



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UMA JUNÇÃO $\text{WO}_3|\text{Cu}_2\text{O}$ PARA
APLICAÇÃO EM FOTOELECTROCATÁLISE**

MAURÍCIO DE OLIVEIRA VAZ

Porto Alegre, agosto de 2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UMA JUNÇÃO $\text{WO}_3|\text{Cu}_2\text{O}$ PARA
APLICAÇÃO EM FOTOELECTOCATÁLISE**

Tese de doutorado realizada sob a orientação do Prof. Dr. Sergio Ribeiro Teixeira e coorientação do Prof. Dr. Marcos J. Leite Santos, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

MAURÍCIO DE OLIVEIRA VAZ

Porto Alegre, agosto de 2022

Agradecimentos:

Os agradecimentos é a parte mais difícil de escrever na minha opinião. No decorrer de um processo de doutorado muitas pessoas merecem o seu reconhecimento nesta jornada.

Primeiramente eu queria agradecer a minha mãe por sempre me incentivar a estudar e compreender minhas ausências em outras horas, sem você essa caminhada não seria possível. E ao meu pai por todo o apoio.

Gostaria de agradecer imensamente a Greice Iara Hochmuller, por todo apoio, por ter caminhado grande parte desta jornada ao meu lado. Sempre te admirei como pessoa e ainda a admiro, nossa história foi linda e não seria justo não me recordar de você neste momento. Muito obrigado por tudo. Você e sua família foram fundamentais para a chegada nesta etapa.

Marcos Vinicius Cazali, meu amigo, me dói muito escrever essas palavras e saber que tu não conseguiste me ver nessa vitória. Queria te agradecer e mais um momento por tudo que vivemos juntos, choro no momento que te escrevo isso. Foi o primeiro amigo que disse que o amava. Obrigado por tudo que vivemos juntos, cada aventura, discussão, bebedeira e cada momento. Queria muito comemorar contigo esse feito que tem muito de você. Muito obrigado por fazer parte da minha vida. Jamais me esquecerei de ti.

Obrigado ao professor doutor Marcos Jose Leite Santos, pela orientação, conversas. Sei que às vezes não fui um estudante fácil, desobedecendo cada dia tento melhorar. O senhor é um exemplo, não somente como profissional, mas também como pessoa, me espelho muito no senhor.

Obrigado ao professor doutor Sérgio Ribeiro Teixeira, por ter iniciado essa jornada desde o mestrado. Muito obrigado por ter aberto as portas do laboratório.

Ao professor doutor Pedro por ter me introduzido ao laboratório e me ensinar que jaleco e chinelo não combinam.

Agradeço a todos meus amigos de laboratório, Ari, Matheus, Gabi, Galdino, Sidney, Rafael, Tati, Rogério, Rocélito, Helena, Marlon, Lilian 1, Lilian 2, Ehron, Fabiele por toda a discussão, companheirismo e risadas.

Agradeço aos amigos que o laboratório me deu Atáides, Gustavo, Wellington, Silvio, Jesus, Meme e tantos outros que foram importante nessa caminhada.

Agradeço aos amigos da A Banca do Futebol, pelos momentos de descontração, discussões sobre futebol, política, ciência e futuro sempre foram muito engrandecedores. Sou muito grato a todos por tudo indiferente de algum chute que tenham me dado.

Agradeço imensamente aos amigos Renato Lima e Leonardo Sodre pela amizade e brincadeiras nestes anos. Muito obrigado pelo companheirismo e que o tempo e a distancia seja sempre pequenas pra nós.

Sou grato ao PEAC por tudo que aprendi e vivi lá, aprendi que educação é a maior ferramenta de transformação social e que lutar por uma educação é uma obrigação. Aprendi muito mais com os estudantes muito mais do que ensinei. Também agradeço aos amigos que o PEAC me deu, Douglas Charqueiro pelas conversas e discussões, ao Gabriel Martins, pelas risadas, sujeiras de óleo, construções e destruições. É o CONSERTAS!

Obrigado a amiga Daniele pelos momentos alegres juntos e também pelos tristes, foram momentos complicados que passamos, mas deu certo tudo.

Obrigado aos amigos dos jogos eletrônicos, Toja e Eliezer pelas brincadeiras, risadas e churrascos.

Aos amigos Guilherme Soares, Luiza, Cassio, Filipe Madeira e Dionisios Matos e família, por todas as conversas risadas.

Ao colégio estadual Presidente General Arthur da Costa e Silva e toda a equipe docente e discente. Muito obrigado por tudo.

Obrigado a Vanize Martins Flores por me acolher em seu coração e aceitar caminhar comigo nesta nova etapa de nossas vidas. Te amo demais e te agradeço muito por me amar. Te admiro muito, como pessoa e como intelectual. Me apaixono por ti todos os dias. Muito obrigado por ter me ajudado nesta fase que foi muito difícil. E também por compartilhar as famílias. Aos cunhados Vinicius e Sandro minha eterna admiração por vocês, vocês são pessoas maravilhosas. A dona Vanda minha sogra, que toda a risada seja pouca pra nós.

Sumário

1 REVISÃO BIBLIOGRAFICA	4
1.1 SEMICONDUTORES.....	4
1.1.1 Semicondutores intrínsecos	5
1.1.2 Semicondutores do tipo-n	6
1.1.3 Semicondutores do Tipo-p	6
1.1.4 Junção p-n	7
1.2 ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO WO ₃	10
1.2.1 Aplicações do WO ₃	12
1.2.2 Fotoeletrocatalise	13
1.3 ÓXIDO CUPROSO Cu ₂ O	14
1.4 ANODIZAÇÃO	16
1.4.1 Óxido barreira e óxido metálico.....	17
1.4.2 Anodização de filmes finos.....	19
1.4.3 Anodização de WO ₃	20
1.4.4 Anodização de Cu ₂ O	21
1.5 SPUTTERING.....	21
1.5.1 Sistema de baixa energia (<i>single knock one</i>).....	24
1.5.2 <i>Sputtering</i> reativo	24
1.5.3 Deposição de Cu ₂ O por <i>magnetron sputtering</i>	25
1.6 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE H ₂ ATRAVÉS DA QUEBRA DA MOLÉCULA DA ÁGUA.....	25
1.6.1 Fotocatálise	25
1.6.2 Eletrólise	28

1.6.3 Fotoeletrocatalise	29
1.7 JUNÇÃO WO ₃ /Cu ₂ O	30
1.7.1 Junção do tipo I	30
1.7.2 Junção do tipo II	31
2 OBJETIVOS	33
2.1 OBJETIVO GERAL	33
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	34
3.1 SUBSTRATOS CONDUTORES TRANSPARENTES (FTO)	34
3.2 DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE W	34
3.3 ANODIZAÇÃO DOS FILMES DE W PARA OBTENÇÃO DE WO ₃	35
3.4 OXIDAÇÃO TÉRMICA DE W PARA OBTENÇÃO DE WO ₃	35
3.5 DEPOSIÇÃO DO FILME DE ÓXIDO DE COBRE SOBRE FTO	35
3.6 ÓXIDO DE COBRE OBTIDO POR OXIDAÇÃO TÉRMICA DO Cu METÁLICO 36	
3.7 DEPOSIÇÃO DO Cu ₂ O COMERCIAL SOBRE O FTO	36
3.8 OBTENÇÃO DA JUNÇÃO Cu ₂ O WO ₃	37
3.9 DIFRAÇÃO DE RAIO X	37
3.10 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	37
3.11 SONDA DE ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS).....	38
3.12 ESPECTROSCOPIA DO UV-VISÍVEL.....	38
3.13 MEDIDAS DE FOTOCORRENTE.....	38
3.14 PERFILOMETRIA	38
3.15 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA	39
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO PARTE 1 – FILMES DE WO ₃	40
4.1.1 Caracterização óptica dos filmes de WO ₃	40

4.1.2	Caracterização estrutural por difração de raio x	43
4.1.3	Análise por microscopia eletrônica de varredura	47
4.1.4	Avaliação da rugosidade pelo método de perfilometria ótica	52
4.1.5	Análises eletroquímicas	53
4.1.6	Medidas de fotoluminescência	57
4.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO PARTE 2 – FILMES DE Cu_2O	59
4.2.1	análises de microscopia de varredura.....	59
4.2.2.	Caracterização estrutural	62
4.2.3.	Análise ótica do Cu_2O	65
4.2.4	Medidas de rugosidade	67
4.2.5	Medidas de fotocorrente dos filmes de óxido de cobre	69
4.2.6	Medidas de PL do Cu_2O	72
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO PARTE 3 – JUNÇÃO $\text{Cu}_2\text{O} \text{WO}_3$	74
4.3.1	Medidas de espectroscopia PL	75
4.3.2	Medidas fotoeletroquímicas	77
5	CONCLUSÕES	79
7	REFERÊNCIAS.....	81

Índice de figuras

Figura 1: Semicondutores em relação ao nível de Fermi [4].....	4
Figura 2: Número de portadores de carga em função da temperatura.[2]	6
Figura 3: Entortamento de bandas na junção p-n[3].....	8
Figura 4: Estrutura da junção p-n[1]	9
Figura 5: Diagrama de Pourbaix do WO ₃ [17].....	10
Figura 6: WO ₃ Monoclínico em destaque o plano 002.....	11
Figura 7 visão transversal de um dispositivo eletrocromico.....	12
Figura 8: Posição das bandas de condução e valências dos semicondutores aplicados a fotoeletrocatalise[55].	13
Figura 9: Estrutura Cristalina do Cu ₂ O [59].....	15
Figura 10: Efeito da concentração de HF na anodização [61].	18
Figura 11: Ion sobre efeito da lei de Lorentz [102].....	22
Figura 12: Transições diretas e indiretas [2].	27
Figura 13: Funcionamento da célula fotoeletroquímica [113].	29
Figura 14: Junção do tipo I	30
Figura 15: Junção do tipo II	31
Figura 16: Fotos dos filmes de W metálico, com diferentes espessuras, depositados sobre substrato de FTO.	40
Figura 17: (esquerda) absorção e (direita) transmissão dos filmes de W 200nm de espessura que passou pelo processo de oxidação térmica tratado termicamente; A) 450C/1h, B) 600C/1h, C) 600C/3h e D) Comparação das absorções dos filmes.	42
Figura 18: Difractogramas de raio X do substrato de FTO submetido a diferentes condições de tratamento térmico.	44
Figura 19. : Difractogramas dos filmes de WO ₃ obtidos por anodização e oxidação; A: obtido por oxidação térmica de W com 200nm de espessura; B: obtido por anodização seguido de tratamento termico de W com 200nm de espessura; C: obtido por oxidação térmica de W com 500nm de espessura; D obtido por anodização seguido de tratamento termico de W com 500nm de espessura;.....	46
Figura 20. Imagem de MEV: de filmes de W metálico (A), WO ₃ obtido do filme de W 25nm por anodização e tratamento térmico (B, C e D). WO ₃ obtido do filme de W 25nm por oxidação térmica em diferentes temperaturas (E,F e G).	48

Figura 21. Imagem de MEV. (A) Filme de W metálico com 200nm como depositado por sputtering. (B, C e D) filmes de WO₃ obtidos por oxidação térmica em diferentes temperaturas. (E, F e G) filmes de WO₃ obtidos por anodização e tratado termicamente em diferentes temperaturas.50

Figura 22. Formação das nanoestruturas durante o processo de oxidação térmica.51

Figura 23: (A) Rugosidade em função da espessura da espessura dos filmes anodizados sem tratamento térmico, (B) Rugosidade de filmes de W metálico com diferentes espessuras e rugosidade de filmes de WO₃ com diferentes espessuras obtidas por oxidação térmica a 600 oC/3h52

Figura 24. Tamanho médio das nanoestruturas em função da rota de síntese de do tratamento térmico. Filmes de WO₃ obtidos por oxidação térmica a 450 oC/1h (A) 600 oC/1h (B) 600 oC/3h (C). Filmes de WO₃ obtidos por anodização e seguido por tratamento térmico a 450 oC/1h (D), 600 oC/1h (E) 600 oC/3h (F).....53

Figura 25: Densidade de fotocorrente obtida de filmes de WO₃ com 25, 50 e 100 nm obtidos por anodização e tratados termicamente a 450 oC/1h medidas sob irradiação constante (A e C) e medidas sob irradiação intermitente (B e D).....54

Figura 26: Medidas de fotocorrente das amostras de W metálico oxidadas termicamente com o tratamento térmico de 600 oC por 3h A:100 nm de W oxidado termicamente a 600 oC/3h B: 150 nm de W oxidado termicamente a 600 oC/3h. C: 200 nm de W oxidado termicamente a 600 oC/3h. D: Comparação da fotocorrente 200 nm de W oxidado termicamente a 600 oC/3h e 100nm de W anodizado e tratado termicamente 450 oC/1h E: 500 nm de W oxidado termicamente a 600 oC/3h F: 500nm de W anodizado e tratado termicamente 600 oC/3h.55

Figura 27. Medidas de espectroscopia de fluorescência: A WO₃ obtido por oxidação térmica a 600C por 3 h de um filme de W metálico com 200nm. B WO₃ obtido por anodização seguido de tratamento térmico a 450C por 1h de um filme de W metálico com 100 nm de espessura.....57

Figura 28: A; Cu metálico depositado sobre FTO, 1: 1000x, 2:5000x, 3:10000x, 4:25000x. B; Cu₂O Depositado por sputtering reativo sem tratamento térmico, 1:1000x, 2:5000x, 3:10000x, 4:25000x. C; Cu₂O Depositado por sputtering reativo Tratado termicamente a 600°C/3H, em atmosfera de Argônio, 1:1000x, 2:5000x, 3:10000x, 4:25000x. D; Cu metálico oxidado termicamente a 600/3h atmosfera

ambiente, 1:1000x, 2:5000x, 3:10000x, 4:25000x. E; Cu₂O Depositado por sputtering reativo Tratado termicamente a 600°C/3H, em atmosfera de Ambiente, 1:1000x, 2:5000x, 3:10000x, 4:25000x.61

Figura 29: Difratoograma, A: Cu₂O obtido por sputtering reativo sem tratamento térmico B: Cu₂O obtido por oxidação térmica a partir do oxido metálico a 600 oC/3h.63

Figura 30: (A) Cu₂O comercial tratado termicamente a 150 °C, 200 °C e 250 °C por 1h em atmosfera ambiente. (B) Cu₂O comercial tratado termicamente em atmosfera de argônio e de oxigênio por 600 °C/3h (C) Cu₂O obtido por sputtering reativo a 600 °C por 3h em diferentes atmosferas; (vermelho Ambiente, preto Argônio).65

Figura 31: Espectro de absorção para Cu₂O obtido por sputtering reativo sem tratamento térmico(A) e Cu₂O obtido por por sputtering reativo e de um filme de cobre metálico a 600°C por 3h (B): Espectro de transmissão para Cu₂O obtido por sputtering reativo sem tratamento térmico(C) Cu₂O obtido por sputtering reativo e tratado termicamente a 600°C por 3h.....66

Figura 32: Medida de perfilometria do filme de cobre metálico com 200nm de espessura, de Cu₂O obtido por sputtering reativo sem tratamento térmico, e de Cu₂O obtidas por oxidação térmica por 600 oC por 3h.....68

Figura 33: (A) medidas de fotocorrente de Cu₂O obtido por oxidação térmica a 600°C por 3horas e obtido por sputtering reativo sem tratamento térmico sob irradiação constante. (B) medidas de fotocorrente de Cu₂O obtido por sputtering reativo sem tratamento térmico sob irradiação intermitente.....70

Figura 34. Medidas de fotocorrente das amostras de Cu₂O obtido por sputtering reativo tratado a 600 °C por 3h e o Cu₂O comercial tratado a 600 °C por 3h em atmosfera ambiente.....71

Figura 35: Medidas de PL ds amostras de Cu₂O: (A) Cu₂O obtido por sputtering reativo sem tratamento térmico. (B) Cu₂O obtido por sputtering reativo tratado termicamente a 600C por 3h em atmosfera de Argônio. Ambas excitada a 360 nm.73

Figura 36: Medida de transmitância, refletância e absorbância da junção de WO₃|Cu₂O, obtida pela deposição de Cu₂O obtido por sputtering reativo sobre WO₃ obtido por oxidação térmica e sobre WO₃ obtido por anodização.....74

Figura 37: Espectroscopia de fotoluminescência; (A) junção obtida por Cu_2O obtido por sputtering reativo sobre WO_3 obtido por anodização e tratado termicamente a 450°C por 1h e (B) junção obtida por Cu_2O obtido por sputtering reativo sobre WO_3 obtido por oxidação térmica a 600°C por 3h de um filme de W metálico com 200nm de espessura.....75

Figura 38: Esquemas mostrando modelos de recombinação de carga na junção entre dois semicondutores[124]77

Figura 39: Medida de fotocorrente das junções.....78

Índice de tabelas

Tabela 1: Propriedades do Cu ₂ O [59]	16
Tabela 2: Dados de rendimento do sputtering para metais e semicondutores (. J. B. Malherbe, Crit. Rev. Solid State Mat. Sci. 19(2), 55 (1994)).	24
Tabela 3: Características da deposição do W metálico.	34
Tabela 4: Característica da deposição do Cu ₂ O por sputtering reativo.....	35
Tabela 5: Deposição do Cu metálico	36
Tabela 6: Cristalinidade das amostras sintetizadas a partir dos filmes finos de W com a espessura de 500nm.....	47
Tabela 7: densidade de fotocorrente no potencial de redução da água.	72

Lista de Sigla

FTO.: Fluor Thin Oxide (óxido de estanho dopado com flúor)

WO₃.: Óxido de tungstênio

Cu₂O.: Óxido de cobre I.

CuO.: Óxido de cobre II

TiO₂.: Dióxido de titânio.

DFT.: Density Function Theory (teoria função densidade)

STH.: Solar to Hydrogen

RHE.: Reversible hydrogen electrode

OER.: Oxigen Evolution Reaction.

TCO.: Transparent Conductive Oxide

ITO.: Indium Thin Oxide

PVD.: Physical vapour deposition

CVD.: Chemical vapour deposition

DRX.: Difração de Raio-X

W.: Tungstênio metálico

ALD.: Atomic Layer deposition

“Água, o carvão do futuro; reação para produção de H₂ a partir da H₂O!”

Resumo

Neste trabalho será apresentado a síntese e caracterização de filmes de óxido de tungstênio (WO_3) e de óxido de cobre (Cu_2O) e a sua aplicação em uma junção $\text{WO}_3|\text{Cu}_2\text{O}$. Filmes de WO_3 foram obtidos através de deposição de tungstênio por *magnetron sputtering*, que foi posteriormente convertido a WO_3 por duas rotas: i) oxidação térmica e ii) oxidação por anodização. Filmes de Cu_2O foram obtidos por duas rotas: i) oxidação térmica e ii) *magnetron sputtering* reativo. Filmes de WO_3 e Cu_2O foram submetidos a tratamento térmico em atmosfera de argônio e em ar atmosférico. Os semicondutores foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X, perfilometria, espectroscopia na região do Uv-vis, medidas de fotoluminescência e foram realizadas medidas fotoeletroquímicas. Análises mostram que tanto por oxidação térmica quanto por anodização é obtido WO_3 monoclinico e os filmes apresentam perfil espectral parecido. Análises morfológicas mostram que a maior rugosidade foi obtida por oxidação térmica a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 3h. Os maiores valores de fotocorrente foram registrados em filmes obtidos por oxidação térmica a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas. Filmes de Cu_2O foram obtidos com sucesso pelo método de *sputtering* reativo, enquanto o processo de oxidação térmica resultou em um filme de CuO . Análises de XRD mostraram que a fase Cu_2O quando submetida a tratamento térmico de $600\text{ }^\circ\text{C}$ só se torna estável quando o processo é conduzido em atmosfera de argônio, portanto a junção $\text{WO}_3|\text{Cu}_2\text{O}$ foi obtida em atmosfera livre de oxigênio. Análises de perfilometria mostram que filme de CuO apresenta maior rugosidade do que o filme de Cu_2O . As medidas de fotocorrente mostram na tensão de $0,6\text{V}$ (vs AgCl), o Cu_2O , que é a fase obtida por *sputtering* reativo, apresentam densidade de fotocorrente aproximadamente 5 vezes maior que a do CuO , que é a fase obtida por oxidação térmica. Na etapa final deste trabalho foi obtida a junção $\text{WO}_3|\text{Cu}_2\text{O}$ que apresentou valor de fotocorrente inferior ao esperado. Sugerimos que este resultado é devido a degradação da camada de Cu_2O observada na junção. A junção obtida por Cu_2O sobre WO_3 gerado por oxidação térmica produziu maior fotocorrente que a junção obtida por Cu_2O sobre WO_3 gerado por anodização e este resultado é devido ao maior número de elétrons fotoexcitados na junção sobre WO_3 obtido por oxidação.

Abstract

In this work, we will present the synthesis and characterization of tungsten oxide (WO_3) and copper oxide (Cu_2O) and the application in $\text{WO}_3|\text{Cu}_2\text{O}$ junction. WO_3 films were obtained by deposition of tungsten by magnetron sputtering, which was later converted to WO_3 by two routes: i) thermal oxidation and ii) oxidation by anodization. Cu_2O films were obtained by two routes: thermal oxidation and ii) reactive magnetron sputtering. WO_3 and Cu_2O films were subjected to heat treatment in an argon atmosphere and in atmospheric air. The semiconductors were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, profilometry, spectroscopy in the UV-vis region, photoluminescence measurements and photoelectrochemical measurements were performed. Analysis shows that either thermal oxidation or anodization monoclinic WO_3 is obtained and the films have a similar spectral profile. The highest roughness was obtained by thermal oxidation followed by heat treatment at 600 °C for 3h. The larger values of photocurrent measurements have been registered for films obtained by thermal oxidation at 600 °C for 3 hours. Cu_2O films were successfully obtained by the reactive sputtering method while the thermal oxidation process resulted in a CuO film. XRD analyzes showed that the Cu_2O phase when subjected to heat treatment at 600 °C is only stable when the process is carried out in an argon atmosphere. Therefore, in the assembly of the junction, heating steps must be carried out in an oxygen-free atmosphere. Profilometric analyzes showed that the CuO film presents greater roughness than the Cu_2O film. Photocurrent measurements show that at 0.6V voltage (vs AgCl), Cu_2O , which is the phase obtained by reactive sputtering, has a photocurrent density approximately 5 times greater than that of CuO , which is the phase obtained by thermal oxidation. In the final step of this work, the $\text{WO}_3|\text{Cu}_2\text{O}$ junction was obtained, which presented a lower than expected photocurrent value. We suggest that this result is due to the degradation of the Cu_2O layer observed at the junction. The junction obtained by Cu_2O over WO_3 generated by thermal oxidation produced higher photocurrent than the junction obtained by Cu_2O over WO_3 generated by anodization. This result is due to the higher number of photoexcited electrons at the junction on WO_3 obtained by oxidation.

1 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

1.1 SEMICONDUTORES

Os semicondutores representam uma grande revolução na área da eletrônica, na geração de energia e na comunicação. Um dos primeiros usos modernos de semicondutores foi no estudo que gerou a fabricação de transistores que vieram substituir as antigas válvulas eletrônicas. Este estudo conferiu o prêmio Nobel aos pesquisadores Willian Shockley, Walter Brattain e John Bardeen em 1947 [1],[2]. Semicondutores podem conduzir corrente elétrica tanto pelos elétrons em suas estruturas, como também pela falta de elétrons: o buraco de carga, “lacuna” representada como sendo uma carga positiva com o mesmo valor de carga que o elétron. Os semicondutores podem ser classificados em dois tipos, segundo seus portadores de carga: semicondutores que ativados geram corrente elétrica usando elétrons, chamados tipo-n, ou os que conduzem por meio de lacunas, chamados tipo-p, conforme ilustrado na figura 1 [3].

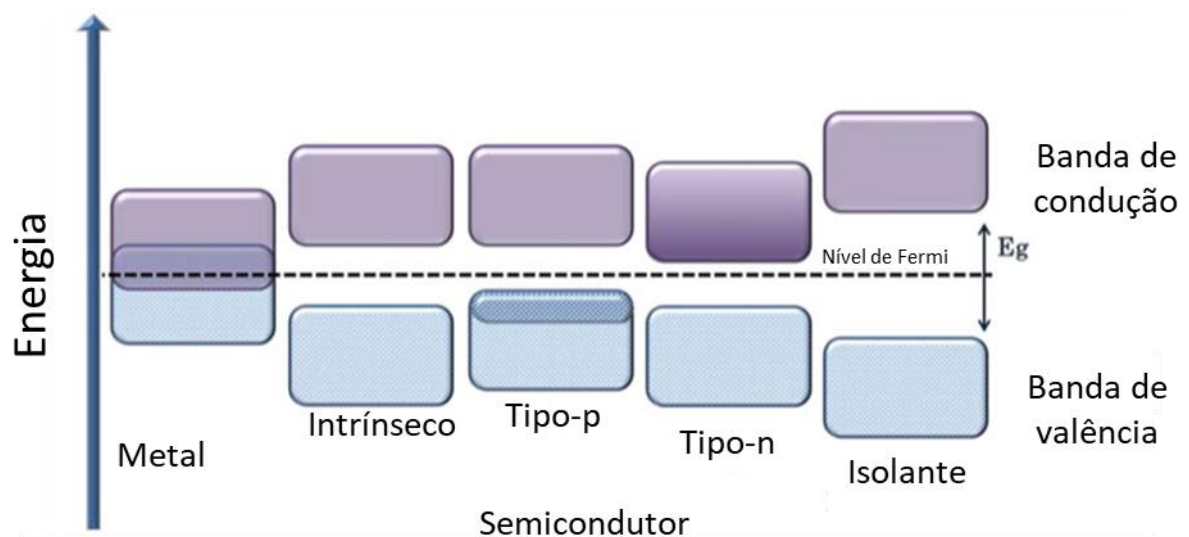


Figura 1: Semicondutores em relação ao nível de Fermi [4]

Semicondutores são materiais que apresentam banda de valência completamente preenchidas por elétrons, não havendo desta forma elétron livre para a condução de corrente. Devido a isso, os semicondutores estão em um estado dito como não excitado, portanto, é preciso excitar um semicondutor para

que ele seja capaz de ter uma carga livre para a condução elétrica. Tal processo de excitação pode ser obtido por excitação térmica ou por excitação com radiação eletromagnética, ou seja, luz. Quando o fóton com energia maior que o band gap é absorvido pelo semicondutor ocorre a promoção do elétron da banda de valência para a banda de condução. O material pode apresentar dois tipos de condução: conduzir eletricidade por meio de elétrons ou por meio de lacunas. A posição do nível de Fermi é determinante para o comportamento do semicondutor. O nível de Fermi é o termo utilizado para descrever o maior estado de energia dos elétrons na temperatura de zero absoluto [1],[2]. Em semicondutores a posição do nível de Fermi pode ser afetado pela presença de dopantes. Quando o nível de Fermi está mais próximo da banda de condução, o semicondutor é classificado como tipo-n tendo como portador de carga majoritária os elétrons. Por outro lado, quando o nível de Fermi está localizado mais próximo da banda de valência, o semicondutor apresenta como portadores de carga majoritariamente as lacunas, ou seja, tipo-p. A diferença energética entre o nível de Fermi e o nível de vácuo é chamado de função trabalho e esta energia é característica do material e maior que a energia dos metais [5].

1.1.1 Semicondutores intrínsecos

Semicondutores intrínsecos, também chamados de semicondutores tipo-i são em que não há presença de outro elemento dopante e o comportamento de semicondutor é característico do próprio material. Semicondutores intrínsecos são tidos como materiais cristalinos sem dopantes (são puros) [1]–[3]. Na temperatura de 0K esses compostos apresentam toda a sua banda de valência ocupada. Os semicondutores apresentam a propriedade de ter seus portadores de cargas aumentados pela elevação da temperatura. Comportamento diferente dos materiais metálicos, esse aumento de portadores de cargas é representado na Figura 2. Nos semicondutores, o aumento da temperatura resulta em maior número de portadores de carga que ocorre inicialmente de forma exponencial até chegar a um limite.

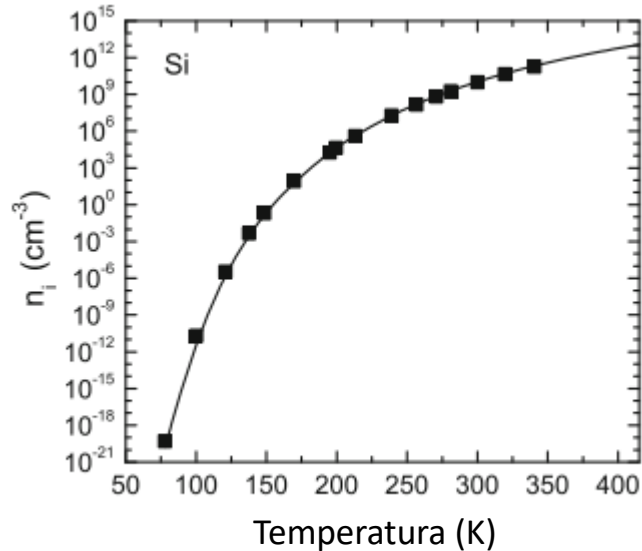


Figura 2: Número de portadores de carga em função da temperatura.[2]

1.1.2 Semicondutores do tipo-n

São materiais que tem elétrons como transportadores de carga majoritários, além do nível de Fermi energeticamente mais próximo da banda de condução do que da banda de valência [1],[2]. Seguindo um dos objetivos do presente trabalho, quando semicondutores do tipo-n são aplicados em fotoeletrocatalise tendem a gerar H_2 no contra eletrodo e O_2 no eletrodo de trabalho, como será mostrado mais adiante.

1.1.3 Semicondutores do Tipo-p

O nível de Fermi está mais próximo energeticamente da banda de valência do que da banda de condução, sendo assim, este semicondutor envia a lacuna para o contra eletrodo. Considerando os objetivos do presente trabalho, para fotoeletrólise da água, semicondutores do tipo-p realizam a redução da água no eletrodo de trabalho. Geralmente semicondutores do tipo-p possuem baixa estabilidade quando comparados aos semicondutores do tipo-n [6], [7]. Semicondutores do tipo-p também podem apresentar vacâncias, mas diferentemente dos semicondutores do tipo-n que apresentam vacâncias de ânions, os semicondutores do tipo-p apresentam vacâncias de metais.

1.1.4 Junção p-n

Os dois tipos de semicondutores extrínsecos do tipo-p e do tipo-n podem ser usados em conjunto, o que forma a chamada junção p-n. A junção p-n ocorre quando os dois tipos de semicondutores estão em contato elétrico um com o outro permitindo, assim, a transferência de carga de um para o outro. Tal junção de semicondutores se caracteriza por formar a junção mais simples destes materiais, um diodo. Este dispositivo físico tem como característica permitir somente a passagem de corrente elétrica para um sentido do dispositivo, portanto, existe apenas uma direção preferencial para o transporte de cargas no sistema. Caso surja uma diferença de potencial elétrico no sentido oposto ao da passagem de corrente, o diodo se comporta como se fosse um resistor de resistência muito grande (*“infinita”*).

A teoria que descreve as características da corrente e da tensão elétrica foi desenvolvida por Shockley e posteriormente ampliada por Sah, Noyce e Schockley e por Moll [8]. Ao se colocar os dois semicondutores em contato elétrico, os dois entram em equilíbrio térmico e elétrico, assim os dois níveis de Fermi ficam alinhados e acontece o fenômeno de entortamento de bandas (*band bending*). No espaço negativo de carga, no semicondutor p, os elétrons são repelidos. Devido a isso, os níveis de energia ficam mais elevados neste lado, o que pode ser evidenciado a seguir na Figura 3:

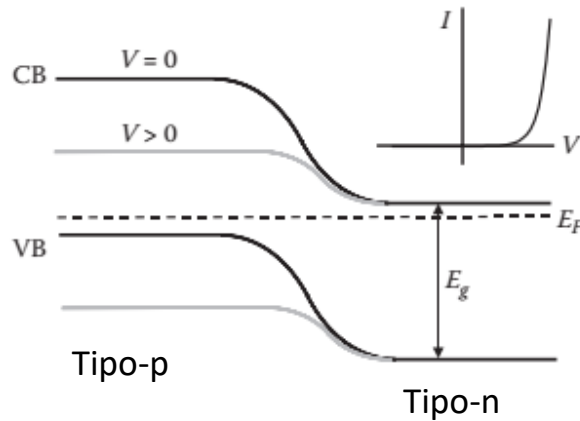


Figura 3: Entortamento de bandas na junção p-n[3]

Quando aplicado a diferença de potencial positiva no lado p e negativa no lado n a barreira é reduzida e as cargas elétricas fluem com baixa corrente, e a corrente elétrica obedece a seguinte equação:

$$I = I_0 \left(e^{\frac{eV}{nk_B T}} - 1 \right)$$

- Onde I_0 é a corrente de fuga, V a tensão aplicada e n é o fator de “idealidade” que é igual a 1 para uma junção p-n ideal.

Esta junção também é importante para aplicação em detector fotovoltaico e células solares, que ao absorver um fóton e gerar um elétron excitado pode ser capaz de separar o par elétron-lacuna, com o elétron se “deslocando” para a banda de condução e a lacuna para a banda de valência (na figura 4 é mostrado a estruturas de cargas na junção p-n). Para aplicação tecnológica é preciso que exista a ativação dos semicondutores, logo é importante conhecer a posição energética das bandas dos semicondutores que formam a junção. Como ambos possuem band gaps diferentes, a luz deve incidir sobre o dispositivo pelo lado

do semiconductor com maior band gap, pois assim os fótons de menor energia não são absorvidos e são transmitidos e absorvidos pelo semiconductor de menor band gap. Assim, o uso de materiais condutores transparentes torna essa tarefa possível.

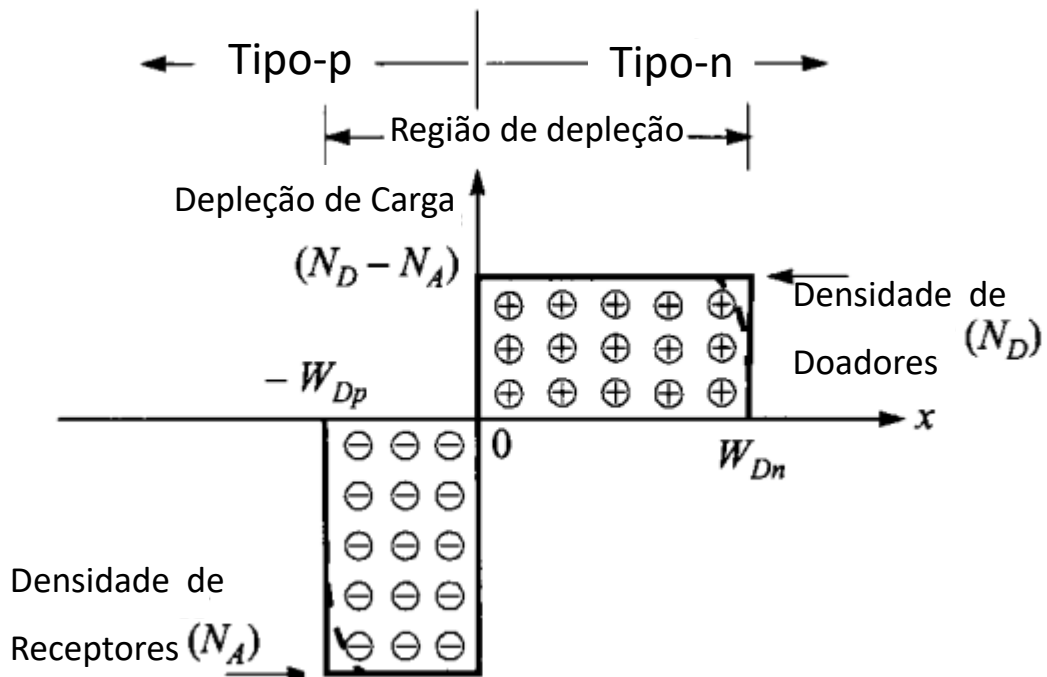


Figura 4: Estrutura da junção p-n[1]

É importante ressaltar também que a junção com outros materiais forma na interface um campo elétrico que força as cargas a se separarem, portanto pode ser usada como um facilitador na separação de cargas impossibilitando a sua recombinação.

Embora sistemas físicos de deposição frequentemente resultem em fotocorrentes relativamente baixas [9]–[11] a montagem de uma junção de semicondutores obtida por rota física pode resultar em um material com alta eficiência devido ao efeito sinérgico de transferência de carga de um semiconductor a outro evitando assim as perdas por recombinação. Shi e colaboradores [12] mostraram o funcionamento deste tipo de junção usando uma junção de Cu_2O com nanotubos de TiO_2 eletrodepositados. Além do TiO_2 , outros materiais podem ser usados neste tipo de junção como Cu_2O e o Fe_2O_3

[13], ou também o Ga_2O_3 [14], WO_3 [15] e o próprio CuO que pode ser sintetizado facilmente um sobre o outro [16].

1.2 ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO WO_3

O WO_3 é um semicondutor tipo-n com band gap intermediário entre 2,7 eV e 2,8 eV, sendo ativado por luz com comprimento de onda menor que 500 nm. Este material apresenta eficiência teórica máxima de 6% e conversão de fotocorrente máxima de 4 mA/cm^2 , boa mobilidade de lacuna de 150 nm e boa mobilidade eletrônica de $12 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ [16]. Possui posição das bandas ideal para a produção de oxigênio através da oxidação da água, com a banda de condução abaixo da banda de redução da água. Como pode ser observado no diagrama de Pourbaix (Figura 5), WO_3 apresenta boa estabilidade em meio ácido, em geral pH menores que 4.

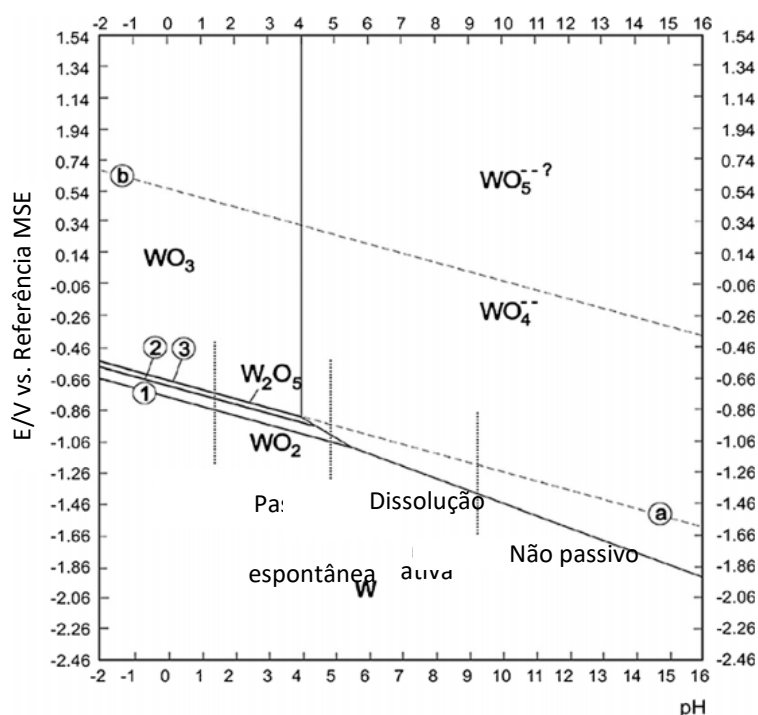


Figura 5: Diagrama de Pourbaix do WO_3 [17]

O WO_3 pode ser obtido na forma de materiais nanoporosos [18]–[20], nanoflocos [21], [22] nanofios [23]–[25], nanobarras [26]–[28] e nanoflores [29],

[30]. Do ponto de vista da fotocatalise, cálculos teóricos mostram que a orientação de plano cristalino mais ativa para transporte eletrônico nesse semicondutor é o plano cristalino (002) na estrutura monoclinica. Assim, é esperado um efeito sinérgico da orientação preferencial com a morfologia da estrutura e que aquelas que apresentam maior exposição do plano {002} apresentem fotocorrente com melhor resposta, ao redor de 60% [31]–[33].

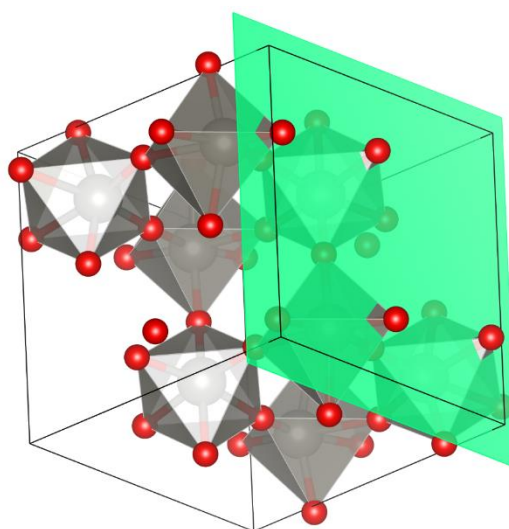


Figura 6: WO₃ Monoclinico em destaque o plano 002

Estudos mostram que a dopagem do WO₃ resulta em maior capacidade de gerar cargas elétricas, evitar recombinação de cargas e alterar a estruturas de bandas do semicondutor. A utilização de carbono para dopar o WO₃ apresenta bons resultados com um aumento de 50% na fotocorrente ao mesmo tempo que reduz seu band gap, estendendo a borda de absorção para a região do visível. A dopagem pode ser realizada com diferentes elementos; quando por nitrogênio resulta em alteração do band gap de 2,6 eV até um valor menor de 1,9 eV. Outra possibilidade é o uso de háfnio, uma vez que estudos de DFT indicam que os níveis energéticos das bandas, tanto de condução como a de valência são deslocados para energias mais altas [34].

1.2.1 Aplicações do WO_3

O *Eletrocromismo*: é a capacidade de um material alterar a sua cor ou sua translucidez e sua opacidade. Uma das aplicações mais interessantes são as chamadas janelas inteligentes (Smart Windows)[35] que reagem a iluminação ambiente permitindo ou evitando a entrada de luz [36], sendo WO_3 um dos materiais mais estudado para esta finalidade [37]–[39]. O sistema geral para uma janela inteligente é representado na Figura 7. Nesta aplicação o WO_3 tem como característica a variação de cor e de transmissão de luz pela aplicação de uma diferença de potencial. Neste sistema é utilizado um eletrólito onde ocorre a intercalação ou a saída de um íon da estrutura, o que leva a uma variação do estado de valência do W^{+6} para W^{+5} para equilibrar a carga do íon do eletrólito, fazendo o material trocar de cor ficando mais escuro.

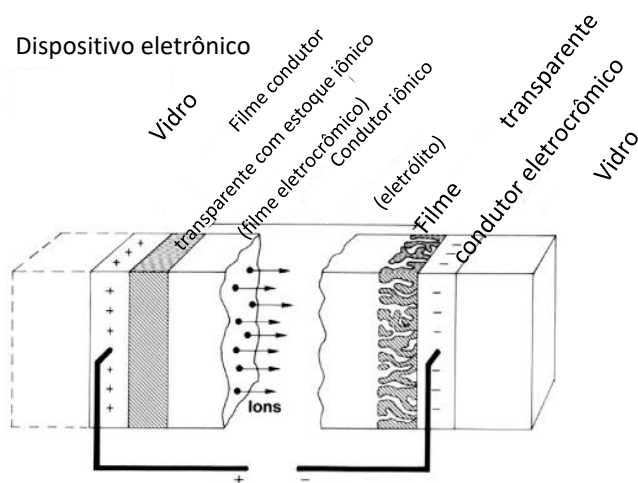


Figura 7 visão transversal de um dispositivo eletrocromico

A *Super-hidrofobicidade*: é a capacidade da superfície de repelir água. O material é dito super-hidrofóbico quando o ângulo de contato entre a água e a superfície é de 150° pelo menos [40]–[43]. Algumas estruturas naturais apresentam esse comportamento, como a folha da couve (*Brassica oleracea*) e a flor de lótus (*Nelumbo nucifera*). Este efeito pode ser mimetizado por alguns óxidos metálicos, tendo potencial aplicação na indústria náutica e aeronáutica. Ao aplicar em barcos o material ajuda a economizar combustível pelo fato de diminuir o arrasto com a água. Quando aplicados em aviões observa-se que a

fuselagem apresenta maior resistência a corrosão [44]–[46]. O WO_3 empregado para a super-hidrofobicidade [47] geralmente apresenta alguma forma de texturização na superfície, e além de ter uma superfície alto-limpante ainda é possível aplicar o material para se ter uma janela inteligente e autolimpante.

A *Super-Hidrofilicidade*: O WO_3 é um material naturalmente hidrofílico em que se consegue ângulos de contato da ordem de 20° [42], [48]–[50]. Também é possível se obter estruturas super-hidrofílicas [51], empregando o WO_3 com esta propriedade para uso fotoeletrocatalise, por ser uma material que apresenta alto contato com o eletrólito, é possível maximizar as interações das cargas nas interfaces eletrólito-semicondutor [52]–[54].

1.2.2 Fotoeletrocatalise

O WO_3 pode ser usado para a aplicação de fotoeletrocatalise, contudo não é capaz de gerar H_2 por meio desta reação, isso é devido a posição energética das bandas de condução (orbitais p do oxigênio) que está abaixo do nível da água. A Figura 8, a seguir, demonstra a posição das bandas de condução e banda de valência de diferentes semicondutores aplicados a fotoeletrocatalise.

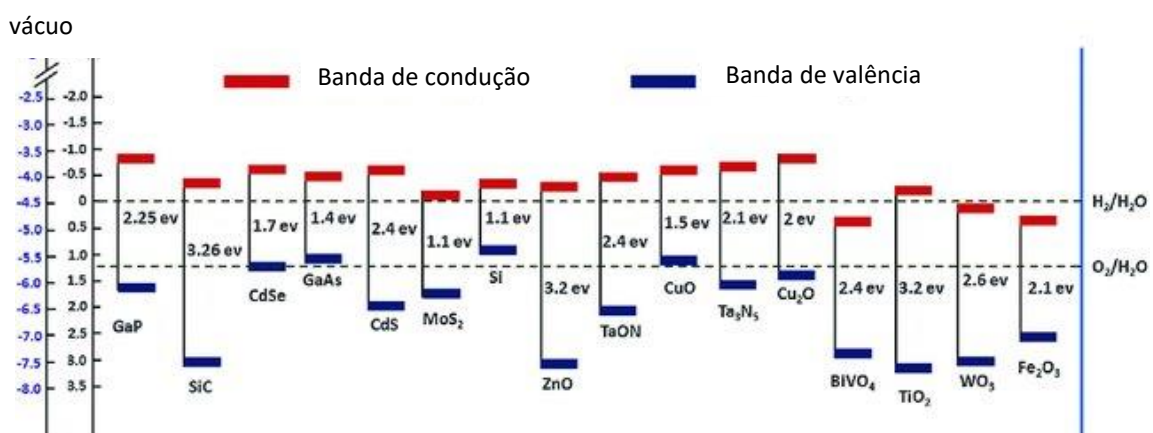


Figura 8: Posição das bandas de condução e valências dos semicondutores aplicados a fotoeletrocatalise[55].

Entretanto, é um excelente material para a produção de O_2 outro ponto a ser destacado é o fato do material por ter uma banda de condução

energeticamente baixa é um material excelente para a junção entre semicondutores, entre eles; TiO_2 , Fe_2O_3 , Cu_2O por exemplo. Como descrito anteriormente, embora uma grande variedade de morfologias de WO_3 possam ser obtidas, para aplicação em fotocatalise o objetivo é sempre obter estruturas com face cristalina (002).

1.3 ÓXIDO CUPROSO Cu_2O

O óxido cuproso é um material de baixo custo e com boa resposta à luz, podendo ser facilmente suportado, com boa aderência, a um substrato condutor pelo método de eletrodeposição [9], [12], [13], [15], [56]–[59]. Cu_2O é um semicondutor do tipo-p com band gap direto na ordem de 2,1 eV e fotocorrente máxima teórica de 14,7 mA/cm². As bandas de oxidação e redução do Cu_2O estão bem localizadas para a produção de H_2 via *water splitting* e uma mobilidade eletrônica de 100 cm²V⁻¹s⁻¹. Contudo, devemos ressaltar aqui que este material sofre fotocorrosão, mas esta desvantagem pode ser resolvida utilizando uma camada passivadora de TiO_2 ou Al_2O_3 .

As principais vantagens do Cu_2O são; i) band gap do semicondutor do tipo-p, de pequena largura energética com transições diretas, ii) nível Fermi bem posicionado possibilitando uma excelente junção com outros semicondutores do tipo n, iii) fotocorrente teórica máxima de 14,7 mA/cm² com uma possibilidade de conversão de energia solar para hidrogênio (STH) de 18% em AM 1.5, iv) para uma célula solar a eficiência de conversão alta, de 20% v) possui uma posição favorável para a reação de *water splitting* e além disso, baseado na equação de mott-schoktty um potencial de banda plana +0.7 V vs RHE, vi) banda de condução estando com 0,7 V mais negativa que a redução de H_2 e banda de valência próxima do potencial de redução do oxigênio (OER), não havendo um sobrepotencial disponível para a produção de oxigênio.

O fotocátodo pode ter a sua outra metade da reação feita por um potencial externo, vii) não tóxico, ambientalmente amigável e muito abundante na Terra, tornando-se um possível candidato a preencher todos os requisitos para suprir uma alta demanda energética. Infelizmente, como todos os materiais, o Cu_2O

apresenta algumas desvantagens; i) baixa estabilidade em meios aquosos, ii) a principal técnica de síntese, por eletrodeposição, apresenta o problema de expor certas faces cristalinas que não apresentam boa separação de cargas.

Contudo, é importante ressaltar que os planos (211) ou (311), expostos a água, embora transportem as lacunas com mais dificuldades também apresentam uma maior resistência a fotocorrosão do que os outros planos mais fotoativos, iii) baixa absorção da luz devido à baixa densidade do filme, iv) baixa mobilidade dos portadores de cargas majoritários (lacunas), v) mesmo com band gap pequeno, na região do visível, apresenta a limitação de absorção de comprimento de onda somente inferiores a 600 nm, assim o Cu_2O não consegue aproveitar inteiramente todo o espectro solar [57].

A estrutura cristalina do Cu_2O é uma estrutura cúbica simples, do grupo espacial $Pn\bar{3}m$. Os oxigênios ocupam os vértices do cubo enquanto os cobres ocupam as faces centradas (Figura 9). A célula unitária apresenta um total de 6 átomos, 4 de cobre na face centrada e 2 de oxigênios criando assim uma estrutura de cubo com corpo de face centrada permitindo 4 coordenações de átomos de oxigênio com os de cobre e coordenação linear entre o cobre e o oxigênio mais próximo.

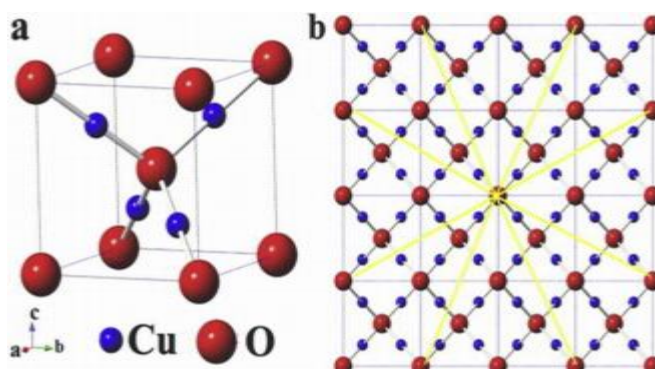


Figura 9: Estrutura Cristalina do Cu_2O [59]

As estruturas cristalinas e propriedades gerais do Cu_2O são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades do Cu₂O [59]

Número	Parâmetro	Valor
1	Parâmetro de lacuna	4,2696 Å
2	Grupo espacial	$Pn\bar{3}m$
3	Ligação e Separação	
	Cu-O Comprimento de ligação	1,849 Å
	O-O Separação	3,68 Å
	Cu-Cu Separação	3,012 Å
4	Volume da célula	$77,8333 \times 10^{-24} \text{cm}^3$
5	Densidade	$5,749\text{-}6140 \text{ g cm}^{-3}$
6	Ponto de Ebulição	1235°C
7	Afinidade eletrônica	$\approx 3,1 \text{ eV}(300 \text{ K})$
8	Função trabalho	$\approx 4,84 \text{ eV}(300 \text{ K})$
9	Mobilidade dos portadores (lacuna)	$90 \text{cm}^2(\text{V.s})^{-1}$

1.4 ANODIZAÇÃO

A anodização é uma técnica onde são utilizados dois eletrodos, o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo, sendo dispensável o eletrodo de referência devido a faixa de tensão onde a anodização é trabalhada, superior a 1 V. O processo ocorre majoritariamente por migração dos íons em solução, que são orientados através do campo elétrico aplicado entre os eletrodos [60]–[62]. O eletrodo de trabalho pode ser um filme metálico que será oxidado para formação de óxido metálico e será um semicondutor sobre a superfície do metal.

O filme de óxido metálico pode permanecer aderido formando uma interface metal/óxido metálico ou pode ser removido do substrato formando nanoestruturas em pó ou autossustentadas. Durante o processo de anodização, íons metálicos saem do metal em direção ao eletrólito enquanto o íon O^{2-} migra do eletrólito para o metal formando a camada de óxido.

A inclusão de oxigênio resulta na expansão do filme aderido no metal de forma muito rápida, e esse aumento abrupto no volume faz com que haja uma tensão na superfície, podendo fazer com que o óxido se “desprenda” do substrato [60], [61], [63]. Óxidos metálicos obtidos através de anodização podem apresentar morfologias variadas como nanotubos, nanofios, nanoflores entre outras [64]–[69].

1.4.1 Óxido barreira e óxido metálico

O óxido barreira é um filme compacto formado na interface entre o metal e o eletrólito e dele partem as principais características do semicondutor. O processo de anodização é geralmente utilizando sais fluorados. A espessura do óxido barreira depende de fatores como temperatura, pH, quantidade de íons fluoreto e viscosidade do eletrólito durante a síntese [60][70]. A viscosidade depende também da temperatura do eletrólito, e tem sido observado, em certa extensão, que quanto menor for a viscosidade do eletrólito menor será a espessura do óxido barreira.

Comportamento similar é observado para a quantidade de íons fluoreto no meio de síntese, onde eletrólitos com baixa concentração de fluoreto resultam em óxidos de barreira com maior espessura. A temperatura por sua vez também é um fator determinante. Geralmente sínteses conduzidas em temperaturas inferiores a 20°C resultando em óxidos barreira mais espessos e mais estáveis. O efeito da temperatura pode ser observado no comportamento das curvas de anodização, quanto maior for a temperatura, maior será a taxa de aumento da densidade de corrente resultando em uma maior da espessura óxido.

Uma estimativa da espessura pode ser obtida pela diferença da corrente de platô e a corrente que se estabiliza ao longo do tempo. Quanto maior for essa diferença mais espesso será o óxido [60], [61]. Outro ponto a ser observado é a dependência das propriedades do óxido formado com a reatividade do metal presente no eletrodo de trabalho. Como exemplo, na oxidação do alumínio, é possível observar um aumento gradual da espessura do óxido barreira utilizando os seguintes ácidos $H_2SO_4 > H_3PO_4 > H_2C_2O_4$ [60] .

Ao decorrer do processo de anodização, com o excesso da migração das cargas, ocorre o surgimento de um novo óxido que ao contrário do óxido barreira, não é dito como sendo puro e compacto. Esta nova camada pode sofrer texturização, que envolve a aplicação de campo elétrico promovendo a migração de íons fluoreto em direção ao metal (eletrodo de trabalho), e resulta na formação de poros, nanotubos e nanobarras [71]. De acordo com a literatura íons fluoreto podem ser eficientemente utilizados de diferentes fontes, por exemplo, para

anodização do titânio e zircônio é utilizado fluoreto de amônio (NH₄F) [72]–[74], e para o tântalo é usado o ácido fluorídrico [62],[75].

Com base nas etapas descritas acima, durante o processo de anodização é esperado uma curva no formato apresentado a seguir, onde se observa alta condutividade no início uma rápida redução na densidade de corrente que se estabiliza em um dado valor (Figura 10).

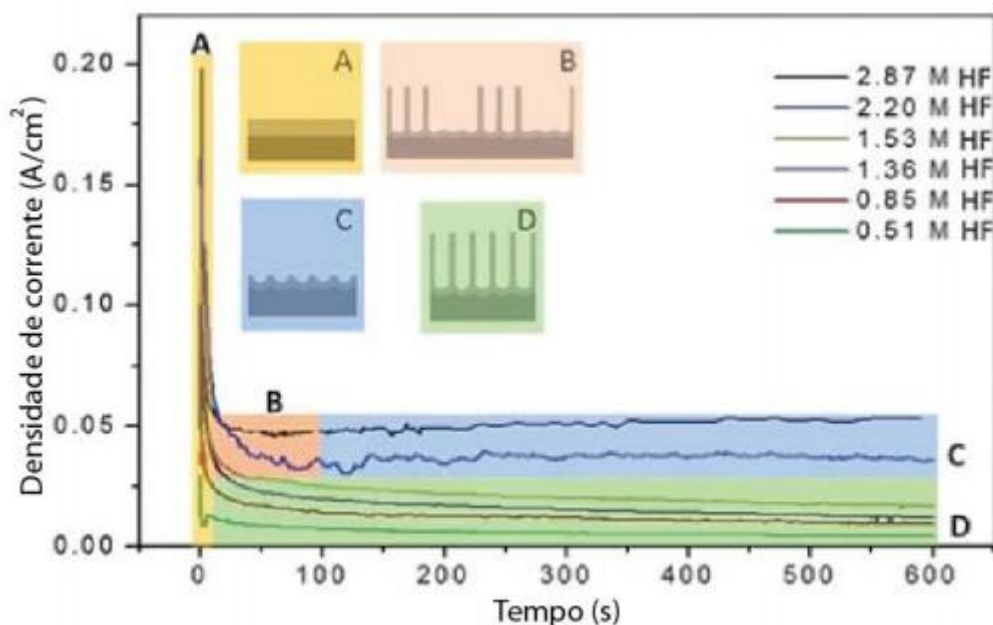
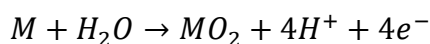


Figura 10: Efeito da concentração de HF na anodização [61].

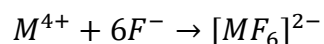
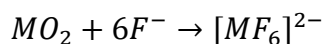
Desta forma podemos separar o processo de anodização em 3 etapas distintas:

- 1° etapa: formação do óxido barreira na superfície do metal;
- 2° etapa: expansão do óxido e se inicia o ataque químico sobre superfície;
- 3° etapa: taxa de crescimento do óxido e o ataque químico sobre a superfície do óxido se tornam iguais.

Na primeira etapa, ocorre a reação química com o metal inserindo oxigênio conforme a reação química.



Na segunda e na terceira etapas, o óxido de barreira é atacado quimicamente pelos íons de flúor, como representado pelas seguintes reações:



Ao atingir o equilíbrio, a taxa de crescimento se torna igual a taxa de formação do óxido metálico.

É importante ressaltar que a temperatura de anodização é um dos fatores que mais afetam a aderência no óxido sobre a superfície do eletrodo metálico. Como exemplo, nanotubos de óxido de tântalo, podem ser fortemente aderidos a superfície do metal a temperaturas inferiores a 20°C e fracamente aderidos quando o eletrólito é aquecido a temperaturas entre 40°C a 50°C. Comportamento similar é observado para titânio e para zircônio [76] porém em uma outra variação de temperatura. Adicionalmente deve-se ressaltar que a texturização da camada de óxido é fortemente dependente da concentração de íons fluoreto em solução, por exemplo nanotubos de óxido de tântalo podem ser obtidos em solução com concentração de fluoreto de ca. de 0,01 M.

1.4.2 Anodização de filmes finos

Para o processo de anodização é utilizada uma folha (placa fina) de material bulk (cerca de 1 mm de espessura) ou também pode se utilizar um substrato condutor transparente (TCO) por exemplo ITO ou FTO cobertos com um filme fino metálico. A vantagem de utilizar TCO como substratos é a possibilidade de se obter eletrodos com alto grau de transparência, aumentando ainda mais a suas aplicabilidades. É interessante aqui ressaltar que Materiais nanoporosos de Al₂O₃ podem ser obtidos através da deposição do alumínio metálico por deposição física de vapor (PVD) seguido de anodização.

Contudo, a técnica mais utilizada para obtenção de Al₂O₃ é por deposição atômica de camadas CVD [77]. Devido a sua alta estabilidade química o Al₂O₃ também pode ser usado para formar uma camada protetora sobre outros materiais, como por exemplo sobre filmes de óxido cuproso que apresentam

degradação quando aplicados em sistemas foto-eletróquímicos. Adicionalmente a deposição de uma camada fina de Al_2O_3 (na ordem de 1 nm-10 nm) sobre a superfície de Cu_2O funciona também como camada passivadora resultando em melhora nas propriedades fotoeletroquímicas do material. O Al_2O_3 não é somente aplicado para revestimento de superfícies, mas também para armazenamento de energia elétrica na forma de baterias e super capacitores. Al_2O_3 pode ser obtido com estrutura romboédrica, hexagonal, trigonal e cúbica [78],[60].

1.4.3 Anodização de WO_3

Diferentes nanoestruturas de WO_3 como nanoplacas, nanoporos e nanofios podem ser obtidas por anodização tornando-o um material altamente versátil. Filmes de WO_3 obtidos por anodização tem sido utilizados em uma ampla gama de aplicações, entre elas eletrocromismo [79], [80], sensores de gás [81]–[83], fabricação de dispositivos para armazenamento de energia elétrica, [84]–[86] oxidação da água [87]–[92] e também para remoção de corantes [93]–[95].

A maioria das publicações descrevendo a formação destas nanoestruturas usam NH_4F como fonte de íons fluoreto em etilenoglicol e água, mas também podem ser obtidos pelo uso de eletrólitos contendo HF [96]. Tungstênio pode ser anodizado utilizando eletrólitos não ácidos com pH neutro o que de certa forma pode facilitar as texturizações de tungstênio metálico sobre o óxido de estanho dopado por flúor (FTO) ou dopado por índio (ITO).

Embora a anodização do W também possa ser efetuada em condições mais drásticas, estas tem sido realizada usando folhas de W, do material bulk ou depositado sobre superfícies como sílica [97], não tendo sido encontrada na literatura estudo que mostra anodização em filmes W depositados sobre os óxidos condutores transparentes (TCO). Aqui é importante ressaltar que para várias aplicações, o semiconductor deve apresentar alta aderência ao substrato e grande área superficial, características que são obtidas quando WO_3 é obtido através de anodização.

1.4.4 Anodização de Cu₂O

Eletrodeposição é a forma mais comumente utilizada para obtenção do Cu₂O [98], [99]. Outros métodos menos comuns, mas que também tem sido explorado são *sputtering* reativo, deposição de camada atômica, métodos sol-gel e hidro-gel. As duas últimas técnicas resultam em materiais que podem ser facilmente depositados sobre superfícies condutoras por técnicas como *drop casting* e *dip coating*.

Embora um pouco mais difícil, outra forma de se obter o material é por meio da anodização de um filme de cobre metálico ou até mesmo uma placa bulk do metal. Essa última opção é uma das mais incomuns devido ao fato de o Cu₂O não ser o óxido mais estável e sim o CuO. As condições de síntese de Cu₂O por esta rota são bastante específicas sendo necessário ajustes dos parâmetros como temperatura do eletrólito, quantidade dos íons F⁻, tensão de anodização e taxa de aumento da tensão para se obter o material.

1.5 SPUTTERING

O *Sputtering* é uma técnica de deposição de filmes finos assistida por plasma de gás nobre, geralmente argônio. Para aumentar a eficiência do processo é utilizado um conjunto de ímãs que ajuda a reter o plasma mais próximo do alvo aumentando assim as taxas de deposição. O campo magnético altera a forma de movimentação do íon forçando-o a se mover de forma helicoidal sob ação da força de Lorentz [100], [101].

A formação de íons acontece na câmara devido à baixa pressão do argônio que pode ser facilmente ionizado emitindo luz característica. O plasma é direcionado para o alvo tanto pelo campo elétrico quanto pelo campo magnético. A colisão que ocorre entre os íons do gás ionizado e o alvo é balística, logo um íon de argônio colide com um átomo do material presente no alvo, sempre conservando o momento linear e a energia cinética [102]. Os átomos

ejetados do alvo passam por uma região de descarga, que pode conter elétrons secundários emitidos do alvo, radiação ultravioleta e/ou raios X [102], [103].

Em geral a energia do plasma de *sputtering* oscila entre 1 e 10 eV sendo mais típicos valores próximos de 2 eV. A equação abaixo descreve a relação entre temperatura e energia para os elétrons contidos no plasma.

$$T = \frac{E}{k_B} = 23000K$$

- (1) Devido à baixa pressão, a temperatura na câmara não varia apreciavelmente. Este tipo de plasma é chamado de plasma frio, por apresentar temperatura muito inferior ao plasma, em sua forma mais abundante, que está contido nas estrelas e em outros corpos celestes. A velocidade do plasma de argônio nesta energia é da ordem de 520 m/s e apresenta um movimento em espiral, descrito pela lei de Lorentz:

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$$

- (2) Logo, os campos magnéticos e elétricos são perpendiculares ou totalmente perpendiculares e temos os seguintes comportamentos para os elétrons.

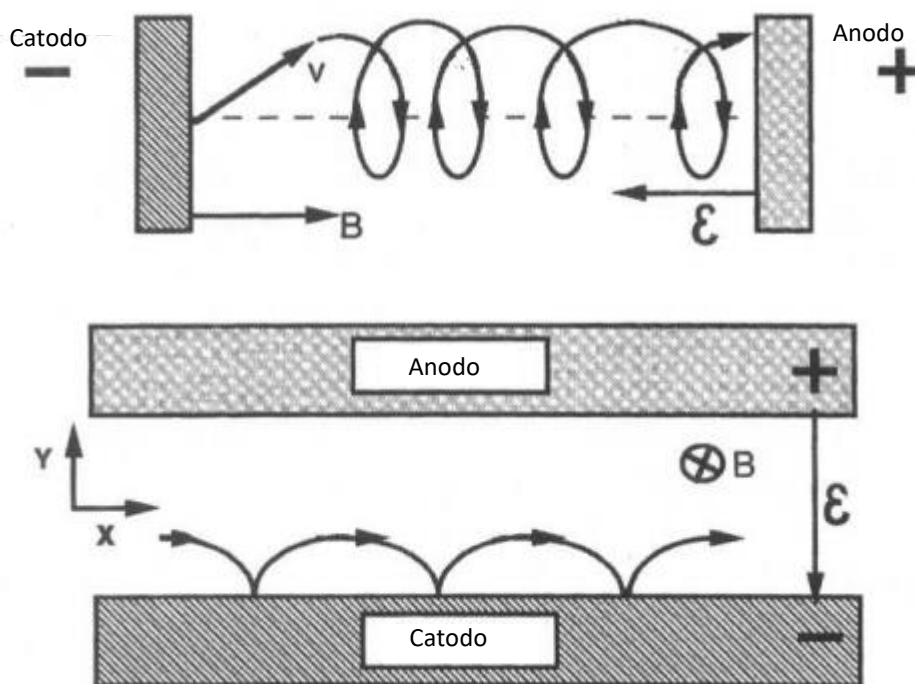


Figura 11: Ion sobre efeito da lei de Lorentz [102].

Nesta geometria, o elétron circula próximo ao alvo e quando colide contra um átomo de argônio esse é direcionado para o alvo resultando em colisão. A aplicação de campo magnético para aprisionar os elétrons apresenta a vantagem de manter os elétrons confinados próximos ao alvo aumentando a probabilidade de se obter um íon de gás próximo ao alvo e conseqüentemente fazendo crescer a taxa de deposição.

O processo é realizado evitando que os elétrons alcancem distâncias maiores que a distância de Debye, distância que não ocorre interação entre o plasma e o elétron, que para energias típicas de 2 eV essa distância de Debye é da ordem de 100 μm [103].

O plasma apresenta como características 3 fatores cruciais:

- 1) As dimensões do plasma devem ser muito maiores que as distâncias de Debye envolvidas.
- 2) É necessária a existência de um número muito grande de elétrons para ativação elétrica do plasma.
- 3) É necessário haver forte interação entre os elétrons e os gases neutros e que esses sejam orientados majoritariamente por forças eletromagnéticas em comparação com a convecção.

Quanto a interação plasma e superfície, ao gerar colisão entre o gás de plasma e a superfície alguns fenômenos podem ocorrer e interferir no crescimento do filme:

- 1) Pode haver um aumento na quantidade de plasma e do feixe de íons.
- 2) Durante o bombardeamento os íons podem ser refletidos de volta, adsorvidos, espalhados, ejetar os átomos na superfície e pode ocorrer a implantação do plasma no mesmo. Claro que também a temperatura e rugosidade da superfície podem afetar a interação do plasma com o alvo.
- 3) A energia do feixe de íons é um fator crítico para a definição do tipo de reação que pode surgir na superfície, desde sua aderência, como também a dependência do tipo de plasma pode acarretar alguma reação química na superfície.

4) O bombardeamento iônico pode ser explorado de duas formas para a deposição de filmes finos i) o *sputtering* que ocorre no cátodo como resultado do transporte iônico colidindo contra o alvo e ii) para modificar as propriedades dos filmes depositados usando o filme como alvo.

1.5.1 Sistema de baixa energia (*single knock one*)

Se há energia o bastante na colisão (energias da ordem de 5 eV a 40 eV), que é maior que a energia de ligação dos átomos no alvo, o átomo é ejetado da superfície. Esta energia depende da natureza do íon incidente, da massa e do número atômico do elemento do alvo. Entretanto na superfície, região de interface, a energia de ligação é mais baixa em comparação ao átomo do bulk, da ordem de 2 eV a 5 eV, como a mostra a tabela a seguir para o conjunto de alvos.

Tabela 2: Dados de rendimento do *sputtering* para metais e semicondutores (. J. B. Malherbe, Crit. Rev. Solid State Mat. Sci. 19(2), 55 (1994)).

Energia do gás <i>sputtering</i> (keV)	He(0,5)	Ne(0,5)	Ar(0,5)	Kr(0,5)	Xe(0,5)	Ar(1,0)	Tensão limiar Ar
Cu	0,24	1,8	2,35	2,35	2,05	2,85	17
W	0,01	0,28	0,57	0,91	1,01		33

1.5.2 *Sputtering* reativo

A técnica de deposição via *sputtering* é muito versátil e permite inúmeras variações, entre elas a possibilidade de realizar *sputtering* reativo onde gases não nobres também são utilizados e o plasma é composto de pelo menos 2 ou mais gases. A função do gás não nobre é de promover uma reação química para obtenção de um filme composto, por exemplo um óxido metálico. O uso de gás oxigênio, que é um gás de baixo custo e muito reativo, é utilizado para a síntese de filmes óxidos metálicos.

Outros exemplos de gases são amônia ou nitrogênio para obtenção de compostos nitrogenados; metano, acetileno ou propano para obtenção de

compostos contendo carbono, sulfeto de hidrogênio para compostos contendo enxofre [102]. Obviamente a técnica também apresenta algumas desvantagens. O principal problema relacionado à técnica é que ao se utilizar os gases reativos o material a ser sintetizado é muito dependente da pressão dos gases no interior da câmara, portanto é muito difícil a obtenção do material puro. Outro problema é a redução da taxa de deposição sobre o material que pode resultar da deposição de material alvo deixando-o menos condutor.

1.5.3 Deposição de Cu₂O por *magnetron sputtering*

A deposição de vapor por rotas físicas (PVD) principalmente pelo uso de plasma com *sputtering* é uma técnica utilizada para deposição de Cu₂O. O filme depositado é tão puro quanto for o alvo escolhido. Ao se utilizar alvos contendo óxidos só é possível a deposição por rádio frequência *magnetron sputtering*, que permite a deposição usando alvos não condutores.

Para se obter a composição de Cu₂O partindo do cobre metálico é preciso realizar o processo de deposição por meio do *sputtering* reativo onde o vapor depositado na superfície do substrato reage com o uma mistura de gases contendo oxigênio e é aderido ao substrato. O alvo de Cu₂O é uma possibilidade com um custo um pouco mais elevado do que o uso de alvos com apenas o Cu metálico.

1.6 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE H₂ ATRAVÉS DA QUEBRA DA MOLÉCULA DA ÁGUA

1.6.1 Fotocatálise

Uma das mais impressionantes aplicações de um catalisador é no processo de conversão de energia luminosa em energia química promovendo a quebra da molécula de água para produção de gás hidrogênio e gás oxigênio. Uma vez que os gases são produzidos, estes podem ser separados e a queima

do H₂ pode gerar energia elétrica tendo apenas água como resíduo. Portanto a água se torna uma fonte energética muito importante uma vez que não gera resíduos tóxicos e possui grande quantidade de energia armazenada (considerando a formação de H₂).

Os fotocatalisadores são em geral óxidos metálicos com banda de oxidação e redução com potenciais bem definidos e com um espaçamento energético de aproximadamente de 1,6 eV [104], [105]. A reação para a quebra da molécula da água não é uma reação espontânea sendo uma reação do tipo up-hill, que exige energia de ativação livre de Gibbs de 1,23 eV. O ajuste para o valor teórico de 1,23 eV para 1,6 eV é devido a energia de 1,23 eV não ser suficiente para promover a quebra da molécula de água, devido a perdas nas reações.

Contudo, ter um material com *band gap* ideal não é suficiente para promover a quebra da molécula de água, sendo necessário também que o semicondutor tenha bandas de energia com localização que permita que os níveis de oxidação e redução da água estejam entre o *band gap* do semicondutor. Adicionalmente o semicondutor precisa ser estável em meio aquoso e apresentar alta área superficial [70], [71], [104], [106].

A reação de quebra da molécula da água ocorre por meio de fotoexcitação do semicondutor, que passa a ter elétrons excitados na banda de condução e lacunas deixadas pelos elétrons na banda de valência. De maneira simplificada, o processo ocorre da seguinte forma: Na primeira etapa que envolve a fotoexcitação, quando os materiais absorvem a luz ocorre a separação das cargas elétricas, os elétrons vão para a banda de condução deixando lacunas na banda de valência e desta forma ocorre a separação física das cargas. Na segunda etapa ocorre a migração das cargas elétricas para a superfície onde estão os sítios ativos e onde ocorre a reação de fotocatalise. Na terceira e última etapa acontece a quebra da molécula da água em H₂ e O₂.

É preciso compreender que essa reação envolve 2 elétrons, logo depende da absorção da mesma quantidade de fótons, (lei de Stark-Einstein)[106]. Para auxiliar na produção de H₂ pode-se usar ainda a deposição de metais nobres separando as cargas fisicamente uma da outra e formando mais um ponto de sítio ativo [65], [107]–[109]. Os tempos de cada etapa da reação tem relação

direta com a eficiência da reação, logo quanto menor for o tempo de reação maior será a sua eficiência.

Para um processo eficiente o material precisa ser um bom absorvedor de luz e transformar essa luz em cargas elétricas. A absorção de luz pode também ser associada com o tipo de transição que o elétron faz ao ser excitado, de acordo com o alinhamento das bandas com referência ao espaço k . O *band gap* é a menor distância entre as transições, que podem estar dispostas de duas formas possíveis: alinhadas ou desalinhadas. O semiconductor apresenta transição *direta* quando o topo da banda de valência está alinhado verticalmente com a base da banda de condução do semiconductor e uma transição *indireta* quando as bandas não estão alinhadas conforme a Figura 12 a seguir.

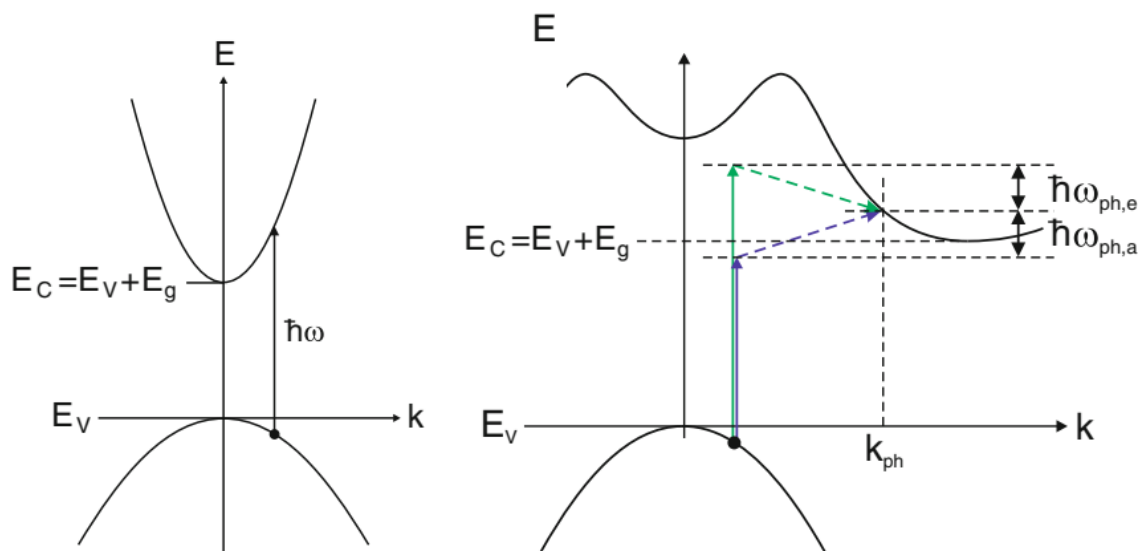


Figura 12: Transições diretas e indiretas [2].

A diferença para a geração de cargas na transição direta e indireta está na necessidade de absorção e emissão de um fônon, que por sua vez é a energia da vibração da rede cristalina. O tipo de transição apresenta fortes dependências nas escalas de tempo. Em semicondutores indiretos a luz precisa viajar uma distância maior que nos semicondutores diretos, a escala de tempo de absorção de um fóton é da ordem de 10^{-15} segundos, já a geração e absorção de fônon tem uma escala de tempo de 10^{-12} segundos, 1000 vezes maior, além disso o coeficiente de absorção " α " é maior para semicondutores diretos do que indiretos.

Desta forma, quanto maior for o coeficiente de absorção do catalisador, menor pode ser as suas dimensões, portanto, existe uma dimensão mínima para a difusão das cargas minoritárias que leva em relação a absorção de luz.

Outra possibilidade para aumentar a eficiência do semiconductor é alterar as suas estruturas eletrônicas pelo método de dopagem [110], [111]. Geralmente em fotocatalisadores óxidos metálicos a banda de valência é composta pelos orbitais 2s do oxigênio e normalmente a banda de condução é composta pelo orbital d do material metálico na ligação. Dopando o semiconductor com nitrogênio ou outros compostos halogenados pode-se controlar a banda de valência.

Por exemplo, ao se tratar termicamente o pentóxido de tântalo em atmosfera de amônia, é possível inserir átomos de nitrogênio substituindo átomos de oxigênio alterando, assim, a sua banda de valência. Desta forma se consegue uma excelente redução no *band gap* do semiconductor de 4.2 eV para 2.1 eV. Comportamento similar pode ser realizado para a banda de condução, como descrito por Kudo et al [112] que realizou dopagem em diversos semicondutores como o Ta₂O₅ inserindo metais alcalinos terrosos em sua estrutura. O processo resultou em variação na posição da banda de condução. A inserção de dopantes cria níveis intermediários entre as bandas, que reduzem o *gap*, assim o fotocatalisador consegue reagir com fótons de menores energias, desta forma semicondutores que antes somente poderiam ser excitados com luz na região do ultravioleta agora podem ser excitados com luz na região do visível.

1.6.2 Eletrólise

Outra possibilidade para quebra da molécula da água é por meio do uso de corrente elétrica entre eletrodos. Neste processo no catodo ocorre a oxidação da água formando O₂ e no anodo ocorre a redução da água formando o gás de interesse, H₂. Contudo, este sistema apresenta baixa eficiência e a energia elétrica necessária para a quebra da água é muito maior que a energia química produzida pela queima do H₂. Logo esse sistema atualmente não é viável.

1.6.3 Fotoeletrocatalise

Diferentemente da fotólise da água, para a fotoeletrólise é necessária uma fonte de energia externa, como uma bateria ou uma célula solar, além de uma fonte de luz. É necessário o uso de 3 eletrodos: i) um eletrodo de trabalho que é o filme da amostra em questão, ii) um contra eletrodo, geralmente platina e iii) o eletrodo de referência que pode ser de diversos tipos.

O eletrodo de referência usados nesta tese foi o Ag/AgCl que possui um potencial fixo de 0.1976 V. Este eletrodo não age sobre a reação, mas garante que a tensão aplicada no eletrodo de trabalho seja a setada no equipamento, pois a interface altera o comportamento das diferenças de potenciais. A Figura 13 ilustra o sistema:

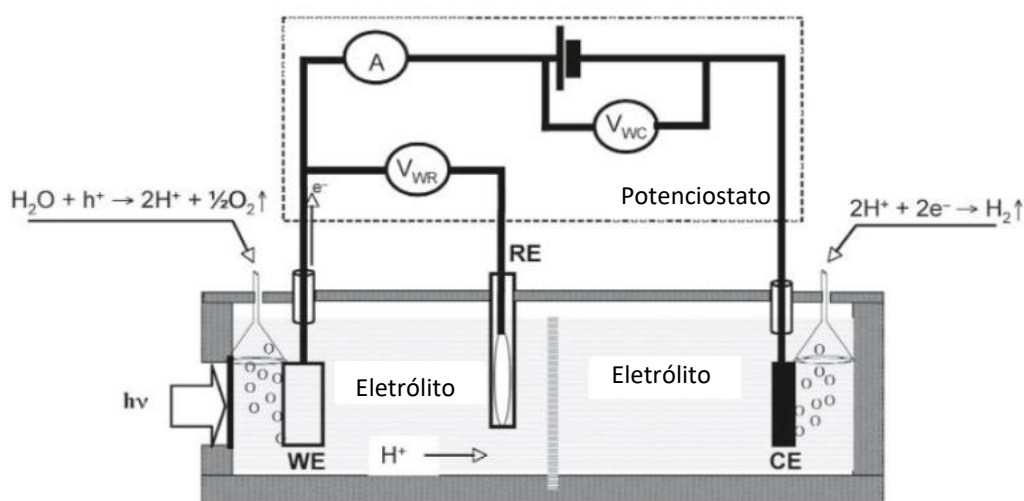


Figura 13: Funcionamento da célula fotoeletroquímica [113].

Através de medidas eletroquímicas de fotocorrente é possível determinar a eficiência do material para a conversão de luz. Adicionalmente a realização de medidas com alternância de períodos no escuro e sob iluminação permitem a análise da separação das cargas e a visualização de como o semicondutor responde à luz. As medidas de fotocorrente podem ser corrigidas para comparação com outros eletrodos padrão, como para o eletrodo padrão de hidrogênio e para isso usamos a equação de Nernst.

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0,059 \times pH + E_{Ag/AgCl}^0$$

Em que E_{RHE} é o valor da tensão no eletrodo padrão de hidrogênio, $E_{Ag/AgCl}$ é a medida da tensão utilizando o eletrodo padrão de prata/cloreto de prata, o fator $0,059 \times pH$ é um fator dependente do pH e o valor $E_{Ag/AgCl}^0$ é a tensão constante do eletrodo de referência prata cloreto de prata.

1.7 JUNÇÃO WO₃/Cu₂O

Há diversos semicondutores, conforme vimos na Figura 8, logo podemos realizar algumas combinações de materiais com objetivo de aumentar a eficiência da reação de fotoeletrocatalise. Pode-se realizar a junção utilizando 2 ou mais semicondutores e vamos apresentar dois tipos principais, junção do tipo I e junção tipo II.

1.7.1 Junção do tipo I

Na junção de tipo I são usados dois semicondutores onde a banda de um semiconductor está completamente englobada pelo outro semiconductor. Tal situação pode ser visualizado na Figura 14:

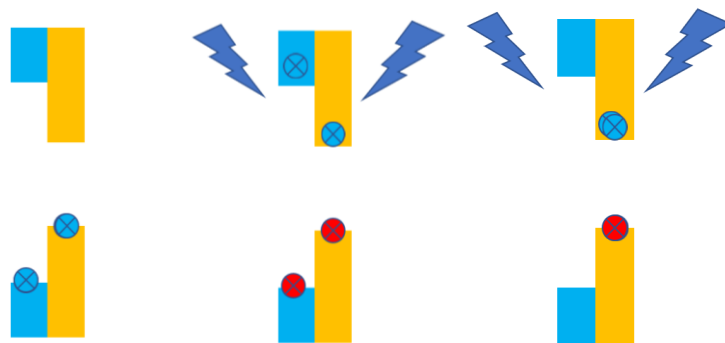


Figura 14: Junção do tipo I

Nesse tipo de junção, após a excitação de elétrons nos dois semicondutores, acontece a migração das cargas. O elétron tende a ir para a banda de condução de menor energia, por sua vez as lacunas vão para a banda de valência de maior energia. O que verificamos assim é que as cargas migram para o mesmo semicondutor, fazendo com que haja uma alta taxa de recombinação e uma redução de eficiência na reação de fotoeletrocatalise.

1.7.2 Junção do tipo II

Nesta junção, a banda de condução de um semicondutor apresenta energia mais alta que a do outro, entretanto sua banda de valência apresenta uma energia menor. Portanto, as bandas de condução e de valência dos semicondutores ficam intercalados entre si (Figura 15).

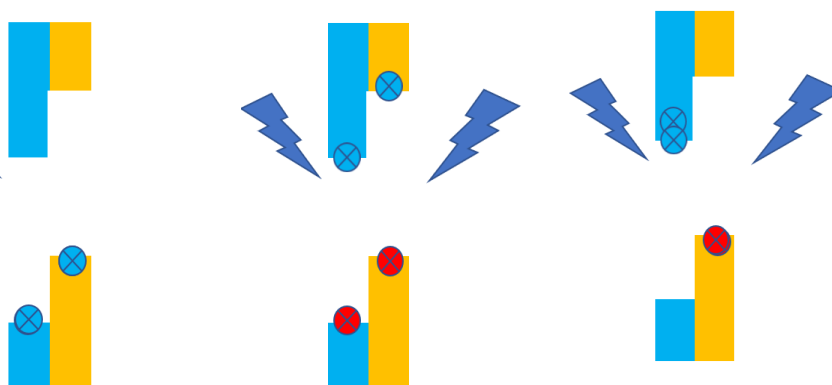


Figura 15: Junção do tipo II

Ao ser excitado, as cargas de ambos os semicondutores tendem a se separar, a lacuna tende a ir para a banda de valência com maior energia e os elétrons tendem a ir para a banda de condução de menor energia. Tal processo garante a separação física das cargas evitando a recombinação e aumentando a eficiência da reação. Essa junção é ideal para a reação fotoeletrocatalítica e

como descrito anteriormente, os materiais estudados no presente trabalho, WO_3 e Cu_2O , formam este tipo de junção.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a melhor rota de obtenção de filmes de WO_3 e de Cu_2O que apresentem maior fotocorrente para montar uma junção de $\text{WO}_3|\text{Cu}_2\text{O}$ para produção de H_2 através da fotoeletrolise da água.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- (I) Sintetizar WO_3 pelo método de anodização;
- (II) Sintetizar WO_3 pelo método de oxidação térmica;
- (III) Caracterizar a estrutura cristalina dos filmes de WO_3 ;
- (IV) Caracterizar as propriedades óticas do WO_3 ;
- (V) Caracterizar as estruturas morfológicas do filme de WO_3 ;
- (VI) Avaliar geração de fotocorrente pelos filmes de WO_3 ;
- (VII) Obter filmes de Cu_2O através de sputtering reativo e por oxidação térmica;
- (VIII) Caracterizar as amostras de Cu_2O quanto a sua estrutura cristalina;
- (IX) Caracterizar as propriedades óticas do Cu_2O ;
- (X) Caracterizar as estruturas morfológicas do filme de Cu_2O ;
- (XI) Avaliar geração de fotocorrente pelos filmes Cu_2O ;
- (XII) Montar a junção $\text{WO}_3|\text{Cu}_2\text{O}$ aplicá-la para geração de fotocorrente.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 SUBSTRATOS CONDUTORES TRANSPARENTES (FTO)

Vidros cobertos com FTO (*Sigma Aldrich*) com dimensões de 10 cm por 10 cm foram cortados em placas de 1 cm por 2 cm aproximadamente. Os substratos foram limpos em 3 etapas; i) foram imersos em banho ultrassônico por 60 minutos em detergente e água deionizada a 60 °C, ii) foram enxaguados com água deionizada, imersos em acetona P.A. e levados ao ultrassom em temperatura ambiente por 60 minutos, iii) foram enxaguados usando água deionizada e expostos a atmosfera altamente oxidativa, sob luz ultravioleta.

3.2 DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE W

Foram obtidos filmes de W com espessuras de 25 nm, 50 nm, 100nm, 150nm, 200nm e 500nm, as espessuras foram previamente controladas e medidas utilizando balança de quartzo. Os filmes foram depositados pela técnica de *magnetron sputtering* usando o equipamento modelo AJA ORION-8 UHV alocado no laboratório de nanoconformação do Instituto de física da UFRGS. O alvo utilizado tinha as dimensões AJA, duas polegadas de diâmetro e um quarto de polegada de espessura. As características de deposição podem ser observadas na Tabela 3.

Tabela 3: Características da deposição do W metálico.

Pressão de base	Pressão de trabalho	Potência	Taxa de deposição	Fluxo	Temperatura de deposição
$2,7 \times 10^{-9}$ mbar	$2,7 \times 10^{-3}$ mbar	220W	1.61 \AA/s	20SCCM	150 °C

3.3 ANODIZAÇÃO DOS FILMES DE W PARA OBTER WO₃

Os filmes de W foram anodizados usando etilenoglicol e NH₄F sob tensão de 10 V a temperatura ambiente [17]. Previamente ao processo de anodização, as bordas dos filmes foram cobertas por esmalte para evitar reatividade com o eletrólito. O esmalte foi removido utilizando acetona P.A após a anodização e o filmes foram submersos em água deionizada, secos e devidamente etiquetados.

3.4 OXIDAÇÃO TÉRMICA DE W PARA OBTENÇÃO DE WO₃

Como os substratos condutores (FTO) apresentam estabilidade térmica com uma janela de temperatura reduzida (para FTO máximo de 600 °C), essa foi a temperatura limite utilizada para a oxidação do material. A oxidação térmica foi conduzida a 600°C por 60 e 180 minutos e a 450°C por 60 min. A temperatura de 450°C foi estudada por ser a mesma temperatura utilizada para o processo de cristalização dos filmes de WO₃ obtidos pelo método de anodização, possibilitando assim, a comparação entre os filmes de WO₃ obtidos somente por oxidação térmica e por anodização seguida por oxidação térmica.

3.5 DEPOSIÇÃO DO FILME DE ÓXIDO DE COBRE SOBRE FTO

Filmes de Cu₂O foram obtidos pelo método de *magnetron sputtering* reativo, usando os seguintes parâmetros.

Tabela 4: Característica da deposição do Cu₂O por sputtering reativo.

Pressão base	Potência	Temperatura	Pressão	Fluxo	DCV
2,7x10 ⁻⁹ mbar	150 W	150 °C	2,7x10 ⁻³ mbar	Ar 10 SCCM O ₂ 3.5 SCCM	400 V

Os substratos foram presos a um porta amostra utilizando fita *capton* que é resistente a temperatura de deposição de até 150°C. Anteriormente à deposição, os substratos foram ambientados por 12h permitindo assim que alcançassem a temperatura desejada, 150°C. Foi também realizada uma medida com essa amostra que passou pelo tratamento térmico de 600°C/3H em atmosfera de argônio.

3.6 ÓXIDO DE COBRE OBTIDO POR OXIDAÇÃO TÉRMICA DO Cu METÁLICO

As amostras de Cu oxidadas termicamente foram produzidas após a deposição de Cu metálico sobre FTO utilizando *sputtering*. Na Tabela 5 são mostrados os parâmetros de deposição:

Tabela 5: Deposição do Cu metálico

Pressão de base	Pressão de trabalho	Potência	Taxa de deposição	Fluxo	Temperatura de deposição
2,7x10 ⁻⁹ mbar	2,7x10 ⁻³ mbar	220 W	1.61 Å/s	20 SCCM	150 °C

Após a deposição do Cu metálico foi realizada a oxidação térmica em atmosfera ambiente e em argônio. A temperatura escolhida foi; 600°C pelo tempo de 3 horas.

3.7 DEPOSIÇÃO DO Cu₂O COMERCIAL SOBRE O FTO

Foi obtido um filme a partir de Cu₂O comercial (sigma aldrich). A pasta contendo 500mg de Cu₂O, terpineol e etil celulose[114] foi depositada sobre o filme de FTO e lâmina de laboratório pela técnica de serigrafia.

3.8 OBTENÇÃO DA JUNÇÃO $\text{Cu}_2\text{O}/\text{WO}_3$

A junção foi feita escolhendo as duas amostras de WO_3 que apresentaram as melhores respostas fotoelétricas. São elas; o WO_3 , que foi sintetizado por meio da deposição de W metálico sobre FTO, pelo método de *sputtering*, com 100nm de espessura e passou pelo processo de anodização e tratado termicamente a 450C/1h. Já a segunda amostra sintetizada por meio da deposição por *sputtering* de W metálico com a espessura de 200 nm e que passou pelo processo de oxidação térmica a 600C/3h.

Após a síntese do WO_3 , os componentes foram novamente levados para a deposição de Cu_2O pelo método de *sputtering* reativo, usando o alvo de cobre metálico e uma composição da câmara de 10sccm de Ar e 3,5 sccm de O_2 , medido através da sonda RGA massas. A deposição é feita com o substrato aquecido a temperatura de 150C e aderida ao porta amostra utilizando fita *capton* com pelo menos 4 horas antes da deposição, para o *degassing* da fita *capton* e a ambientação até a temperatura de deposição.

3.9 DIFRAÇÃO DE RAIO X

Os Difractogramas foram obtidos em um equipamento Siemens D-500, usando radiação $K\alpha$ de Cu, com comprimento de onda de 0,15418 nm e varredura angular de 20° a 80° (2θ).

3.10 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As medidas de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um microscópio de varredura da marca JEOL modelo 6060 equipado com filamento de W.

3.11 SONDA DE ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

A sonda usada é da marca *inca* com janela de boro equipando o microscópio eletrônico de varredura EVO MA10. Essa sonda foi utilizada para análise química da superfície do material e para possibilitar a análise qualitativa da espessura do filme.

3.12 ESPECTROSCOPIA DO UV-VISÍVEL

A caracterização óptica dos semicondutores foi realizada em um equipamento *Shimadzu* UV-2450 com as medidas no modo de transmitância total e refletância total com varredura do espectro entre 300 e 1200 nm.

3.13 MEDIDAS DE FOTOCORRENTE

Medidas de fotocorrente foram realizadas no equipamento *Autolab* utilizando um conjunto de 3 eletrodos. O eletrodo de referência e contra eletrodo utilizados foram Ag/AgCl e platina, respectivamente. No processo de iluminação foram usadas lâmpadas para simulador solar Newport modelo 69911 e 67005 equipado com a lâmpada de Xe da marca Oriel. A área iluminada foi medida usando o software image J [115]

3.14 PERFILOMETRIA

Análises de perfilometria foram realizadas no laboratório LAMAS usando o equipamento da marca Bruker modelo GTKM CONTOURGTK, utilizando a abertura e a lente 1mm².

3.15 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA

Espectroscopia de fotoluminescência (PL) foi realizada em um espectrofluorômetro Shimadzu RF5301 com um suporte de amostra sólida em um ângulo projetado para limitar o feixe de excitação refletido da emissão monocromador. Esta etapa foi desenvolvida com colaboração com o Prof. Fabiano Rodembush.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados são apresentados em três partes; primeiramente os dados relativos ao WO_3 (parte 1), os dados relativos ao Cu_2O (Parte 2) e finalmente os dados obtidos da junção de $\text{Cu}_2\text{O}|\text{WO}_3$.

4.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO PARTE 1 – FILMES DE WO_3

4.1.1 Caracterização óptica dos filmes de WO_3

Como já esperado, filmes de W metálico com espessuras de 150, 200 e 500 nm (Figura 16) apresentam transparência bastante reduzida. É importante ressaltar que vamos testar diferentes espessuras com o objetivo de obter filmes de WO_3 com boas propriedades óticas e fotoeletrocalíticas. Contudo, trabalhos na literatura mostram que filmes de W muito espessos podem não resultar em conversão completa para WO_3 , restando uma camada de W metálico que vai afetar a transmissão de luz.

Considerando aplicação de somente este semiconductor no fotoanodo, isso pode não ser um problema, já que o material pode ser irradiado por ambos os lados do eletrodo (frente ou verso), mas considerando a montagem de uma junção, como a $\text{WO}_3|\text{Cu}_2\text{O}$, o filme residual de W metálico irá limitar a direção de incidência da luz a acontecer pelo lado do segundo semiconductor.

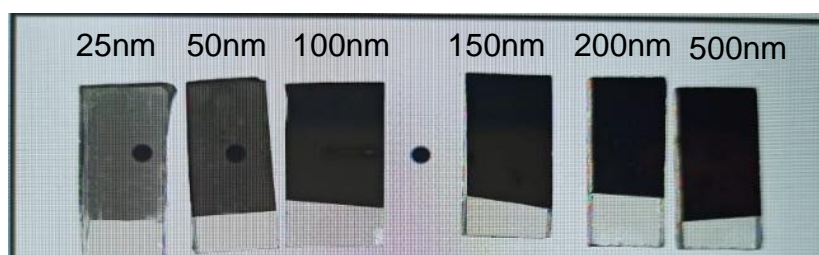


Figura 16: Fotos dos filmes de W metálico, com diferentes espessuras, depositados sobre substrato de FTO.

Na Figura 17 podem ser observados os espectros de absorção e de transmissão dos filmes de WO_3 obtidos por anodização e tratados termicamente a 450°C por 1 hora, 600°C por 1 hora e 600°C por 3 horas a partir de filme de W metálico com 200 nm de espessura. Corroborando com a literatura, pode ser observado que o WO_3 apresenta absorção na região do ultravioleta com borda de absorção em cerca de 400 nm.

O filme obtido anodização seguido de tratamento térmico a 450°C por 1 hora apresenta absorvância característica de WO_3 e zero transmitância devido a conversão incompleta de W em WO_3 que pode ser visivelmente observada, resultando em um filme altamente refletivo. Os filmes obtidos por tratamento térmico a 600°C por 1 e 3 horas, apresentam espectros de absorção e transmissão bastante similares.

É importante observar que os filmes obtidos a 600°C apresentam alta transmissão de luz, que é uma característica desejada para montagem de junções por permitir que a luz incidente possa atingir os diferentes materiais que formam a junção quando a incidência de luz ocorrer do lado do WO_3 . Considerando a junção que foi obtida no presente trabalho, $\text{WO}_3|\text{Cu}_2\text{O}$, é preciso irradiar pelo lado do WO_3 que apresenta um bandgap maior que o do Cu_2O , então é preciso que as amostras de WO_3 apresentem um alto valor de transmitância.

Embora o WO_3 seja capaz de absorver radiação eletromagnética com um comprimento de onda adequado para promover a reação de quebra da molécula da água, as posições de suas bandas de valência e de condução não estão corretamente posicionadas para a reação [116]. Uma característica curiosa observada no espectro (Figura 17) são as oscilações de intensidade. Esse comportamento é típico de estruturas na forma de filmes finos e são atribuídas às franjas de interferência devido a diferença dos caminhos óticos da luz que reflete na superfície do filme de WO_3 e a que reflete na superfície do FTO [38], [117], [118].

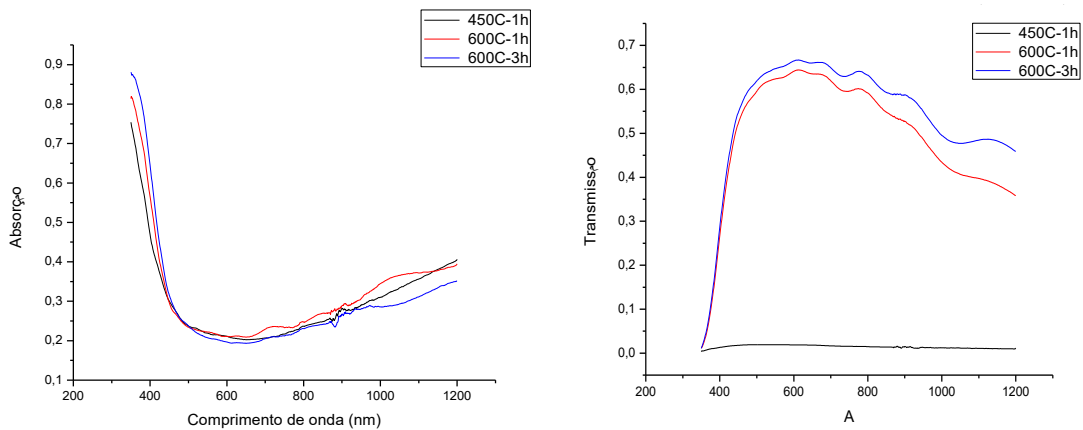


Figura 17: (Esquerda) absorção e (direita) transmissão dos filmes de WO_3 de 200nm de espessura que foi obtido por anodização e termicamente; 450C/1h, 600C/1h, 600C/3h (esquerda).

Na Figura 18 são mostrados os espectros de absorção e de transmissão dos filmes de WO_3 obtidos por oxidação térmica a partir de um filme de tungstênio de 200nm de espessura. De modo similar ao observado para amostras obtidas por anodização seguida de tratamento termico (Figura 17), as amostras obtidas por oxidação (Figura 18) apresentam comportamento optico que não depende das condições de temperatura e tratamento termico. Adicionalmente comparando os espectros das Figuras 17 e 18 podemos concluir que a rota de obtenção não afeta significativamente as propriedades opticas do WO_3 .

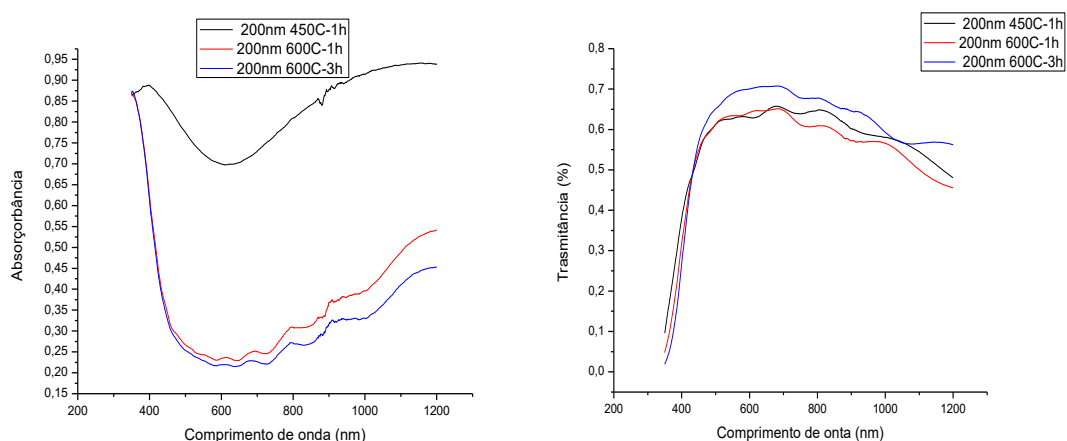


Figura 17: (esquerda) absorção e (direita) transmissão dos filmes de W 200nm de espessura que passou pelo processo de oxidação térmica tratado termicamente; A) 450C/1h, B) 600C/1h, C) 600C/3h e D) Comparação das absorções dos filmes.

Foram obtidos também espectros de absorção e de transmissão dos filmes de WO_3 obtidos por anodização seguida de tratamento térmico e por oxidação a partir de filmes de 500nm de tungstênio metálico. Em ambos os casos observamos os filmes obtidos a 450°C por 1 hora apresentaram baixa transmitância e alta absorção sugerindo a presença de W metálico, assim como observado para os filmes de 200 nm.

4.1.2 Caracterização estrutural por difração de raio x

4.1.2.1. Caracterização do substrato de FTO

Para avaliar a estabilidade do substrato de FTO nas diferentes condições de tratamento térmico que as amostras de W e WO_3 são submetidas neste trabalho, foram obtidos difratogramas de XRD do substrato de FTO sem tratamento térmico e aquecidos nas temperaturas que serão posteriormente utilizadas para obtenção dos filmes de WO_3 (Figura 19).

Como pode ser observado, independente da temperatura não há qualquer indício de alteração da estrutura cristalina do FTO, que permaneceu tetragonal (ISCD 46-1088). Portanto, na faixa de temperatura estudada podemos discutir os resultados para WO_3 sem nos preocupar com possíveis alterações no FTO.

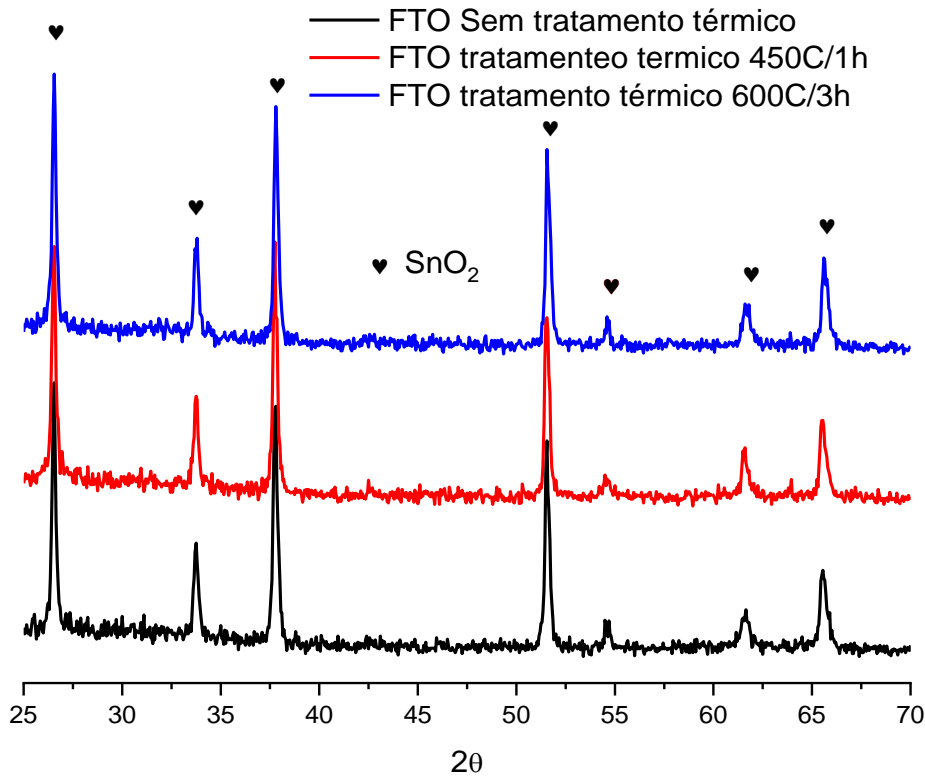


Figura 18: Difratomogramas de raio X do substrato de FTO submetido a diferentes condições de tratamento térmico.

4.1.2.2. Caracterização dos filmes de WO_3

Na Figura 20 são mostrados os difratogramas dos filmes de WO_3 obtidos por: i) oxidação térmica e por ii) anodização seguido de tratamento térmico em diferentes temperaturas e por diferentes períodos. Para ambas as rotas é obtido WO_3 na mesma fase (monoclínica ICSD 43-1035).

Como pode ser observado na Figura 20^a, o filme obtido por oxidação térmica a 450 C por 1 hora de um W de 200 nm ainda apresenta W metálico em sua composição. Contudo, ao realizar a oxidação térmica a 600 C pelo mesmo período todo W é convertido em WO_3 . Já para os filmes obtidos por oxidação térmica de W de 500 nm (Figura 20C) podemos observar que mesmo a 600 C por 1 hora a oxidação de W para WO_3 é incompleta. Somente a 600 C por 3 horas o pico de difração característico de W metálico não é mais observado.

Na Figura 20 B são mostrados os difratogramas dos filmes obtidos por anodização e tratados termicamente a 450 e 600 C por 1 e 3 horas. Em todas as

condições de anodização e posterior tratamento térmico, não é promovida a conversão completa de W em WO_3 , apenas para a exceção dos tratamentos com temperaturas mais altas e tempos de tratamento mais longos.

Portanto estes resultados sugerem que a rota de obtenção de WO_3 que envolve oxidação térmica é mais eficiente quanto a oxidação total do filme de W metálico. Adicionalmente, para algumas amostras podemos observar o deslocamento de alguns picos, principalmente em posições entre 20° e 30° característicos da estrutura monoclinica do WO_3 . Este resultado sugere uma orientação preferencial que depende da forma de obtenção do material.

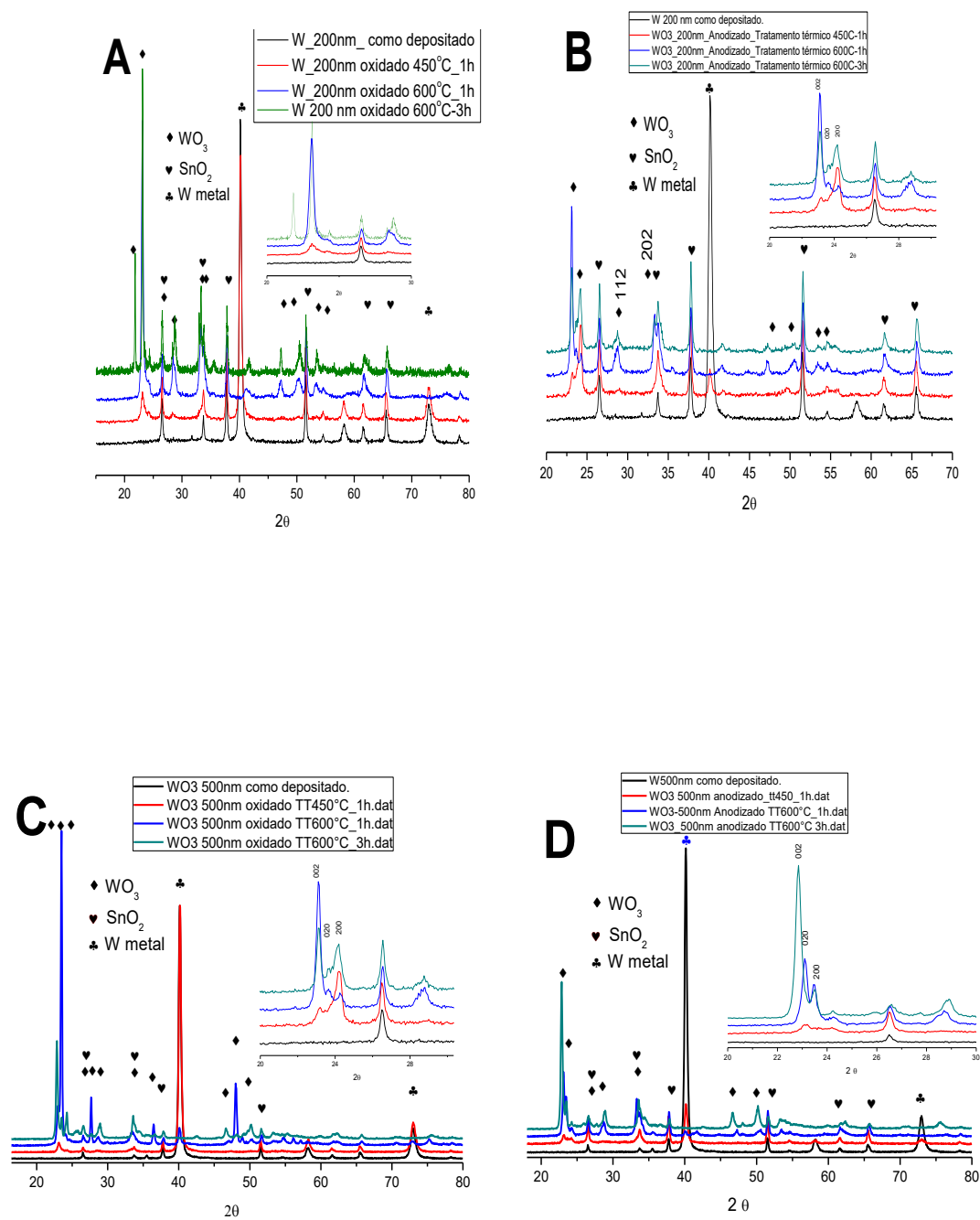


Figura 19. : Difractogramas dos filmes de WO_3 obtidos por anodização e oxidação; A: obtido por oxidação térmica de W com 200nm de espessura; B: obtido por anodização seguido de tratamento termico de W com 200nm de espessura; C: obtido por oxidação térmica de W com 500nm de espessura; D obtido por anodização seguido de tratamento termico de W com 500nm de espessura;

Na Tabela 6 podemos observar que a cristalinidade da amostra aumenta com a temperatura e o tempo do tratamento térmico. Para o filme com espessura de 200 nm obtido por anodização podemos observar que existem alguns picos indicando o início de um processo de cristalização. Estes mesmos picos são observados com mais intensidade nos filmes que passaram por um tratamento térmico mais intenso.

Tabela 6: Cristalinidade das amostras sintetizadas a partir dos filmes finos de W com a espessura de 500nm.

Anodização e TT	Cristalinidade	Oxidada termicamente	Cristalinidade
500nm/TT600-3h	45,0%	500nm/TT600-3h	44,5%
500nm/TT600-1h	50,0%	500nm/TT600-1h	53,3%
500nm/TT450-1h	54,0%	500nm/TT450-1h	63,0%
200nm/TT600-3h	60,5%	200nm/TT600-3h	60,5%
200nm/TT600-1h	49,6%	200nm/TT600-1h	46,6%
200nm/TT450-1h	48,0%	200nm/TT450-1h	52,1%

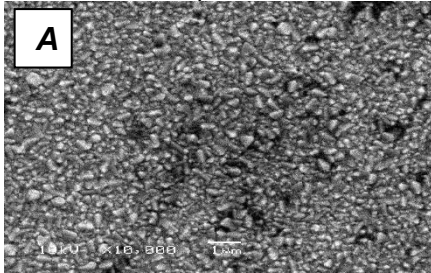
4.1.3 Análise por microscopia eletrônica de varredura

Superfícies texturizadas apresentam maior área superficial e conseqüentemente são melhores para aplicação em sistemas de geração de fotocorrente. A Figura 21 mostra imagens obtidas por MEV dos filmes de W metálico com 25 nm de espessura e dos filmes de WO₃ obtidos por diferentes rotas a partir do filme de W de 25 nm.

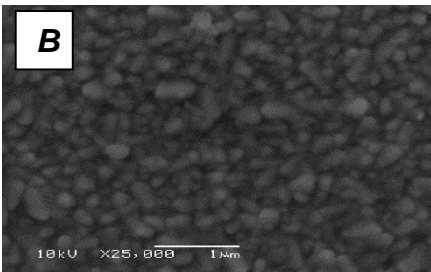
Nos filmes de W metálico podemos observar uma morfologia que reproduz a superfície do FTO. Nos filmes obtidos por anodização era esperado a formação de uma estrutura porosa e ordenada na superfície, contudo ainda se pode observar a influência do substrato de FTO na morfologia do filme de WO₃. Os filmes obtidos por oxidação térmica apresentam morfologia similar. Sugerimos que a formação do filme é governada por dois processos: i) a inserção do oxigênio na estrutura que gera uma expansão do filme metálico e ii) os efeitos de dilatação térmica ocasionada devido ao aumento da temperatura e a

diferença do coeficiente de dilatação térmica entre o FTO e o W metálico. Os resultados sugerem que os filmes de WO_3 obtidos por anodização parecem cobrir melhor a topologia do substrato de FTO.

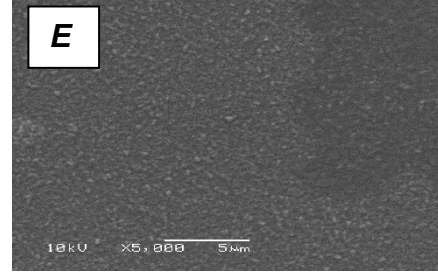
W com 25 nm depositado sobre FTO



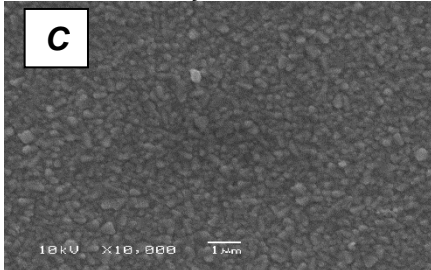
WO_3 25 nm – oxidação térmica e TT450/1h



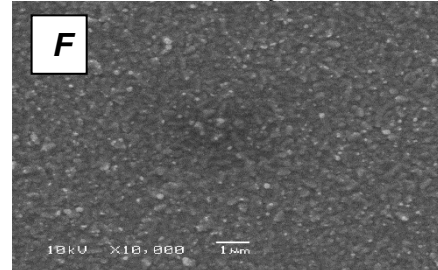
WO_3 25 nm - anodização e TT450C/1h



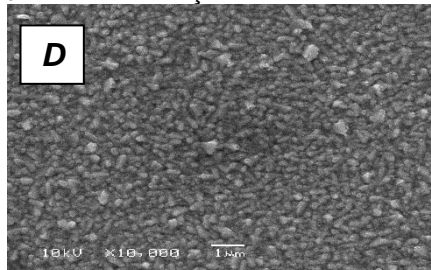
WO_3 25 nm – oxidação térmica e TT600/1h



WO_3 25 nm - anodização e TT600/1h



WO_3 25 nm – oxidação térmica e TT600/3h



WO_3 25 nm - anodização TT600/3h

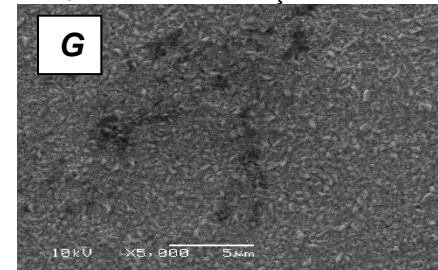
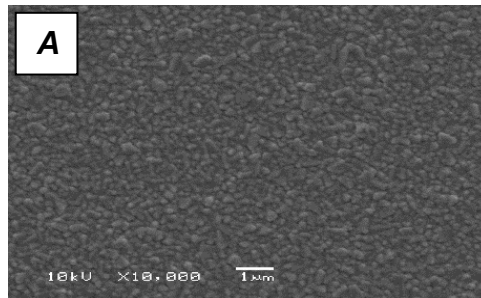


Figura 20. Imagem de MEV: de filmes de W metálico (A), WO_3 obtido do filme de W 25nm por anodização e tratamento térmico (B, C e D). WO_3 obtido do filme de W 25nm por oxidação térmica em diferentes temperaturas (E, F e G).

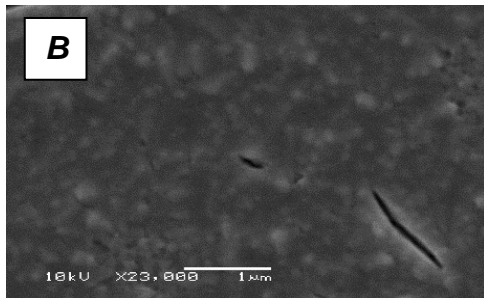
Na Figura 22 são mostradas as imagens de MEV dos filmes de W metálico com 200 nm de espessura e dos filmes de WO₃ obtidos por diferentes condições de síntese, a partir deste filme de W. Obviamente, mesmo que ainda áspero os filmes com espessura de 200 nm apresentam superfícies visivelmente mais lisas em comparação com o filme de 25 nm (Figura 21).

Os resultados indicam ainda que a obtenção de filmes de WO₃ por anodização de filmes mais espessos (200 nm) e seguida de tratamento térmico em altas temperaturas e por longos períodos, resultam em um filme de WO₃ com algumas estruturas ordenadas e porosas, conforme se observa nas micrografias do filme obtido por anodização seguido de tratamento térmico a 600°C por 1 e 3 horas a partir de um filme de 200 nm.

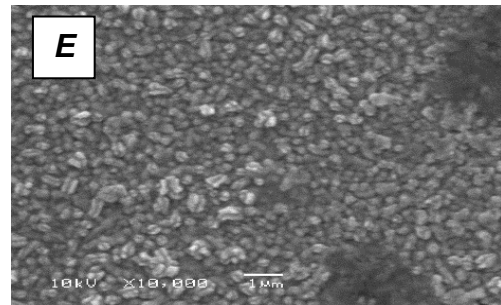
W com 200 nm depositado sobre FTO



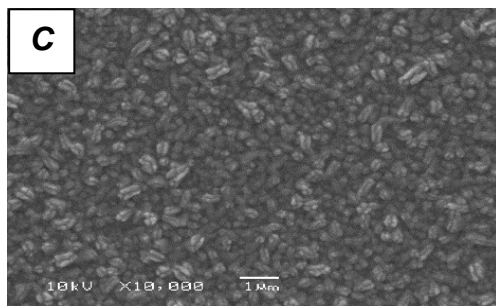
WO₃ 200 nm – oxidação térmica a TT450/1h



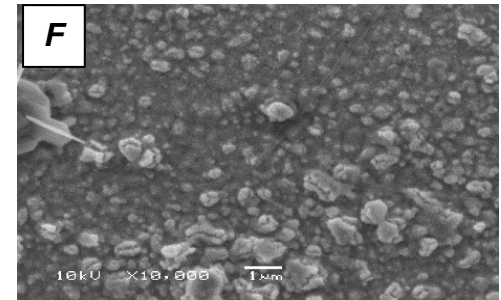
WO₃ 200 nm – anodização a TT 450C/1h



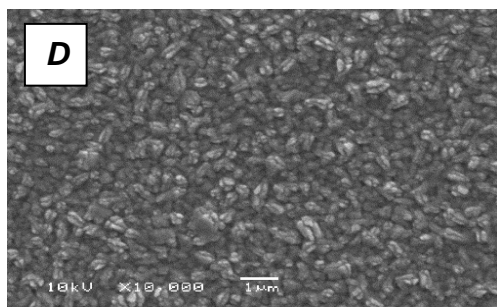
WO₃ 200 nm – oxidação térmica a TT600/1h



WO₃ 200 nm – anodização a TT 600C/1h



WO₃ 200 nm – oxidação térmica a TT600/3h



WO₃ 200 nm – anodização a TT 600C/3h

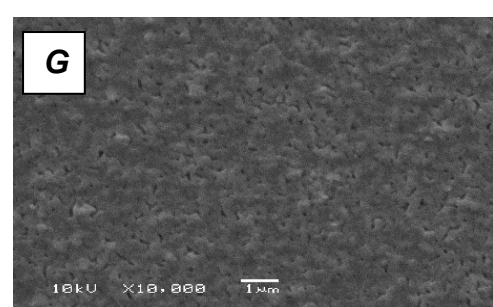


Figura 21. Imagem de MEV. (A) Filme de W metálico com 200nm como depositado por sputtering. (B, C e D) filmes de WO₃ obtidos por oxidação térmica em diferentes temperaturas. (E, F e G) filmes de WO₃ obtidos por anodização e tratado termicamente em diferentes temperaturas.

A morfologia das estruturas formadas nos filmes de 200 nm é possivelmente resultado do estresse causado pela dilatação térmica, que gerou pontos de ruptura no filme formando essas estruturas. Comparando as imagens dos filmes de 25 nm (Figura 21) com as imagens dos filmes de 200 nm (Figura 22) podemos inferir que existe uma espessura mínima, superior a 25nm, necessária para que ocorra a nanoestruturação dos filmes de WO_3 obtidos por oxidação térmica ou por anodização.

Na Figura 23 é mostrado um esquema que sugere o mecanismo de formação das nanoestruturas. No tempo T_0 é iniciado o processo de oxidação térmica do filme com aquecimento em atmosfera ambiente rica em oxigênio, e inicia-se o processo de dilatação térmica do filme de W metálico. No tempo T_1 surgem pontos de tensão no filme devido a dilatação térmica.

Na sequência, no tempo T_3 devido ao estresse da estrutura acabam surgindo rupturas sobre os filmes à medida que o metal continua sendo oxidado. Finalmente no tempo T_4 as rachaduras sobre o filme não se sustentam e surgem as fissuras que são observadas na Figura 22.

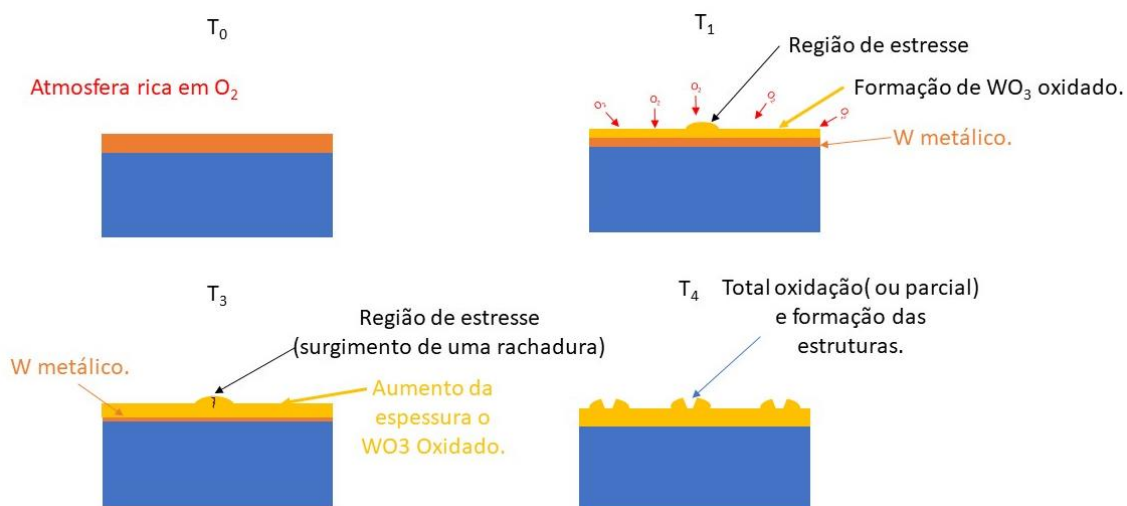


Figura 22. Formação das nanoestruturas durante o processo de oxidação térmica.

4.1.4 Avaliação da rugosidade pelo método de perfilometria ótica

Alguns processos de síntese de WO_3 , por rotas químicas, resultam em estruturas com alta rugosidade [119]–[121]. Após uma busca na literatura não foram encontrados trabalhos que fizessem menção a rugosidade de um filme fino de WO_3 sintetizado por métodos físicos, como *sputtering*, ALD ou técnicas similares.

A Figura 24 A mostra os dados de perfilometria das amostras anodizadas e sem tratamento térmico. O ponto de espessura zero refere-se ao FTO, que apresenta rugosidade. É interessante observar que o filme de WO_3 de 25 nm apresenta rugosidade menor que a do FTO. Com o aumento da espessura do filme para 50 nm e 100 nm é observado um brusco aumento da rugosidade que diminui nos filmes com maiores espessuras (150 e 200 nm).

Na Figura 24 B são mostradas duas curvas, uma para W metálico com diferentes espessuras e outra para WO_3 obtido dos respectivos filmes de W metálico por oxidação térmica a 600°C por 3h. Comparando as duas curvas, fica claro o aumento de rugosidade, quando comparado ao substrato, relacionado a formação do filme de WO_3 .

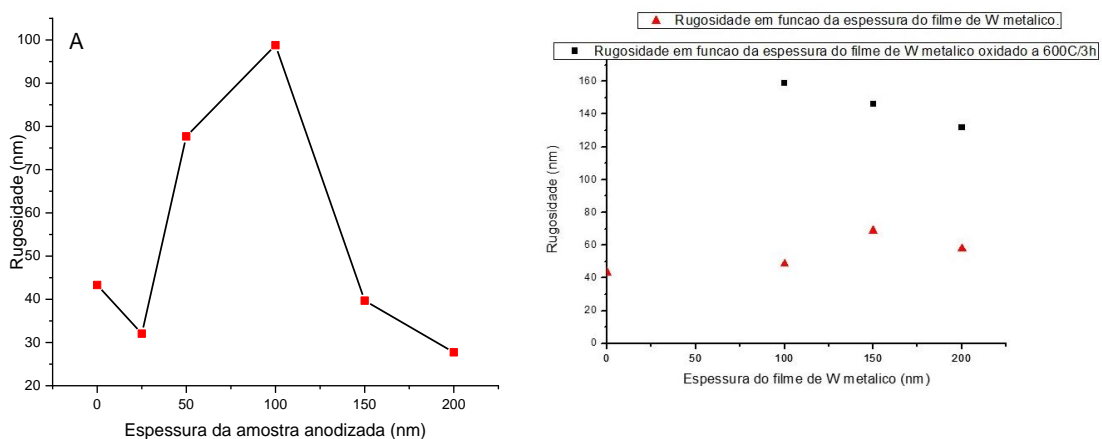


Figura 23: (A) Rugosidade em função da espessura dos filmes anodizados sem tratamento térmico, (B) Rugosidade de filmes de W metálico com diferentes espessuras e rugosidade de filmes de WO_3 com diferentes espessuras obtidas por oxidação térmica a $600^\circ\text{C}/3\text{h}$

Na Figura 25 é mostrada a influência da rota de obtenção do filme na área superficial. O *inset* mostra um exemplo de como a medida é realizada com auxílio do *software imageJ*. As 3 primeiras colunas (A, B e C) fazem referência as amostras que passaram pelo processo de oxidação térmica, não sendo observada influência da temperatura ou do tempo de oxidação.

Diferentemente, as amostras obtidas por anodização (colunas D, E e F) apresentam um evidente efeito do tratamento térmico nas nanoestruturas, sendo evidente a grande variação de rugosidade. Como pode ser observado a amostra que apresenta maior rugosidade foi a amostra obtida por anodização seguida de tratamento térmico 600 °C por 1h.

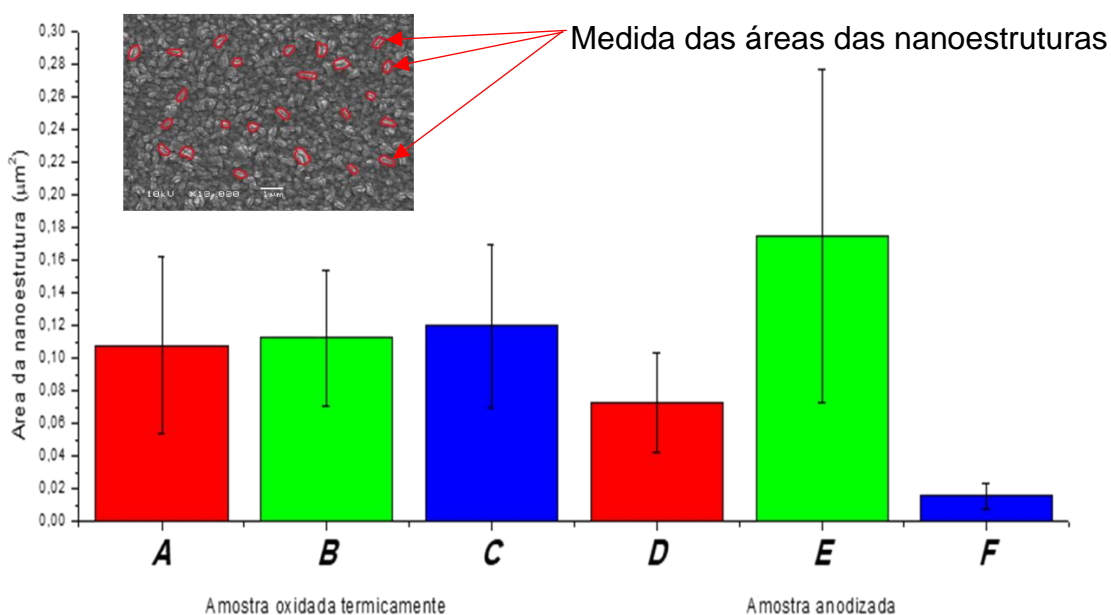


Figura 24. Tamanho médio das nanoestruturas em função da rota de síntese de do tratamento térmico. Filmes de WO_3 obtidos por oxidação térmica a 450 °C/1h (A) 600 °C/1h (B) 600 °C/3h (C). Filmes de WO_3 obtidos por anodização e seguido por tratamento térmico a 450 °C/1h (D), 600 °C/1h (E) 600 °C/3h (F).

4.1.5 Análises eletroquímicas

Na Figura 26 são mostradas as medidas de fotocorrente dos filmes de WO_3 de menor espessura (25, 50 e 100 nm) obtidas por anodização e tratadas termicamente a 450°C por 1 hora. Nas Figuras 26 A e C são mostradas as

medidas realizadas sob irradiação constante e nas Figuras 26 B e D as medidas realizadas com irradiação intermitente.

As medidas foram realizadas com tensão aplicada de -1 a +1 V com um passo de 0,05V/s no tampão fosfato com pH 7. O eletrólito foi purgado com argônio por 30 minutos. Como pode ser observado os filmes de WO₃ obtidos de W de 25 e 50 nm não retem carga (Figuras 26 A e B), sendo observado um aumento abrupto de corrente em voltagens maiores que 0,6 V AgCl (1,23V RHE). Portanto estes filmes não são adequados para aplicações em sistemas de fotoeletrocatalise. Os filmes de WO₃ sintetizado a partir do filme de 100nm (Figuras 26C e D) de W metálico apresenta uma espessura mínima para se comportar como um semiconductor e não um resistor ôhmico que tem fotocorrente acompanhando linearmente o potencial aplicado.

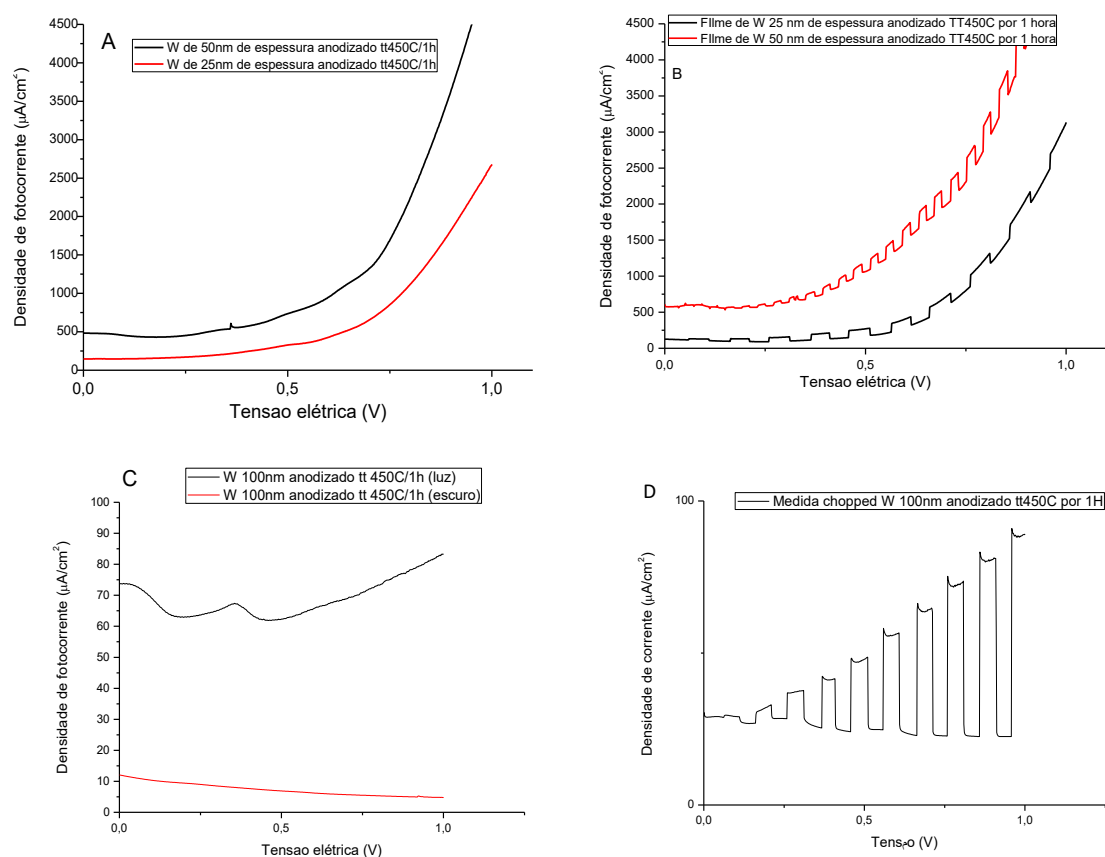


Figura 25: Densidade de fotocorrente obtida de filmes de WO₃ com 25, 50 e 100 nm obtidos por anodização e tratados termicamente a 450°C/1h medidas sob irradiação constante (A e C) e medidas sob irradiação intermitente (B e D).

Na Figura 27 são mostradas as medidas de fotocorrente dos filmes de WO_3 com espessuras de 100, 150, 200 e 500 nm obtidos por oxidação térmica a 600°C por 3h. Como pode ser observado estes filmes apresentam fotocorrente muito superior a dos filmes obtidos por anodização e tratados termicamente a 450°C por 1 hora, como fica evidente na Figura 27D, que mostra uma comparação entre as duas amostras.

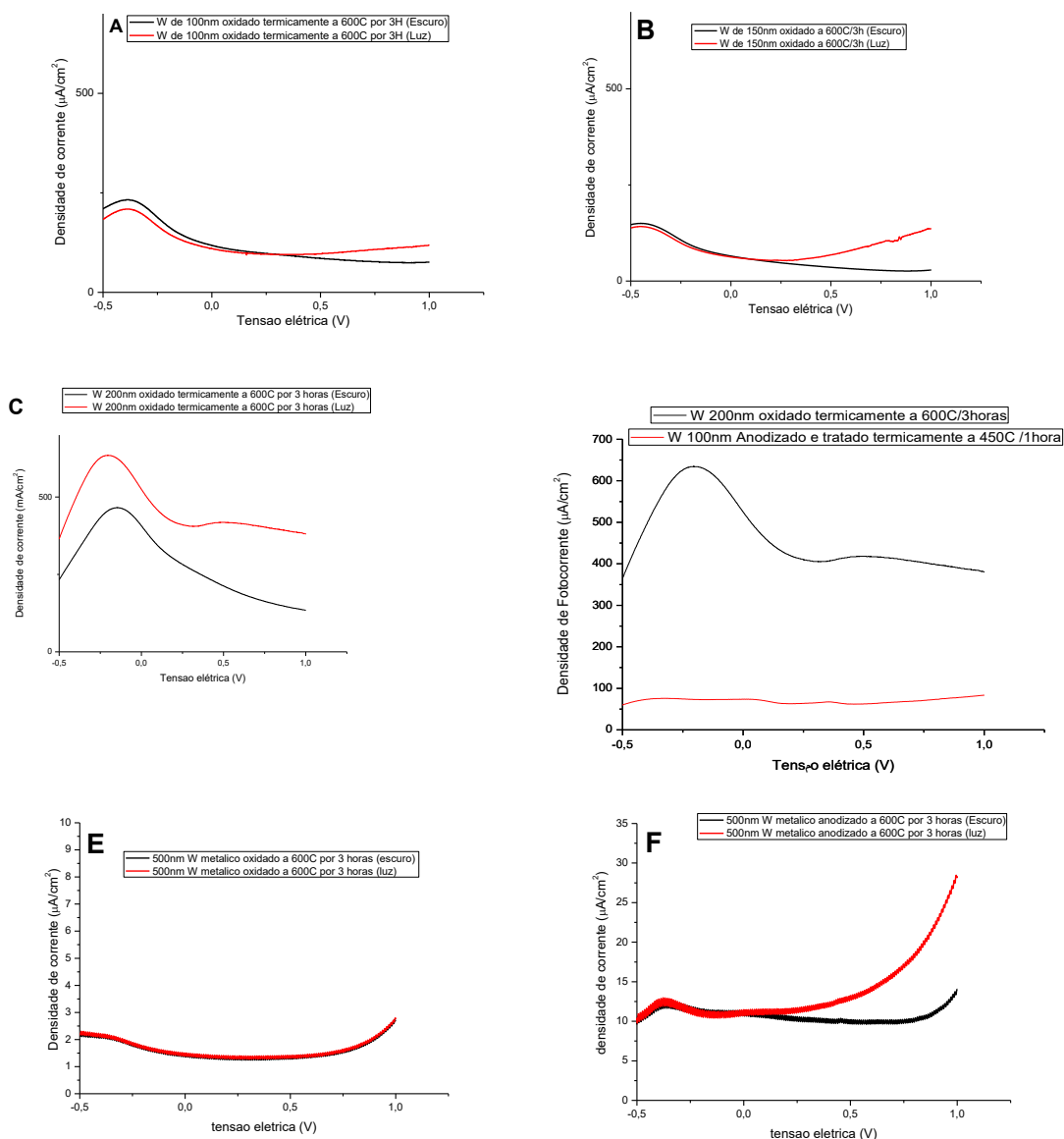


Figura 26: Medidas de fotocorrente das amostras de W metálico oxidadas termicamente com o tratamento térmico de 600°C por 3h A: 100 nm de W oxidado termicamente a $600^\circ\text{C}/3\text{h}$ B: 150 nm de W oxidado termicamente a $600^\circ\text{C}/3\text{h}$. C: 200 nm de W oxidado termicamente a $600^\circ\text{C}/3\text{h}$. D: Comparação da fotocorrente 200 nm de W oxidado termicamente a $600^\circ\text{C}/3\text{h}$ e 100nm de W anodizado e tratado termicamente $450^\circ\text{C}/1\text{h}$ E: 500 nm de W oxidado termicamente a $600^\circ\text{C}/3\text{h}$ F: 500nm de W anodizado e tratado termicamente $600^\circ\text{C}/3\text{h}$.

Como pode ser observado nas Figuras 27 A e 27 B as amostras com espessura de 100nm e 150nm obtidas por oxidação térmica a 600 °C por 3h, não apresentam resposta a luz. Contudo podemos observar na Figura 27C que o filme de WO₃ obtido nas mesmas condições, mas a partir de W com 200 nm apresenta uma boa resposta.

Este resultado sugere uma espessura mínima para que o material passe a responder fotoeletricamente quando oxidado termicamente, que é maior que 150 nm e menor que 200nm. Ao aumentar a espessura de W metálico para 500nm (Figuras 27 E e F) não se observa um aumento de fotocorrente, e na verdade o filme novamente passa a não responder a luz.

Nas análises de XRD (Figura 22C) foi observado que este filme, embora submetido a tratamento térmico em alta temperatura e por longo tempo ainda apresentava W metálico na sua estrutura, que, portanto, pode ser o fator que esteja impedindo a geração de fotocorrente ou a coleta de portadores de carga pelo eletrodo coletor.

Como pode ser observado, independente da rota de obtenção do WO₃, seja por anodização por oxidação térmica, filmes espessos, de 500 nm, que apresentaram a presença de W metálico não apresentaram geração de fotocorrente. Portanto, com base nos resultados apresentados na Figura 27, para a rota de obtenção por oxidação térmica o melhor filme é que foi obtido a partir de W metálico com 200 nm de espessura, como mostra na Figura 27C.

Na Figura 27 D é mostrado um comparativo entre a melhor amostra obtida por anodização e a melhor amostra obtida por oxidação térmica. As maiores fotocorrentes foram geradas pelos filmes de WO₃ obtidos por anodização do filme de W metálico de 100nm anodizado e cristalizado a 450C/1h, e pelo filme de WO₃ obtido por oxidação térmica a 600C/3h de um filme de W metálico com 200nm de espessura. Deve-se ressaltar ainda que nesta comparação fica evidente que WO₃ obtido por oxidação térmica apresenta comportamento fotovoltaico muito superior.

4.1.6 Medidas de fotoluminescência

Na Figura 28 são mostradas medidas de fotoluminescência de filmes de WO_3 obtidos por anodização e por oxidação térmica. A emissão de luz pelo WO_3 ocorre por transição eletrônica do W para o O, que seria observada entre 4000 e 8000 angstroms (região em destaque na Figura 28).

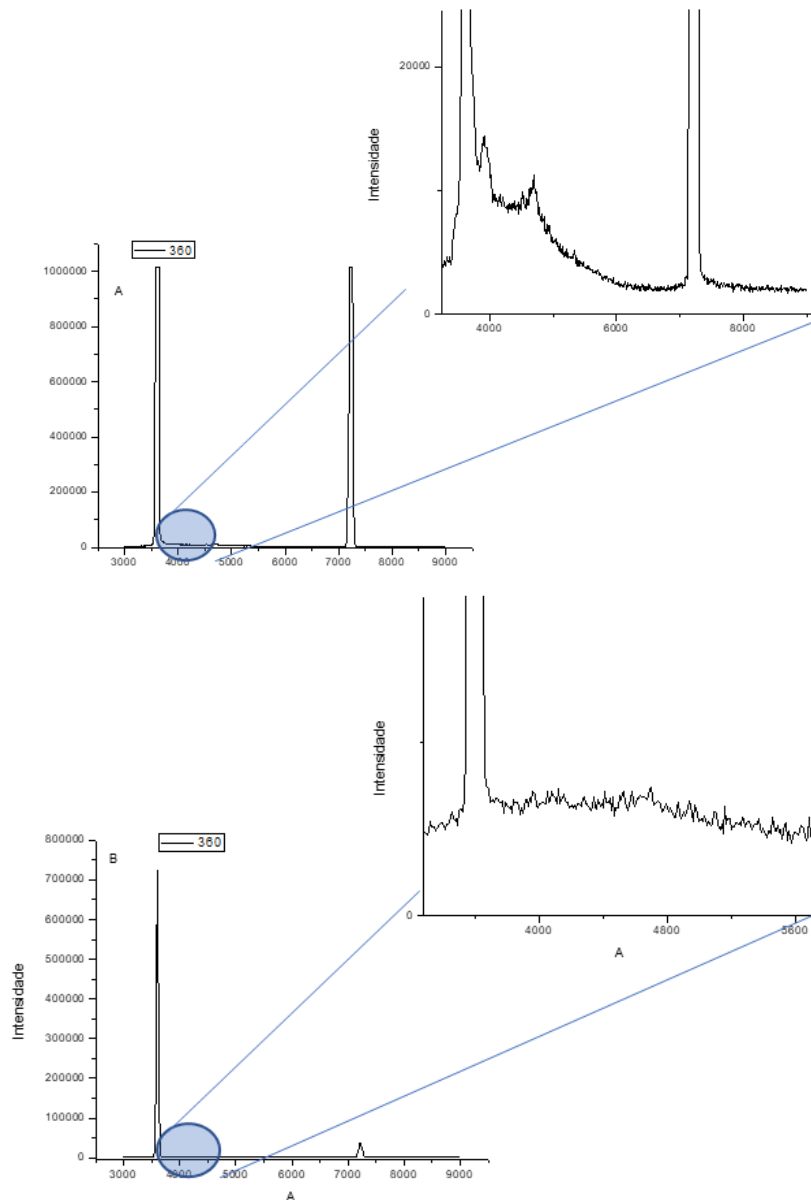


Figura 27. Medidas de espectroscopia de fluorescência: A WO_3 obtido por oxidação térmica a 600C por 3 h de um filme de W metálico com 200nm. B WO_3 obtido por anodização seguido de tratamento térmico a 450C por 1h de um filme de W metálico com 100 nm de espessura.

Como pode ser observado a amostra que passou pelo processo de anodização não apresenta fluorescência, o que sugere uma separação de carga mais eficiente que a amostra obtida por oxidação térmica, que apresenta um maior nível de recombinação. As recombinações principais em aproximadamente 4800 angstroms correspondem ao desvio para o vermelho devido a vacância de oxigênio, enquanto as transições em cerca de 3800 angstroms correspondem as transições de banda próxima[122]–[124].

É interessante observar que mesmo apresentando maior fluorescência, o filme de WO_3 obtido por oxidação térmica a 600C por 3 h de um filme de W metálico com 200nm apresentou maior fotocorrente que o filme de WO_3 obtido por anodização seguido de tratamento térmico a 450C por 1h de um filme de W metálico com 100 nm de espessura, que não apresentou fotoluminescência. Este comportamento pode estar relacionado com a espessura do filme, onde o filme mais espesso apresenta uma maior quantidade de sítios de recombinação carga, mas ainda devido a maior espessura ocorrerá a geração de um número maior de portadores de carga logo maior fotocorrente [123], [124].

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO PARTE 2 – FILMES DE Cu₂O

4.2.1 análises de microscopia de varredura

Embora a literatura [125]–[127] demonstre a utilização de tratamentos oxidativos para a obtenção de Cu₂O, estes procedimentos geralmente ocorrem em altas temperaturas que inviabilizam a síntese de filmes de Cu₂O sobre certos substratos como TCOs que tem suas propriedades elétricas muito afetadas em temperaturas na escala 1000 °C. Por outro lado, *sputtering* reativo pode ser realizado em temperaturas relativamente baixas e tratamentos térmicos posteriores podem tornar o material mais fotoativo.

Para comparar a estrutura do óxido de cobre obtido por *sputtering* reativo com óxido de cobre obtido por oxidação térmica em uma temperatura que o substrato pode suportar, foram realizadas análises de amostras obtidas por estas duas rotas. Na Figura 29 são mostradas imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes de: i) cobre metálico depositado por *sputtering*, ii) óxido de cobre obtido por oxidação térmica do filme de cobre a 600°C por 3h em ar atmosférico, iii) óxido de cobre obtido por oxidação térmica do filme de cobre a 600°C por 3h em argônio, iii) óxido de cobre obtido por *sputtering* reativo sem posterior tratamento térmico e iv) óxido de cobre obtido por *sputtering* reativo com posterior tratamento térmico de 600°C/3h em atmosfera de argônio e v) óxido de cobre obtido por *sputtering* reativo com posterior tratamento térmico de 600°C/3h em atmosfera ambiente.

Na primeira linha da Figura 29 (A1 a A4) são mostradas imagens do filme de Cobre metálico e podemos observar um bom cobrimento da superfície do FTO. Adicionalmente podemos observar que assim como para W metálico o filme de 200 nm de espessura, embora cubra muito bem a superfície, ele parece manter a morfologia do substrato de FTO. Na segunda linha (B1 a B4) são mostradas as imagens dos filmes Cu₂O obtidos por *sputtering* reativo sem tratamento térmico. Como pode ser observado a rugosidade do FTO é muito mais suprimida do que com o filme metálico de Cu. Esta característica será posteriormente confirmada por análises de perfilometria.

Comparando as imagens apresentadas na terceira linha (C1 a C4) e na quinta linha (E1 a E4) podemos observar que o gás presente durante o tratamento térmico tem efeito significativo na morfologia dos filmes de Cu₂O obtidos por *sputtering* e que passaram pelo tratamento térmico. O filme tratado em atmosfera ambiente apresenta, visivelmente, uma superfície menos rugosa. Na quarta linha (D1 a D4) podemos observar que quando o Cu metálico é oxidado termicamente a 600°C/3h em atmosfera ambiente ocorre a formação de estruturas na superfície dos filmes e tais estruturas conferem uma alta rugosidades ao filme. Esta característica será posteriormente confirmada por análises de perfilometria.

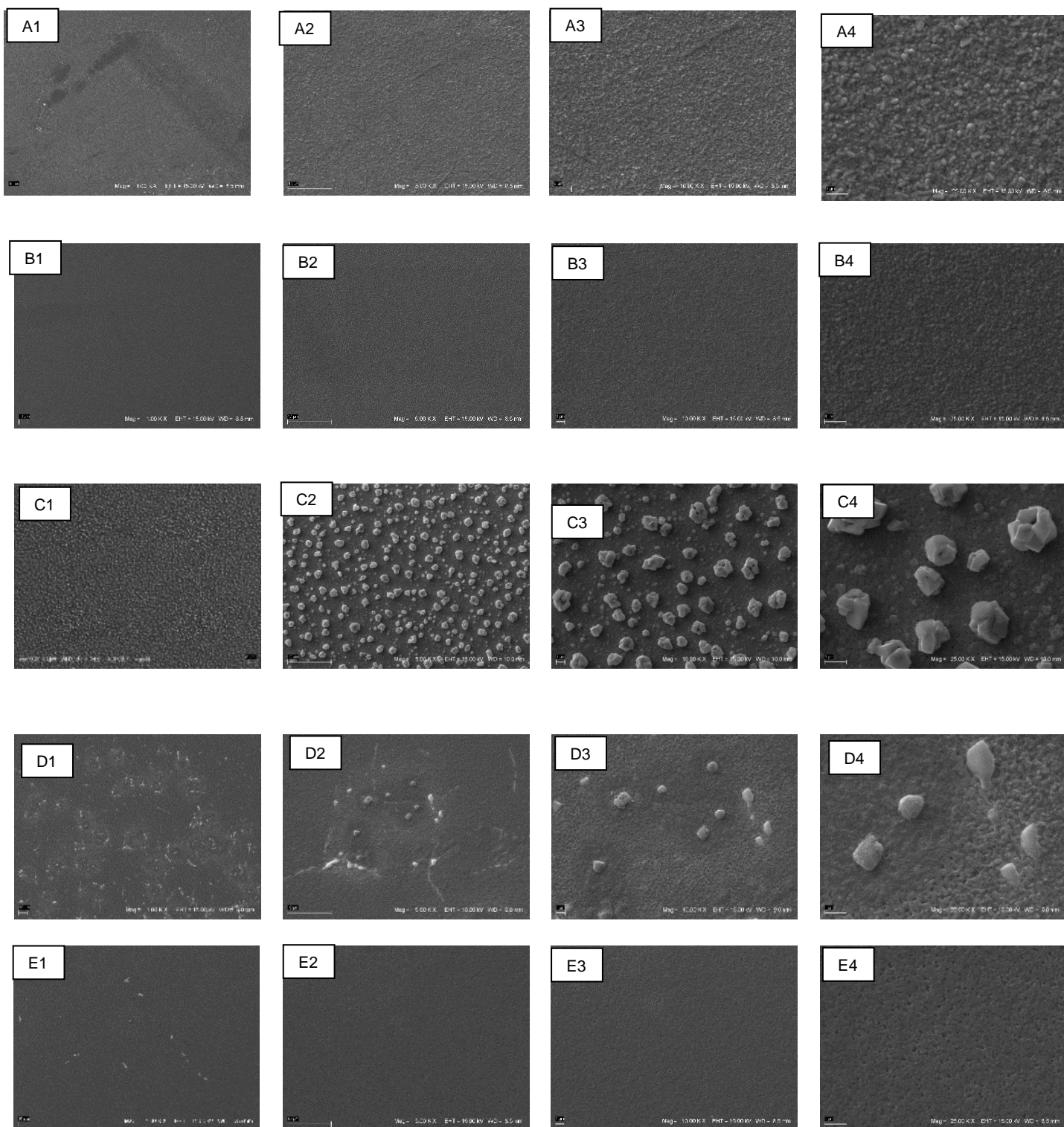


Figura 28: A; Cu metálico depositado sobre FTO, 1: 1000x, 2:5000x, 3:10000x, 4:25000x. B; Cu₂O Depositado por sputtering reativo sem tratamento térmico, 1:1000x, 2:5000x, 3:10000x, 4:25000x. C; Cu₂O Depositado por sputtering reativo Tratado termicamente a 600°C/3H, em atmosfera de Argônio, 1:1000x, 2:5000x, 3:10000x, 4:25000x. D; Cu metálico oxidado termicamente a 600/3h atmosfera ambiente, 1:1000x, 2:5000x, 3:10000x, 4:25000x. E; Cu₂O Depositado por sputtering reativo Tratado termicamente a 600°C/3H, em atmosfera de Ambiente, 1:1000x, 2:5000x, 3:10000x, 4:25000x.

4.2.2. Caracterização estrutural

Na Figura 30 são mostrados os difratogramas de raios X dos filmes de óxido de cobre obtido por *sputtering* reativo sem tratamento térmico (Figura 30A) e obtido por oxidação térmica de um filme de cobre metálico a 600 C por 3 horas (Figura 30B). Como pode ser observado o processo de obtenção do óxido de cobre através de *sputtering* reativo resultou na formação apenas de Cu_2O , que é um resultado de certa forma inesperado uma vez que vários trabalhos descritos na literatura [16], [56]–[58] reportam a dificuldade de se obter Cu_2O puro através desta técnica.

Contudo, na rota de oxidação térmica resultou em um filme CuO que é a fase termodinamicamente mais estável do óxido de cobre (Figura 30B). Usando o *software search-match* foi possível identificar os picos referentes a estrutura cristalina cúbica do Cu_2O (ICSD 77-199) e da estrutura cristalina cúbica do CuO (ICSD 48-1548). A literatura apresenta diferentes nanoestruturas de Cu_2O com estrutura cristalina cúbica que podem ser nanopartículas livres [128] e amostras obtidas por eletrodeposição [14], [56].

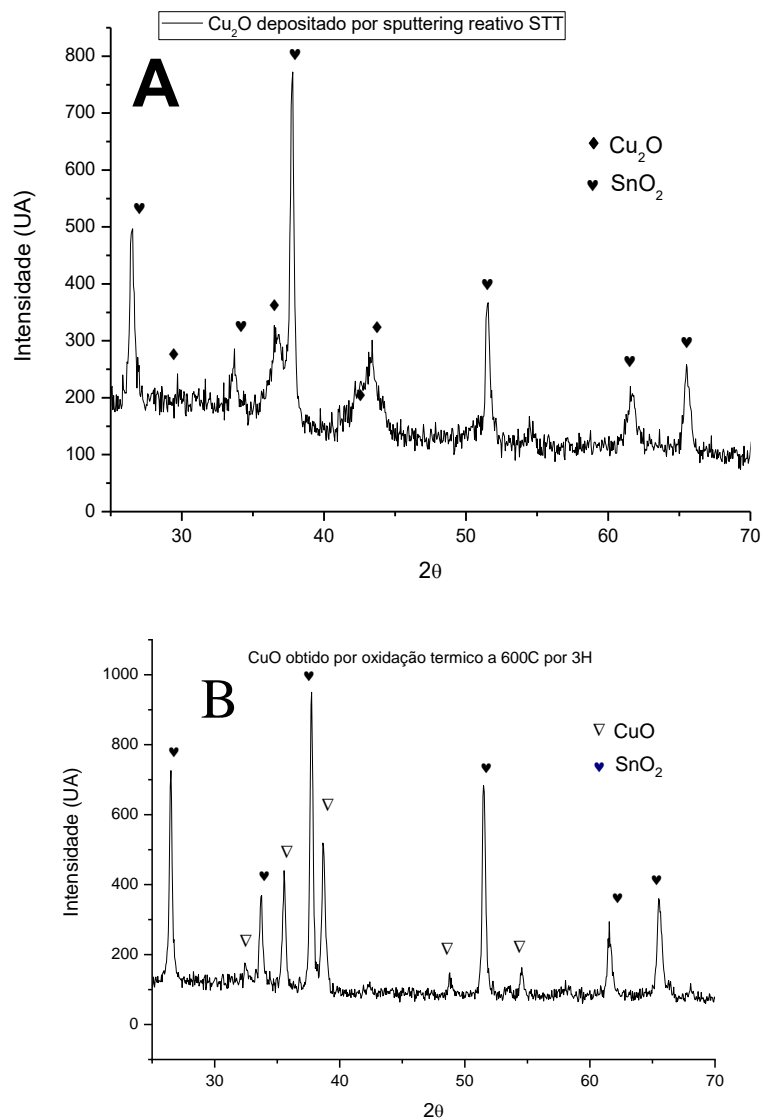


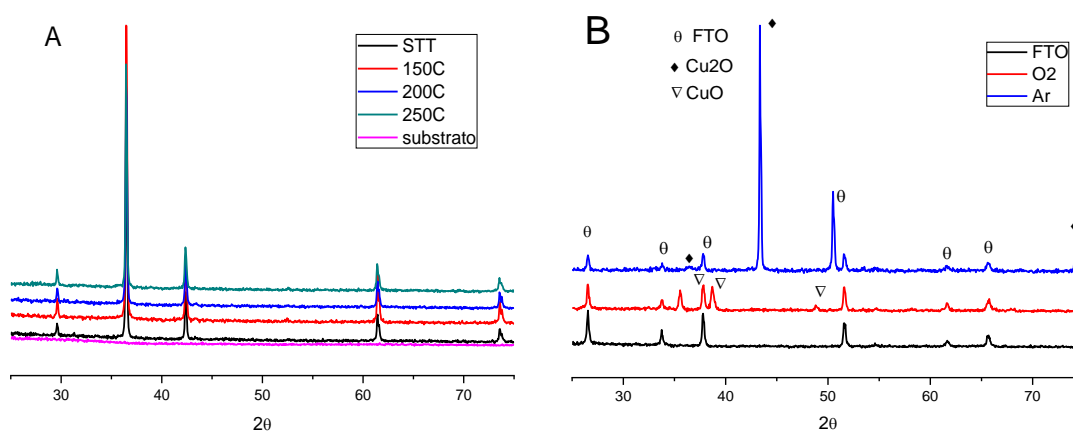
Figura 29: Difratoograma, A: Cu_2O obtido por sputtering reativo sem tratamento térmico B: Cu_2O obtido por oxidação térmica a partir do óxido metálico a 600 °C/3h.

As amostras de óxido de cobre obtidas por oxidação térmica e por *sputtering* reativo foram também comparadas a amostra de Cu_2O comercial. Na Figura 31A podemos observar que o Cu_2O comercial mantém sua fase cristalina quando aquecido em atmosfera ambiente, em todas as temperaturas estudadas, até 250 °C. Na Figura 31B mostramos difratogramas da amostra comercial tratada termicamente a 600°C por 3 horas em atmosfera ambiente e em atmosfera de argônio. Se observa a manutenção da fase Cu_2O quando o tratamento térmico é conduzido em atmosfera livre de oxigênio (em argônio).

Contudo quando o tratamento térmico foi conduzido em ar atmosférico todo Cu_2O foi convertido a CuO .

Por outro lado, na Figura 31C onde mostramos os difratogramas do filme de Cu_2O obtido *sputtering* reativo seguida de tratamento a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas em argônio e em ar atmosférico, podemos observar a manutenção total da fase Cu_2O na presença de argônio e parcial na presença de ar atmosférico. Estes resultados sugerem que a amostra de Cu_2O obtida por *sputtering* pode suportar temperaturas mais elevadas no formato de filme do que o pó comercial.

Adicionalmente podemos observar maior cristalinidade das amostras quando aquecidas em atmosfera de argônio. O processo de amorfização do material tratado termicamente a $600\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera ambiente pode estar relacionado a transição da fase Cu_2O para fase CuO . Outra variável a se considerar são os defeitos, vacâncias de oxigênio, que podem ser gerados pelo tratamento térmico em atmosfera pobre em oxigênio, em argônio [129].



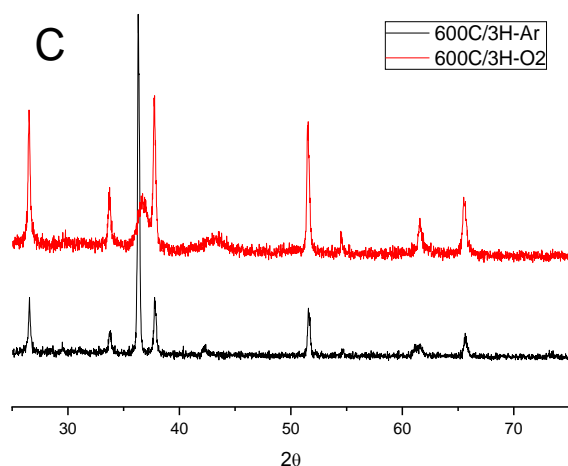


Figura 30: (A) Cu_2O comercial tratado termicamente a 150 °C, 200 °C e 250 °C por 1h em atmosfera ambiente. (B) Cu_2O comercial tratado termicamente em atmosfera de argônio e de oxigênio por 600 °C/3h (C) Cu_2O obtido por sputtering reativo a 600 °C por 3h em diferentes atmosferas; (vermelho Ambiente, preto Argônio).

4.2.3. Análise ótica do Cu_2O

Na Figura 32 são mostrados os espectros de transmissão e de absorção dos filmes de Cu_2O obtidos por i) *sputtering* reativo sem posterior tratamento térmico e por ii) oxidação térmica dos filmes de cobre metálico a 600 °C por 3 horas em atmosfera de argônio. Nas Figuras 32 A e B são mostradas as medidas de absorbância.

O filme de Cu_2O obtido por *sputtering* reativo sem tratamento térmico (A) apresenta absorbância mais intensa que a do filme obtido por oxidação térmica de um filme de cobre a 600 °C por 3h (B). Contudo no filme obtido por oxidação térmica é possível dois modos de absorção; um em cerca de 570 nm (aproximadamente 2,18 eV) e outro entre 600 e 800 nm (aproximadamente 2.1 eV) enquanto o filme obtido por *sputtering* reativo apresenta somente uma transição eletrônica por volta de 570 nm (aproximadamente 2,18 eV).

Estes resultados sugerem que em ambos os processos (com e sem tratamento térmico) foi obtido Cu_2O (band gap de aproximadamente 2,1 eV) e não CuO que tem *band gap* em cerca de 2,5 eV [130]. Nas Figuras 32 C e 32 D é possível observar que o filme obtido por oxidação térmica (D) apresenta

transmitância muito maior que a amostra obtida por *sputtering* reativo (C) que por sua vez se apresenta opaca frente a luz visível.

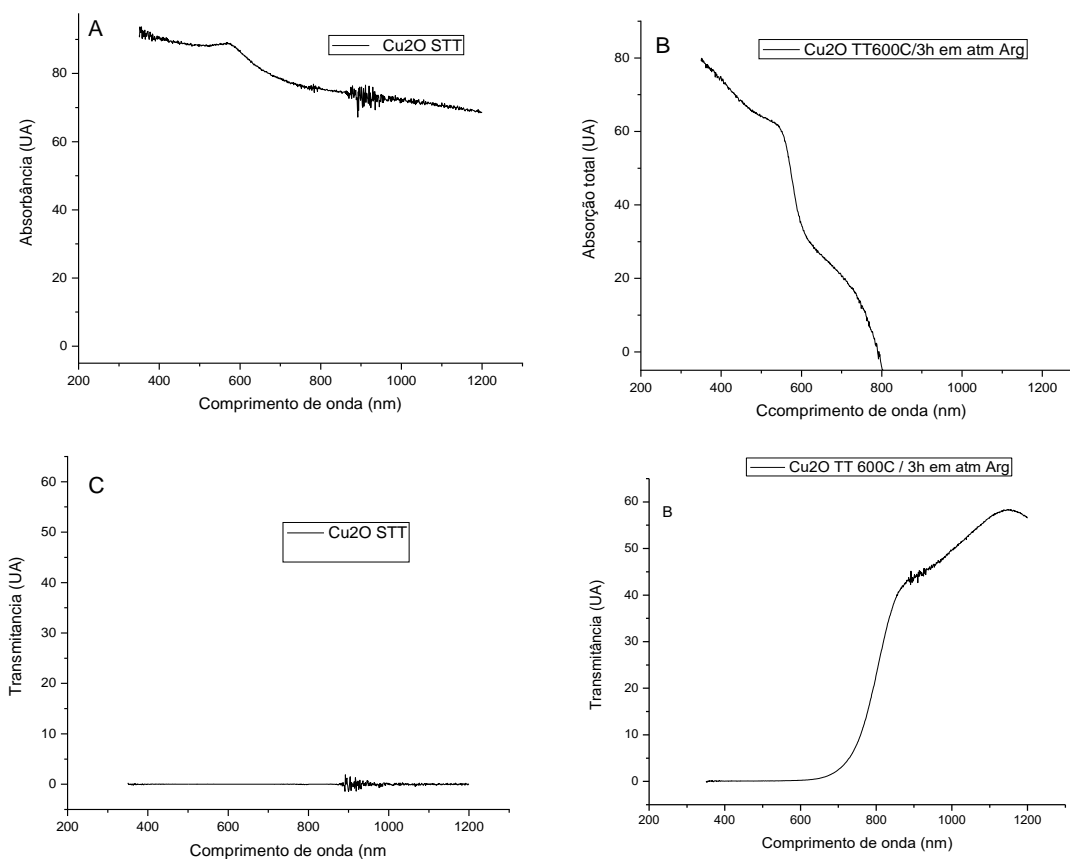


Figura 31: Espectro de absorção para Cu₂O obtido por *sputtering* reativo sem tratamento térmico(A) e Cu₂O obtido por *sputtering* reativo e de um filme de cobre metálico a 600°C por 3h (B); Espectro de transmissão para Cu₂O obtido por *sputtering* reativo sem tratamento térmico(C) Cu₂O obtido por *sputtering* reativo e tratado termicamente a 600°C por 3h

É importante ressaltar que uma alta transmitância é desejada para montagem de dispositivos que envolvam a junção de dois semicondutores, permitindo que a luz atravesse um dos semicondutores para incidir sobre o segundo. O comportamento observado no presente trabalho corrobora com o trabalho de D Kudryashov et.al [131] que também utilizaram *sputtering* reativo para obtenção de filmes de Cu₂O.

Adicionalmente os autores observaram que filmes de CuO apresentavam transmitância muito inferior a de filmes de Cu₂O. Utilizando eletrodeposição para obtenção de filmes Jiang,T et al [132] sintetizaram filmes CuO e Cu₂O com

espessura da ordem de 400 nm e observaram que tanto filmes de Cu₂O tipo-n como o do tipo-p apresentam transmissão para comprimento de onda maiores que 450 nm. Entretanto, no mesmo trabalho foi relatado que o material do tipo P apresentou uma transmitância em torno de 20% maior que o mesmo material de tipo n. Os autores afirmam que a capacidade de absorção da luz do material tipo n é superior à do tipo p para o Cu₂O.

Considerando trabalhos prévios da literatura [13], [59], as análises ópticas dos materiais obtidos no presente trabalho sugerem a formação de Cu₂O do tipo p. Adicionalmente podemos observar que o processo de *sputtering* reativo é fortemente dependente da quantidade de oxigênio presente durante o processo, e pode ser usado para se controlar o material a ser obtido, CuO ou Cu₂O. Ainda pode ser usado para controlar se tanto CuO quanto Cu₂O serão obtidos na forma de semicondutores do tipo-p ou do tipo-n.

Para confirmar o tipo de semicondutor obtido, como sendo do tipo-p ou do tipo-n, foi utilizado o método de sonda de ponto quente [8],[133],[134]. As análises de sonda realizadas mostram que temos Cu₂O do tipo-p. Contudo é importante ressaltar que Cu₂O tipo p apresenta como desvantagem baixa transmitância que impossibilita a fabricação de um dispositivo transparente. Lembrando ainda que para construção de um sistema que envolva uma junção, como por exemplo WO₃/Cu₂O, devemos somar a transmitância dos dois materiais.

4.2.4 Medidas de rugosidade

A Figura 33 mostra dados de perfilometria dos i) filmes de cobre metálico ii) filmes de Cu₂O obtido oxidação térmica do filme de cobre a 600 °C por 3h e iii) filmes de Cu₂O obtido por *sputtering* reativo sem tratamento térmico. Como pode ser observado o processo de oxidação térmica produz um filme com alta rugosidade. Devemos aqui ressaltar que este mesmo efeito do tratamento térmico na rugosidade foi observado para filmes de WO₃, como apresentado na seção anterior.

A rugosidade do filme de Cu_2O obtido por *sputtering* reativo, que é menor que do filme de Cu metálico, pode estar relacionada ao substrato de FTO (usado na deposição de Cu) que apresenta rugosidade de 42 nm. Sugerimos que a deposição de Cu_2O por *sputtering* reativo acaba por tornar a superfície menos rugosa, preenchendo espaços na superfície do FTO.

Embora a rugosidade próxima de 150 nm seja um valor muito superior quando comparado ao filme de Cu_2O sem tratamento térmico, este valor ainda é baixo quando comparado a trabalhos na literatura para Cu_2O com diferentes morfologias. Mohamed e colaboradores [127] obtiveram rugosidade da ordem de 800 a 1500 nm, sintetizando nanofios de Cu_2O em atmosfera controlada de oxigênio e argônio e variando a temperatura de tratamento térmico.

Quanto ao efeito do tratamento térmico na rugosidade, os resultados obtidos por Mohamed et al corroboram com os resultados apresentados no presente trabalho. A literatura mostra ainda exemplos de filmes obtidos pela deposição de nanopartículas que apresentam rugosidade da ordem de centenas de micrometros [130].

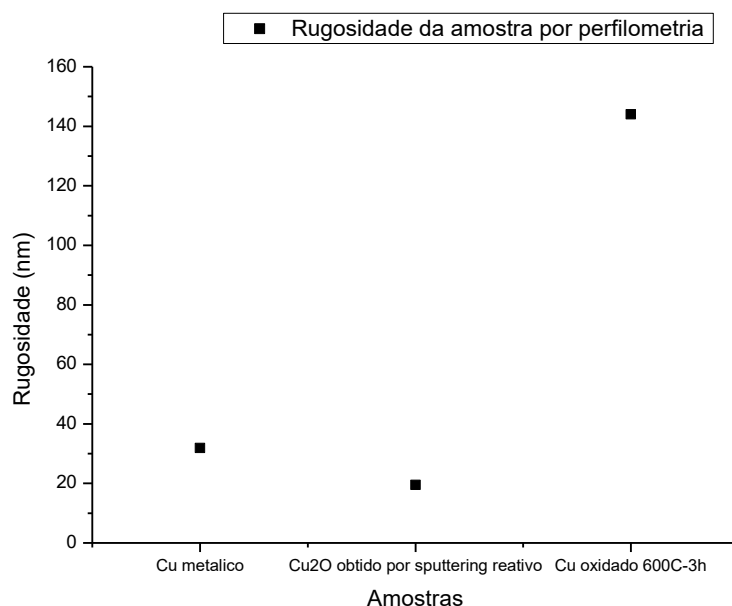


Figura 32: Medida de perfilometria do filme de cobre metálico com 200nm de espessura, de Cu_2O obtido por *sputtering* reativo sem tratamento térmico, e de Cu_2O obtidas por oxidação térmica por 600 oC por 3h.

4.2.5 Medidas de fotocorrente dos filmes de óxido de cobre

Assim como para a amostra de WO_3 as medidas de fotocorrente para Cu_2O foram conduzidas em solução tampão de fosfato em pH 7 (Figura 34A). Como pode ser observado os filmes de Cu_2O obtidos por *sputtering* reativo e sem tratamento térmico apresentam maior fotocorrente que os filmes de CuO obtidos por oxidação térmica a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas. Na tensão de $0,6\text{V}$ (vs $AgCl$), CuO obtido por oxidação térmica apresenta densidade de fotocorrente de aproximadamente de $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$, enquanto o Cu_2O sintetizado por *sputtering* reativo apresenta na mesma condição, aproximadamente de $250\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Um valor surpreendente, 5 vezes maior que o filme oxidado termicamente.

Este resultado é interessante, uma vez que a amostra que resulta em maior fotocorrente não requer tratamento térmico. Característica que também deve resultar em um ganho de aderência sobre o WO_3 , (considerando a montagem de uma junção) pelo fato de não sofrer nenhum tipo de estresse por dilatação do semicondutor.

No pico destacado ao redor de $0,0\text{V}$ vs $AgCl$ é observado um aumento súbito da fotocorrente que pode ser atribuído a lixiviação da Cu_2O da superfície do FTO. Esse comportamento foi previamente observado por Minggu et.al [135] que ao trabalharem com Cu_2O obtido por deposição eletroquímica, observaram um possível desprendimento do Cu_2O do substrato. Assim, pode-se supor que tal comportamento é uma característica do material e não da nanoestrutura obtida, ou uma desvantagem do método de obtenção.

Na Figura 34 B é mostrada a medida de fotocorrente com irradiação intermitente de luz. Como pode ser observado, sob irradiação ocorre geração de fotocorrente em intervalo de potencial negativo, comportamento característico de semicondutores do tipo-p. Este resultado corrobora com a medida de ponta quente, para a amostra de Cu_2O obtido por *sputtering* reativo e sem o tratamento térmico, que foi caracterizada como sendo um semicondutor do tipo p.

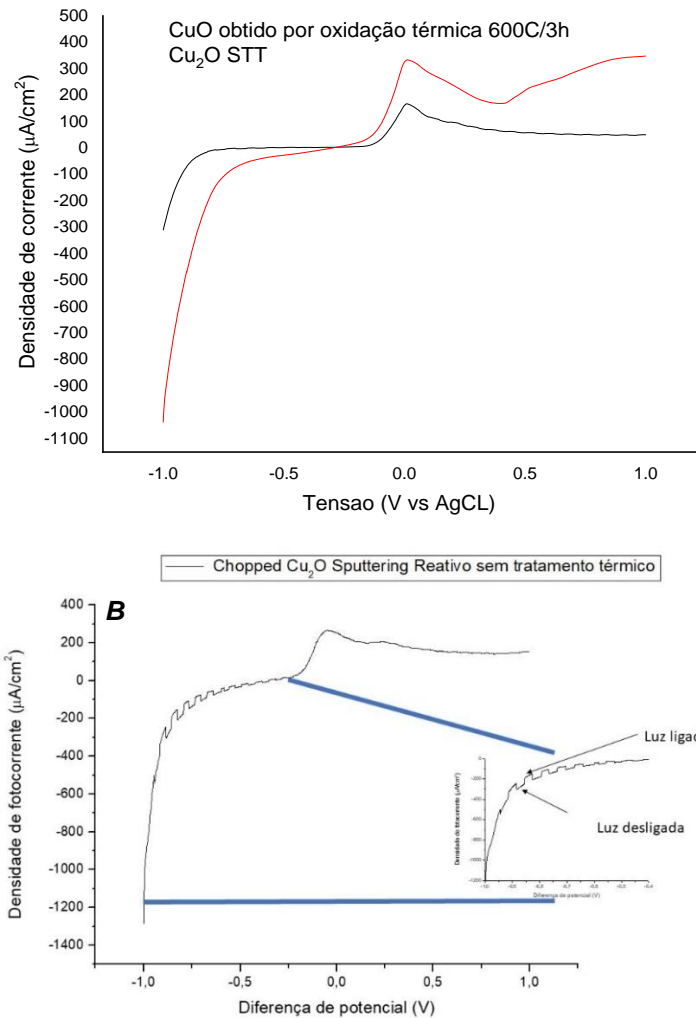


Figura 33: (A) medidas de fotocorrente de Cu₂O obtido por oxidação térmica a 600°C por 3 horas e obtido por sputtering reativo sem tratamento térmico sob irradiação constante. (B) medidas de fotocorrente de Cu₂O obtido por sputtering reativo sem tratamento térmico sob irradiação intermitente.

Na Figura 35 mostramos as medidas de fotocorrente obtidas do filme de Cu₂O comercial, filme de oxido de cobre obtido por oxidação térmica a 600°C por 3 horas em atmosfera de argônio e filme de oxido de cobre obtido por oxidação térmica a 600°C por 3 horas em ar atmosférico. Como pode ser observado o menor valor de fotocorrente foi registrado para o filme obtido de Cu₂O comercial.

Os filmes de oxido de cobre obtidos por oxidação térmica apresentaram altos valores de corrente. Contudo, o comportamento do Cu_2O oxidado termicamente em atmosfera ambiente pode ser descartado, pois a curva de densidade de corrente apresenta um aumento muito acentuado não mostrando declínio em função da tensão, que é um comportamento ôhmico. Assim sendo, para a próxima comparação com as amostras da literatura esse valor será desconsiderado embora uma nova síntese se faz necessária para a comparação.

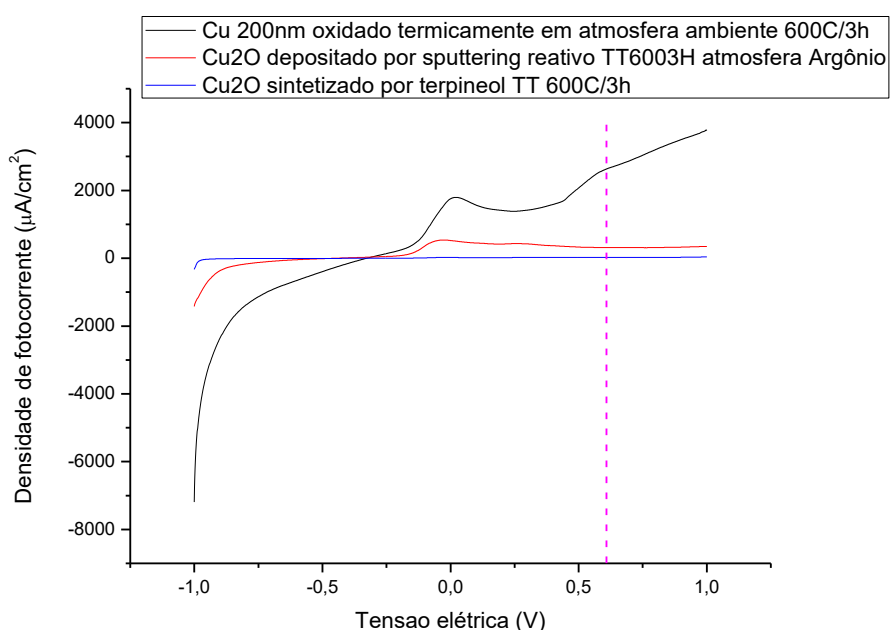


Figura 34. Medidas de fotocorrente das amostras de Cu_2O obtido por sputtering reativo tratado a 600 °C por 3h e o Cu_2O comercial tratado a 600 °C por 3h em atmosfera ambiente.

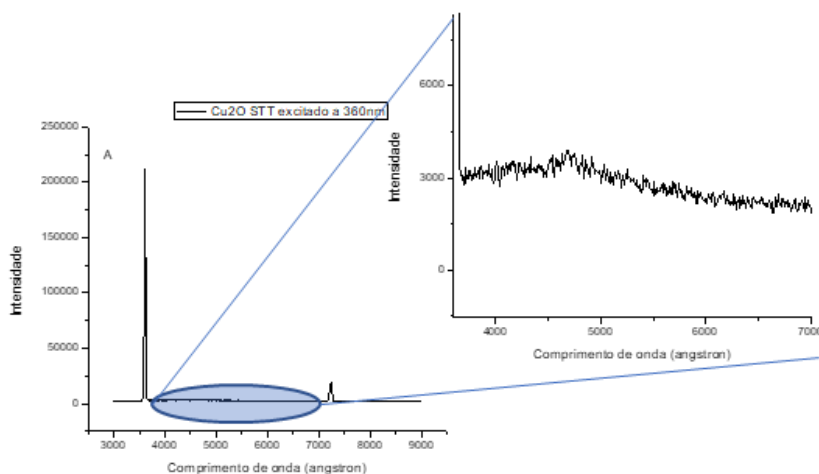
A amostra mais interessante é o filme obtido por *sputtering* reativo que passou pelo tratamento térmico em atmosfera de argônio, que apresentou densidade de fotocorrente aproximadamente seis vezes maior que o Cu_2O comercial. Os valores de densidade de fotocorrente obtidos dos filmes de Cu_2O no valor de 0,6 V/AgCl. Esses resultados sugerem que para a montagem da junção $\text{WO}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ o filme de Cu_2O seja depositado sobre o WO_3 e a junção seja tratada termicamente em atmosfera argônio, sempre ressaltando a necessidade do cuidado com a aderência do filme de Cu_2O .

Tabela 7: densidade de fotocorrente no potencial de redução da água.

Amostra	Densidade de corrente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) a 0,6V AgCl
Cu ₂ O comercial	58
Cu ₂ O obtido por sputtering reativo em atmosfera de Argônio	364
Cu ₂ O obtido por sputtering reativo em atmosfera ambiente	2766
Cu ₂ O obtido por sputtering reativo sem tratamento térmico	260
CuO obtido por oxidação térmica a 600 °C 3h	55

4.2.6 Medidas de PL do Cu₂O

As medidas de fotoluminescência apresentadas na Figura 36 mostram que independente da rota de obtenção, o Cu₂O não apresenta emissão de luz.



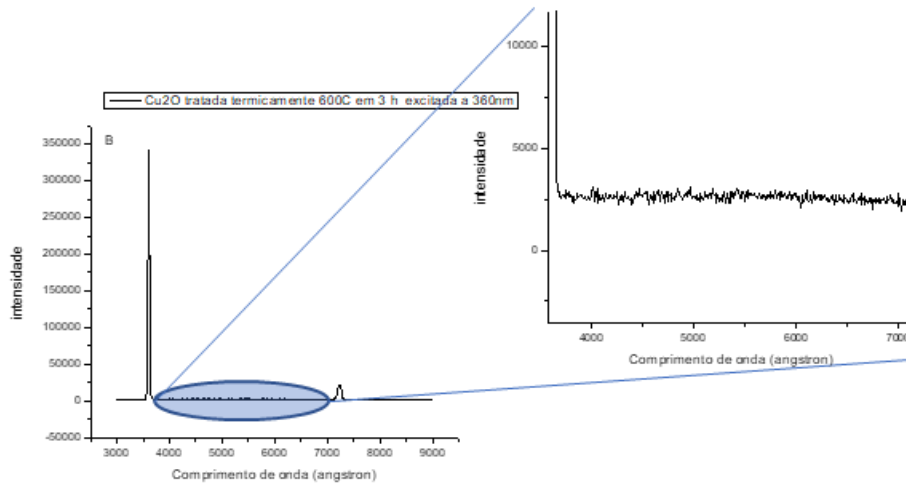


Figura 35: Medidas de PL ds amostras de Cu₂O: (A) Cu₂O obtido por sputtering reativo sem tratamento térmico. (B) Cu₂O obtido por sputtering reativo tratado termicamente a 600C por 3h em atmosfera de Argônio. Ambas excitada a 360 nm.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO PARTE 3 – JUNÇÃO $\text{Cu}_2\text{O}|\text{WO}_3$

Para a excitação da junção a luz incidiu pelo lado do WO_3 , devido ao seu maior *band gap* de aproximadamente 2,7 eV quando comparado ao do Cu_2O que é 2,1 eV. O alto *band gap* somado a alta transmitância, como observado nas medidas de UV-Vis, permitem que a luz incidente também alcance o filme de Cu_2O .

No presente trabalho foram obtidas duas junções $\text{Cu}_2\text{O}|\text{WO}_3$: i) Cu_2O obtido por *sputtering* reativo depositado sobre WO_3 obtido por oxidação térmica a 600h por 3 horas de um filme de W metálico com 200 nm de espessura e ii) Cu_2O obtido por *sputtering* reativo depositado sobre WO_3 obtido por anodização e tratado termicamente a 450°C por 1 hora de um filme de W metálico com 100 nm de espessura. Como pode ser observado na Figura 37, os filmes apresentaram baixa transmitância e baixa reflexão.

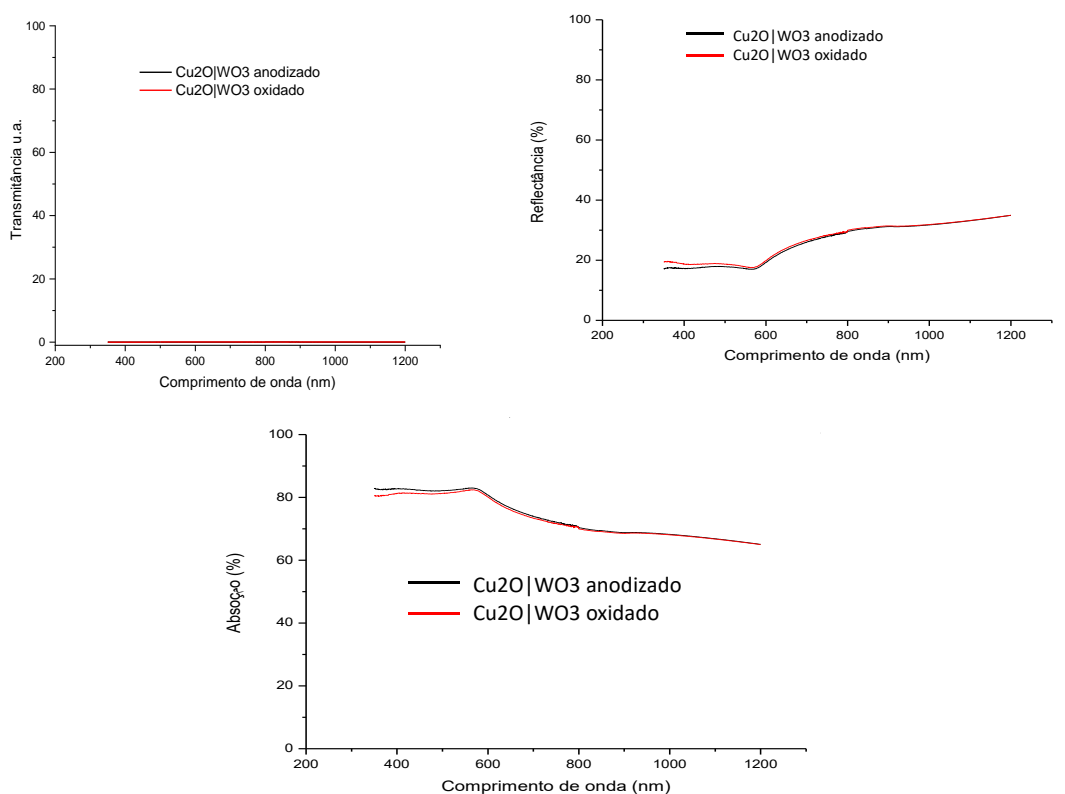


Figura 36: Medida de transmitância, refletância e absorbância da junção de $\text{WO}_3|\text{Cu}_2\text{O}$, obtida pela deposição de Cu_2O obtido por *sputtering* reativo sobre WO_3 obtido por oxidação térmica e sobre WO_3 obtido por anodização.

Ao comparar as medidas de absorvância da junção com as medidas dos filmes de Cu_2O e WO_3 isolados, podemos observar que para comprimento de ondas menores a absorção atinge valores próximos a 80% na junção, enquanto para Cu_2O isolado foi obtido valores inferiores a 30% e para WO_3 inferiores a 50%, portanto a absorção na junção é um pouco maior que a soma das absorções dos dois materiais isolados. Comportamento similar foi descrito na literatura por Jiang et al[132] que observaram maior transmissão de luz em uma junção do que se esperava com base nas transmissões dos materiais isolados.

4.3.1 Medidas de espectroscopia PL

Medidas de espectroscopia PL da junção foram realizadas nas mesmas condições que para os filmes de WO_3 e Cu_2O isolados. Na Figura 38 são mostrados os espectros i) Cu_2O obtido por *sputtering* reativo sobre WO_3 obtido por oxidação térmica a 600h por 3 horas e ii) Cu_2O obtido por *sputtering* reativo sobre WO_3 obtido por anodização e tratado termicamente a 450°C por uma hora.

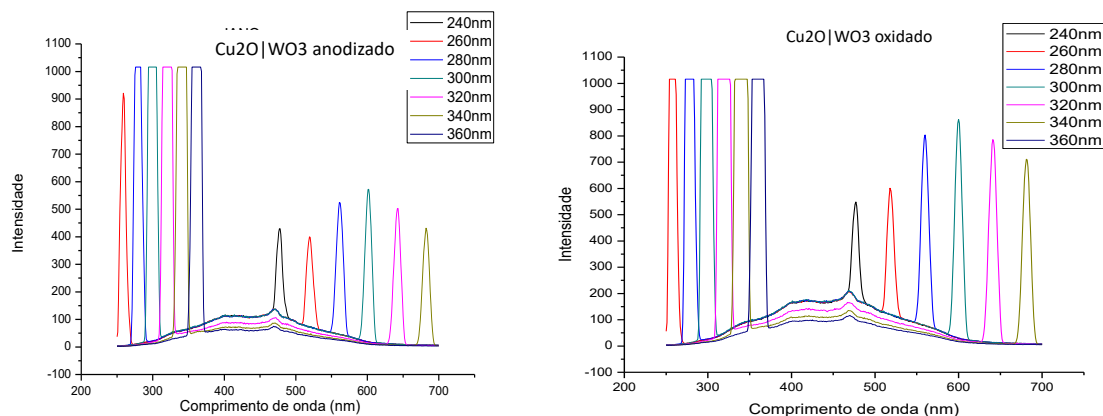


Figura 37: Espectroscopia de fotoluminescência; (A) junção obtida por Cu_2O obtido por *sputtering* reativo sobre WO_3 obtido por anodização e tratado termicamente a 450°C por 1h e (B) junção obtida por Cu_2O obtido por *sputtering* reativo sobre WO_3 obtido por oxidação térmica a 600h por 3h de um filme de W metálico com 200nm de espessura

Podemos observar uma diminuição da intensidade de fluorescência com o aumento do comprimento de onda de excitação. Comparando as duas junções podemos observar que a intensidade de emissão de luz da junção de Cu_2O sobre

WO₃ obtido por oxidação térmica também é maior, sugerindo uma maior taxa de recombinação de carga. Contudo, é preciso ressaltar que nas medidas de fotoluminescência dos materiais isolados, o WO₃ obtido por oxidação térmica já apresentava fotoluminescência.

Um resultado interessante é a emissão de luz na junção de WO₃ anodizado, uma vez que este WO₃ quando isolado não apresentou PL. Lembrando que não foi detectável emissão nas amostras de Cu₂O. O surgimento da fotoluminescência na junção sobre o WO₃ anodizado, já foi relatado na literatura para outras junções com Cu₂O. Ma et al [136] relatam tal efeito em uma junção de nanotubos de TiO₂ e Cu₂O eletrodepositado, onde a junção apresentou maior fotoluminescência que os materiais isolados. Zhang relatou a junção de WO₃ com Cu₂O, onde Cu₂O foi sintetizado por processo hidrotermal e observou a maior emissão na junção que nos materiais isolados [137]. O mesmo efeito foi relatado por Cheng [138] que obteve uma junção do WO₃ com CuO e Cu₂O.

Há dois modelos possíveis para a separação das cargas em uma junção: um onde ocorre a recombinação das cargas com fluorescência de pouca intensidade, que não seria observada na região entre 400 e 800 nanômetros, e é um indicativo de pequena diferença energética entre os elétrons na Banda de condução de um semicondutor e estados energéticos na banda de condução do segundo semicondutor.

O segundo modelo envolve fluorescência de alta intensidade que indica a recombinação devido a diferença energética entre os elétrons na banda de condução de um semicondutor com estados eletrônicos na banda de valência do segundo semicondutor (Figura 39). Portanto a presença de PL nas duas junções estudadas no presente trabalho é um forte indicativo de transferência de carga no modelo de recombinação da banda de condução do WO₃ com a banda de valência do Cu₂O.

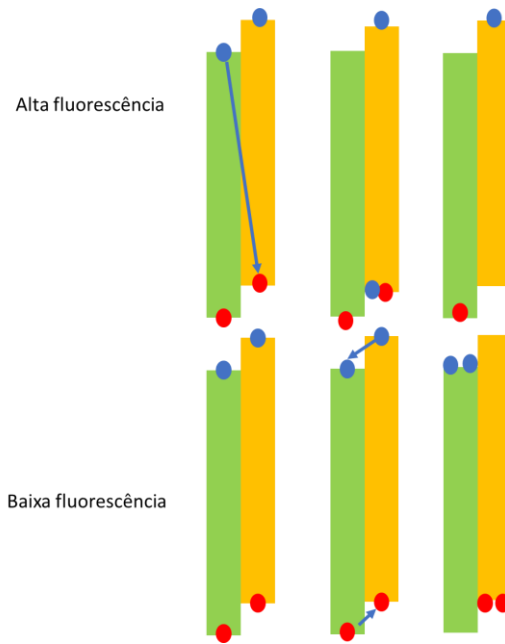


Figura 38: Esquemas mostrando modelos de recombinação de carga na junção entre dois semicondutores[124]

4.3.2 Medidas fotoeletroquímicas

Medidas fotoeletroquímicas foram realizadas em *buffer* fosfato pH7, variando o potencial de -1 para +1 com velocidade de varredura de 0,005V/s. A junção foi irradiada pelo lado do WO_3 garantindo assim que parte da luz incidente alcançasse o filme de Cu_2O , como já havíamos discutido anteriormente. O pico de corrente anódica em cerca de 0,1 V é relativo ao desprendimento de Cu_2O da junção. Este pico é um pouco mais intenso na junção com WO_3 obtido por anodização e podemos observar, comparando com a Figura 35, que este pico é mais intenso nas junções do que nos filmes de Cu_2O depositados sobre FTO.

Como pode ser observado na Figura 40, no potencial de 0,6 V (Ag/AgCl) a junção de Cu_2O sobre WO_3 obtido por oxidação, apresentou um valor de fotocorrente levemente maior que a junção com WO_3 obtido por anodização. Este resultado é interessante porque mesmo apresentado maior recombinação de carga, como observado nas medidas de PL, a junção com WO_3 obtido por oxidação térmica apresentou maior fotocorrente.

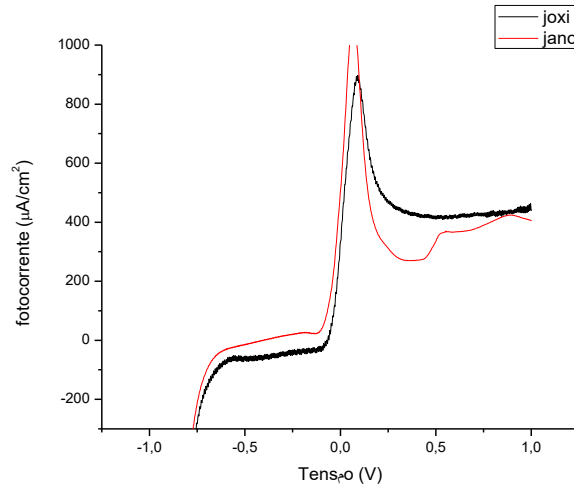


Figura 39: Medida de fotocorrente das junções.

Embora as duas junções apresentem maior absorção de luz, que Cu_2O e o WO_3 isoladamente, não se observa maior conversão de luz em fotocorrente na junção, muito provavelmente devido a degradação do filme de Cu_2O em cerca de 0,1V. Uma estratégia possível para evitar esta degradação é através do uso de uma camada fina passivadora, que interfira pouco nas propriedades elétricas da interface e que possa preservar o material ativo contra degradação.

5 CONCLUSÕES

Através de medidas de fotocorrente, foi observado que existe uma espessura mínima do W metálico necessária para obtenção de um filme de WO_3 por anodização que apresente geração de fotocorrente sem comportamento ôhmico, que é 100nm de espessura. Para rota de obtenção de filmes de WO_3 por oxidação térmica, obtivemos como espessura ideal do W metálico 200nm na temperatura de 600 °C por 3 horas. Os filmes de Cu_2O que apresentaram a maior fotocorrente foram obtidos por *sputtering* reativo sem tratamento e a com tratamento térmico em atmosfera de argônio a 600 °C por 3h.

Para evitar que ocorra desprendimento das camadas de WO_3 e de Cu_2O devido aos diferentes coeficientes de dilatação térmica, optamos por montar a junção com o filme de Cu_2O obtido por *sputtering* sem posterior tratamento térmico. Esperávamos obter maior fotocorrente em ambas as junções que as obtidas dos materiais isolados. Também com base nas medidas de PL esperamos obter maior fotocorrente da junção montada sobre WO_3 anodizado. Contudo, as junções não resultaram em altas fotocorrentes e a junção com WO_3 anodizado gerou menor fotocorrente que a junção com WO_3 oxidado.

Sugerimos que a maior fotocorrente gerada pela junção montada sobre WO_3 oxidado está relacionado a maior espessura deste filme, que permite a geração de um maior número de portadores de carga, portanto mesmo com maior recombinação no balanço final observamos maior fotocorrente. Quanto a baixa fotocorrente gerada nas junções, que foi inferior a esperada, sugerimos que a degradação do filme de Cu_2O é o principal responsável. Uma maneira de contornar este problema pode ser a realização de tratamento térmico no filme de Cu_2O em uma temperatura e rampa de aquecimento que não resulte em descolamento do filme.

TRABALHOS FUTUROS

- (I) Obter junções realizando tratamento térmico do filme de Cu_2O com objetivo de aumentar sua aderência sobre o filme WO_3 .
- (II) Testar o efeito da camada passivadora com o objetivo de diminuir o pico referente a degradação do Cu_2O com o mínimo de redução da fotocorrente no semicondutor.
- (III) Realizar medidas de fotocorrente em outros eletrólitos para ter uma melhor base de comparação com a literatura.
- (IV) Realizar medidas de fotocorrente em diferentes valores de pH.

7 REFERÊNCIAS

- [1] S. M. Sze, *Physics of semiconductor devices*, vol. 4, nº 1. 2016.
- [2] M. Grundmann, *Graduate Texts in Physics The Physics of Semiconductors*. 2016.
- [3] B. Principles, *Semiconductor physics and devices*, vol. 9, nº 5. 2006. doi: 10.1016/s1369-7021(06)71498-5.
- [4] “Photocatalytic Semiconductors Synthesis, Characterization, and Environmental Applications”.
- [5] W. Chun *et al.*, “Conduction and Valence Band Positions of Ta₂O₅, TaON, and Ta₃N₅ by UPS and Electrochemical Methods”, vol. 5, p. 1798–1803, 2003.
- [6] H. Gerischer, “On the stability of semiconductor electrodes against photodecomposition”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 82, nº 1–2, p. 133–143, 1977, doi: 10.1016/S0022-0728(77)80253-2.
- [7] P. Wang, Y. H. Ng, e R. Amal, “Embedment of anodized p-type Cu₂O thin films with CuO nanowires for improvement in photoelectrochemical stability”, *Nanoscale*, vol. 5, nº 7, p. 2952–2958, 2013, doi: 10.1039/c3nr34012k.
- [8] K. Seeger, *Semiconductor Physics Advanced Texts in Physics Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH*. 2004.
- [9] A. Paracchino, J. C. Brauer, J. E. Moser, E. Thimsen, e M. Graetzel, “Synthesis and characterization of high-photoactivity electrodeposited Cu₂O solar absorber by photoelectrochemistry and ultrafast spectroscopy”, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, nº 13, p. 7341–7350, 2012, doi: 10.1021/jp301176y.
- [10] Z. Jin, Z. Hu, J. C. Yu, e J. Wang, “Room temperature synthesis of a highly active Cu/Cu₂O photocathode for photoelectrochemical water splitting”, *J*

- Mater Chem A Mater*, vol. 4, n° 36, p. 13736–13741, 2016, doi: 10.1039/c6ta05274f.
- [11] C. H. Chen, A. A. Ejigu, e L. C. Chao, “Stable Cu₂O Photoelectrodes by Reactive Ion Beam Sputter Deposition”, *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2018, 2018, doi: 10.1155/2018/3792672.
- [12] X. Bai, L. Ma, Z. Dai, e H. Shi, “Electrochemical synthesis of p-Cu₂O/n-TiO₂ heterojunction electrode with enhanced photoelectrocatalytic activity”, *Mater Sci Semicond Process*, vol. 74, n° October 2017, p. 319–328, 2018, doi: 10.1016/j.mssp.2017.10.049.
- [13] L. Cheng, Y. Tian, e J. Zhang, “Construction of p-n heterojunction film of Cu₂O/ α -Fe₂O₃ for efficiently photoelectrocatalytic degradation of oxytetracycline”, *J Colloid Interface Sci*, vol. 526, p. 470–479, 2018, doi: 10.1016/j.jcis.2018.04.106.
- [14] W. Niu, L. Zhu, Y. Wang, Z. Lou, e Z. Ye, “Interfacial study of Cu₂O/Ga₂O₃/AZO/TiO₂ photocathode for water splitting fabricated by pulsed laser deposition”, *Catal Sci Technol*, vol. 7, n° 7, p. 1602–1610, 2017, doi: 10.1039/c7cy00040e.
- [15] L. A. Goulart, S. A. Alves, e L. H. Mascaro, “Photoelectrochemical degradation of bisphenol A using Cu doped WO₃ electrodes”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 839, p. 123–133, 2019. doi: 10.1016/j.jelechem.2019.03.027.
- [16] A. E. Nogueira, J. A. Oliveira, G. T. S. T. da Silva, e C. Ribeiro, “Insights into the role of CuO in the CO₂ photoreduction process”, *Sci Rep*, vol. 9, n° 1, p. 1–11, 2019, doi: 10.1038/s41598-018-36683-8.
- [17] T. Zhu, M. N. Chong, e E. S. Chan, “Nanostructured tungsten trioxide thin films synthesized for photoelectrocatalytic water oxidation: A review”, *ChemSusChem*, vol. 7, n° 11, p. 2974–2997, 2014, doi: 10.1002/cssc.201402089.
- [18] J. Z. Ou *et al.*, “The anodized crystalline WO₃ nanoporous network with enhanced electrochromic properties”, *Nanoscale*, vol. 4, n° 19, p. 5980–5988, 2012, doi: 10.1039/c2nr31203d.

- [19] S. Shin *et al.*, “A tree-like nanoporous WO₃ photoanode with enhanced charge transport efficiency for photoelectrochemical water oxidation”, *J Mater Chem A Mater*, vol. 3, n° 24, p. 12920–12926, 2015, doi: 10.1039/c5ta00823a.
- [20] L. E. Fraga e M. V. B. Zanoni, “Nanoporous of W/WO₃ thin film electrode grown by electrochemical anodization applied in the photoelectrocatalytic oxidation of the basic red 51 used in hair dye”, *J Braz Chem Soc*, vol. 22, n° 4, p. 718–725, 2011, doi: 10.1590/S0103-50532011000400015.
- [21] W. Li, P. Da, Y. Zhang, Y. Wang, X. Lin, e X. Gong, “ARTICLE WO₃ Nano flakes for Enhanced Photoelectrochemical Conversion”, *ACS Nano*, vol. 8, n° 11, p. 11770–11777, 2014.
- [22] P. S. Kolhe, P. Mutadak, N. Maiti, e K. M. Sonawane, “Synthesis of WO₃ nanoflakes by hydrothermal route and its gas sensing application”, *Sens Actuators A Phys*, vol. 304, n° October 2019, p. 111877, 2020, doi: 10.1016/j.sna.2020.111877.
- [23] J. Zhang, J. P. Tu, X. H. Xia, X. L. Wang, e C. D. Gu, “Hydrothermally synthesized WO₃ nanowire arrays with highly improved electrochromic performance”, *J Mater Chem*, vol. 21, n° 14, p. 5492–5498, 2011, doi: 10.1039/c0jm04361c.
- [24] S. Zeb, G. Sun, Y. Nie, Y. Cui, e X. Jiang, “Synthesis of highly oriented WO₃ nanowire bundles decorated with Au for gas sensing application”, *Sens Actuators B Chem*, vol. 321, n° April, p. 128439, 2020, doi: 10.1016/j.snb.2020.128439.
- [25] J. Su, X. Feng, J. D. Sloppy, L. Guo, e C. A. Grimes, “Vertically aligned WO₃ nanowire arrays grown directly on transparent conducting oxide coated glass: Synthesis and photoelectrochemical properties”, *Nano Lett*, vol. 11, n° 1, p. 203–208, 2011, doi: 10.1021/nl1034573.
- [26] S. Bai, K. Zhang, R. Luo, D. Li, A. Chen, e C. C. Liu, “Low-temperature hydrothermal synthesis of WO₃ nanorods and their sensing properties for NO₂”, *J Mater Chem*, vol. 22, n° 25, p. 12643–12650, 2012, doi: 10.1039/c2jm30997a.

- [27] S. Yao, F. Qu, G. Wang, e X. Wu, "Facile hydrothermal synthesis of WO₃ nanorods for photocatalysts and supercapacitors", *J Alloys Compd*, vol. 724, p. 695–702, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.07.123.
- [28] V. K. Singh, "Growth of Highly Crystalline Bundles of WO₃ Nanorod under Facile Hydrothermal Condition", vol. 12, n° 1, p. 108–111, 2017.
- [29] M. Qiu *et al.*, "WO₃ nanoflowers with excellent pseudo-capacitive performance and the capacitance contribution analysis", *J Mater Chem A Mater*, vol. 4, n° 19, p. 7266–7273, 2016, doi: 10.1039/c6ta00237d.
- [30] N. Wang, D. Wang, M. Li, J. Shi, e C. Li, "Photoelectrochemical water oxidation on photoanodes fabricated with hexagonal nanoflower and nanoblock WO₃", *Nanoscale*, vol. 6, n° 4, p. 2061–2066, 2014, doi: 10.1039/c3nr05601e.
- [31] W. L. Kwong, P. Koshy, J. N. Hart, W. Xu, e C. C. Sorrell, "Critical role of {002} preferred orientation on electronic band structure of electrodeposited monoclinic WO₃ thin films", *Sustain Energy Fuels*, vol. 2, n° 10, p. 2224–2236, 2018, doi: 10.1039/c8se00239h.
- [32] Y. Guo, X. Quan, N. Lu, H. Zhao, e S. Chen, "High Photocatalytic Capability of Self-Assembled Nanoporous WO₃ with Preferential Orientation of (002) Planes High Photocatalytic Capability of Self-Assembled Nanoporous WO₃ with Preferential Orientation of", *Environ. Sci. Technol*, vol. 41, n° 002, p. 4422–4427, 2007, doi: 10.1021/es062546c.
- [33] W. L. Kwong, H. Qiu, A. Nakaruk, P. Koshy, e C. C. Sorrell, "Photoelectrochemical properties of WO₃ thin films prepared by electrodeposition", *Energy Procedia*, vol. 34, n° 0, p. 617–626, 2013, doi: 10.1016/j.egypro.2013.06.793.
- [34] V. L. Shaposhnikov, D. B. Migas, V. N. Rodin, e V. E. Borisenko, "Ab initio investigation of structural and electronic properties of tungsten dioxide", *Phys Status Solidi B Basic Res*, vol. 248, n° 6, p. 1471–1476, 2011, doi: 10.1002/pssb.201046491.

- [35] A. Azens e C. Granqvist, "Electrochromic smart windows: energy efficiency and device aspects", *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 7, n° 2, p. 64–68, 2003, doi: 10.1007/s10008-002-0313-4.
- [36] E. L. Runnerstrom, A. Llordés, S. D. Lounis, e D. J. Milliron, "Nanostructured electrochromic smart windows: traditional materials and NIR-selective plasmonic nanocrystals", *Chemical Communications*, vol. 50, n° 74, p. 10555–10572, 2014, doi: 10.1039/c4cc03109a.
- [37] V. R. Buch, A. K. Chawla, e S. K. Rawal, "Review on electrochromic property for WO₃ thin films using different deposition techniques", *Mater Today Proc*, vol. 3, n° 6, p. 1429–1437, 2016, doi: 10.1016/j.matpr.2016.04.025.
- [38] M. A. Arvizu *et al.*, "Electrochromic WO₃ thin films attain unprecedented durability by potentiostatic pretreatment", *J Mater Chem A Mater*, vol. 7, n° 6, p. 2908–2918, 2019, doi: 10.1039/c8ta09621j.
- [39] Y. Li, W. A. McMaster, H. Wei, D. Chen, e R. A. Caruso, "Enhanced Electrochromic Properties of WO₃ Nanotree-like Structures Synthesized via a Two-Step Solvothermal Process Showing Promise for Electrochromic Window Application", *ACS Appl Nano Mater*, vol. 1, n° 6, p. 2552–2558, 2018, doi: 10.1021/acsanm.8b00190.
- [40] N. J. Shirtcliffe, G. McHale, S. Atherton, e M. I. Newton, "An introduction to superhydrophobicity.", *Adv Colloid Interface Sci*, vol. 161, n° 1–2, p. 124–38, dez. 2010, doi: 10.1016/j.cis.2009.11.001.
- [41] X. Zhang, F. Shi, J. Niu, Y. Jiang, e Z. Wang, "Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application", *J Mater Chem*, vol. 18, n° 6, p. 621, 2008, doi: 10.1039/b711226b.
- [42] T. Darmanin, E. Taffin de Givenchy, S. Amigoni, e F. Guittard, "Superhydrophobic surfaces by electrochemical processes.", *Adv Mater*, vol. 25, n° 10, p. 1378–94, mar. 2013, doi: 10.1002/adma.201204300.
- [43] B. D. Cassie, "Of porous surfaces", n° 5, p. 546–551, 1944.

- [44] X. Zhang, F. Shi, J. Niu, Y. Jiang, e Z. Wang, "Superhydrophobic surfaces: From structural control to functional application", *J Mater Chem*, vol. 18, n° 6, p. 621–633, 2008, doi: 10.1039/b711226b.
- [45] S. Pan, N. Wang, D. Xiong, Y. Deng, e Y. Shi, "Fabrication of superhydrophobic coating via spraying method and its applications in anti-icing and anti-corrosion", *Appl Surf Sci*, vol. 389, p. 547–553, 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.07.138.
- [46] C.-H. Xue, S.-T. Jia, J. Zhang, e J.-Z. Ma, "Large-area fabrication of superhydrophobic surfaces for practical applications: an overview", *Sci Technol Adv Mater*, vol. 11, n° 3, p. 033002, 2010, doi: 10.1088/1468-6996/11/3/033002.
- [47] S. Q. Yu, Y. H. Ling, R. G. Wang, J. Zhang, F. Qin, e Z. J. Zhang, "Constructing superhydrophobic WO₃@TiO₂ nanoflake surface beyond amorphous alloy against electrochemical corrosion on iron steel", *Appl Surf Sci*, vol. 436, p. 527–535, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.11.211.
- [48] X. Gao e Z. Guo, "Biomimetic Superhydrophobic Surfaces with Transition Metals and Their Oxides: A Review", *J Bionic Eng*, vol. 14, n° 3, p. 401–439, 2017, doi: 10.1016/S1672-6529(16)60408-0.
- [49] E. Celia, T. Darmanin, E. Taffin de Givenchy, S. Amigoni, e F. Guittard, "Recent advances in designing superhydrophobic surfaces.", *J Colloid Interface Sci*, vol. 402, p. 1–18, jul. 2013, doi: 10.1016/j.jcis.2013.03.041.
- [50] S. Manakasettharn, T.-H. Hsu, G. Myhre, S. Pau, J. A. Taylor, e T. Krupenkin, "Transparent and superhydrophobic Ta₂O₅ nanostructured thin films", *Opt Mater Express*, vol. 2, n° 2, p. 214, jan. 2012, doi: 10.1364/OME.2.000214.
- [51] C. Gu, J. Zhang, e J. Tu, "A strategy of fast reversible wettability changes of WO₃ surfaces between superhydrophilicity and superhydrophobicity", *J Colloid Interface Sci*, vol. 352, n° 2, p. 573–579, 2010, doi: 10.1016/j.jcis.2010.08.064.
- [52] M. A. Gondal, M. S. Sadullah, T. F. Qahtan, M. A. Dastageer, U. Baig, e G. H. McKinley, "Fabrication and Wettability Study of WO₃ Coated

- Photocatalytic Membrane for Oil-Water Separation: A Comparative Study with ZnO Coated Membrane”, *Sci Rep*, vol. 7, n° 1, p. 1–10, 2017, doi: 10.1038/s41598-017-01959-y.
- [53] Z. Liu e M. Miyauchi, “Visible-light induced superhydrophilicity on a WO₃/ITO/CaFe₂O₄ heterojunction thin film”, *Chemical Communications*, n° 15, p. 2002–2004, 2009, doi: 10.1039/b819312f.
- [54] A. Srinivasan e M. Miyauchi, “Chemically stable WO₃ based thin-film for visible-light induced oxidation and superhydrophilicity”, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, n° 29, p. 15421–15426, 2012, doi: 10.1021/jp303472p.
- [55] A. G. Tamirat, J. Rick, A. A. Dubale, W. N. Su, e B. J. Hwang, “Using hematite for photoelectrochemical water splitting: A review of current progress and challenges”, *Nanoscale Horizons*, vol. 1, n° 4. Royal Society of Chemistry, p. 243–267, jul. 01, 2016. doi: 10.1039/c5nh00098j.
- [56] I. S. Brandt, M. A. Tumelero, S. Pelegri, G. Zangari, e A. A. Pasa, “Electrodeposition of Cu₂O: growth, properties, and applications”, *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 21, n° 7, p. 1999–2020, 2017, doi: 10.1007/s10008-017-3660-x.
- [57] J. Deuermeier, J. Gassmann, J. Brötz, e A. Klein, “Reactive magnetron sputtering of Cu₂O: Dependence on oxygen pressure and interface formation with indium tin oxide”, *J Appl Phys*, vol. 109, n° 11, 2011, doi: 10.1063/1.3592981.
- [58] S. Sun, X. Zhang, Q. Yang, S. Liang, X. Zhang, e Z. Yang, “Cuprous oxide (Cu₂O) crystals with tailored architectures: A comprehensive review on synthesis, fundamental properties, functional modifications and applications”, *Prog Mater Sci*, vol. 96, p. 111–173, 2018, doi: 10.1016/j.pmatsci.2018.03.006.
- [59] I. v. Bagal *et al.*, “Cu₂O as an emerging photocathode for solar water splitting - A status review”, *Int J Hydrogen Energy*, vol. 44, n° 39, p. 21351–21378, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.06.184.

- [60] C. P. Oliveira, “Aspectos Teóricos da Eletrodeposição de Nanoestruturas de Cobalto em Alumina Anódica Porosa e sua Caracterização Magnética Cristiane Pontes”, p. 276, 2009.
- [61] R. V. Gonçalves, “SÍNTESE E APLICAÇÃO DE NANOTUBOS DE ÓXIDO DE TÂNTALO FABRICADOS POR ANODIZAÇÃO: UM PROMISSOR FOTOCATALISADOR PARA FOTOGERAÇÃO DE HIDROGÊNIO”, UFRGS, 2012.
- [62] R. Gonçalves *et al.*, “Ta₂O₅ Nanotubes Obtained by Anodization: Effect of Thermal Treatment on the Photocatalytic Activity for Hydrogen Production”, 2012.
- [63] A. F. Feil, T. De Doutorado, e P. Alegre, “Universidade Federal do Rio Grande do Sul Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais”, UFRGS, 2009.
- [64] S. Khan, “Syntheses and Characterizations of Ta₃N₅ Thin Films and Nanotubes for Photoelectrochemical Applications under Visible Light Irradiation”, 2015.
- [65] J. a Fernandes *et al.*, “TiO₂ nanotubes sensitized with CdSe via RF magnetron sputtering for photoelectrochemical applications under visible light irradiation.”, *Phys Chem Chem Phys*, vol. 16, nº 19, p. 9148–53, maio 2014, doi: 10.1039/c4cp00361f.
- [66] A. Yavaş, S. Güler, e M. Erol, “Growth of ZnO nanoflowers: effects of anodization time and substrate roughness on structural, morphological, and wetting properties”, *Journal of the Australian Ceramic Society*, vol. 56, nº 3, p. 995–1003, 2020, doi: 10.1007/s41779-019-00440-5.
- [67] P. K. Das, M. Arunachalam, Y. J. Seo, K.-S. Ahn, J.-S. Ha, e S. H. Kang, “Functional Blocking Layer of Twisted Tungsten Oxide Nanorod Grown by Electrochemical Anodization for Photoelectrochemical Water Splitting”, *J Electrochem Soc*, vol. 167, nº 6, p. 066501, 2020, doi: 10.1149/1945-7111/ab7cc1.

- [68] J. Dong *et al.*, “Self-organized ZnO nanorods prepared by anodization of zinc in NaOH electrolyte”, *RSC Adv*, vol. 6, n° 77, p. 72968–72974, 2016, doi: 10.1039/c6ra16995c.
- [69] J. F. Mir, S. Rubab, e M. A. Shah, “Photo-electrochemical ability of iron oxide nanoflowers fabricated via electrochemical anodization”, *Chem Phys Lett*, vol. 741, p. 137088, 2020, doi: 10.1016/j.cplett.2020.137088.
- [70] G. K. Grimes, Craig A. Mor, *TiO₂ Nanotube Arrays*. 2009.
- [71] T. S. Generation e W. Photoelectrolysis, *Light , Water , Hydrogen*.
- [72] M. D. L. Balela, C. Mancera, B. P. Reyes, e M. C. Reyes, “Anodization of zirconia nanotubes for lead (II) adsorption”, *Materials Science Forum*, vol. 939 MSF, n° 11, p. 113–119, 2018, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.939.113.
- [73] S. N. Patel, V. Jayaram, e D. Banerjee, “Thick coatings of porous zirconia by anodization of zirconium in an organic electrolyte”, *Surf Coat Technol*, vol. 323, p. 2–9, 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.01.093.
- [74] P. M. Perillo e D. F. Rodríguez, “Anodization growth of self-organized ZrO₂ nanotubes on zircaloy-4. Evaluation of the photocatalytic activity”, *Revista Materia*, vol. 20, n° 3, p. 627–635, 2015, doi: 10.1590/S1517-707620150003.0064.
- [75] S. Khan *et al.*, “Effect of Oxygen Content on the Photoelectrochemical Activity of Crystallographically Preferential Oriented Porous Ta₃N₅ Nanotubes”, *The Journal of Physical Chemistry C*, p. 150731115244006, 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b05475.
- [76] M. Stępień, P. Handzlik, e K. Fitzner, “Synthesis of ZrO₂ nanotubes in inorganic and organic electrolytes by anodic oxidation of zirconium”, *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 18, n° 11, p. 3081–3090, 2014, doi: 10.1007/s10008-014-2422-2.
- [77] M. Y. Zhang, Q. Nian, e G. J. Cheng, “Room temperature deposition of alumina-doped zinc oxide on flexible substrates by direct pulsed laser

- recrystallization”, *Appl Phys Lett*, vol. 100, n° 15, 2012, doi: 10.1063/1.3702460.
- [78] J. R. Borba *et al.*, “Quantitative characterization of hexagonal packings in nanoporous alumina arrays: A case study”, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, n° 1, p. 246–251, 2013, doi: 10.1021/jp308542d.
- [79] T. Kuroki, Y. Matsushima, e H. Unuma, “Electrochromic response of WO₃ and WO₃-TiO₂ thin films prepared from water-soluble precursors and a block copolymer template”, *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 4, n° 4, p. 367–370, 2016, doi: 10.1016/j.jascer.2016.07.003.
- [80] M. Wang, Y. Chen, B. Gao, e H. Lei, “Electrochromic Properties of Nanostructured WO₃ Thin Films Deposited by Glancing-Angle Magnetron Sputtering”, *Adv Electron Mater*, vol. 5, n° 5, p. 1–7, 2019, doi: 10.1002/aelm.201800713.
- [81] C. Dong, R. Zhao, L. Yao, Y. Ran, X. Zhang, e Y. Wang, *A review on WO₃ based gas sensors: Morphology control and enhanced sensing properties*, vol. 820. Elsevier B.V., 2020. doi: 10.1016/j.jallcom.2019.153194.
- [82] A. Staerz, S. Somacescu, M. Epifani, T. Kida, U. Weimar, e N. Barsan, “WO₃-Based Gas Sensors: Identifying Inherent Qualities and Understanding the Sensing Mechanism”, *ACS Sens*, vol. 5, n° 6, p. 1624–1633, 2020, doi: 10.1021/acssensors.0c00113.
- [83] S. S. Shendage *et al.*, “Sensitive and selective NO₂ gas sensor based on WO₃ nanoplates”, *Sens Actuators B Chem*, vol. 240, n° 2, p. 426–433, 2017, doi: 10.1016/j.snb.2016.08.177.
- [84] W. Li e Z. Fu, “Applied Surface Science Nanostructured WO₃ thin film as a new anode material for lithium-ion batteries”, vol. 256, p. 2447–2452, 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.10.085.
- [85] V. Lokhande, A. Lokhande, G. Namkoong, J. H. Kim, e T. Ji, “Charge storage in WO₃ polymorphs and their application as supercapacitor electrode material”, *Results Phys*, vol. 12, p. 2012–2020, 2019, doi: 10.1016/j.rinp.2019.02.012.

- [86] A. L. Santhosha, S. K. Das, e A. J. Bhattacharyya, "Tungsten trioxide (WO₃) nanoparticles as a new anode material for sodium-ion batteries", *J Nanosci Nanotechnol*, vol. 16, n° 4, p. 4131–4135, 2016, doi: 10.1166/jnn.2016.11786.
- [87] J. Zhang, H. Ma, e Z. Liu, "Highly efficient photocatalyst based on all oxides WO₃/Cu₂O heterojunction for photoelectrochemical water splitting", *Appl Catal B*, vol. 201, p. 84–91, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.08.025.
- [88] F. Wang, C. Di Valentin, e G. Pacchioni, "Doping of WO₃ for photocatalytic water splitting: Hints from density functional theory", *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, n° 16, p. 8901–8909, 2012, doi: 10.1021/jp300867j.
- [89] A. Tacca *et al.*, "Photoanodes based on nanostructured WO₃ for water splitting", *ChemPhysChem*, vol. 13, n° 12, p. 3025–3034, 2012, doi: 10.1002/cphc.201200069.
- [90] V. Cristino, S. Caramori, R. Argazzi, L. Meda, G. L. Marra, e C. A. Bignozzi, "Efficient photoelectrochemical water splitting by anodically grown WO₃ electrodes", *Langmuir*, vol. 27, n° 11, p. 7276–7284, 2011, doi: 10.1021/la200595x.
- [91] R. Zhang, F. Ning, S. Xu, L. Zhou, M. Shao, e M. Wei, "Oxygen vacancy engineering of WO₃ toward largely enhanced photoelectrochemical water splitting", *Electrochim Acta*, vol. 274, p. 217–223, 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.04.109.
- [92] S. Xu *et al.*, "One-dimensional WO₃/BiVO₄ heterojunction photoanodes for efficient photoelectrochemical water splitting", *Chemical Engineering Journal*, vol. 349, p. 368–375, 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.05.100.
- [93] P. Chatchai, A. Y. Nosaka, e Y. Nosaka, "Photoelectrocatalytic performance of WO₃/BiVO₄ toward the dye degradation", *Electrochim Acta*, vol. 94, p. 314–319, 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.01.152.
- [94] J. Luo e M. Hepel, "Photoelectrochemical degradation of naphthol blue black diazo dye on WO₃ film electrode", *Electrochim Acta*, vol. 46, n° 19, p. 2913–2922, 2001, doi: 10.1016/S0013-4686(01)00503-5.

- [95] M. Hepel e S. Hazelton, “Photoelectrocatalytic degradation of diazo dyes on nanostructured WO₃ electrodes”, *Electrochim Acta*, vol. 50, n° 25-26 SPEC. ISS., p. 5278–5291, 2005, doi: 10.1016/j.electacta.2005.03.067.
- [96] Q. Xu, *Nanoporous materials: Synthesis and applications*. 2013. doi: 10.1201/b13784.
- [97] S. Sfaelou, L. C. Pop, O. Monfort, V. Dracopoulos, e P. Lianos, “Mesoporous WO₃photoanodes for hydrogen production by water splitting and PhotoFuelCell operation”, *Int J Hydrogen Energy*, vol. 41, n° 14, p. 5902–5907, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.02.063.
- [98] W. Zhao *et al.*, “Electrodeposition of Cu₂O films and their photoelectrochemical properties”, *CrystEngComm*, vol. 13, n° 8, p. 2871–2877, 2011, doi: 10.1039/c0ce00829j.
- [99] I. S. Brandt, M. A. Tumelero, S. Pelegri, G. Zangari, e A. A. Pasa, “Electrodeposition of Cu₂O: growth, properties, and applications”, *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 21, n° 7, p. 1999–2020, 2017, doi: 10.1007/s10008-017-3660-x.
- [100] D. Halliday, R. Resnick, e G. H. Bowen, *Fundamentals of Physics*, vol. 25, n° 4. 1972. doi: 10.1063/1.3070817.
- [101] R. d. Kinght, *physics for scientists and engineers*, vol. 4, n° 1. 2016.
- [102] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films, Second Edition*. 2001.
- [103] R. E. R. Resnick, *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles*, vol. 26, n° 7. 1975. doi: 10.1088/0031-9112/26/7/030.
- [104] H. N. Dinh, *Photoelectrochemical Water Splitting Standards , Experimental Methods , and Protocols*.
- [105] H. Frei e L. Berkeley, *Photoelectrochemical Water Splitting Series Editors : Titles in the Series :*
- [106] B. Wardle, *Principles and Applications of Photochemistry*.
- [107] F. Pelletier e B. Thiébaud, “Improvement of noble metal based photocatalysts by spray pyrolysis processes”, *Johnson Matthey*

- Technology Review*, vol. 60, nº 1, p. 39–54, 2016, doi: 10.1595/205651315X689829.
- [108] A. V. Rosario e E. C. Pereira, “The role of Pt addition on the photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles: The limit between doping and metallization”, *Appl Catal B*, vol. 144, p. 840–845, 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.07.029.
- [109] E. Filippo *et al.*, “Enhanced photocatalytic activity of pure anatase TiO₂ and Pt-TiO₂ nanoparticles synthesized by green microwave assisted route”, *Materials Research*, vol. 18, nº 3, p. 473–481, 2015, doi: 10.1590/1516-1439.301914.
- [110] J. Zhang, K. Tse, M. Wong, Y. Zhang, e J. Zhu, “A brief review of co-doping”, *Front Phys (Beijing)*, vol. 11, nº 6, 2016, doi: 10.1007/s11467-016-0577-2.
- [111] F. Zhang *et al.*, “Recent advances and applications of semiconductor photocatalytic technology”, *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 9, nº 12, 2019, doi: 10.3390/app9122489.
- [112] Y. Kado *et al.*, “Enhanced water splitting activity of M-doped Ta₃N₅ (M = Na, K, Rb, Cs).”, *Chem Commun (Camb)*, vol. 48, nº 69, p. 8685–7, set. 2012, doi: 10.1039/c2cc33822j.
- [113] D. A. S. P. Mec, D. E. N. D. E. Halosita, e E. M. Matriz, “Universidade Federal do Rio Grande do Sul Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais Universidade Federal do Rio Grande do Sul Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais”, p. 104, 2010.
- [114] P. Zhao *et al.*, “High-efficiency dye-sensitized solar cells with hierarchical structures titanium dioxide to transfer photogenerated charge”, *Electrochim Acta*, vol. 170, p. 276–283, 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.04.102.
- [115] C. A. Schneider, W. S. Rasband, e K. W. Eliceiri, “NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis”, *Nat Methods*, vol. 9, nº 7, p. 671–675, 2012, doi: 10.1038/nmeth.2089.

- [116] B. Maniscalco, P. M. Kaminski, e J. M. Walls, “Thin film thickness measurements using Scanning White Light Interferometry”, *Thin Solid Films*, vol. 550, p. 10–16, 2014, doi: 10.1016/j.tsf.2013.10.005.
- [117] A. Paliwal, A. Sharma, M. Tomar, e V. Gupta, “Optical properties of WO₃ thin films using surface plasmon resonance technique”, *J Appl Phys*, vol. 115, n° 4, 2014, doi: 10.1063/1.4862962.
- [118] Y. Xin *et al.*, “The optical properties of low infrared transmittance WO₃-x nanocrystal thin films prepared by DC magnetron sputtering under different oxygen ratios”, *RSC Adv*, vol. 5, n° 71, p. 57757–57763, 2015, doi: 10.1039/c5ra09518b.
- [119] B. Montanari, “BIANCA MONTANARI Filmes finos preparados a partir de matriz vítrea a base de WO₃. Propriedades e aplicações.”, *Dados*, 2005.
- [120] M. Bourdin *et al.*, “Nano-particles (NPs) of WO₃-type compounds by polyol route with enhanced electrochromic properties”, *J Alloys Compd*, vol. 823, p. 153690, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.153690.
- [121] P. Jittiarporn *et al.*, “Electrochromic properties of MoO₃-WO₃ thin films prepared by a sol-gel method, in the presence of a triblock copolymer template”, *Surf Coat Technol*, vol. 327, p. 66–74, 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.08.012.
- [122] J. C. Murillo-Sierra, A. Hernández-Ramírez, L. Hinojosa-Reyes, e J. L. Guzmán-Mar, “A review on the development of visible light-responsive WO₃-based photocatalysts for environmental applications”, *Chemical Engineering Journal Advances*, vol. 5, n° December 2020, p. 100070, 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.100070.
- [123] R. Bhargava e S. Khan, “Fabrication of WO₃-reduced graphene oxide (WO₃-G) nanocomposite for enhanced optical and electrical properties”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 31, n° 11, p. 8370–8384, 2020, doi: 10.1007/s10854-020-03372-0.
- [124] C. Shifu, J. Lei, T. Wenming, e F. Xianliang, “Fabrication, characterization and mechanism of a novel Z-scheme photocatalyst NaNbO₃/WO₃ with

- enhanced photocatalytic activity”, *Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions*, vol. 42, nº 30, p. 10759–10768, 2013, doi: 10.1039/c3dt50699a.
- [125] P. Shahbazi e A. Kiani, “Fabricated Cu₂O porous foam using electrodeposition and thermal oxidation as a photocatalyst under visible light toward hydrogen evolution from water”, *Int J Hydrogen Energy*, vol. 41, nº 39, p. 17247–17256, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.07.080.
- [126] L. De Los Santos Valladares *et al.*, “Crystallization and electrical resistivity of Cu₂O and CuO obtained by thermal oxidation of Cu thin films on SiO₂/Si substrates”, *Thin Solid Films*, vol. 520, nº 20, p. 6368–6374, 2012, doi: 10.1016/j.tsf.2012.06.043.
- [127] S. H. Mohamed e K. M. Al-Mokhtar, “Characterization of Cu₂O/CuO nanowire arrays synthesized by thermal method at various temperatures”, *Appl Phys A Mater Sci Process*, vol. 124, nº 7, p. 0, 2018, doi: 10.1007/s00339-018-1914-9.
- [128] X. Wan, Y. Wang, H. Jin, e Z. Ning, “Morphology transformation of Cu₂O particles for photocatalytic degradation organic wastewater: First-principles calculation”, *Ceram Int*, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.07.249.
- [129] P. Alegre, “Universidade Federal do Rio Grande do Sul Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais CRESCIMENTO , DOPAGEM E CARACTERIZAÇÃO DE Universidade Federal do Rio Grande do Sul Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais”, 2014.
- [130] C. Li, M. Atlar, M. Haroutunian, C. Anderson, e S. Turkmen, “An experimental investigation into the effect of Cu₂O particle size on antifouling roughness and hydrodynamic characteristics by using a turbulent flow channel”, *Ocean Engineering*, vol. 159, nº May 2017, p. 481–495, 2018, doi: 10.1016/j.oceaneng.2018.01.042.
- [131] D. Kudryashov *et al.*, “Copper (I) oxide rf-magnetron sputtering at elevated substrate temperatures”, *J Phys Conf Ser*, vol. 917, nº 3, 2017, doi: 10.1088/1742-6596/917/3/032020.

- [132] T. Jiang, T. Xie, W. Yang, H. Fan, e D. Wang, "Photoinduced charge transfer process in p-Cu₂O/n-Cu₂O homojunction film and its photoelectric gas-sensing properties", *J Colloid Interface Sci*, vol. 405, p. 242–248, 2013, doi: 10.1016/j.jcis.2013.05.059.
- [133] L. Lin, L. Liao, J. Yin, H. Peng, e Z. Liu, "Building graphene p-n junctions for next-generation photodetection", *Nano Today*, vol. 10, n° 6, p. 701–716, 2015, doi: 10.1016/j.nantod.2015.11.006.
- [134] G. Golan, A. Axelevitch, B. Gorenstein, e V. Manevych, "Hot-Probe method for evaluation of impurities concentration in semiconductors", *Microelectronics J*, vol. 37, n° 9, p. 910–915, 2006, doi: 10.1016/j.mejo.2006.01.014.
- [135] L. J. Minggu, K. H. Ng, H. A. Kadir, e M. Bin Kassim, "Bilayer n-WO₃/p-Cu₂O photoelectrode with photocurrent enhancement in aqueous electrolyte photoelectrochemical reaction", *Ceram Int*, vol. 40, n° 10, p. 16015–16021, 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.07.135.
- [136] Q. Ma *et al.*, "Fabrication of Cu₂O/TiO₂ nano-tube arrays photoelectrode and its enhanced photoelectrocatalytic performance for degradation of 2,4,6-trichlorophenol", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 57, p. 181–187, 2018, doi: 10.1016/j.jiec.2017.08.020.
- [137] J. Zhang, H. Ma, e Z. Liu, "Highly efficient photocatalyst based on all oxides WO₃/Cu₂O heterojunction for photoelectrochemical water splitting", *Appl Catal B*, vol. 201, p. 84–91, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.08.025.
- [138] L. Cheng, T. Jiang, e J. Zhang, "Photoelectrocatalytic degradation of deoxynivalenol on CuO-Cu₂O/WO₃ ternary film: Mechanism and reaction pathways", *Science of the Total Environment*, vol. 776, 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.145840.