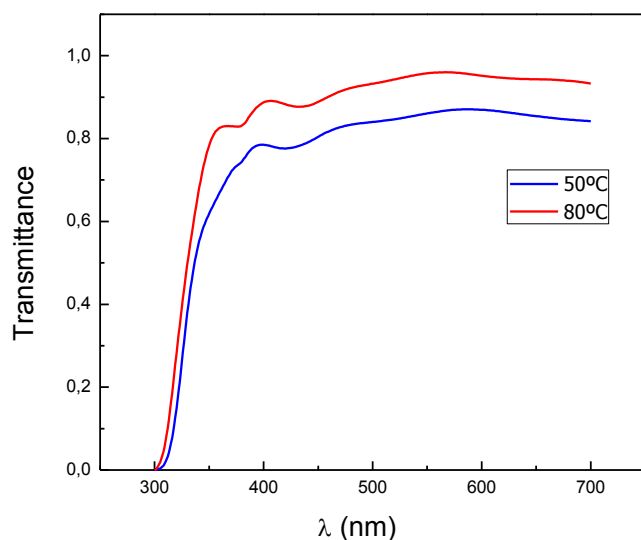


Figura 25. Espectro de transmitancia de películas delgadas de In_2O_3 obtenido a 50°C y 80°C .

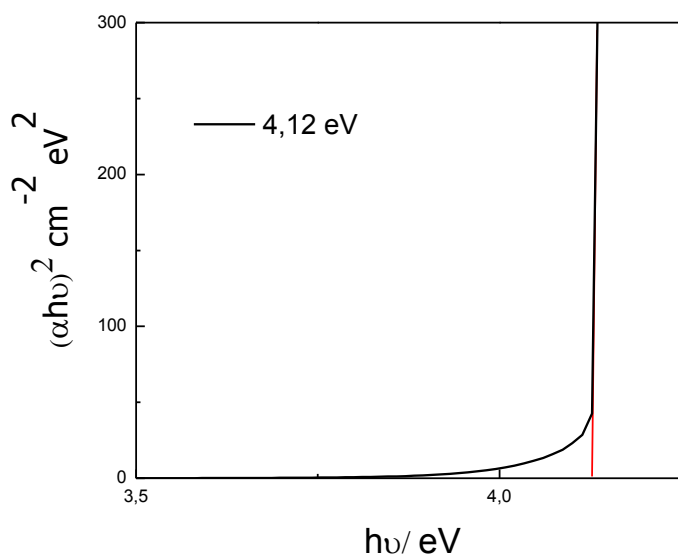


Figura 26. Análisis óptico de película delgada de In_2O_3 obtenida a -1.6 V desde una solución de InCl_3 0.05M + LiClO_4 0.1 M en DMSO a 80°C y 1500 s.

VII.VI Caracterización electroquímica

VII.VI.I Gráficos de Mott-Schottky

La caracterización electroquímica se llevó a cabo en una solución tampón alcalino ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ $0,05$ M, pH $9,2$) para evitar la descomposición de In_2O_3 . El voltamograma de la solución registró un intervalo de potencial entre $-0,4$ V y $0,8$ V donde la película era electroquímicamente inactiva. Los resultados obtenidos en este intervalo de potencial se representan en un gráfico Mott-Schottky (Figura 27). Como se puede apreciar, la película de In_2O_3 tiene una respuesta con pendiente positiva asociada a un semiconductor del tipo-n, lo que no concuerda con los resultados esperados por la bibliografía, donde el In_2O_3 es caracterizado como un semiconductor del tipo-p [79]. Esta respuesta contradictoria podría ser atribuida a la respuesta del sustrato FTO, la cual coincide con la obtenida por este semiconductor representada por un segmento con triángulos. La preponderancia del sustrato sobre la película de In_2O_3 puede estar atribuida al fino espesor de todas las películas obtenidas en comparación al espesor de FTO sobre el vidrio.

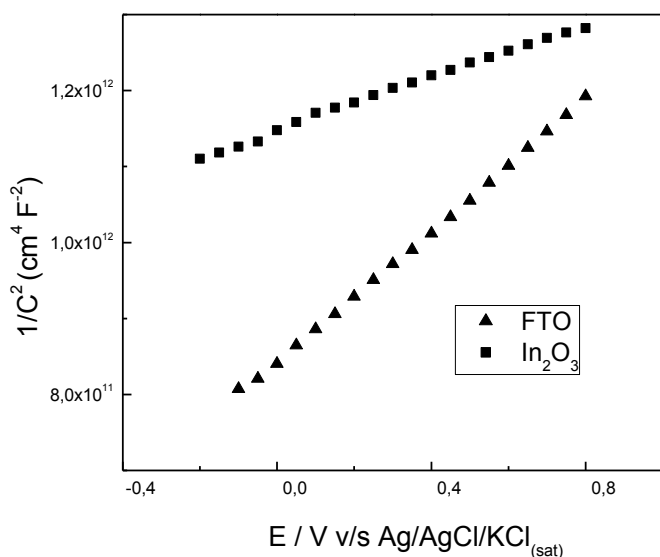
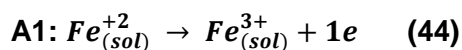
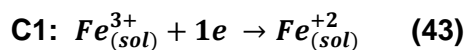


Figura 27. Mott-Schottky película de In_2O_3 obtenida desde solución de InCl_3 0.05M + LiClO_4 0.1 M en DMSO a 80°C , 1500 s y -1.6 V. En términos comparativos, la respuesta FTO (n - tipo semiconductor) se muestra. En todos los casos la frecuencia empleada fue de 10 KHz.

VII.VII Películas de Fe_2O_3

VII.VII.I Estudios electroquímicos

Se realizaron estudios voltamperométricos a soluciones de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 0.01M + LiClO_4 0.1M en DMSO sobre electrodo de CV, a una temperatura de 50°C en ausencia de oxígeno molecular (figura 28a). Acá, se puede observar que comienza un proceso catódico C1 a un potencial de aproximadamente 0.50 V, el cual es asociado a la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} y un proceso A1 que se presenta a los 0.15 V, el que es atribuido a la reoxidación de Fe^{2+} en la interfase a Fe^{3+} , representados en las siguientes ecuaciones:



Se estudio la reversibilidad de las reacciones anteriores, para ello se determinaron diferentes parámetros desde la Figura 28a, donde los valores fueron los siguientes: $I_{p_a} / I_{p_c} = 0.70$; $|E_{p_a} - E_{p_c}| = 96 \text{ mV}$; $|E_{p_c} - E_{pc1/2}| = 71 \text{ mV}$. Estos valores no coinciden con los establecidos para una reacción electroquímica reversible [69] , por lo que la reacción 43 y 44 son consideradas cuasi- reversibles.

Se realizaron voltamperometría cíclica a una solución de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 0.01\text{M} + \text{LiClO}_4 0.1\text{M}$ en DMSO sobre electrodo de CV en presencia de oxígeno molecular (figura 28b), donde se puede observar dos procesos catódicos C1` y C2`. El proceso C1` se presenta a un potencial aproximado de 0.5 V por lo que es asociado al proceso de reducción de los iones Fe^{3+} a Fe^{2+} , debido a que a ese potencial ocurre esta reacción en ausencia de oxígeno. El posterior proceso C2` se presenta desde los -0.22 V y puede ser atribuido a la reducción de oxígeno molecular pero con un desplazamiento hacia potenciales más positivos debido a la presencia de iones Fe^{2+} en la interfase y a su vez la posible formación de óxidos de hierro.

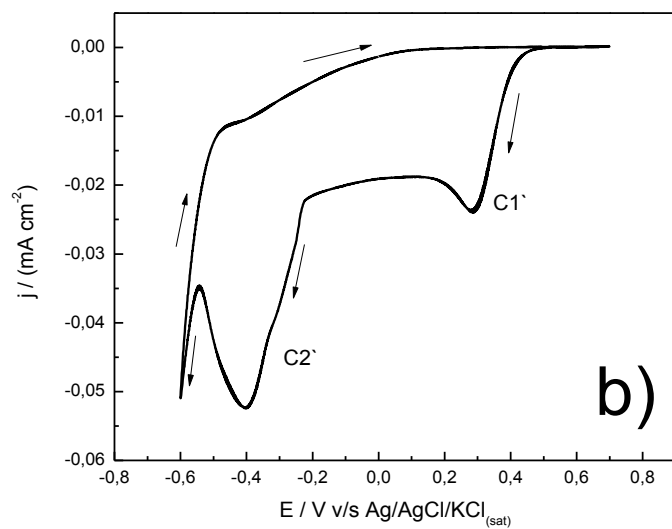
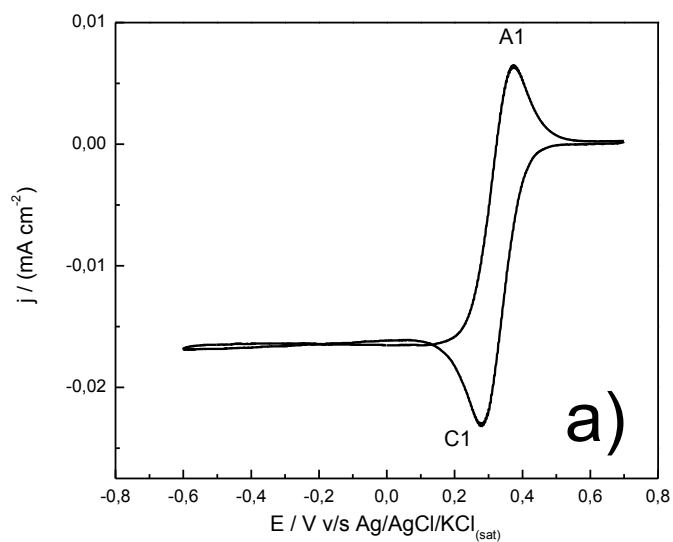


Figura 28. a) Voltamograma cíclico de una solución de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 0.01 M + LiClO_4 0.1 M en DMSO sobre CV a 50°C en presencia de Ar_2 . b) Voltamograma cíclico de una solución de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 0.01 M + LiClO_4 0.1 M en DMSO sobre CV a 50°C en presencia de O_2 . Ambas experiencias fueron realizadas a velocidades de 10 mVs^{-1} .

Se realizaron pruebas voltamperométricas a una solución de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 0.01M + LiClO_4 0.1M en DMSO sobre electrodo de FTO , a una temperatura de 50°C en ausencia de oxígeno molecular (figura 29a), donde se puede distinguir solo un proceso catódico. Este proceso $\text{C1}''$ comienza a un potencial de 0.4 V y es asociado a la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} , donde la diferencia de potencial de esta reducción respecto al potencial presentado en CV puede ser atribuida a la mayor resistencia que presenta el FTO desplazándose hacia potenciales más negativos. Además, La reacción asociada a $\text{C1}''$ no es cuasi-reversible sobre FTO como lo es en un electrodo CV, debido a que en este último no se presenta la reoxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} . Al realizar las pruebas para la misma solución sobre FTO en las mismas condiciones, pero en presencia de oxígeno molecular, se pueden observar tres procesos catódicos $\text{C1}'''$, $\text{C2}'''$ y $\text{C3}'''$. El proceso $\text{C1}'''$ se presenta a un potencial de 0.4 V el cual coincide con el potencial donde comienza la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} por lo tanto es asociado a la reacción 43. Los siguientes procesos $\text{C2}'''$ y $\text{C3}'''$ pueden ser asociados a la reducción de oxígeno molecular en diferentes planos del sustrato, donde $\text{C3}'''$ coincide con el potencial de reducción de este gas en el electrodo de CV. Ambos procesos por lo tanto son asociados a la probable formación de óxidos de hierro.

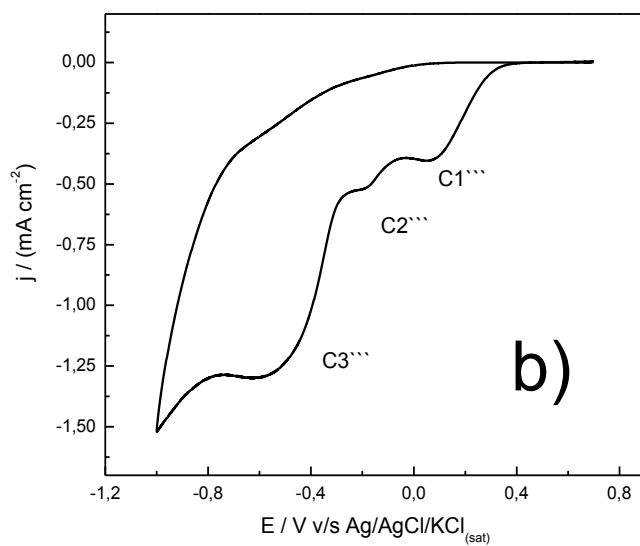
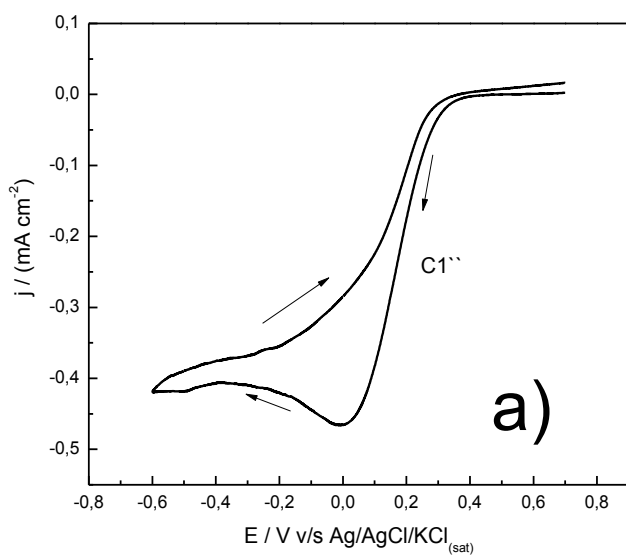
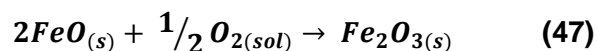
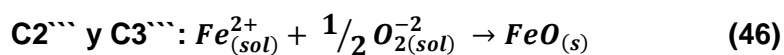
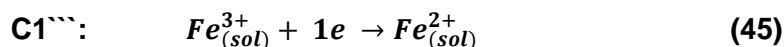


Figura 29. Voltametrías cíclicas de una solución $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 0.01\text{M} + \text{LiClO}_4 0.1\text{M}$ en DMSO sobre electrodo de FTO , a una temperatura de 50°C a) en ausencia de oxígeno molecular y b) en presencia de oxígeno molecular. Ambas experiencias fueron realizadas a velocidades de 10 mVs^{-1} .

En este caso, la reducción de oxígeno molecular se produce en presencia de Fe^{2+} que se produce previamente en el proceso C1^{'''}. Cuando el voltamograma alcanza el límite catódico (-1,0 V) se observa una película gris en la superficie del FTO, correspondiente a FeO (compuestos de color negro de acuerdo con la bibliografía). Sin embargo, cuando el voltamograma completa un ciclo, se obtiene una película marrón-rojiza. Este cambio se puede atribuir a la reacción química entre la película de FeO y el oxígeno molecular presente en la solución (o sus derivados) con formación de Fe_2O_3 (compuesto rojo marrón) de acuerdo con el siguiente mecanismo:



Se realizaron estudios voltamétricos a soluciones de $Fe(ClO_4)_3$ 0.01 M + $LiClO_4$ 0.1M en DMSO, sobre FTO en presencia de O_2 a diferentes temperaturas donde en la Figura 30, en los cuales se puede observar que los procesos de formación de óxidos de hierro ocurren a potenciales similares. Se puede apreciar un aumento en la densidad de corriente proporcional al aumento de la temperatura para todos los procesos catódicos. Los procesos de interés C2^{'''} y C3^{'''} donde ocurre la formación de los óxidos de hierro presenta un intervalo de potencial constante al aumentar la temperatura de operación.

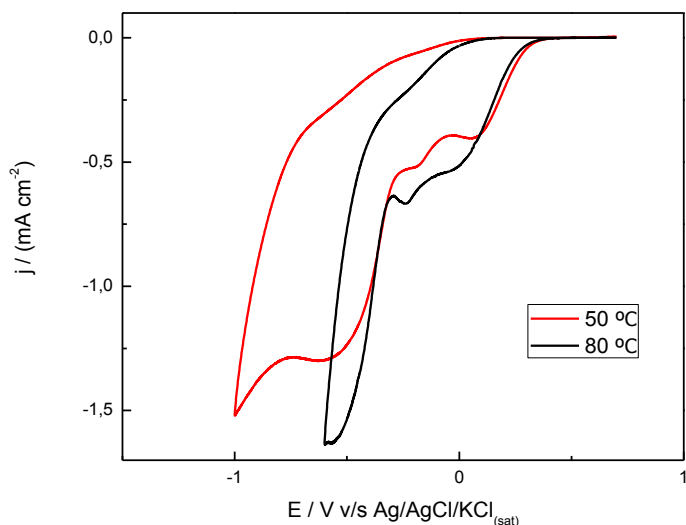


Figura 30. Voltametrías cíclicas de una solución de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 0.01M + LiClO_4 0.1M en DMSO sobre FTO en presencia de O_2 a diferentes temperaturas. Todas las experiencias se realizaron a velocidad de barrido 10 mV s^{-1} .

VII.VII.II Electrodeposición de películas de Fe_2O_3

Se realizaron electrodeposiciones de películas finas desde soluciones de concentraciones 0.01M y 0.005M de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ + LiClO_4 0.1M en DMSO sobre FTO a diferentes temperatura de operación (50°C , 80°C y 100°C). Los resultados obtenidos para la obtención potencioestática y voltamperométrica no fueron ópticos, se varió la concentración y la temperatura de trabajo para ambos métodos, pero de igual forma se obtuvieron películas no adherentes al sustrato.

Se cambió a soluciones de FeCl_3 0.01M + LiClO_4 0.1M en DMSO, donde los procesos electroquímicos no sufren mayores cambios respecto a los presentados por las soluciones de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ sobre FTO. Se realizaron depósitos de manera potencioestática a diferentes temperaturas (50°C , 80°C y 100°C) y no se lograron películas adherentes al sustrato. Sin embargo, al realizar depósitos por medio de voltametría cíclica entre los potenciales donde ocurre la deposición del compuesto rojo- marón, se obtenían películas muy delgadas pero adherentes al sustrato. Por lo que se trabajó a una temperatura de 100°C , acotando el rango de potencial inicial, para observar en cual se obtenían películas con espesores considerables y homogéneos. El intervalo de potencial con

mejores resultados fue de 0 V a -1.5 V, posteriormente se fue aumentando los ciclos para obtener películas de mayor calidad, siendo a los 15 ciclos películas obtenidas aparentemente homogéneas y de un espesor apropiado para los siguientes análisis a realizar.

VII.VIII Caracterización a películas de Fe₂O₃

VII.VIII.I Análisis XRD

Las películas obtenidas por voltametrías cíclicas entre 0 V y -1.5 V a 100°C, por 15 ciclos presentaron un color café-rojizo y fueron aparentemente homogéneas. En la identificación del compuesto de interés Fe₂O₃ se compararon los espectros XRD obtenidos con el JCPDS del α-Fe₂O₃ (figura 31). Los resultados para la muestra analizada directamente sin tratamiento térmico, no presenta señales en el difractograma que correspondan al compuesto α-Fe₂O₃, por lo que se infiere que las películas son amorfas. Después de un tratamiento térmico a la película (500°C, por 30 minutos) se obtiene un difractograma donde se puede observar la coincidencia de 2 picos a 33.14° y a 35.57°, correspondientes a los planos (104) y (110) respectivamente, los cuales están indicados con un asterisco negro en la correspondiente figura.

Los picos que se presentan con mayor intensidad son los del sustrato FTO no señalados en ambas figuras. Por lo tanto, se obtienen películas que presentan α-Fe₂O₃ (material cristalino) con tratamiento térmico, debido a la mayor temperatura otorgada por el horno, genera la suficiente energía para el reordenamiento estructural, pasando de un material amorfo a uno cristalino. El compuesto α-Fe₂O₃ es altamente utilizado en celdas fotoelectroquímicas para la electrólisis del agua debido a que absorbe un 40% de la luz solar, tiene un bajo costo, no es tóxico y estable en un amplio rango de pH, por lo que es un material apropiado para la utilización anteriormente mencionada [77].

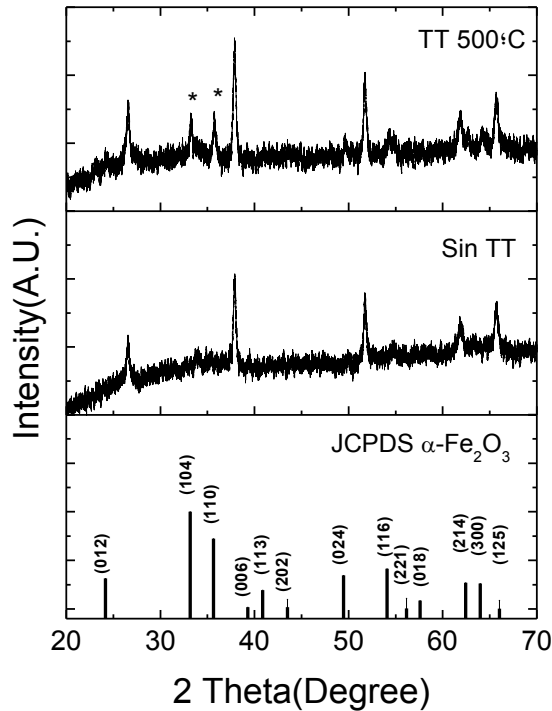


Figura 31. Análisis XRD de películas obtenidas desde soluciones de FeCl_3 0.01M + LiClO_4 0.1 M en DMSO. En la parte superior se muestra al difractograma con Tratamiento Térmico (TT) a 500 °C por 30 minutos y posteriormente Sin Tratamiento Térmico, ambas películas obtenidas a 100°C con voltametrías cíclicas entre 0 y -1.5 V, por 15 ciclos. En la parte inferior del gráfico se muestra el JCPDS de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Las señales asignadas (*) corresponden a las difracciones coincidentes con el compuesto de interés. Las señales más intensas corresponden al sustrato FTO.

Los análisis XRD no pueden concluir si lo que se obtiene por electrodeposición es efectivamente Fe_2O_3 . Análisis más detallados (XPS, Raman) podrían dar información al respecto. Sin embargo, la fase hematita, sólo es alcanzada después de someter las películas a un tratamiento térmico adecuado.

VII.VIII.II Análisis óptico

Se realizaron análisis ópticos a películas delgadas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtenidas a 100°C por voltametrías cíclicas con tratamiento térmico 500°C por 30 minutos. Se representó la transmitancia en función de la longitud de onda (figura 32). En esta figura se puede apreciar un máximo de absorbancia en las longitudes de ondas entre los 400 nm y 550 nm, pero a su vez en el espectro hacia longitudes menos energéticas igual sigue absorbiendo en menor proporción, siendo a longitud de 800 nm la de menor absorción. Esta características del espectro de transmitancia concuerda con la coloración del compuesto café – rojizo.

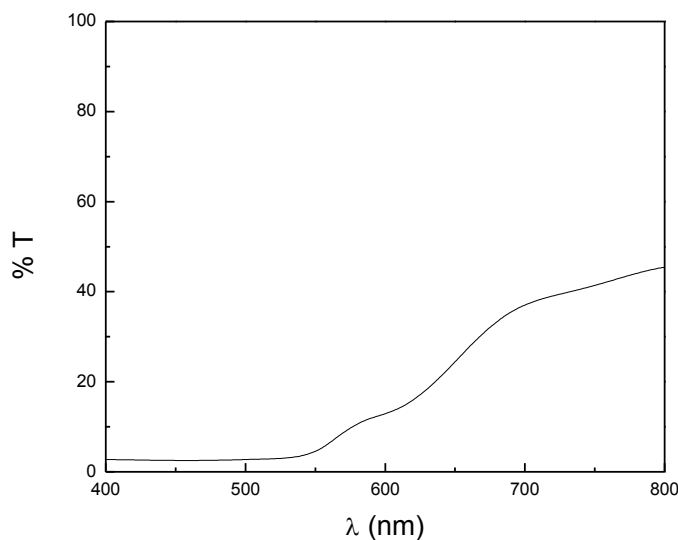


Figura 32. Espectro de transmitancia de una película obtenida desde voltametrías cíclicas entre 0 V y -1.2 V, por 15 ciclos, a 100°C , posteriormente sometida, a tratamiento térmico (500°C) por 30 min.

El comportamiento lineal en la determinación del band gap para la película del semiconductor Fe_2O_3 , se obtuvo con un valor para $p = 1/2$ en la figura 33 de acuerdo a la ecuación 34, lo que caracteriza la transición como directa permitida. De la misma forma, se obtuvo transición indirecta para $p = 2$ a la misma película, representada en la figura 33b. El valor de band gap se calculó del intercepto del comportamiento lineal de la gráfica en las figuras correspondientes, donde para transiciones directas el band gap es de 2.08 eV y para transición indirecta 2.15 eV. Estos valores concuerdan con los valores obtenidos para hematita sintetizada por diferentes métodos, en la bibliografía existente no

aclara la transición correspondiente al $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ya que algunos artículos muestran que posee una transición directa con valor 2.1 eV y otros muestran que posee una transición indirecta a 1.9 eV.

En nuestro caso, podemos evidenciar que para ambas transiciones se obtiene gráficos coherentes con valores de band gap cercanos a los informados en la literatura [78]. Debido a que no existe una referencia exacta sobre el tipo de transición ni el valor de band gap para este semiconductor, los resultados obtenidos no los podemos atribuir a una transición directa o indirecta para el compuesto hematita solo a evidencias que pueden ser ratificadas por otros estudios.

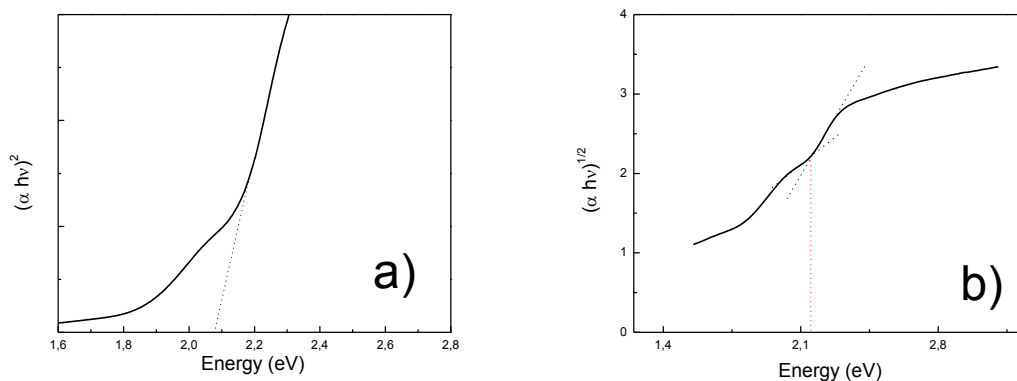


Figura 33. Absorción Óptica para una película obtenida por voltametrías cíclicas entre 0 V y -1.2 V, por 15 ciclos, a 100°C. Posteriormente sometida, a tratamiento térmico (500°C) por 30 min. Donde a) muestra la transición directa permitida y b) las transiciones indirectas permitidas.

VII.IX Caracterización electroquímica

VII.IX.I Gráficos de Mott-Schottky

La caracterización electroquímica se llevó a cabo en una solución tampón alcalino (NaOH 0,1M) para evitar la descomposición Fe_2O_3 . El voltamograma de la solución se registró en un intervalo de potencial entre -0,1 V y 0,6 V, donde la película era electroquímicamente inactiva. Los resultados obtenidos en este intervalo de potencial se representan en un gráfico Mott-Schottky medido a una frecuencia de 10 KHz (figura 34). Como se puede apreciar por el sentido de la pendiente obtenida, la película de hematita es un semiconductor de tipo n. A temperatura ambiente, el valor de potencial de banda plana determinado por extrapolación con ajuste lineal de $1/C^2$ frente a la recta paralela $y=0$ es -0.3 V vs Hg / HgO. Con el valor de la pendiente de la curva obtenida en la Figura 34, y mediante el empleo de la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{e \epsilon \epsilon_0 N_D} \left(+E - E_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (48)$$

Se calculó el número de portadores de carga (N_D), considerando el valor de la constante dieléctrica para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 80$ [83] obteniendo un valor de portadores mayoritarios de $1.59 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

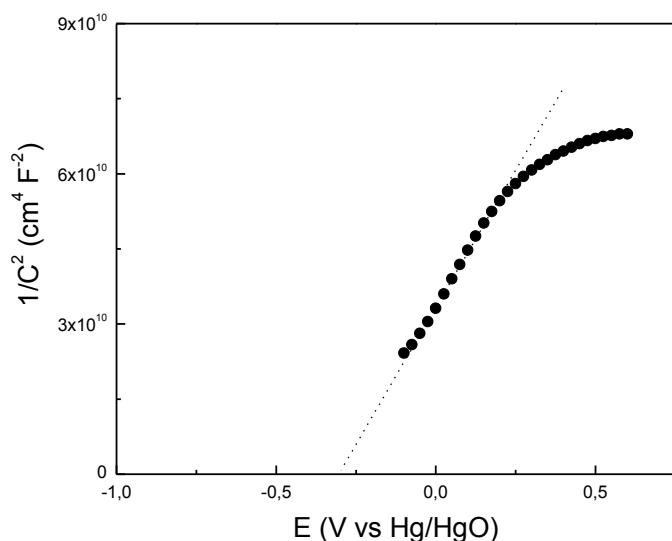


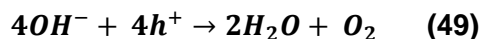
Figura 34. Mott-Schottky película de Fe_2O_3 obtenida desde solución de $FeCl_3$ 0.01M + $LiClO_4$ 0.1 M en DMSO a $100^\circ C$, con voltametrías cíclicas entre 0 y -1.5 V, por 15 ciclos con tratamiento térmico a $500^\circ C$ por 30 minutos. En este caso la frecuencia empleada fue de 10 KHz.

El valor de portadores de carga obtenido es alto para un semiconductor tradicional, pero es similar a lo obtenido para películas de hematita obtenidas por voltametría cíclica en medio acuoso donde el valor obtenido es de $1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [79] e incluso menor a los obtenidos en otros trabajos donde el nivel de dopante alcanzan valores cercanos a 10^{20} cm^{-3} [80].

VII.IX.II Medidas fotoelectroquímicas

Debido a las interesantes propiedades fotoelectroquímicas de la hematita, se decidió realizar pruebas de fotocorriente a una película obtenida con tratamiento térmico en una solución de NaOH 0.1 M (Fe_2O_3 estable en estas condiciones). La película sin iluminación presenta un proceso de oxidación, entre los potenciales 0 V y 0.7 V como se puede apreciar en la línea negra de la Figura 36. Al realizar medidas iluminando con una lámpara de luz blanca (150 W) de forma continua y posteriormente por pulso, la película

mostró ser fotoactiva en ambas condiciones, debido al aumento de la corriente (curvas roja y azul) se comprueba que favorece el siguiente proceso de oxidación:



En estas condiciones, al estar el semiconductor en un régimen de deserción y al ser iluminado, se generan pares electrones-huecos. Al ser la hematita un semiconductor de tipo-n, los portadores minoritarios fotogenerados (huecos) son capaces de reaccionar con los iones hidroxilo generando oxígeno molecular de acuerdo a la Figura 35:

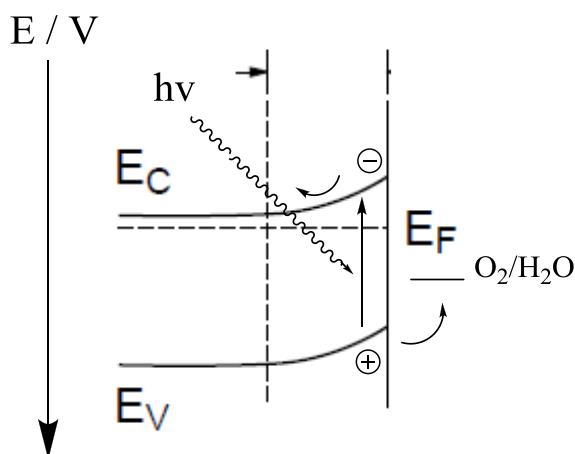


Figura 35. Diagrama de bandas para el semiconductor tipo-n hematita, donde se puede observar la incidencia de luz la cual genera un par electrón-hueco. Los huecos suben a los bordes de la banda de valencia reaccionando con los iones OH⁻ en disolución, formando oxígeno molecular.

Lo anterior, favorecería la oxidación del H₂O a oxígeno molecular, siendo interesante la utilización de la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) en celdas fotoelectroquímicas para la obtención de H₂ a través del splitting del agua [81,82]. El hidrógeno es una fuente de energía limpia, además permitiría el almacenamiento de energía solar, siendo interesante desde el punto de vista ecológico y económico. Este no es el objetivo del presente trabajo, pero se logra ver una utilización adicional a las películas que hemos obtenido, con aplicación a una nueva forma de energía que contribuya a diversificación de la matriz energética.

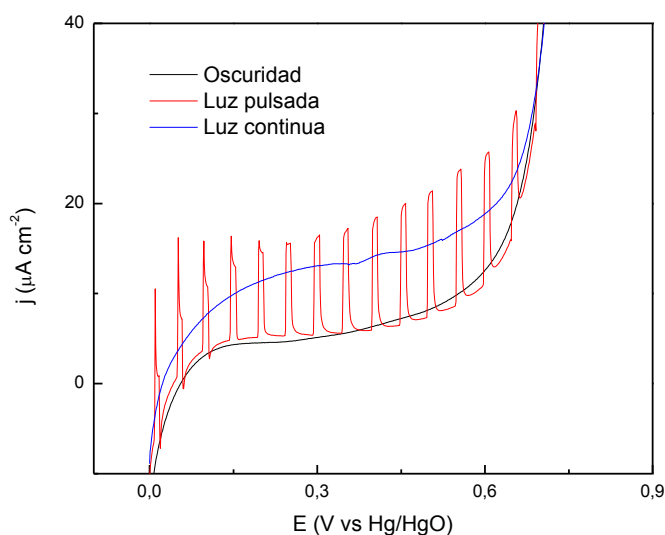


Figura 36. Medidas Fotoquímicas a una película obtenida desde voltametrías cíclicas en intervalo de 0 V a -1.5 V por 15 ciclos a 100°C, con tratamiento térmico (500°C por 30 minutos). Donde la línea negra es en ausencia de luz, la azul con luz continua y la roja con pulsos de luz.

Aunque la fotocorriente generada es relativamente baja, se abre una nueva posibilidad de estudio, debido a que manejando diversas variables (concentración de reactivos, método de electrodeposición, temperatura de operación, tratamiento térmico utilizado) se puede lograr aumentar esta fotocorriente.

VII.X Electrodeposición de mezclas

Debido a que la obtención de películas delgadas de In_2O_3 y Fe_2O_3 desde soluciones de $\text{In}(\text{ClO}_4)_3$ y $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ fue compleja, en el caso de In_2O_3 por obtener películas muy finas y para Fe_2O_3 una obtención de películas no adherentes al sustrato, el tiempo estimado para la obtención de estas películas fue mucho mayor. Por este motivo, la mezcla de los compuestos $\text{M}^{(\text{III})}_2\text{O}_3$ con el compuesto Cu_2O por falta de tiempo no permitió realizar este objetivo. Sin embargo se pudo obtener satisfactoriamente películas delgadas de Cu_2O , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ desde soluciones no acuosas de DMSO, no reportados anteriormente en bibliografía.

VIII. Conclusiones

En esta investigación se logró la obtención de películas de los óxidos metálicos Cu_2O , In_2O_3 y Fe_2O_3 por electrodeposición desde soluciones no acuosas de DMSO cumpliendo la primera etapa de hipótesis propuesta. Además de la caracterización de éstas por medio de diferentes análisis entre lo que destacan, XRD, análisis ópticos y electroquímicos.

Para las películas de Cu_2O , a mayor temperatura se obtuvieron mayores tamaños de grano aumentando su cristalinidad, también disminuyó la densidad de defectos estructurales determinados por XRD, pero a su vez influyó en el aumento de la interdifusión de átomos de oxígeno en la red cristalina, generando una mayor cantidad de defectos estequiométricos determinados por Mott-Schottky. Se lograron obtener películas de In_2O_3 que no pudieron ser caracterizadas, debido a que eran muy finas inclusive trabajando con variación de parámetros como la temperatura, concentración y potencial de electrodeposición. Respecto a las películas de Fe_2O_3 después de la electrodeposición por voltametría cíclica, se les debió realizar tratamiento térmico para la formación de un material cristalino que además posee propiedades fotoelectroquímicas la que lo hace un material muy interesante para la obtención de H_2 .

La obtención por separado de las películas por medios electroquímicos desde soluciones de DMSO posibilita la formación de delafosita con este mismo método, objetivo no realizado por falta de tiempo, quedando la oportunidad para una nueva investigación que continúe una segunda etapa de este trabajo.

IX. Bibliografía

- [1] Thomas Surek, "Crystal growth and materials research in photovoltaics: progress and challenges", *J. Cryst Growth*, **275** (2005) 292–304.
- [2] Alvin D. Compaan, "Photovoltaics: Clean power for the 21st century", *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **90** (2006) 2170–2180.
- [3] Alessio Bosio, Nicola Romeo, Samantha Mazzamuto, Vittorio Canevari, "Polycrystalline CdTe thin films for photovoltaic applications", *Progress in J. Cryst Growth Charact. Mater.* **52** (2006) 247-279.
- [4] A.N. Banerjee, K.K. Chattopadhyay, "Recent developments in the emerging field of crystalline p-type transparent conducting oxide thin films", *Progress in J. Cryst Growth Charact. Mater.* **50** (2005) 52 -105.
- [5] Hiroshi Kawazoe, Masahiro Yasukawa, Hiroyuki Hyodo, Masaaki Kurita, Hiroshi Yanagi & Hideo Hosono, "P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO_2 ", *Nature*, **389** (1997).
- [6] Gordon Thomas, "Invisible circuits" *Nature*, **389** (1997).
- [7] J. Tate, M.K. Jayaraja, A.D. Draesekea, T. Ulbricha, A.W. Sleightb, K.A. Vanajab, R. Nagarajanb, J.F. Wagerc, R.L. Hoffmanc, "p-Type oxides for use in transparent diodes", *Thin Solid Films*, **411** (2002) 119–124.
- [8] S. Park, D. A. Keszler, M. M. Valencia, R. L. Hoffman, J. P. Bender, J. F. Wager, "p-Type BaCu_2S_2 Films", *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 4393.
- [9] H. Yanagi, J. Tate, S. Park, C.-H. Park, D. A. Keszler, "p-Type conductivity in wide-band-gap BaCuQF (Q 1/4 S,Se)", *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 2814.

- [10] H. Yanagi, S. Inoue, K. Ueda, H. Kawazoe, H. Hosono, "Bipolarity Electronic structure and optoelectronic properties of transparent p-type conducting CuAlO_2 ", Appl. Phys. Lett. **88** (2000) 4159.
- [11] R. Nagarajan, A. D. Draeseke, A. W. Sleight, J. Tate, "p/n junction composed of p- SrCu_2O_2 /n-ZnO", J. Appl. Phys. **89** (2001) 8022.
- [12] K. Ueda, T. Hase, H. Ynagai, H. Kawazoe, H. Hosono, H. Ohta, M. Orita, and M. Hirano, "Epitaxial growth of transparent p-type conducting CuGaO_2 thin films on sapphire (001) substrates by pulsed laser deposition", J. Appl. Phys. **89** (2001) 1790–1793.
- [13] H. Yanagi, T. Hase, S. Ibuki, K. Ueda, H. Hosono, "Bipolarity in electrical conduction of transparent oxide semiconductor CuInO_2 with delafossite structure" Appl. Phys. Lett. **78** (2001) 1583.
- [14] N. Duan, A. W. Sleight, M. K. Jayaraj, J. Tate, "Transparent p-type conducting CuScO_2 p d films", J. Appl. Phys. Lett. **77** (2000) 1325.
- [15] R. L. Hoffman, J. F. Wager, M. K. Jayaraj, J. Tate, "Electrical Characterization of Transparent pin Heterojunction Diodes", J. Appl. Phys. **90** (2001) 5763.
- [16] J. Asbalter, A. Subrahmanyam, "p-type transparent conducting In_2O_3 - Ag_2O thin films prepared by reactive electron beam evaporation technique", J. Vac. Sci. Technol. **18** (2000) 1672.
- [17] T. Minami, K. Shimokawa, T. Miyata, "P-type transparent conducting In_2O_3 - Ag_2O thin films prepared by of magnetron sputtering", J. Vac. Sci. Technol. **16** (1998) 1218.
- [18] H. Hiramatsu, K. Ueda, H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, H. Hosono, "Proceedings of the 2nd International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics", Thin Solid Films, **411** (2002) 125.

- [19] K. Ueda, S. Inoue, S. Hirose, H. Kawazoe, H. Hosono, "Transparent p-type semiconductor: LaCuOS layered oxysulfide", *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 2701.
- [20] H. Hiramatsu, K. Ueda, H. Ohta, M. Hirano, T. Kamiya, H. Hosono, "Cation defects and conductivity in transparent oxides", *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 1048.
- [21] H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Yamada, "Low temperature preparation of transparent conducting ZnO:Al thin films by chemical beam deposition", *Thin Solid Films*, **236** (1993) 27.
- [22] P. Puspharajah, S. Radhakrishna, A. K. Arof, "Transparent conducting lithium-doped nickel oxide thin films by spray pyrolysis technique", *J. Mater. Sci.* **32** (1997) 3001.
- [23] A. Kudo, H. Yanagi, H. Hosono, H. Kawazoe, "SrCu₂O₂: A p-type conductive oxide with wide band gap", *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 220.
- [24] H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, "Transparent p-Type Conducting Oxides: Design and Fabrication of p-n Heterojunctions", *MRS Bull.* **28** (2000).
- [25] L. Kleinman, K. Mednick, "Self-consistent energy bands of Cu₂O" *Phys. Rev. B.* **21** (1980) 1549.
- [26] D. Y. Shahriari, A. Barnabé, T. O. Mason, K. R. Poeppelmeier, "Polar compounds constructed with the [Cr₂O₇]₂⁻ anion" *Inorg. Chem.* **40** (2001) 5734.
- [27] K. Tonooka, K. Shimokawa, O. Nishimura, "Properties of copper–aluminum oxide films prepared by solution methods", *Thin Solid Films*, **411** (2002) 129.
- [28] S. Götzendörfer, R. Bywalez, P. Löbmann, "Preparation of p-type conducting transparent CuCrO₂ and CuAl_{0.5}Cr_{0.5}O₂ thin films by sol–gel processing", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **52** (2009) 113.

- [29] S. Somasundaram, C. R. N. Chenthamarakshan, N. R. de Tacconi, K. Rajeshwar, "Photocatalytic production of hydrogen from electrodeposited p-Cu₂O film and sacrificial electron donors.", *Int. J. Hydrogen Energy*, **32** (2007) 4661.
- [30] Y. L. Liu, Y. C. Liu, R. Mu, H. Yang, C. L. Shao, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, X. W. Fan, "Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes", *Semicond. Sci. Technol.* **20** (2005) 44.
- [31] R. G. Delatorre, M. L. Munford, V. Stenger, A. A. Pasa, " Electrodeposited p-type magnetic metal base transistor", *J. Appl. Phys.* **99** (2006) 08-04.
- [32] P. E. de Jongh, D. Vanmaekelbergh, "Cu₂O: Electrodeposition and Characterisation", *J. J. Kelly, Chem. Mater.* **11** (1999) 3512.
- [33] S. Bijani, M. Gabás, L. Martínez, J.R. Ramos-Barrado, J. Morales, L. Sánchez, "Nanostructured Cu₂O thin film electrodes prepared by electrodeposition for rechargeable lithium batteries" *Thin Solid Films*, **515** (2007) 5505.
- [34] E. W. Bohannon, M. G. Shumsky, J. A. Switzer, "Epitaxial Electrodeposition of Copper(I) Oxide on Single-Crystal Gold(100)", *Chem. Mater.* **11** (1999) 2289.
- [35] J. Eskhult, M. Herranen, L. Nyholm, J. Electroanal, "On the origin of the spontaneous potential oscillations observed during galvanostatic deposition of layers of Cu and Cu₂O in alkaline citrate solutions" *Chem.* **594** (2006) 35.
- [36] D. K. Zhang, Y. C. Liu, Y. L. Liu, H. Yang, "The electrical properties and the interfaces of Cu₂O/ZnO/ITO p-i-n heterojunction", *Phys. B.* **351** (2004) 178.
- [37] Teresa D. Golden, Mark G. Shumsky, Yanchun Zhou, Rachel A. VanderWerf, Robert A. Van Leeuwen, and Jay A. Switzer, "Electrochemical Deposition of Copper(I) Oxide Films", *Chem. Mater.* **8** (1996) 2499-2504.

- [38] Wilman Septina, Shigeru Ikeda, M. Alam Khan, Takeshi Hirai, Takashi Harada, Michio Matsumura, Laurence M. Peter, "Potentiostatic electrodeposition of cuprous oxide thin films for photovoltaic applications" *Electrochimica Acta*, **56** (2011) 4882–4888.
- [39] T. Mahalingam, J.S.P. Chitra, J.P. Chu, S. Velumani, P.J. Sebastia, "Structural and annealing studies of potentiostatically deposited Cu₂O thin films", *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **88** (2005) 209–216.
- [40] P. E. de Jongh, D. Vanmaekelbergh, and J. J. Kelly, "Cu₂O: Electrodeposition and Characterization", *Chem. Mater.* **11** (1999) 3512-3517.
- [41] V. Georgievaa, M. Ristovb, "Electrodeposited cuprous oxide on indium tin oxide for solar applications", *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **73** (2002) 67–73.
- [42] Masanobu Izaki, Hunsuke Sasaki, Fariza Binti Mohamad, Tsutomu Shinagawa, Takayuki Ohta, Seiji Watase, Junji Sasano, "Effects of preparation temperature on optical and electrical characteristics of(111)-oriented Cu₂O films electrodeposited on (111)-Au film", *Thin Solid Films* **520** (2012) 1779–1783.
- [43] Z. Xi a, H. Zeng a, N. Liao a, L. Shi a, H. Huang b, S. Guo a, N. Wang a, D. Jin a, L. Wang, "Study on the effect of annealing on the electrical properties of n-type cuprous oxide", *Thin Solid Films* **520** (2012) 2708–2710.
- [44] H. M. Wei, H. B. Gong, L. Chen, M. Zi, and B. Q. Cao, "Photovoltaic Efficiency Enhancement of Cu₂O Solar Cells Achieved by Controlling Homojunction Orientation and Surface Microstructure", *J. Phys. Chem. C.* **116** (2012) 10510–10515.
- [45] Fang Sun, Yupeng Guo, Yumei Tian, Jidong Zhang, Xiaotang Lv, Minggang Li, Yunhui Zheng, Zichen Wang, "The effect of additives on the Cu₂O crystal morphology in acetate bath by electrodeposition", *J. Cryst. Growth*, **310** (2008) 318–323.
- [46] Lingyi Kong, Jin Ma, Caina Luan, Zhen Zhu, Qiaoqun Yu Lingyi Kong, Jin Ma, Caina Luan, Zhen Zhu, Qiaoqun Yu, "Domain structure and optical property of epitaxial indium oxide film deposited on MgO(100) substrate", *Surf. Sci.* **605** (2011) 977–981.

- [47] V. Golovanov, Matti A. Mäki-Jaskari, Tapio T. Rantala, G. Korotcenkov, V. Brinzari, A. Cornet, J. Morante, "Experimental and theoretical studies of indium oxide gas sensors fabricated by spray pyrolysis", *Sensors and Actuators B* **106** (2005) 563–571.
- [48] Xiangwei Liua, Rui Wanga, Tong Zhanga, Yuan Hea, Jinchun Tub, Xiaotian Li, "Synthesis and characterization of mesoporous indium oxide for humidity-sensing applications", *Sensors and Actuators B* **150** (2010) 442–448.
- [49] Ramphal Sharma, Rajaram S. Mane, Sun-Ki Min, Sung-Hwan Han, "Optimization of growth of In_2O_3 nano-spheres thin films by electrodeposition for dye-sensitized solar cells", *J. Alloys Compd.* **479** (2009) 840–843.
- [50] S.M. Rozati, T. Ganj, "Transparent conductive Sn-doped indium oxide thin films deposited by spray pyrolysis technique", *Renew. Energ.* **29** (2004) 1671–1676.
- [51] Ricardo S. Schrebler, Hernán Altamirano, Paula Grez, Francisco V. Herrera, Eduardo C. Muñoz, Luis A. Ballesteros, Ricardo A. Córdova, Humberto Gómez, Enrique A. Dalchiale, "The influence of different electrodeposition E/t programs on the photoelectrochemical properties of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thin films", *Thin Solid Films*, **518** (2010) 6844–6852.
- [52] Ryan L. Spray and Kyoung-ShinChoi, "Photoactivity of Transparent Nanocrystalline Fe_2O_3 Electrodes Prepared via Anodic Electrodeposition", *Chem. Mater.* **21** (2009) 3701–3709.
- [53] C.S. Enache, Y.Q. Liang, R. van de Krol, "Characterization of structured $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ photoanodes prepared via electrodeposition and thermal oxidation of iron", **520** (2011) 1034–1040.
- [54] Hosik Park, Perla Ayala, Marc A. Deshusses, Ashok Mulchandani, Heechul Choi, Nosang V. Myung, "Electrodeposition of maghemite ($\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles " *Chem. Eng. J.* **139** (2008) 208–212.

- [55] R. Henriquez, H. Gomez, G. Riveros, J.F. Guillemoles, M. Froment, D. Lincot, "Electrochemical Deposition of ZnSe from Dimethyl Sulfoxide Solution and Characterization of Epitaxial Growth", *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 13191.
- [56] D. Gal, G. Hodes, D. Hariskos, D. Braunger, H. W. Schock, "Size-Quantized CdS Films in Thin Film CuInS₂ Solar Cells", *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 3135.
- [57] X. S. Peng, G. W. Meng, J. Zhang, X. F. Wang, L. X. Zhao, Y. W. Wang, L. D. Zhang, "Electrochemical fabrication of ordered Ag₂S nanowire arrays", *Mater. Res. Bull.* **37** (2002) 1369.
- [58] D. Xu, Y. Xu, D. Chen, G. Guo, L. Gui, Y. Tang, "Preparation and characterization of CdS nanowire arrays by dc electrodeposit in porous anodic aluminum oxide templates", *Chem. Phys. Lett.* **325** (2000) 340.
- [59] D. Gal, G. Hodes, D. Lincot, H. W. Schock, "Electrochemical deposition of zinc oxide films from non-aqueous solution: a new buffer/window process for thin film solar cells", *Thin Solid Films*, **79** (2000) 361–362.
- [60] R. Jayakrishnan, G. Hodes, "Non-aqueous electrodeposition of ZnO and CdO films", *Thin Solid Films*, **440** (2003) 19.
- [61] Q. Wang, G. Wang, B. Xu, J. Jie, X. Han, G. Li, Q. Li, J. G. Hou, "Non-aqueous cathodic electrodeposition of large-scale uniform ZnO nanowire arrays embedded in anodic alumina membrane", *Mater. Lett.*, **59** (2005) 1378.
- [62] M. Tortosa, M. Mollar, B. Marí, "Synthesis of ZnCdO thin films by electrodeposition", *J. Crystal Growth*, **304** (2007) 97.
- [63] K. Premaratne, S.N. Akurathilaka, I. M. Dharmadasa, A. P. Samantilleka, "Electrodeposition using non-aqueous solutions at 170 °C and characterisation of CdS, CdS_xSe_(1-x) and CdSe compounds for use in graded band gap solar cells", *Renew. Energ.* **29** (2003) 549.

- [64] E. Fatas, P. Herrasti, T. García, F. Arjona, E. García-Camarero, "Morphology and properties of electrodeposited CdS films in non-aqueous solvents" *Mater. Chem. Phys.*, **13** (1985) 497.
- [65] S. M. Pawar, A. V. Moholkar, K. Y. Rajpure, C.H. Bhosale, "Electrosynthesis and characterization of Fe doped CdSe thin films from ethylene glycol bath", *Appl. Surf. Sci.* **253** (2007) 7313–7317.
- [66] S. Ondoño-Castillo, A. Fuertes, F. Pérez, P. Gómez-Romero, N. Casañ-Pastor, "Superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ coatings by simultaneous electrodeposition of Y, Ba, and Cu in the presence of cyanide" *Chem. Mater.* **7** (1995) 771.
- [67] Gonzalo Riveros, Daniel Ramírez, Alejandra Tello, Ricardo Schrebler, Rodrigo Henríquez and Humberto Gómez, "Electrodeposition of ZnO from DMSO solution: influence of anion nature and its concentration in the nucleation and growth mechanisms", *J. Braz. Chem. Soc.* **23** (2012) 505-512.
- [68] H. Gomez, G. Riveros, D. Ramirez, R. Henríquez, R. Schrebler, R. Marotti, E. Dalchiale, "Growth and characterization of ZnO nanowire arrays electrodeposited into anodic alumina templates in DMSO solution", *J. Solid State Electrochem.*, **16** (2012) 197–204.
- [69] Christopher M. A. Brett And Ana Maria Oliveira Brett, "Electrochemistry Principles, Methods, And Applications", Oxford University Press Inc., New York (1993) 129-290.
- [70] Kari E. R. Brown and Kyoung-Shin Choi, "Electrochemical synthesis and characterization of transparent nanocrystalline Cu_2O films and their conversion to CuO films", (2006)
- [71] T. D. Golden, M. G. Shumsky, Y. C. Zhou, R. A. VanderWerf, R. A. VanLeeuwen, and J. A. Switzer, "Electrochemical Deposition of Copper(I) Oxide Films", *Chem. Mater.* **8** (1996) 2499.

[72] P. E. de Jongh, D. Vanmaekelbergh, and J. J. Kelly, "Cu₂O: Electrodeposition and Characterisation" Chem. Mater., **11**(1999) 3512.

[73] Y. C. Mao, J. T. He, X. F. Sun, W. Li, X. H. Lu, J. Y. Gan, Z. Q. Liu, L. Gong, J. Chen, P. Liu, and Y. X. Tong, "Electrochemical synthesis of hierarchical Cu₂O stars with enhanced", Electrochim. Acta **62** (2012) 1.

[74] B. P. Rai, "Cu₂O solar cells: A review", Sol. Cells, **25** (1988) 265.

[75] F. Caballero-Briones, J. M. Artes, I. Diez-Perez, P. Gorostiza, and F. Sanz, " Direct Observation of the Valence Band Edge by in Situ ECSTM-ECTS in p-Type Cu₂O Layers Prepared by Copper Anodization", J. Phys.Chem. C, **113**, 1028 (2009).

[76] H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, "Transparent p-Type Conducting Oxides: Design and Fabrication of p-n Heterojunctions," Materials Research Society. (2000) 28-36.

[77] S. Shinde, R. A. Bansode, C. H. Bhosale, and K. Y. Rajpure. "Physical properties of hematite α -Fe₂O₃ thin films: application to photoelectrochemical solar Cells", **32**, J. Semicon. January 2011.

[78] Pravin S. Shinde, Geun Ho Go and Won Jae Lee "Facile growth of hierarchical hematite (α -Fe₂O₃) nanopetals on FTO by pulse reverse electrodeposition for photoelectrochemical water splitting", Supplementary Material (ESI) for J. Mater. Chem.

[79] Ricardo S. Schrebler, Hernán Altamirano, Paula Grez, Francisco V. Herrera, Eduardo C. Muñoz, Luis A. Ballesteros, Ricardo A. Córdova, Humberto Gómez, Enrique A. Dalchiale, "The influence of different electrodeposition E/t programs on the photoelectrochemical properties of α -Fe₂O₃ thin films", Thin Solid Films **518** (2010) 6844–6852

[80] Praveen Kumar a, Poonam Sharma a, Rohit Shrivastav b, Sahab Dass b, Vibha R. Satsangi a, "Electrodeposited zirconium-doped α -Fe₂O₃ thin film for photoelectrochemical water splitting", Int. J. Hydr. Energy **36** (2011) 2777-2784.

[81] A. Boudjemaa, S. Boumaza, M. Trari, R. Bouarab, A. Bouguelia, "Physical and photoelectrochemical characterizations of α -Fe₂O₃ application for hydrogen production", *Int. J. Hydr. Energy* **34** (2009) 4268-4274.

[82] Craig A. Grimes, Oommen K. Varghese, Sudir Ranjan, "Light, Water, Hydrogen: The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis", Springer, New York, USA, (2008), 1–30.