

ESTUDO DAS PROPRIEDADES
FOTOELETROQUÍMICAS E ÓPTICAS DE FILMES
FINOS DE HEMATITA APLICADOS A GERAÇÃO DE
HIDROGÊNIO VIA HIDRÓLISE FOTOASSISTIDA

Lígia Parreira de Souza

Agosto – 2016

ESTUDO DAS PROPRIEDADES
FOTOELETROQUÍMICAS E ÓPTICAS DE FILMES
FINOS DE HEMATITA APLICADOS A GERAÇÃO DE
HIDROGÊNIO VIA HIDRÓLISE FOTOASSISTIDA

Lígia Parreira de Souza

Orientador: André Santarosa Ferlauto

Tese apresentada à Universidade Federal
de Minas Gerais como requisito parcial para
a obtenção de grau de Doutor em Física.

Belo Horizonte

Agosto - 2016

Experiment.

Make it your motto day and night.

Experiment

And it will lead you to the light.

The apple on the top of the tree

Is never too high to achieve,

So take an example from Eve,

Experiment.

Be curious,

Though interfering friends may frown.

Get furious

At each attempt to hold you down.

If this advice you always employ

The future can offer you infinite joy

And merriment,

Experiment

And you'll see.

Trecho da canção Experiment, de Cole Porter.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho só foi possível graças ao trabalho de muitas pessoas. Desta forma, gostaria de expressar meu amor e gratidão a todas as pessoas que me ajudaram ao longo do caminho:

- Meus pais, Eduardo e Gilvone, e meu irmão André, muito obrigada pelo apoio, amizade e carinho infinitos.
- Marcos Flávio por ser companheiro maravilhoso e por ter me ajudado muito durante todo o trabalho e por encher meu coração de alegria.
- André Ferlauto pelo orientação, paciência e amizade. Muito obrigada, chefe, pela sua generosidade durante esses oito anos de trabalho e por ter me ensinado um bocado de coisas importantes. Obrigada também a sua família pelo acolhimento lá nos states.
- Amigos do laboratório de Nanomateriais pela companhia divertida e boa vontade em ajudar. Em especial, muito obrigada Diego, Sérgio, Rodrigo, Lobão, Érik e Dai.
- Professores Ângelo Malachias pela ajuda com os dados de XRR; Sukarno Ferreira, da UFV, pelas medidas de XRR; Roberto Paniago pela medidas de XPS; Max, da UFV, pelas dicas nos experimentos de eletroquímica, José Marcos e Roberto pelo empréstimo do eletrodo de platina e Luiz Orlando pela animação e boas ideias. Alexandre e Carla, obrigada pelas medidas de DRX.
- Professores Robert Collins e Nik Podraza, por terem me recebido em Toledo.
- Queridos amigos do DF por todos os abraços, sorrisos, listas de exercícios compartilhadas, danças estranhas nas festas, acontecimentos diversos na Obra, conversas fiadas, encontros no Maletta, bebidas com fogo no Stone, ressacas malditas, caixas de bis, conversas no ponto de ônibus de madrugada, livros emprestados, livros desaparecidos, caronas, encontros no Expedito, cartinhas, acampamentos, blogs de poesia, congressos, passeios no mato, noites da cantoria, emails gigantes, tapiocas, LP's, risotos deliciosos, cabelos coloridos e filmes bocós. :)
- Alan, obrigada pelo apoio e por sempre me fazer rir.
- Aline, obrigada pela amizade e inspiração colorida.
- Regiane, Ana Paula, Lídia, Alana, Tati, Ingrid e Julia: muito obrigada pela amizade, carinho e por estarem sempre presentes. <3
- Daniel Massote, Alexandre, Victor, Debs, Rapaiz e Carol, obrigada pelo apoio e diversão durante uma década.

- Jean, Clyffe e Gabrielzim, vocês foram ótimos companheiros de sala. Valeu!
- Davi e Flúvia, obrigada por terem morado conosco e feito nossa casa mais alegre.
- Clyffe, André Tanus e Henrique Cobra: obrigada por compartilharem suas loucuras por aí!
- Prakash, Rama ra Puja: Tapā'īm sabai madata, dayā ra mitratākō lāgi dhērai dhērai dhan'yavāda. Ma sadhaim ābhārī hunēchu!
- Anju Giri: Tapā'īm ta āphnō samarthana ra hāmrō ghara mā sabai khusī paṭaka dhērai dhan'yavāda. Tapā'īm ē'utā acam'makō vyakti hun. Ma timīlā'ī māyā garchu.
- Shirley da Biblioteca, muito obrigada pelo carinho e mimos! Também sou muito agradecida por ter renovado meus empréstimos por anos! ;)
- Juliana e Ana Luíza, muito obrigada pelo trabalho na secretaria e por terem me emprestado a chave da 3080 um milhão de vezes.
- Silvinha, Paulo Sérgio e colegiado, por terem permitido que eu terminasse este trabalho.
- Moças da limpeza e jardineiros do ICEX, por tornar nosso ambiente muito agradável.
- Por fim, agradeço toda sociedade brasileira que custeou as bolsas, equipamentos de laboratório e congressos através do trabalho das agências CNPq, CAPES e FAPEMIG.

RESUMO

Uma maneira muito interessante de aproveitar a energia solar é convertê-la em energia química (combustível), como por exemplo na produção solar de H_2 via dissociação da molécula de água. Neste trabalho, filmes finos de hematita foram preparados por um método sol-gel e investigados como fotoanodos na produção de H_2 via hidrólise fotoassistida. Foram realizados dois estudos sistemáticos sobre os efeitos da temperatura do tratamento térmico (*annealing*) e sobre a dopagem do material com átomos de Sn. O desempenho do material não intencionalmente dopado foi profundamente afetado pela temperatura do tratamento térmico e um aumento abrupto da fotocorrente para filmes tratados em altas temperaturas ($>750\text{ }^\circ\text{C}$) foi observado. A partir de análises das espectroscopias de impedância (EIS) e de fotoelétrons (XPS), uma forte correlação entre fotocorrente, densidade de portadores e concentração de Sn foi estabelecida. Já o estudo do material intencionalmente dopado com Sn mostrou que além de atuar como impureza doadora, o Sn contribui para o aumento da fotocorrente por facilitar a reação de oxidação da água. Foram investigados também os efeitos da temperatura e da incorporação de Sn nas propriedades ópticas dos filmes finos de hematita. A função dielétrica dos filmes foi determinada por elipsometria espectroscópica. Nenhuma variação do *bandgap* (2.21 eV) foi induzida pela temperatura de *annealing* ou presença de Sn. No entanto, a análise detalhada das funções dielétricas contribuiu para o entendimento do desempenho fotoeletroquímico dos filmes.

ABSTRACT

A very interesting way to use solar energy is by its conversion into chemical energy (fuel), such as the solar H₂ production by water splitting. In this work, hematite thin films were prepared by a simple sol gel method and investigated as photoanodes in H₂ production by photoassisted hydrolysis. Two systematic studies were performed regarding the effects of the annealing and Sn doping on the material. The photoelectrochemical performance was shown to increase significantly for films deposited on SnO₂:F/glass subjected to high temperature (T) annealing (>750 °C). Strong correlation was found between photogenerated current, donor concentration, and Sn concentration as determined by impedance analysis and X-ray photoelectron spectroscopy. On the other hand, the study with doped material showed that Sn acts as impurity donor and also facilitates the oxidation of water on the surface of hematite. The effects of thermal annealing and Sn addition on the optical properties of hematite films were determined by spectroscopic ellipsometry. The band gap energy was found to be 2.21 eV and independent of microstructure and of Sn concentration for all studied films. However, it was shown that important information regarding the dielectric function of hematite films can help to understand their photoelectrochemical performance.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 O desafio do século 21 – a questão energética	1
1.2 A produção solar de H ₂ via quebra da molécula de água	6
1.3 Apresentação do trabalho.....	8
1.4 Referências.....	9
2 FUNDAMENTOS	10
2.1 A fotoeletrólise da água	10
2.1.1 O PROCESSO	10
2.1.2 A JUNÇÃO SC/ELETRÓLITO	12
2.1.3 REQUISITOS PARA O MATERIAL SEMICONDUTOR	18
2.1.4 HEMATITA COMO FOTOELETRODO.....	20
2.2 Métodos experimentais	28
2.2.1 CURVAS J – V	28
2.2.2 IMPEDÂNCIA ESPECTROSCÓPICA	31
2.2.3 ELIPSOMETRIA ESPECTROSCÓPICA	36
2.3 Referências	40

3 ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOELETROQUÍMICAS DE FILMES FINOS DE HEMATITA	43
3.1 Síntese e caracterização fotoeletroquímica dos eletrodos de hematita	43
3.1.1. SÍNTESE	43
3.1.2. RESULTADOS INICIAIS DE FOTOELETROQUÍMICA: OTIMIZAÇÃO DA AMOSTRA E INSTRUMENTAÇÃO	48
3.2 Propriedades fotoeletroquímicas dos filmes finos de hematita em função da temperatura de annealing	55
3.3 Propriedades fotoeletroquímicas dos filmes finos de hematita em função da dopagem com Sn...	67
3.3.1 SÍNTESE	67
3.3.2 RESULTADOS & DISCUSSÃO	68
3.4 Referências	88
4 EFEITO DA TEMPERATURA DE ANNEALING E DOPAGEM COM SN NAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE FILMES FINOS DE HEMATITA	91
4.1. Introdução	91
4.2. Métodos e Resultados	92
4.2.1 SÍNTESE E MICROESTRUTURA	92
4.2.2 PROPRIEDADES ÓPTICAS	96
4.3 Discussão	110
4.3.1 EFEITO DA TEMPERATURA DE ANNEALING	110
4.3.2 EFEITOS DA DOPAGEM COM SN	110
4.4 Referências	118
5 CONCLUSÃO	121

1 INTRODUÇÃO

1.1 O desafio do século 21 – a questão energética

Desde o advento das máquinas térmicas e da Revolução Industrial, os combustíveis fósseis são de fundamental importância para a sociedade humana. Atualmente, correspondem a cerca de 85% da matriz energética global, fornecendo a maior parte da energia que sustenta as indústrias, a produção e distribuição de alimentos e os serviços de transporte de produtos e pessoas. Nos EUA e China, países com maior demanda energética do globo e também as maiores economias mundiais, cerca de 80% da eletricidade é produzida via queima do carvão mineral [1]. Tal dependência não é isenta de problemas. O primeiro deles diz respeito ao abastecimento no futuro. Os combustíveis fósseis foram formados ao longo de milhões de anos pela decomposição da matéria orgânica e sua quantidade na crosta terrestre é limitada. São várias as estimativas de quanto ainda resta a ser explorado e de quantas reservas ainda existem para ser descobertas, mas não há dúvida que o estoque de carvão e petróleo inevitavelmente chegará ao fim.

A questão de maior gravidade, entretanto, é a liberação de CO₂ na combustão do carvão, petróleo, gás natural e derivados. Os relatórios de 2013 e 2014 do IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*) não deixam dúvidas de que as atividades humanas estão afetando o

clima da Terra. A concentração de CO_2 na atmosfera aumentou cerca de 40 % desde a era pré-industrial e a principal causa desse aumento é a emissão de CO_2 oriunda da queima de combustíveis fósseis. O aprisionamento de gases estufa na atmosfera é apontado como o grande responsável pelo aquecimento global, ilustrado na Figura 1.1. Além da atmosfera, cerca de 30% do CO_2 emitido por atividades humanas é absorvido pelos oceanos, promovendo a acidificação dos mares. Estas variações ambientais e suas diversas consequências para todos ecossistemas terrestres já são consideradas irreversíveis em uma escala de tempo de séculos, mesmo se a emissão de CO_2 for completamente interrompida [2,3]. Diante deste nada agradável cenário, é imprescindível que a matriz energética seja reformulada.

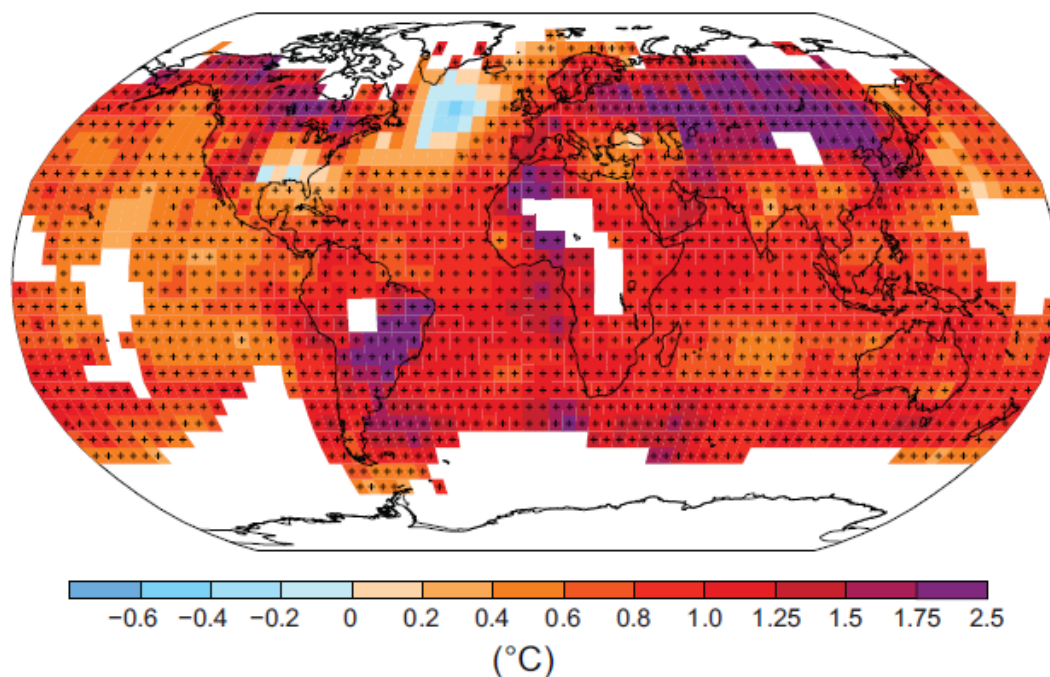


Figura 1.1. Variação da temperatura na superfície terrestre entre 1901 e 2012. Figura retirada de [2].

A boa notícia é que o Sol irradia no planeta uma potência aproximada de 120.000 TW. Atualmente, a sociedade demanda uma potência de 17 TW e ao final do século, espera-se que a

população de 9 bilhões de humanos necessitará de 50 TW [1]. A energia solar, virtualmente infinita em uma escala humana, é mais que suficiente para suprir toda a demanda mundial. O espectro da radiação solar que chega à superfície terrestre está ilustrado na Figura 1.2, onde verifica-se que grande parte da energia solar se encontra na região do visível.

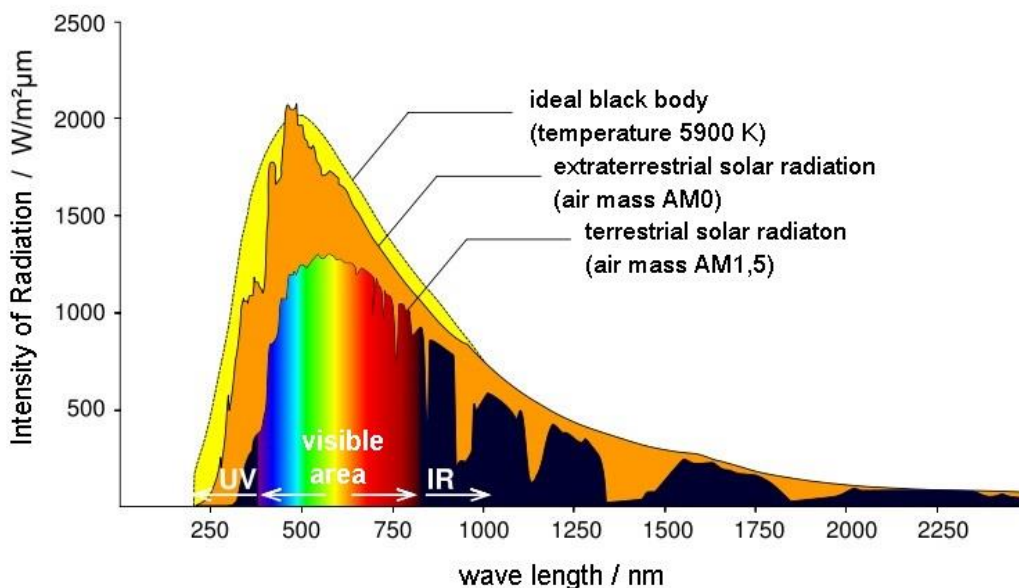


Figura 1.2. Espectro de emissão de um corpo negro ideal com temperatura $T = 5900\text{ K}$ (amarelo), espectro solar no espaço sideral (laranja) e espectro solar na superfície terrestre após a radiação atravessar a atmosfera (colorido). Figura retirada de [4]

Um dos maiores desafios deste século é como transformar a energia radiativa fornecida pelo Sol em força motriz útil nas atividades humanas. Essa transformação pode ocorrer de diversas maneiras e provavelmente a matriz energética do futuro será formada pela combinação de diversas tecnologias. Um exemplo bastante comum do uso da radiação solar no Brasil é o aquecimento residencial de água. Outra tecnologia, mais complexa, e cujo mercado cresce a cada ano, é a transformação direta da radiação em eletricidade por uso de células fotovoltaicas. No

fim de 2015 a capacidade global de geração de energia por fotovoltaicos alcançou a potência de 227,5 GW e este número aumenta rapidamente pois usinas fotovoltaicas estão sendo instaladas continuamente em diversos países do globo. Como exemplo, as nações com as maiores instalações fotovoltaicas são a China (43,5 GW), Alemanha (39,7 GW) e Japão (34,4 GW)[5].

A medida que a energia fotovoltaica vai ocupando maior espaço nas atividades humanas é importante ressaltar que fatores climáticos e a própria natureza intermitente da luz em determinado local afetam a produção de eletricidade. É essencial, então, que pelo menos uma fração da energia solar seja estocada. A maneira encontrada pela natureza para armazenar energia solar em uma maçã parece ser também apropriada para a conversão da energia solar em um regime global. A fotossíntese, processo resultante de bilhões de anos de evolução, alimenta, direta ou indiretamente, todos os ecossistemas terrestres e assim o faz pela transformação da energia de fótons solares em energia de ligação entre átomos. Em outras palavras, a natureza transforma radiação solar em combustível.

Cientistas e governos ao redor do globo já reconheceram a necessidade de reproduzir os mecanismos da fotossíntese e converter a abundante radiação solar em combustível. A chamada fotossíntese artificial vem sendo estudada intensamente na última década, e vários institutos de pesquisa foram criados, no exterior, com financiamento governamental e privado, com o propósito exclusivo de desenvolver tecnologias para produção dos combustíveis solares. Para citar alguns: CCI Solar (*Center for Innovation in Solar Fuels*) [6]; JCAP (*Center for Artificial Photosynthesis*) [7] ; SOFI (*Solar Fuels Institute*) [8], sediados nos EUA e o KCAP (*Korea Center for Artificial Photosynthesis*) [9] , com base na Coreia do Sul. Estes centros dedicam suas pesquisas a dois processos distintos que são associados à nomenclatura fotossíntese artificial: a

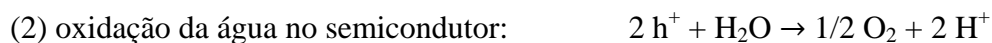
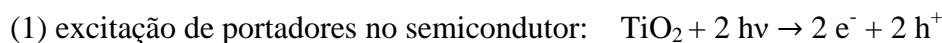
1 INTRODUÇÃO

redução do CO₂, relacionada à formação de hidrocarbonetos, e a produção solar do gás hidrogênio via quebra da molécula da água.

O gás hidrogênio (H₂) é considerado por muito entusiastas, incluindo a presente autora, como o combustível do futuro. O grande benefício do H₂ é que a liberação de sua energia pode ser feita com o uso de células à combustíveis ou por combustão, e ambos os processos só geram água como sub-produto. Ou seja, o uso de H₂ como combustível não acarreta em produção de CO₂ ou outros poluentes. Outro ponto muito interessante é que o elemento hidrogênio é o mais abundante do planeta e compõe cerca de 75 % da massa de todo universo. Na Terra, o elemento hidrogênio é também abundante mas não existe em sua forma gasosa. Ele está presente em compostos químicos, como hidrocarbonetos e água, que devem ser processados de forma a gerar o gás. Atualmente, 90% do gás hidrogênio é produzido pelo processo de reforma catalítica de gás natural [10]. No entanto, este processo envolve o uso de combustíveis fósseis e a liberação de CO₂ para o ambiente, e desta forma, é incoerente com a proposta de substituição da atual matriz energética. Para obtermos todos os benefícios do uso do hidrogênio, é essencial que o mesmo seja produzido de forma eficiente e barata usando fontes renováveis de energia. Neste sentido, uma rota muito promissora é a geração do gases hidrogênio e oxigênio (O₂) via quebra da molécula de água (eletrólise). E é essencial que a energia necessária para desencadear tal reação venha de fontes abundantes e não-poluentes, como por exemplo, a radiação solar.

1.2 A produção solar de H₂ via quebra da molécula de água

A produção solar de H₂ a partir da quebra da molécula da água usando uma célula fotoeletroquímica foi demonstrada pela primeira vez em 1972 por A. Fujishima e K. Honda em um pequeno artigo na revista Nature [11]. Na ocasião, os autores demonstraram a decomposição da água nos gases O₂ and H₂ usando um anodo monocristalino de TiO₂ e um catodo de platina. Eles observaram correntes anódicas no circuito quando o eletrodo de TiO₂ foi iluminado com fótons de energia maior que o *bandgap* e também constataram que a corrente era função da intensidade da iluminação. A partir destes resultados, eles propuseram o seguinte mecanismo de quebra da água por irradiação de luz UV em um eletrodo semiconductor :



A partir desta publicação, muitos pesquisadores se envolveram no problema da fotoeletrólise e iniciaram atividades em busca de novos materiais, entendimento dos mecanismos da reação e também aprimoramento dos métodos experimentais. Uma simples pesquisa na base de dados *Web of Science* com os termos *solar + water splitting* revelou cerca de 3.000 publicações desde 1972. O número de artigos em função do ano de publicação está ilustrado na Figura 1.3. É especialmente interessante o crescimento do número de publicações na última década.

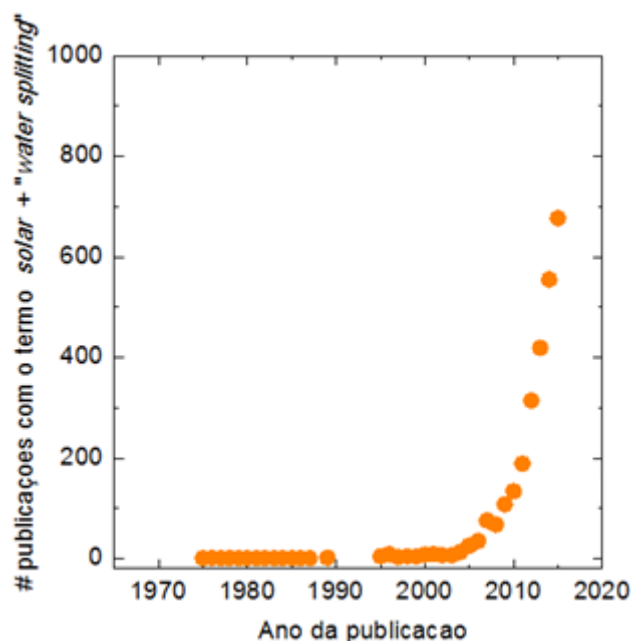


Figura 1.3 Número de publicações anuais referenciadas pelo termo “*water splitting + solar*” na base *Web of Science*.

O coração de uma célula fotoeletroquímica é o eletrodo semicondutor, onde a absorção da luz e reação de quebra da molécula de água acontecem. Atualmente, óxidos metálicos semicondutores são candidatos bastante promissores para desempenharem a função de fotoeletrodos devido à abundância, baixo custo, não-toxicidade e estabilidade em meio aquoso. Eletrodos nanoestruturados de TiO_2 [12,13], WO_3 [14], BiVO_4 [15] e Fe_2O_3 [16] refletem o estado-da-arte da fotoeletrólise em células eletroquímicas usando óxidos. O desempenho destas células segue em contínua evolução rumo às predições teóricas, mas ainda existe um extenso caminho até que a tecnologia seja eficiente o bastante para implementação em escala global. A evolução da eficiência é resultado de um trabalho de muitas frentes que exige compreensão teórica do problema, aprimoramento das técnicas experimentais e desenvolvimento de materiais.

1.3 Apresentação do trabalho

Esta tese é composta pelos seguintes capítulos, além da presente introdução:

Capítulo 2: Fundamentos

Neste capítulo, os fundamentos da reação de fotoeletrólise e a física da interface semicondutor/eletrólito são discutidos. As propriedades físicas necessárias a um fotoanodo semicondutor são estabelecidas e a hematita é apresentada como material promissor.

As metodologias envolvidas na caracterização fotoeletroquímica dos materiais e uma introdução à técnica óptica de elipsometria espectroscópica, juntamente com os métodos usados na caracterização dos filmes finos de hematita, são apresentados.

Capítulo 3: Estudo das propriedades foto-eletroquímicas de filmes finos de hematita

A síntese e caracterização fotoeletroquímica de eletrodos de hematita são apresentadas e discutidas. Os efeitos da temperatura de *annealing* e dopagem com Sn são examinados detalhadamente.

Capítulo 4: Efeito da temperatura de *annealing* e dopagem com Sn nas propriedades ópticas de filmes finos de hematita

As propriedades ópticas dos filmes finos de hematita são determinadas por elipsometria espectroscópica. Os efeitos da temperatura de *annealing* e dopagem com Sn são investigados e analisados em termos das performances fotoeletroquímicas.

Capítulo 5 : Conclusão

1.4 Referências

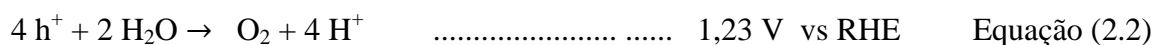
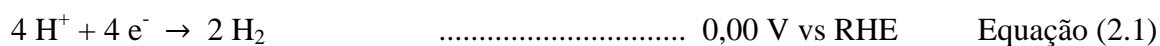
- [1] IEA – International Energy Agency- Energy Atlas. <http://energyatlas.iea.org/>
- [2] Climate Change 2013 -The Physical Science Basis. IPCC. Cambridge University Press. 2013
- [3] Climate Change 2014 - Synthesis Report Summary for Policymakers. Cambridge University Press. 2014
- [4] <http://klimat.czn.uj.edu.pl/media/archive/11592.jpg>, acessado em 12/06/16
- [5] IEA – International Energy Agency – 2015 Snapshot of Global Photovoltaic Markets http://www.iea-pvps.org/fileadmin/dam/public/report/PICS/IEA-PVPS_-_A_Snapshot_of_Global_PV_-_1992-2015_-_Final_2_02.pdf
- [6] <http://www.ccisolar.caltech.edu/>, acessado em 10/06/16
- [7] <http://solarfuelshub.org/>, acessado em 10/06/16
- [8] <http://www.solar-fuels.org/>, acessado em 10/06/16
- [9] <http://www.k-cap.or.kr/>, acessado em 10/06/16
- [10] Joan Odgen. *Hydrogen: The fuel of the future?* Physics Today **4**, 69 (2002)
- [11] Akira Fujishima , Kenichi Honda. *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*. Nature. **238**, 37 (1972)
- [12] K. Lee, A. Mazare, P. Schmuki, *Chem. Rev.* **114** 9385 (2014)
- [13] S. Hoang, S. Guo, N.T. Hahn, A.J. Bard, C.B. Mullins, *Nano Lett.* **12** 26 (2012)
- [14] S.S. Thind, K. Rozic, F. Amano, A. Chen, *Appl. Catal. B Environ.* 176 (2015)
- [15] Y. Park, K.J.McDonald, K.-S. Choi, *Chem. Soc. Rev.* **42** 2321 (2013)
- [16] Y. Qiu, S.-F. Leung, Q. Zhang, B. Hua, Q. Lin, Z. Wei, K.-H. Tsui, Y. Zhang, S. Yang, Z.Fan, *Nano Lett.* **14** 2123 (2014)

2 FUNDAMENTOS

2.1 A fotoeletrólise da água

2.1.1 O processo

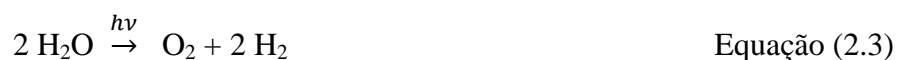
A dissociação da água nos gases oxigênio (O₂) e hidrogênio (H₂) é um processo que não ocorre espontaneamente. A variação da energia de Gibbs é 237,2 KJ/mol [1], e portanto, a eletrólise acontece a partir do fornecimento de energia externa. A decomposição da água em uma célula eletroquímica pode ser pensada em termos das duas meio-reações de evolução de H₂ catodo e O₂ no anodo. Estas reações e seus respectivos potenciais de redução (E_{redox}) em relação ao eletrodo reversível de hidrogênio (RHE) são descritos abaixo nas Equações (2.1) e (2.2):



A diferença de potencial entre as duas reações determina, idealmente, a diferença de potencial necessária entre os eletrodos em uma célula destinada à hidrólise. O valor de 1,23 V é apenas o ideal uma vez que as perdas associadas aos componentes ôhmicos da célula e aos

sobrepotenciais nos eletrodos elevam este valor. Em células eletrolíticas comerciais, sem utilização de luz, o valor da tensão aplicada é ~ 1,8 V [2]

Consideremos agora uma célula fotoeletroquímica com um semicondutor (SC) do tipo n como anodo. Nesse dispositivo, a energia externa necessária vem da absorção de fótons pelo SC. A reação geral da fotoeletrólise, Equação (2.3), envolve a absorção de 4 fótons para transformação de 2 moléculas de água em 1 molécula de gás O₂ e 2 moléculas de gás H₂.



A quebra da molécula de água neste dispositivo envolve muitos passos e estes estão ilustrados na Figura 2.1. O primeiro é a absorção de fótons no SC excitando elétrons da banda de valência para a banda de condução. Em seguida, os buracos fotogerados na banda de valência são acelerados em direção à interface SC/eletrólito e oxidam a água, produzindo O₂. Simultaneamente, os elétrons excitados na banda de condução seguem para o contra-eletrodo metálico, através de um circuito externo, e conduzem a geração de H₂. Desta maneira, o primeiro requisito para a fotoeletrólise é que a separação em energia dos portadores fotogerados seja maior que 1,23 eV. Esta condição determina que materiais semicondutores destinados a fotoeletrólise devam possuir *bandgap* maior que 1,23 eV. Fortuitamente, a energia de 1,23 eV corresponde ao limite inferior da região visível do espectro solar. Logo, fótons em toda região do visível, onde a irradiância solar é máxima, possuem energia suficiente para quebrar a molécula de água.

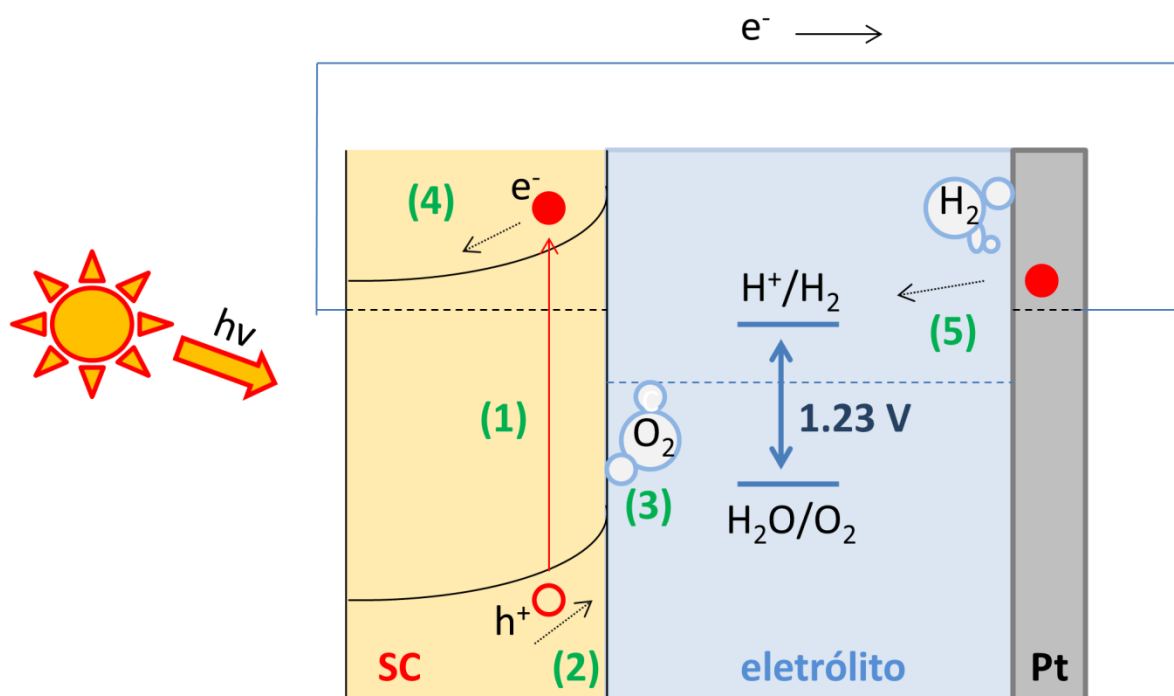


Figura 2.1. Esquema dos processos envolvidos na fotoeletrolise em uma célula eletroquímica com eletrólito de 1M NaOH: (1) absorção dos fótons pelo SC, (2) os buracos são acelerados em direção à superfície e (3) oxidam a água produzindo O₂; (4) elétrons são acelerados para o circuito externo e (5) são transferidos para íons H⁺, gerando o gás H₂

2.1.2 A junção SC/eletrolito

A essência de uma célula fotoeletroquímica está na interface SC/ eletrólito. Quando o SC é imerso no eletrólito, elétrons irão fluir através desta interface, de modo que o potencial eletroquímico se iguale nas duas fases. Nos materiais SC, o potencial eletroquímico é associado à energia de Fermi (E_F) dos portadores de carga. Já no eletrólito, o potencial eletroquímico é dado pelo potencial de redução do par redox presente na solução. Existindo mais de um par redox, o potencial eletroquímico estará situado entre os valores dos diferentes pares [3]. No caso de um SC do tipo n com E_F mais negativo que o potencial da solução, o equilíbrio se dará via

transferência de elétrons do SC para o eletrólito. A transferência de elétrons torna E_F mais positivo e E_{redox} mais negativo, de maneira a igualar estes valores. Porém, a variação de posição não será a mesma em ambas as fases. O eletrólito, mesmo com concentrações baixas de espécies reativas ($\sim 10 \mu\text{M}$), possui densidade de estados muito maior que o SC e por isso, E_{redox} se movimenta muito pouco em relação à posição antes do contato [4]. Desta forma, a posição de equilíbrio do potencial eletroquímico será aproximadamente E_{redox} . A Figura 2.2 ilustra os potenciais eletroquímicos do semicondutor (E_F) e eletrólito (E_{redox}) nas situações antes do contato e no equilíbrio estabelecido após o contato.

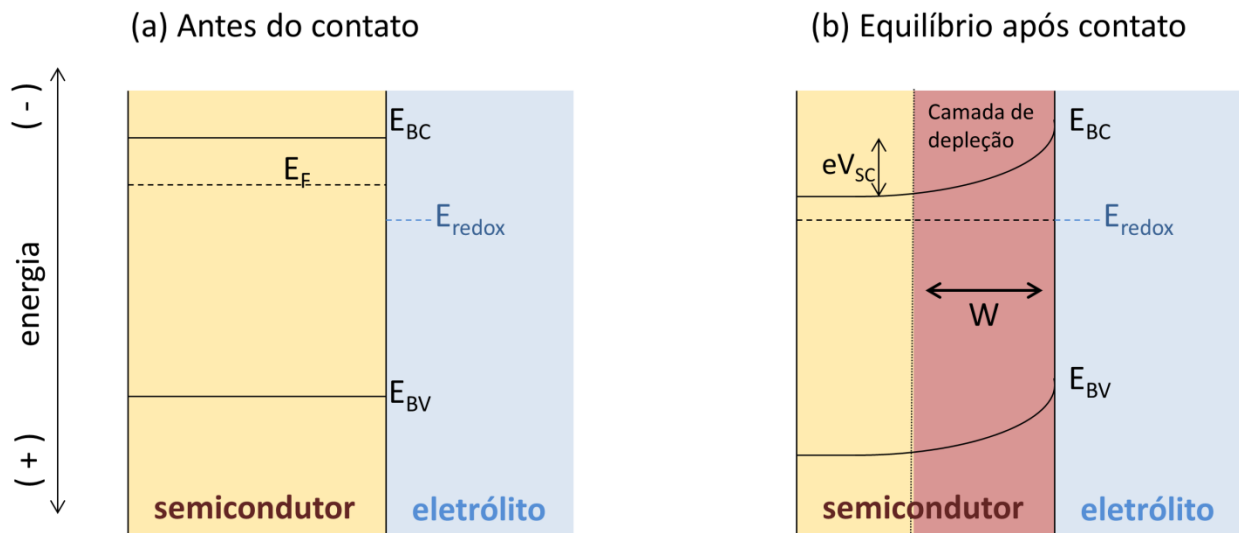


Figura 2.2. Diagrama energético da interface SC/eletrólito: (a) antes do contato e (b) equilíbrio das fases após o contato com a formação da região de depleção no SC.

A transferência de elétrons associada à equalização dos potenciais eletroquímicos nas duas fases acarreta em um excesso de cargas positivas no SC e de cargas negativas no eletrólito. Este acúmulo de cargas leva à formação de gradientes de campo elétrico e de potencial tanto no

SC como no eletrólito. No SC, o excesso de cargas positivas (ou falta de portadores majoritários) leva à formação de uma camada de depleção. A camada de depleção de um SC dopado é constituída por doadores ionizados e, portanto, sua largura depende da densidade de doadores (N_D). Por exemplo, em um SC apenas levemente dopado, a carga necessária para o equilíbrio de fases teria que vir de regiões mais internas do sólido, gerando uma camada de depleção mais larga quando comparado a um SC altamente dopado, onde toda carga necessária estaria presente na região superficial. Para além da camada de depleção, cuja largura será chamada W , o semiconductor é eletricamente neutro. O perfil do potencial elétrico entre a região neutra do SC e a superfície, ilustrado na Figura 2.2 (b), é quantificado pela solução da equação de Poisson, [4] aproximando a densidade volumétrica de carga na camada de depleção por eN_D .

$$V(x) = -\left(\frac{eN_D}{2\varepsilon\varepsilon_0}\right)x^2, \quad \text{para } 0 \leq x \leq W \quad \text{Equação (2.4)}$$

onde e é a carga fundamental, ε_0 é a permissividade do vácuo, e ε é a permissividade relativa do SC. Desta forma, a diferença de potencial dentro do SC, V_{SC} , devido ao contato com o eletrólito é dada por:

$$V_{SC} = -\left(\frac{eN_D}{2\varepsilon\varepsilon_0}\right)W^2 \quad \text{Equação (2.5)}$$

Já no eletrólito, a diferença de potencial acontece na camada de Helmholtz, com o acúmulo de ânions na interface eletrólito/SC. A espessura da camada de Helmholtz é tipicamente entre 0.4 – 0.6 nm. Este valor é muito menor que W , que usualmente está entre 10 – 1000 nm [4, 5, 6]. Desta forma, se a interface SC/eletrólito (ou seja, camada de depleção e camada de Helmholtz) for representada como associação em série de duas capacitâncias, a capacitância da camada de depleção é a dominante no comportamento da interface.

Vamos supor agora que a interface SC/eletrólito é iluminada com fótons de energia igual ou maior que o *bandgap* do SC. A absorção da luz no SC resulta em pares elétron–buraco gerados na camada de depleção e na região neutra. O campo elétrico na região de depleção acelera os buracos em direção à superfície e os elétrons em direção ao circuito externo. Desta forma, os portadores de carga são espacialmente separados. No entanto, as cargas fotogeradas na região neutra e que não difundem para região de depleção acabam se recombinando. Os buracos úteis, ou seja, aqueles que alcançam a superfície e podem propiciar a reação de oxidação da água, são aqueles gerados na região de depleção somados àqueles que difundiram da região neutra até a camada de depleção. Assim, a coleta dos buracos dependerá do coeficiente de absorção do material, largura da camada de depleção e comprimento de difusão dos mesmos no material. O comprimento de difusão é característico de cada material e é definido como a distância média que um portador minoritário percorre antes de recombinar. Ele é função da mobilidade e do tempo de vida do portador [5].

Com a absorção de luz, o equilíbrio entre SC e eletrólito será perturbado pelo aumento da população de elétrons na banda de condução e de buracos na banda de valência do SC. A elevação de E_F no SC vai dar origem a uma fotovoltagem, V_{FT} ($V_{FV} = E_{F \text{ ilum}} - E_{F \text{ escuro}}$). Nesta situação fora do equilíbrio, especialmente na região de depleção onde a população de buracos é grande, a divisão do nível de Fermi em *quasi* níveis de Fermi separados para elétrons (E_{Fn}) e buracos (E_{Fp}) é adotada [6]. Os *quasi* níveis de Fermi são proporcionais a concentração dos portadores em função da profundidade no SC, e as posições desses níveis na superfície do SC irão determinar se a reação é termodinamicamente possível ou não. No caso da quebra da água, os buracos na superfície do SC só terão poder de oxidar a água se $E_{Fp} < E_{\text{redox}}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ e os

elétrons só terão poder redutor sobre a água se $E_{Fn} > E_{\text{redox}}(\text{H}^+/\text{H}_2)$. Como ilustrado em Figura 2.3 (a), no escuro o SC não pode conduzir nenhuma das duas reações envolvidas na quebra da água. Ou seja, tanto a transferência do elétron para formação de H_2 quanto a transferência do buraco para formação do O_2 não são termodinamicamente permitidas. Entretanto, quando a interface é iluminada tanto os buracos quanto os elétrons fotogerados são posicionados de forma que a transferência de carga é termodinamicamente favorável, Figura 2.3 (b).

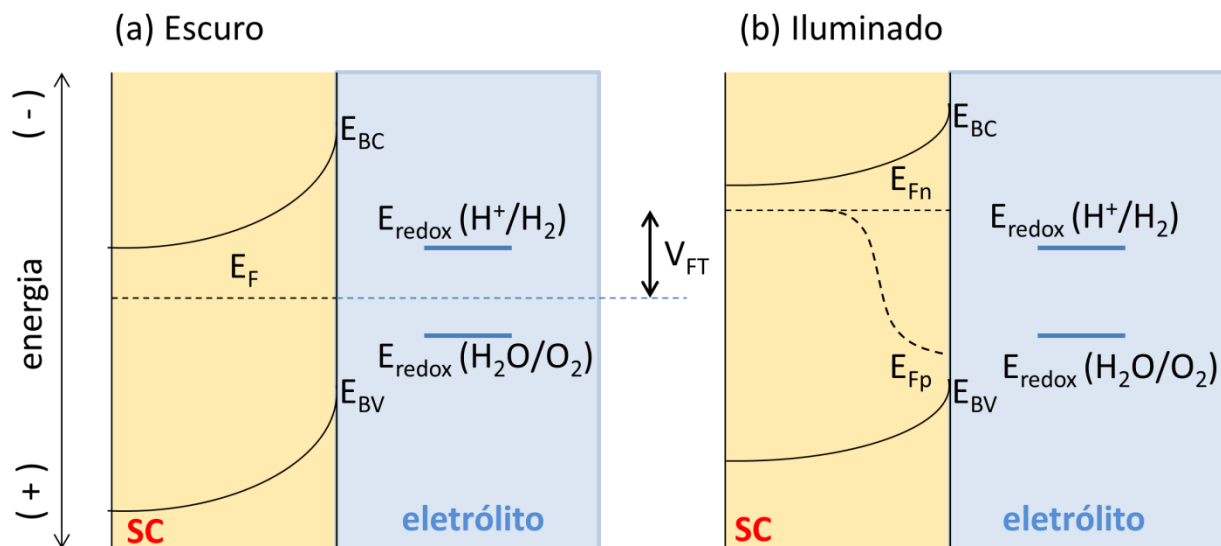


Figura 2.3 Diagramas energéticos da interface SC/eletrólito: (a) interface no escuro, em equilíbrio eletroquímico entre as fases; os potenciais relativos a formação do O_2 e H_2 também são indicados, e em (b), a interface sob iluminação, onde o equilíbrio é perturbado levando à geração da fotovoltagem e quase níveis de Fermi

Este critério do posicionamento dos portadores em relação aos potenciais eletroquímicos das semi-reações resulta em mais um requisito para o SC destinado à quebra da molécula de água. Para que a transferência de carga entre os eletrodos e eletrólito aconteça, a banda de condução do SC deve estar posicionada acima do potencial de redução $E_{\text{redox}}(\text{H}^+/\text{H}_2)$, e a banda

de valência deve estar abaixo do potencial de redução $E_{\text{redox}}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$. A Figura 2.4 ilustra os potenciais das semi-reações de quebra da água e as posições do fundo da banda de condução e do topo da banda valência para alguns SC óxidos metálicos em ambiente de pH 14. Vale ressaltar que tanto os potenciais das semi-reações quanto as posições das bandas de energia dos SC óxidos dependem do pH do ambiente. Como ambos o fazem segundo a equação de Nernst, ou seja 59mV por unidade de pH, a relação entre eles é fixa. A Figura 2.4 relaciona os potenciais em RHE (esquerda) com a energia do portador na semi-reação em relação ao nível de vácuo (direita). É reportado na literatura que a energia da semi-reação de geração do H_2 , que ocorre no potencial de 0,0 V (RHE), está aproximadamente localizada em 4,5 eV abaixo do nível do vácuo.

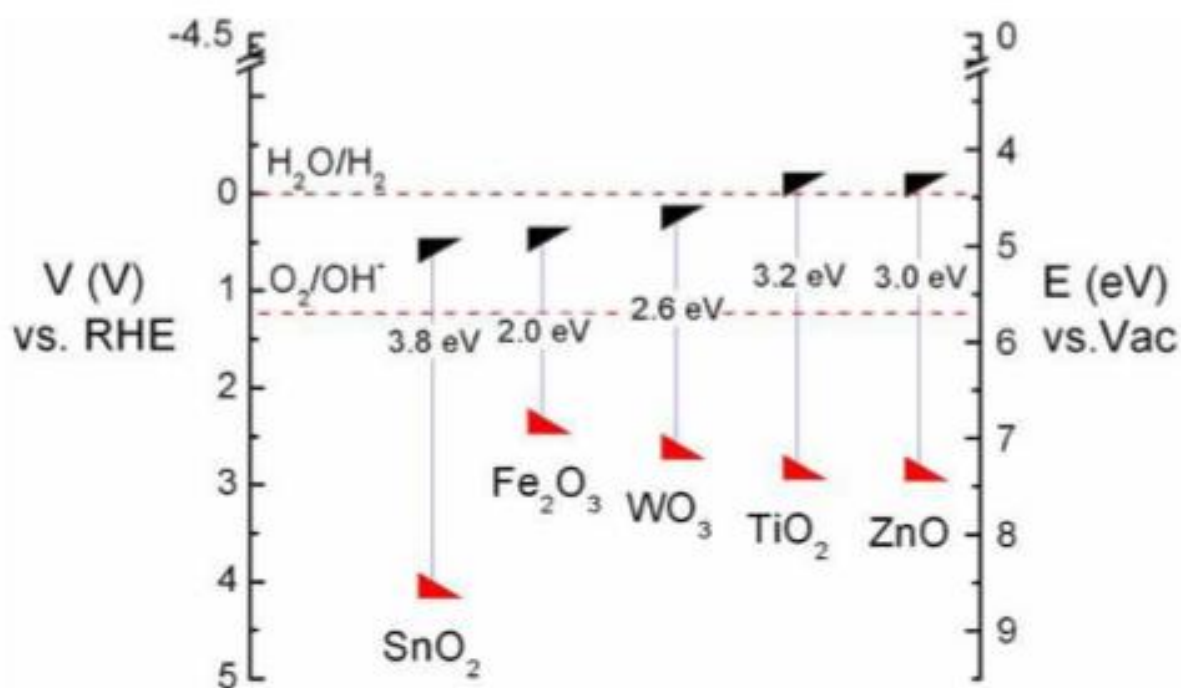


Figura 2.4. Posição das bandas de condução e valência para vários óxidos metálicos em relação ao potencial do eletrodo padrão de hidrogênio (RHE) e ao vácuo (Vac). A extremidade preta representa o fundo da BC e a extremidade vermelha representa o topo da BV dos SCs. Os potenciais de redução das reações $E_{\text{redox}}(\text{H}^+/\text{H}_2)$ e $E_{\text{redox}}(\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2)$ estão indicados pelas linhas pontilhadas. Ilustração retirada de [7].

2.1.3 Requisitos para o material semiconductor

Já foram discutidos na sessão anterior, os requisitos de *bandgap* mínimo e também do posicionamento adequado das bandas de condução e valência. No entanto, outras características do material SC também são fundamentais para o sucesso da fotoeletrolise e fabricação do dispositivo. Todos os requisitos necessários a um material SC são listados e discutidos a seguir:

- **Faixa de energia proibida (energia do *bandgap*)**

A termodinâmica da reação de fotoeletrolise impõe um valor mínimo do *bandgap* igual a 1,23 eV. No entanto, o sobrepotencial associado as perdas ôhmicas e energias de transferência de carga aumentam este valor para ~1,6 eV [8]. É importante ressaltar que a energia do *gap* também não pode ser muito maior que este valor, pois, quanto maior o *gap*, menor a porção do espectro solar que pode ser aproveitada. Sendo assim, o valor ótimo para a energia do *gap* do SC está próximo de 2,0 eV [9]. A absorção da luz no SC também está relacionada com a natureza do *gap*, isto é, se a transição óptica de mais baixa energia é direta ou indireta. Em materiais com *gap* indireto, a absorção do fóton e excitação do elétron envolve a participação de fônons da rede cristalina. Desta maneira, a absorção é prejudicada em relação aos materiais de *gap* direto onde a absorção não está sujeita a esta condição. O comprimento de penetração da luz, definido pelo recíproco do coeficiente de absorção ($\delta = 1/\alpha$), é tipicamente ordens de grandeza maior para materiais com *gap* indireto em relação a materiais com *gap* direto. Maior δ significa que uma maior quantidade de material SC é necessária para absorção efetiva da luz.

- **Posição das bandas de condução e valência**

A transferência de carga entre os eletrodos e eletrólito com a geração dos gases O_2 e H_2 depende do posicionamento o fundo da banda de condução e topo da banda de valência. A banda de condução deve estar mais negativa que o potencial de redução para formação do H_2 e a banda de valência deve ser mais positiva que o potencial para geração de O_2 (escala RHE). Conforme ilustrado na Figura 2.4, os materiais que preenchem o requisito da posição das bandas, com o TiO_2 e ZnO possuem *gap* $\sim 3,0$ eV, e por isso absorvem apenas uma estreita faixa espectro do solar correspondente a radiação UV. Por outro lado, os óxidos com valor de *gap* ótimo ($\sim 2,0$ eV) possuem a banda de condução abaixo do potencial de redução $E_F(H^+/H_2)$. Assim, é necessária a aplicação de uma voltagem externa para viabilizar a reação de geração do H_2 . Esta tensão pode ser fornecida através de uma célula solar ligada em série com a célula eletroquímica.

- **Separação e cinética dos portadores de carga**

Após a absorção de fótons, os buracos e elétrons devem ser separados para evitar sua recombinação. Desta maneira, é necessário que o material SC seja um bom condutor dos dois portadores de carga. Além das características de transporte do material, impurezas e irregularidades adicionais no cristal podem criar estados no meio do *gap* favorecendo a recombinação de carga.

- **Estabilidade em meio aquoso**

A resistência dos eletrodos semicondutores à fotocorrosão em ambiente aquoso é de extrema importância. Em um estudo de 2012, cerca de 30 materiais SCs, dentre eles óxidos metálicos e SCs do tipo III-V e IV, foram investigados quanto suas potencialidades para conduzir a

fotoeletrólise no papel de fotoanodo. Foi concluído que, apesar de muitos materiais possuírem alinhamento ideal da banda de valência em relação à produção de O_2 , os buracos fotogerados não oxidavam a água, ao contrário, oxidavam o próprio SC. Nesta situação, se encontram todos os SCs não óxidos, incluindo aqueles usualmente utilizados em células fotovoltaicas sólidas, como Si, CdS e GaAs. [10]. Os óxidos metálicos, com poucas exceções como o ZnO, apresentam ótima estabilidade em ambiente aquoso.

- **Abundância**

No intuito de expandir o uso da energia solar na matriz global de energia é essencial utilizar materiais abundantes do planeta. O uso de metais nobres como Pt, Au e Ir deve ser minimizado o quanto possível. Além disso, fabricar os eletrodos via processos mais simples, como rotas químicas, são preferenciais aos métodos de crescimento que exigem vácuo ou atmosfera controlada, como ALD e CVD.

2.1.4 Hematita como fotoeletrodo

A hematita é a fase oxidada do Fe mais comum no planeta. Sua fórmula e fase são representadas por α - Fe_2O_3 . A palavra hematita vem do grego *haima* que significa sangue, devido a sua coloração avermelhada. Ele é naturalmente um material semiconductor do tipo n, devido a vacâncias de oxigênio em sua estrutura. Possui célula unitária do tipo corundum (Al_2O_3), ilustrada na Figura 2.5 (a), e parâmetros de rede $a = b = 0.5034$ nm e $c = 1.374$ nm. Na rede cristalina, os átomos de Fe ocupam posição central em octaedros de O. Ao longo da direção

c [ou (001)], pares de octaedros compartilham uma face, formando dímeros Fe_2O_9 como ilustrado em Figura 2.5 (b) [11]. A proximidade dos átomos de Fe nesta condição, leva a uma distorção do octaedro, resultando em dois comprimentos diferentes de ligação Fe-O. Esta distorção e redução de simetria na hematita é refletida nas propriedades ópticas do material e este efeito será discutido no Capítulo 4.

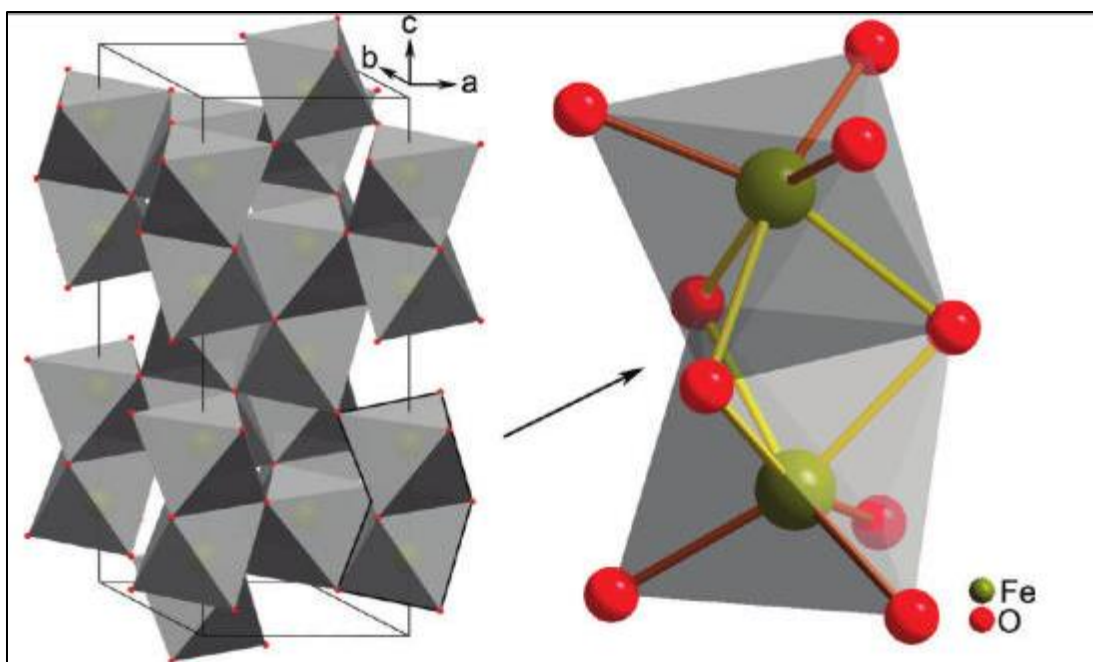


Figura 2.5. Célula unitária da hematita composta de octaedros FeO_6 . Ao longo de c , o compartilhamento de uma face entre dois octaedros leva a formação de dímeros Fe_2O_9 (à direita). Nestas estruturas existem ligações mais longas Fe-O de diferentes comprimentos: amarelo para ligações longas e vermelho para ligações curtas. Ilustração retirada de [11]

Desde a primeira publicação descrevendo-a com fotoanodo promissor em 1976 [12], a hematita vem sendo intensamente estudada no contexto de fotoeletrolise [13, 14, 15]. O grande interesse neste material é devido às suas qualidades muito favoráveis, tais como: *bandgap* de 2.2 eV, que torna o material capaz de absorver grande parte do espectro solar; excelente

estabilidade em ambiente aquoso e sob iluminação, que favorecem a robustez e durabilidade do dispositivo; e baixo custo, uma vez que o Fe é um dos elementos mais presentes da Terra, o que tornaria um dispositivo mais competitivo no mercado. Todavia, apesar de promissora, a hematita não cumpre todos os requisitos necessários a um fotoanodo. Um dos obstáculos é a posição da sua banda de condução, que é mais positiva que o potencial de redução da água (Figura 2.4). Ou seja, o elétron fotogerado na hematita não possui energia suficiente para conduzir a reação de redução. Desta forma, uma célula fotoeletroquímica baseada unicamente em um fotoanodo de hematita e um contra eletrodo metálico não é capaz de realizar a fotoeletrólise. Na verdade, nenhum material SC que cumpre todos os requisitos listados anteriormente foi encontrado até hoje. Na maioria dos casos, é necessária a aplicação de voltagem externa. Entretanto, soluções para esta questão já foram apresentadas na literatura. A maior parte se baseia em dispositivos com mais de uma camada absorvedora de fótons. Em um trabalho interessante de 2012 [16], os autores produziram uma célula com fotoanodo de hematita associado em série a uma célula solar de corante (*dye sensitized solar cell*). Neste arranjo, ilustrado pela Figura 2.6, a célula solar de corante é posicionada atrás do filme de hematita e desta forma, absorve a fração da luz que não foi absorvida pelo anodo. Além disso, o posicionamento de bandas é estratégico para que o buraco fotogerado na hematita oxide a água e o elétron excitado na célula de corante possua energia suficiente para conduzir a geração de H_2 . Com este dispositivo, foi alcançada uma eficiência de ~1 % na conversão de fótons para H_2 .

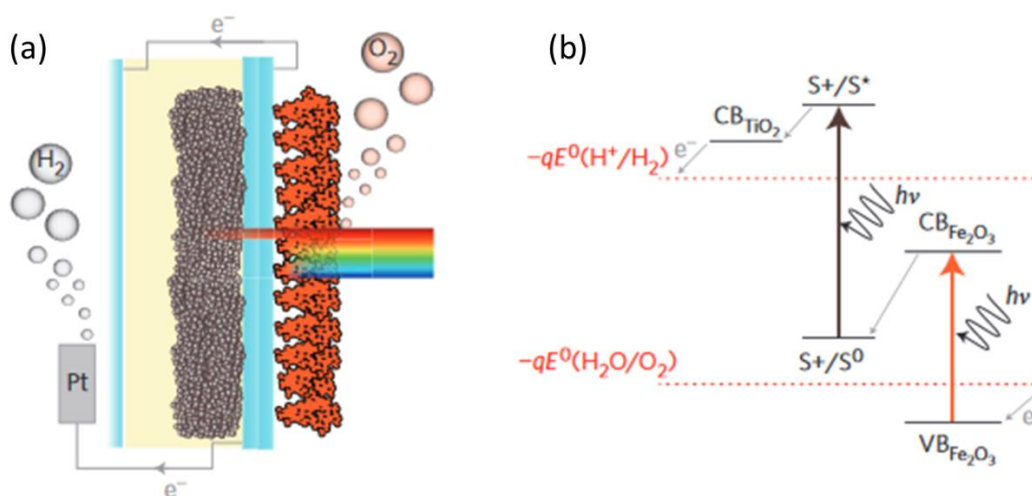


Figura 2.6. (a) Ilustração do dispositivo fotoeletroquímico composto de duas camadas absorvedoras: hematita e TiO₂ + corante. O buraco fotogerado na hematita conduz a geração de O₂ e o elétron fotogerado na célula de corante conduz a geração de H₂. Em (b), está ilustrado o diagrama de bandas de energia do dispositivo. Ilustração retirada de [16].

Em 2015, outra alternativa para fotoeletrólise com hematita foi publicada. Neste trabalho foi demonstrado pela primeira vez, uma célula fotoeletroquímica, baseada em fotoanodo de hematita e fotocátodo de Si, capaz de produzir H₂ e O₂ sem aplicação de nenhuma voltagem externa[17]. O eletrodo de Si, dopado tipo p, possui banda de condução mais negativa que o potencial de redução do H₂. Além disso, também possui gap menor que a hematita e pode absorver fótons de energia menor que 2 eV que são transmitidos através do anodo. Além do arranjo estratégico dos materiais na célula, o sucesso deste dispositivo foi possível graças a um aumento considerável da fotovoltagem produzida pela hematita, alcançado via tratamentos de superfície e adição de catalisadores. O dispositivo atingiu eficiência de ~1 % e se mostrou estável por pelo menos 10h. A Figura 2.7 ilustra (a) a composição dispositivo e (b) a estabilidade da fotocorrente em um intervalo de 10h.

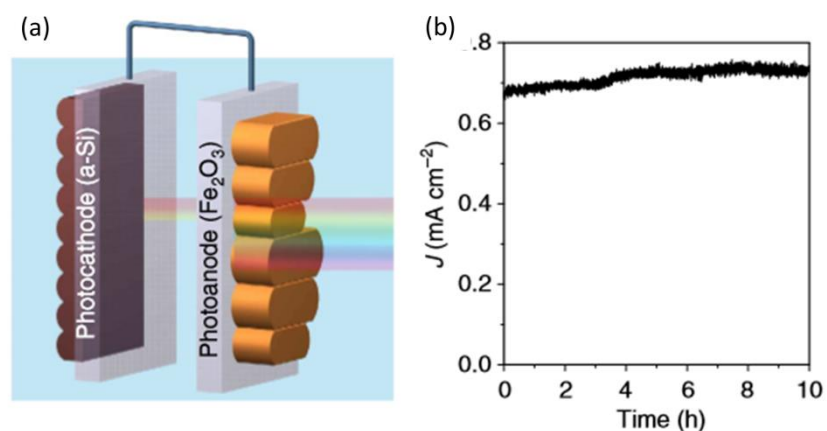


Figura 2.7. (a) Ilustração do dispositivo fotoeletroquímico composto de fotoanodo de hematita e foto-catodo de Si e (b) estabilidade da fotocorrente em um período de 10h. Ilustração retirada de [17].

Além da posição da banda de condução, a hematita possui outras características que limitam sua performance como fotoanodo. A condução elétrica da hematita pura é muito baixa, com valores próximos a 10^{-10} S cm⁻¹ [18]. Também o comprimento de difusão dos buracos é extremamente baixo, entre 2 e 4 nm, ordens de grandeza menor que outros óxidos como TiO₂ (~1000 nm) e WO₃ (~100 nm) [19]. A questão da condutividade da hematita vem sendo trabalhada com a dopagem substitucional com átomos tetravalentes, como Si [20] e Ti [21]. A dopagem, nestes casos, pode aumentar o número de portadores (N_D) e elevar a condutividade do material em ordens de grandeza. Desta forma, o desempenho do material como fotoanodo é favorecido pela diminuição dos processos de recombinação. Já a questão do comprimento de difusão dos buracos é compensada com o desenvolvimento de eletrodos nanoestruturados, nos quais a área de contato do eletrodo e eletrólito é maximizada, de maneira que os buracos fotogerados percorram um menor caminho até a interface eletrodo/eletrólito. Estratégias para desenvolvimento de eletrodos altamente porosos envolvem crescimento de estruturas orientadas

verticalmente [22], nos quais a condutividade também é aprimorada pela ausência de contorno de grãos; e também o uso de substratos condutores não planares, onde a área superficial é maximizada [23]. Outro método interessante para formação de estruturas porosas e altamente ordenadas é o uso de moldes de sacrifício. Um exemplo destas estruturas está ilustrado na Figura 2.8. Neste trabalho, a solução precursora da hematita foi depositada sobre um filme organizado de esferas de poliestireno, e preencheu todos os poros entre as esferas. Após a remoção do poliestireno por um tratamento térmico, uma estrutura altamente porosa de hematita foi obtida. O desempenho fotoeletroquímico desta estrutura foi bastante superior ao filme compacto de hematita depositado diretamente sobre o substrato plano[24].

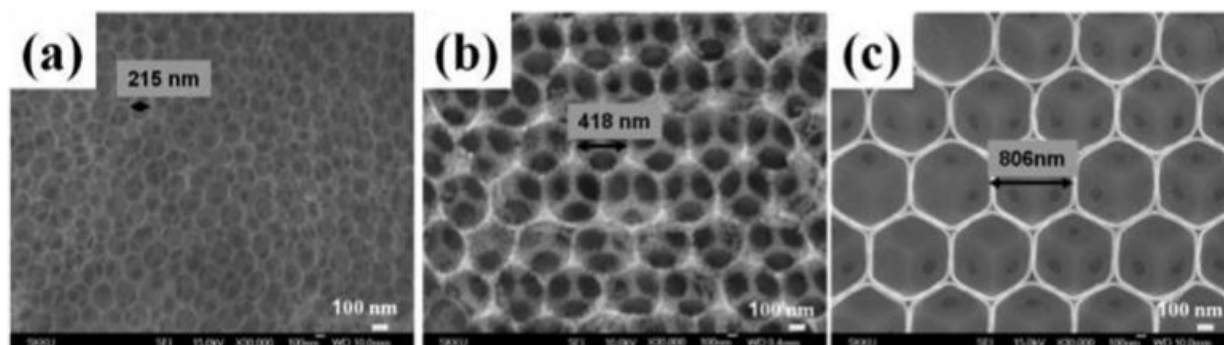


Figura 2.8. Eletrodos de hematita fabricados com o uso de esferas de poliestireno de diferentes diâmetros: (a) 250, (b) 500 e (c) 900 nm. Ilustração retirada de [24].

O eletrodo de hematita que representa o atual estado da arte, foi fabricado visando as limitações de condutividade e comprimento de difusão do material[25]. Este eletrodo é composto de *nanorods* monocristalinos de hematita orientados perpendicularmente ao substrato. Esta morfologia anisotrópica, tendendo à geometria 1D, favorece o transporte dos elétrons para o substrato ao evitar os contornos dos grãos. A dimensão lateral do *nanorod*, compatível com

comprimento de difusão dos buracos também favorece o desempenho do eletrodo. Além do controle da morfologia, a hematita foi dopada com Pt de forma a ter suas propriedades de transporte aprimoradas. Por fim, o eletrodo foi ainda decorado com partículas metálicas de fosfato de cobalto (Co-Pi), previamente conhecidas por seu poder catalisador na reação de oxidação da água [26]. A combinação de todas essas estratégias resultou em uma fotocorrente igual a $4,25 \text{ mA/cm}^2$ no potencial de $1,23 \text{ V}_{\text{RHE}}$. Este valor corresponde a ~31% da fotocorrente teórica calculada para material de *bandgap* igual a 2,1 eV [27].

Ao longo da última década, muitos métodos para aperfeiçoamento da hematita foram desenvolvidos com sucesso, mas ainda assim há muito espaço para melhorias, uma vez que nenhum material desenvolvido até o momento chegou próximo a eficiência de 15% prevista teoricamente [27]. Até o momento, são muitas as questões a serem respondidas até o desenvolvimento de um eletrodo ideal. A origem do sobrepotencial, por exemplo, ainda não é totalmente compreendida [29]. Também os efeitos de impureza ou dopantes nas propriedades opto-eletrônicas ainda são controversos[28]. Desta forma, trabalhos visando melhor entendimento e aprimoramento das propriedades do material ainda são necessários.

Nesta tese, foram desenvolvidos eletrodos nanoestruturados de hematita visando dispositivos futuros de fotoeletrolise da água. Nós estudamos detalhadamente a influência da temperatura de *annealing* e dopagem de Sn nas propriedades fotoeletroquímicas dos filmes finos. Além do estudo eletroquímico, nós investigamos os efeitos destes parâmetros nas propriedades ópticas do material através de um estudo sistemático, utilizando a técnica de elipsometria espectroscópica. A seguir, os métodos experimentais utilizados neste trabalho serão discutidos.

2.2 Métodos experimentais

De modo a caracterizar o desempenho fotoeletroquímico dos eletrodos produzidos nesta tese, montamos um aparato experimental composto por uma célula eletroquímica de três eletrodos, uma lâmpada de xenônio (Xe) e um potenciostato VersaSTAT 4 controlado por software próprio da *Princeton Applied Research*. A Figura 2.9 (a) é uma fotografia desse aparato. Na célula, ilustrada em Figura 2.9 (b), os três eletrodos são: o filme fino de hematita (fotoanodo), eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado e o contra eletrodo de Pt (catodo). A célula fotoeletroquímica difere de uma célula eletroquímica usual por possuir uma janela óptica para a iluminação do fotoeletrodo. Nós construímos nossa célula fotoeletroquímica em Teflon e em uma das paredes inserimos uma janela de quartzo. O volume da célula é ~ 35 ml e uma solução de 1M NaOH (pH 13.6) foi utilizada como eletrólito em todos os experimentos. A iluminação do fotoanodo foi feita por uma lâmpada de Xe pois seu espectro se assemelha ao solar, e a distância entre a lâmpada e fotoeletrodo foi ajustada de modo que a irradiância sobre o eletrodo fosse igual 100 mW/cm^2 (iluminação de 1 Sol). Esse ajuste foi realizado utilizando-se a resposta de uma célula solar de Si calibrada como referência.

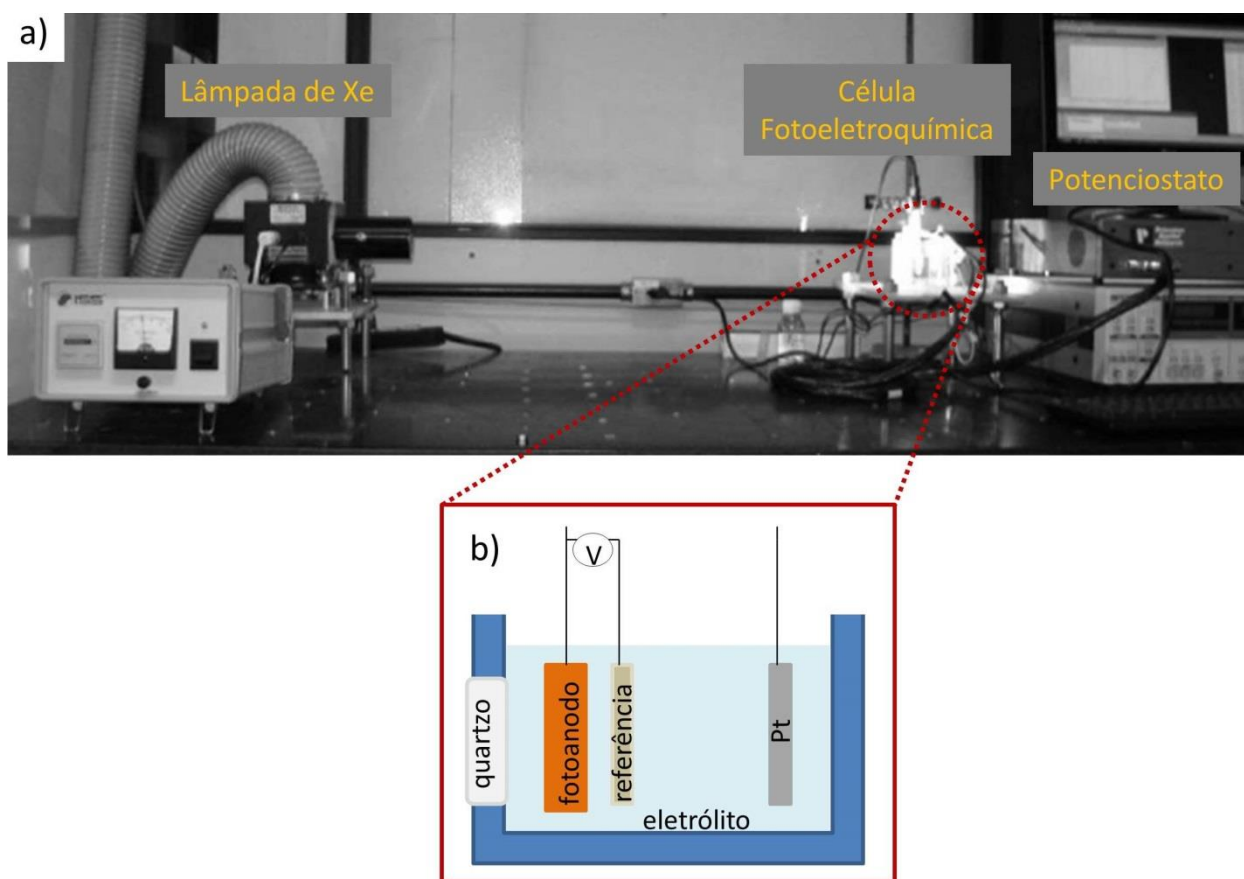


Figura 2.9 (a) Fotografia do aparato experimental utilizado para caracterização fotoeletroquímica, à esquerda está a lâmpada de Xe e à direita estão a célula (iluminada) e o potenciostato.(b) Ilustração esquemática da célula fotoeletroquímica de 3 eletrodos.

2.2.1 Curvas J - V

As curvas de densidade de corrente (J) em função do potencial aplicado (V) na interface eletrodo/eletrólito nas condições de escuro e sob iluminação nos fornecem informações essenciais na caracterização de um fotoeletrodo. De tais medidas são extraídos o sinal da fotocorrente (anódica ou catódica), o potencial de *onset* da fotocorrente e da corrente no escuro e

por fim, a densidade de fotocorrente em função do potencial aplicado, que é um dos principais indicativos da eficiência de um fotoeletrodo. Ressaltando que as medições JxV nessa tese são realizadas em uma célula de 3 eletrodos, de forma que o potencial se refere à diferença de potencial entre eletrodo de hematita e eletrodo de referência. Nesta geometria de medição, estamos interessados nos processos relativos à oxidação da água na hematita.

A aplicação de uma tensão externa entre o eletrodo SC e o eletrodo de referência perturba o estado de equilíbrio da interface discutido na seção 2.1.2. Por exemplo, ao se aplicar uma voltagem positiva no SC (em relação a um eletrodo de referência fixo), o nível de Fermi do SC (E_F) juntamente com as bandas de condução e valência se tornam mais positivos. No entanto, os valores de energia das bandas na superfície se mantêm fixos. Desta forma, a diferença de potencial na camada de depleção aumenta, assim como sua largura em direção ao interior do material. De maneira análoga, ao se aplicar um potencial negativo, o E_F se torna mais negativo. O potencial (em relação ao eletrodo de referência) necessário para eliminar totalmente a curvatura das bandas, ou seja, torná-las planas como antes do contato, é chamado potencial de banda plana (V_{FB}). Estas situações estão ilustradas na Figura 2.10.

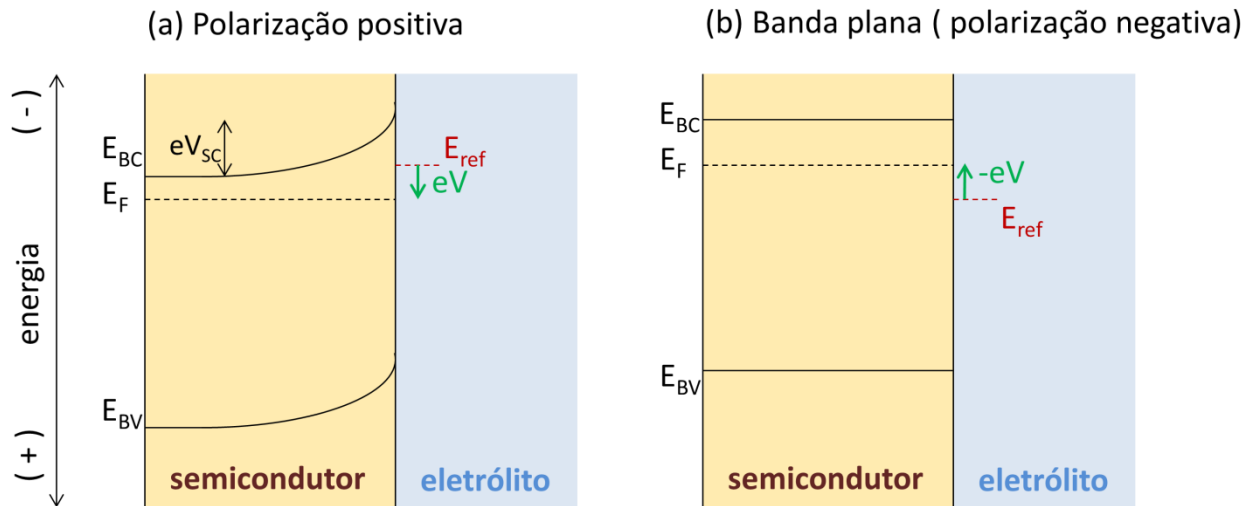


Figura 2.10. (a) Efeito da aplicação de um potencial positivo no SC , e (b) situação de banda plana no SC ao se aplicar um potencial negativo igual à V_{FB} .

A Figura 2.11 ilustra curvas $J \times V$ representativas de um fotoanodo de hematita em ambiente escuro e sob iluminação. A fotocorrente de um eletrodo ideal também está ilustrada no gráfico. No escuro, a curva $J \times V$ se mantém aproximadamente zero em função do potencial até $\sim 1,7 V_{RHE}$ ($\sim 0,7 V_{Ag/AgCl}$). A partir deste valor de potencial, a eletrólise da água é iniciada na superfície do eletrodo. A eletrólise acontece porque o E_F do SC se torna cada vez mais positivo e se aproxima da banda de valência na superfície. E com isso cresce o número de buracos na banda de valência disponíveis para a transferência de carga com o eletrólito. Já quando o eletrodo é iluminado em condições anódicas, ou seja, polarizado mais positivamente que V_{FB} , os buracos fotogerados são acelerados em direção à superfície pelo campo elétrico da camada de depleção. Idealmente, a fotocorrente já seria visível para todos os potenciais mais positivos que V_{FB} . Todavia, a reação de oxidação da água em eletrodos de hematita (e também outros óxidos, como o $BiVO_4$) é iniciada em potenciais de *onset* (V_{ON}) cerca de $\sim 0,6 V$ maiores que V_{FB} [29]. Este

sobrepotencial ($V_{SP} = V_{ON} - V_{FB}$) é geralmente atribuído à cinética da reação de oxidação da água e pode ser reduzido com a adição de catalisadores, como Co-Pi, no eletrodo.[30]

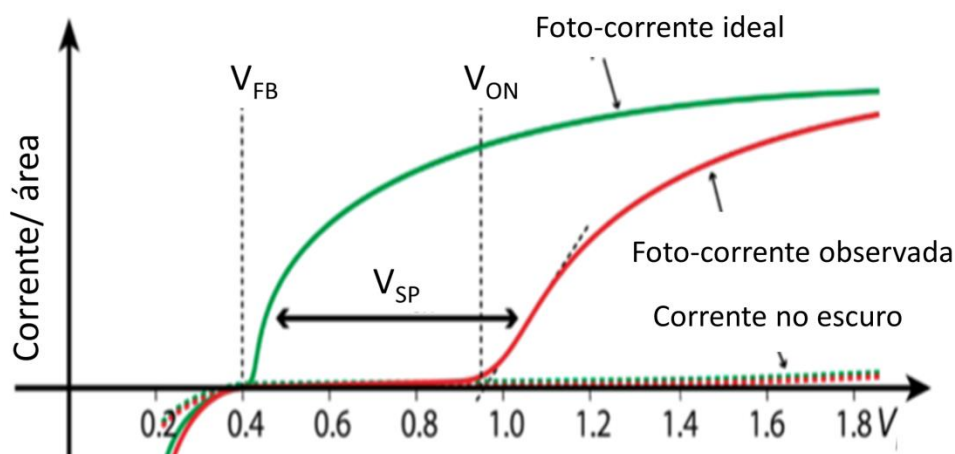


Figura 2.11. Curvas $J \times V$ representativas de um fotoanodo de hematita no escuro e iluminado. A fotocorrente de um eletrodo ideal também é mostrada. A diferença entre os potenciais $V_{ON} - V_{FB}$ determina o sobrepotencial, V_{SP} , do eletrodo. Ilustração adaptada da referência [29].

2.2.2 Impedância Espectroscópica

A posição do nível de Fermi (E_F) do SC na condição de banda plana é a mesma quando o SC está no vácuo. O potencial V_{FB} é o correspondente deste nível na escala de potencial, na qual é expresso em relação ao eletrodo de referência (que por sua vez é fixo em relação ao nível de vácuo). A posição de V_{FB} mais negativa (positiva) que $E_F(H^+/H_2)$ determina se a geração de H_2 é possível (impossível) pelos elétrons foto-gerados no SC. Esta afirmação é equivalente à descrita anteriormente sobre a necessidade da banda de condução ser mais negativa que $E_F(H^+/H_2)$. A

determinação experimental de V_{FB} mais comum na literatura (e utilizada neste trabalho) é feita através da equação de Mott-Schottky:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_D A^2} \left(V - V_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad \text{Equação (2.6)}$$

Onde, C_{SC} é a capacitância da camada de depleção, ϵ é a constante dielétrica do material, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, N_D é a densidade de doador no SC, A é a área de contato entre eletrodo/eletrólito, V é o potencial aplicado, T é a temperatura absoluta e k é a constante de Boltzmann.

A equação de Mott-Schottky é derivada a partir da solução equação de Poisson aplicada na camada de depleção SC/eletrólito. Nesta análise, toda a polarização aplicada pelo potenciostato é refletida na camada de depleção do SC. Também é considerada uma interface perfeitamente plana e sem estados de superfície. *A priori*, estas condições não se aplicam a eletrodos nanoestruturados. Todavia, regiões lineares da curva $(1/C^2) \times V$ com intervalos de até $\sim 1V$ são observados para muitos eletrodos porosos, o que demonstra a aplicabilidade da equação de Mott-Schottky nestes casos.

A determinação de V_{FB} do gráfico de Mott $[(1/C^2) \times V]$ é feita com extrapolação da região linear da curva no eixo do potencial. E a partir da inclinação da reta, N_D pode ser calculado, desde que ϵ e A sejam conhecidos. A Figura 2.12 ilustra um típico gráfico Mott e neles estão indicados os parâmetros dos quais V_{FB} e N_D são calculados. O maior desafio, no entanto, é determinar o valor de C_{SC} em função do potencial aplicado. Esta informação será extraída com técnica de impedância espectroscópica (em seguida, a técnica será chamada por sua sigla em inglês EIS).

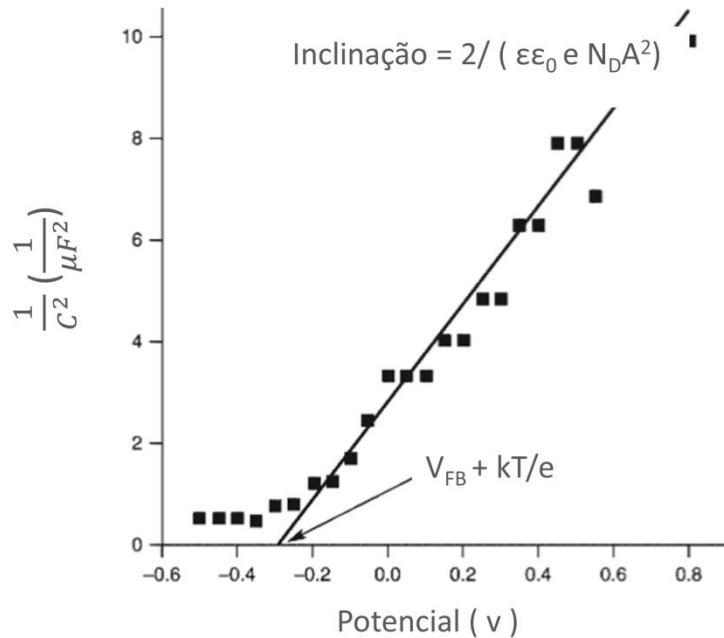


Figura 2. 12. Gráfico de Mott para um eletrodo de ZnO. Os parâmetros V_{FB} e N_D são determinados a partir do ajuste linear dos dados usando a equação de Mott- Schottky. Ilustração adaptada da referência [31]

O experimento de EIS consiste em aplicar no eletrodo um potencial, $V(t)$, que possui uma componente senoidal de pequena amplitude e frequência ω , e medir a resposta eletroquímica do sistema. Ou seja, medir a amplitude e diferença de fase da corrente elétrica resultante, $I(t)$. A partir destes dados, a impedância, $Z(\omega)$, do sistema eletroquímico é determinada a partir da lei de Ohm [$Z(\omega) = V(t) / I(t)$]. A Figura 2.13 (a) ilustra o potencial aplicado e corrente medida, ambos senoidais, a partir dos quais $Z(\omega)$ do sistema é calculada. A grandeza $Z(\omega)$ é um número complexo, e portanto, pode ser representado em um plano complexo, como ilustrado na Figura 2.13 (b), onde suas componentes real, Z_{RE} , e imaginária, Z_{IMG} , são descritas em função do módulo de $Z(\omega)$, $|Z|$, e da diferença de fase, $\Delta\theta$, entre $V(t)$ e $I(t)$.

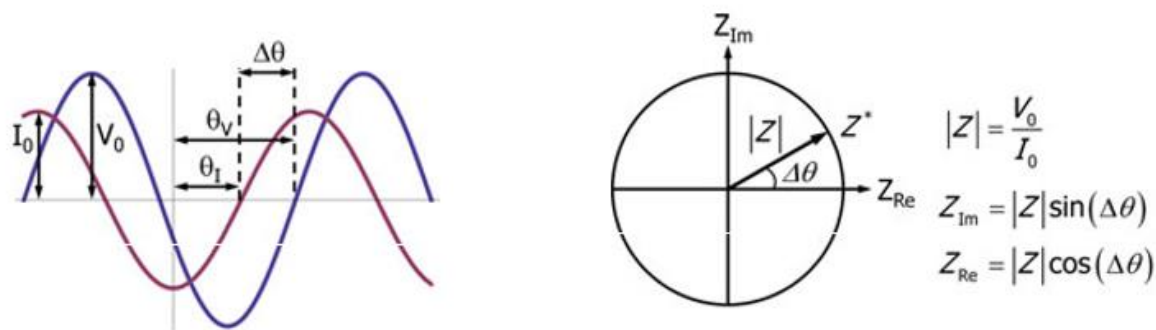


Figura 2. 13. (a) Potencial aplicado e corrente medida em um experimento de EIS. A diferença de fase entre os sinais é dada por $\Delta\theta$. (b) Representação de Z no plano complexo. Ilustração adaptada da referência [6]

Os dados experimentais de uma medida de EIS são usualmente representados nos gráficos de Nyquist, Bode Magnitude e Bode Fase. No gráfico de Nyquist, a componente Z_{IMG} é apresentada em função da componente Z_{RE} , em escala linear. Nos gráficos Bode Magnitude e Fase, $|Z|$ e $\Delta\theta$ são apresentados em função de $\log(\omega)$, respectivamente. Os espectros de impedância fornecem muitas informações sobre o sistema eletroquímico. Todavia, para a identificação da contribuição de cada elemento do sistema eletroquímico nos espectros de impedância é necessário um modelo que simule a resposta do sistema em função de elementos básicos em um circuito equivalente. Dessa forma, a determinação de C_{SC} a partir de medições de EIS implica em um ajuste de minimização de erros entre um espectro de impedância simulado (baseado em um circuito equivalente) e o espectro experimental.

O ajuste dos dados de EIS, coletados em ambiente escuro, foi feito a partir de um circuito R_{SP} , também conhecido como circuito Randles na literatura, ilustrado em Figura 2.14.

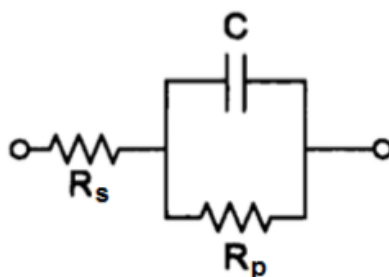


Figura 2. 14. Circuito R_{SP} utilizado para o ajuste dos dados de EIS no escuro.

Neste circuito, a resistência em série R_s representa o somatório das resistências do contato externo com o eletrodo, fios do circuito externo e resistência do eletrólito. R_p representa a resistência à transferência de carga da camada de depleção para o eletrólito e este valor tende para infinito em ambiente escuro, quando não há corrente faradaica no sistema. Por fim, C representa a capacitância equivalente da interface eletrodo/eletrólito. Ou seja, C descreve a associação em série da camada de depleção (C_{SC}) e da camada de Helmholtz (C_H). Fortuitamente, como C_H é maior que C_{SC} , C_{SC} é dominante na associação. Desta forma, os valores de C_{SC} são extraídos do ajuste e em seguida, usados para determinação de V_{FB} e N_D . A construção do gráfico de Mott exige valores de C_{SC} em uma larga faixa de potencial e por esta razão os dados de EIS neste trabalho foram coletados em um intervalo de frequência de 10^5 – 10^{-1} Hz, para valores de potencial de -0,6 a 0,4 $V_{Ag/AgCl}$.

2.2.3 Elipsometria Espectroscópica

A elipsometria é uma técnica óptica de caracterização que analisa a modificação da polarização da luz após sua interação com a matéria. A interação pode ser via reflexão ou transmissão da luz. A partir dos estados inicial e final de polarização da luz é possível determinar características microestruturais da amostra, como por exemplo a espessura e rugosidade em filmes finos. Além disso, análises mais detalhadas permitem a obtenção das funções ópticas das amostras $[(\epsilon_1, \epsilon_2)$ ou $(n, k)]$ e, através destas, diversas informações sobre o material podem ser aferidas, como por exemplo a energia das transições ópticas, coeficiente de absorção, tamanho de grão e porosidade [32, 33, 34].

A técnica consiste em incidir luz com polarização conhecida, geralmente linear, sobre a amostra e medir a polarização da luz refletida. A análise da polarização é feita a partir da decomposição do vetor campo elétrico (\mathbf{E}) da luz em componentes perpendicular (E_s) e paralela (E_p) ao plano de incidência antes e após a interação com a matéria. Desta forma, as medidas de elipsometria são auto-normalizadas, uma vez que refletem a comparação da luz incidente e refletida. A mudança na polarização é usualmente dada pela grandeza ρ , razão complexa dos coeficientes de reflexão de Fresnel para as componentes perpendicular (r_s) e paralela (r_p). O número complexo ρ é escrito da maneira abaixo:

$$\rho = \frac{r_s}{r_p} = \tan(\Psi)e^{i\Delta}, \quad \text{Equação (2.7)}$$

Nesta equação, $\tan(\Psi)$ representa a razão das amplitudes dos coeficientes de reflexão e Δ é diferença de fase entre as componentes r_s e r_p . Em medições de elipsometria por reflexão os

ângulos Ψ e Δ são obtidos. No caso da elipsometria espectroscópica, a determinação de Δ e ψ é realizada em vários comprimentos de onda. No presente trabalho, as medições foram realizadas na faixa do infra-vermelho próximo (0.7 eV) até o ultravioleta (5 eV). Importante ressaltar que ao medir a diferença de fase entre as componentes r_s e r_p , a elipsometria se mostra uma técnica bastante sensível à estrutura da amostra.

Para realizar uma medida de elipsometria são necessários além de uma fonte de luz vários componentes ópticos como polarizadores, analisadores, compensadores e um detector de intensidade. Todas as montagens atuais de elipsômetros envolvem componentes ópticos giratórios; a montagem mais simples, com polarizador fixo e analisador giratório, está esquematizada na Figura 2.15.

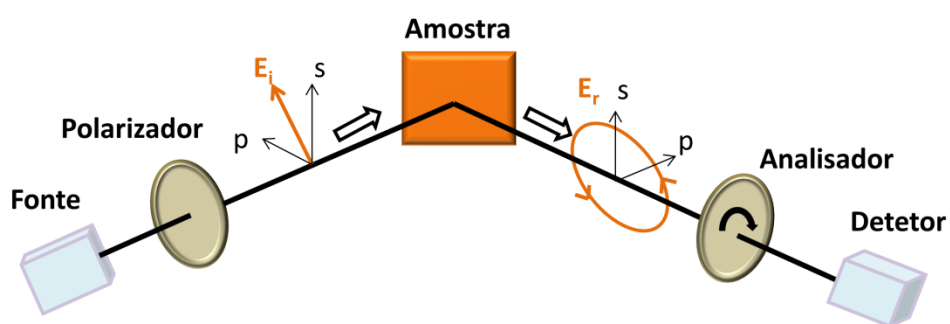


Figura 2.15. Ilustração de um elipsômetro com analisador giratório.

Na montagem ilustrada na Figura 2.15, a fonte de luz emite um feixe não polarizado que passa por um polarizador linear orientado entre as direções s e p de forma que ambas as componentes incidam sobre a amostra. A luz refletida, antes linearmente polarizada, adquire uma polarização elíptica e passa por um analisador que é um polarizador que gira com velocidade

angular constante. A luz que consegue atravessar o analisador a cada instante segue rumo ao detector que converte fótons em sinais de tensão. A análise da variação temporal da intensidade medida durante uma volta do analisador permite a determinação da polarização da luz refletida. Examinando os estados inicial e final de polarização do feixe tem-se as medidas Ψ e Δ .

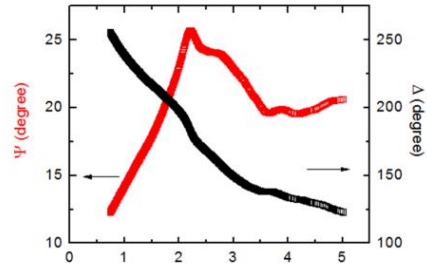
A elipsometria não é uma técnica direta; para chegar às propriedades ópticas do material é necessário construir modelos de multicamadas que representam a amostra e comparar os valores calculados a partir do modelo (teóricos) com os dados experimentais. Os cálculos teóricos vêm da aplicação direta das equações de Fresnel em camadas com determinada composição, espessura e rugosidade. Sendo estes valores desconhecidos, são utilizadas estimativas que são modificadas iterativamente buscando sempre a maior equivalência entre as curvas experimental e teórica. São muitas as técnicas para a análise de dados de elipsometria. Todas elas, no entanto, são baseadas em modelos ópticos, como por exemplo, as teorias de Lorentz e Drude [32], que podem ser implementados diretamente no mesmo software usado na aquisição de dados. A Figura 2.16 ilustra o processo de medida e análise de dados usados na elipsometria.

Para cada filme analisado por elipsometria neste trabalho, os espectros de (Ψ, Δ) foram coletados para quatro ângulos de incidência (55, 60, 65 e 70°). O espectro de transmitância (T), coletado em incidência normal, também foi medido. No intuito de minimizar as possíveis correlações entre os parâmetros de ajuste, todos os dados experimentais [4 (Ψ, Δ) + T] foram analisados simultaneamente. Reflexões originadas na interface substrato/ar foram eliminadas por meio de uma fita adesiva opaca colada nesta interface. A quantificação da qualidade dos ajuste de (Ψ, Δ) é dada pela raiz do erro médio quadrático entre o dado experimental e calculado

(MSE, do inglês *mean square error*). O MSE é calculado em termos das grandezas $N = \cos(2\Psi)$, $C = \sin(2\Psi)\cos(\Delta)$ e $S = \sin(2\Psi)\sin(\Delta)$, de maneira que um ajuste ideal teria $MSE \sim 0$. Mais detalhes das análises de elipsometria serão apresentados no Capítulo 4 na discussão dos resultados obtidos por essa técnica.

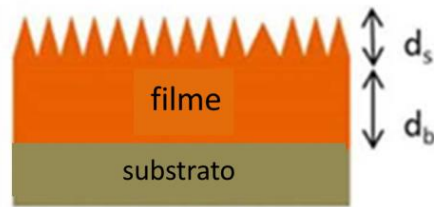
1) Medição

- (Ψ, Δ) em diferentes ângulos de incidência
- Transmitância



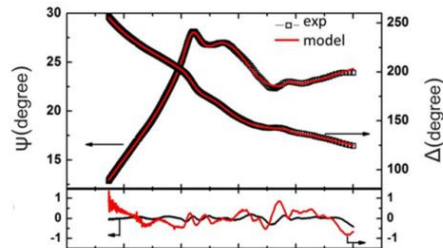
2) Modelo

Modelo óptico multicamadas



3) Ajuste

- Ajuste dos dados experimentais com modelo óptico
- Avaliação do ajuste/modelo!



4) Resultados

- Parâmetros estruturais (espessura, rugosidade, etc)
- Função dielétrica

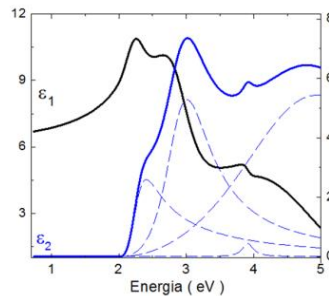


Figura 2.16. Diagrama do processo de medida e análise dos dados em elipsometria.

2.3 Referências

-
- [1] Bolton, J. *Solar Energy* **57**, 37 (1996)
- [2] Dutta, S. *Int. J. Hydrogen Energy*, **15**, 379 (1990)
- [3]. Nozik, A. *Annual Reviews Physical Chemistry.*, **29**, 189 (1978)
- [4] M. X. Tan, P.E. Laibinis, S.T Nguyen, J.M. Kesselman, C.E. Stanton, N. S Lewis. *Progress in Inorganic Chemistry*, **41** 21 (1994)
- [5] K.Rajeshwar. Fundamentals of semiconductor electrochemistry and photoelectrochemistry. *Encyclopedia of electrochemistry* (2007).
- [6] Editado por Roel van de Krol e Michael Gratzel. *Photoelectrochemical Hydrogen Production*. NY, Springer (2012)
- [7] Ilkay Cesar. *Solar Photoelectrolysis of Water with Translucent Nano-Structured Hematite Photoanodes*. École Polytechnique Fédéral de Lausanne.(2007)
- [8] A. Heller.. *Acc. Chem. Res.*, **14**, 154 (1981)
- [9] K. Rajeshwar .. *J Appl Electrochem.* **37**,765 (2007).
- [10] S. Chen and L.-W. Wang. *Chem. Mater.* **24**, 3659 (2012)
- [11] K. Sivula, R. Zboril, F. Le Formal, R.Robert, A. Weidenkaff, J. Tucek, J. Frydrych and M. Gratzel. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 7436 (2010).
- [12] Hardee, K. L.; Bard, A. J.. *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1024 (1976)
- [13] D. K. Bora, A. Braun, E. C. Constable . *Energy Environ. Sci.*, , **6**, 407 (2013)
- [14] D. A. Wheeler, G. Wang, Y. Ling, Y. Lee e J. Lang.. *Energy Environ. Sci.*, 5, 6682 (2012)
- [15] Z.Shi, X. Wen, Z. Guan. D. Cao, W. Luo e Z. Zou. *Annals of Physics* **358**, 236 (2015)
- [16] J. Brillet, J.H Yum, M. Cornuz, T. Hisatomi, R. Solarska, J.Augustynski, M. Graetzel and K. Sivula. *Nat. Phot* **6**, 824 (2012)

-
- [17] J.W. Jang, C. Du¹, Y. Ye, Y. Lin, X Yao, J.Thorne¹, E. Liu, G. McMahon, J. Zhu, A. Javey, J. Guo & D. Wang *Nat.Comm.* doi 10.1038/ncomms3651
- [18] J. Engel and H. L. Tuller. *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **16**, 11374 (2014)
- [19] Z. Li,W. Luo, M. Zhang, J. Feng and Z. Zou. *Energy Environ. Sci.*, **6**, 347 (2013)
- [20] A. Kay, I. Cesar and M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 15714 (2006)
- [21] J. A. Glasscock, P. R. F. Barnes, I. C. Plumb and N. Savvides,*J. Phys. Chem. C*, **111**, 16477 (2007)
- [22] A Mao, J – G. Park, G. Y. Han, and J. H Park. *Nanotechnology* **22**, 175703 (2011)
- [23] Y. Lin, S. Zhou, S. W. Sheehan, and D. Wang *J.Am.Chem.Soc.* **133**, 2398 (2011)
- [24] X. Shi, K. Zhang,K. Shin, J. H. Moon, T.W. Leec and J. H. Park :*Phys.Chem.Chem.Phys.*, **15**, 11717 (2013)
- [25] J. Y. Kim, G. Magesh, D. Hyun Youn, J. Jang, J. Kubota, K. Domen, and J. Sung Lee. *Sci. Reports* **3**, 2681 (2013).
- [26] M. W. Kanan, Y. Surendranath and D. G. Nocera. *Chem.Soc.Rev.*,**38**, 109 (2009)
- [27] A. B. Murphy, P. R. F. Barnes, L. K. Randeniya, I. C. Plumb, I. E. Grey, M. D. Horne, and J. A. Glasscock, *Int. J. of Hydrogen Energy* **31**, 1999 (2006).
- [28] Z. Li,W. Luo, M. Zhang, J. Feng and Z. Zou. *Energy Environ. Sci.*, **6**, 347 (2013)
- [29] K. Sivula. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 1624 (2013)
- [30] D. K Zhong,.; M Cornuz,.; K Sivula,.; M Gratzel,.; D. R Gamelin,. *Energy Environ. Sci.* **4**, 1759 (2011)
- [31] K. Gelderman, L. Lee, and S. W. Donne. *Journal of Chemical Education* • **84** 685 (2007)
- [32] Hiroyuki Fujiwara. *Spectroscopic Ellipsometry.Pronciples and Applications*.John Wiley & Sons. (2007)

[33] Jian Li, Jie Chen et al. *Appl. Phys. Lett.* 97, 181909 (2010)

[34] Robert W. Collins, André S Ferlauto et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 78, 143 (2003)

3 ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOELETROQUÍMICAS DE FILMES FINOS DE HEMATITA

3.1 Síntese e caracterização fotoeletroquímica dos eletrodos de hematita

3.1.1. Síntese

O primeiro passo deste trabalho foi a preparação dos filmes finos de hematita. Testamos vários métodos de deposição de filmes finos como por exemplo, evaporação de precursor sólido, deposição *layer-by-layer* usando polímeros e *spray* de solução precursora. Após numerosas tentativas sem sucesso finalmente desenvolvemos um protocolo eficiente para deposição dos filmes usando a técnica de *spin-coating*. A solução precursora foi elaborada a partir de uma adaptação do procedimento sol-gel desenvolvido para filmes finos de ZnO [1]. A solução é produzida pela combinação de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em metoxietanol (30ml), um solvente viscoso, e

etanolamina (0.75ml), um dispersante, resultando em uma solução marrom escuro, translúcida e viscosa. A concentração otimizada de Fe na solução foi determinada em 0.25 mol/L. A deposição da solução no substrato por *spin coating* é realizada em duas etapas: 1200 rpm por 60 s para distribuição da solução sobre o substrato, seguidos por mais 60 s a 4000 rpm para evaporação do excesso de solvente. Após a deposição da solução, os filmes são aquecidos por 10 min a 300°C em atmosfera ambiente para eliminação do restante do solvente. Este processo de deposição de uma camada é ilustrado na Figura 3.1.

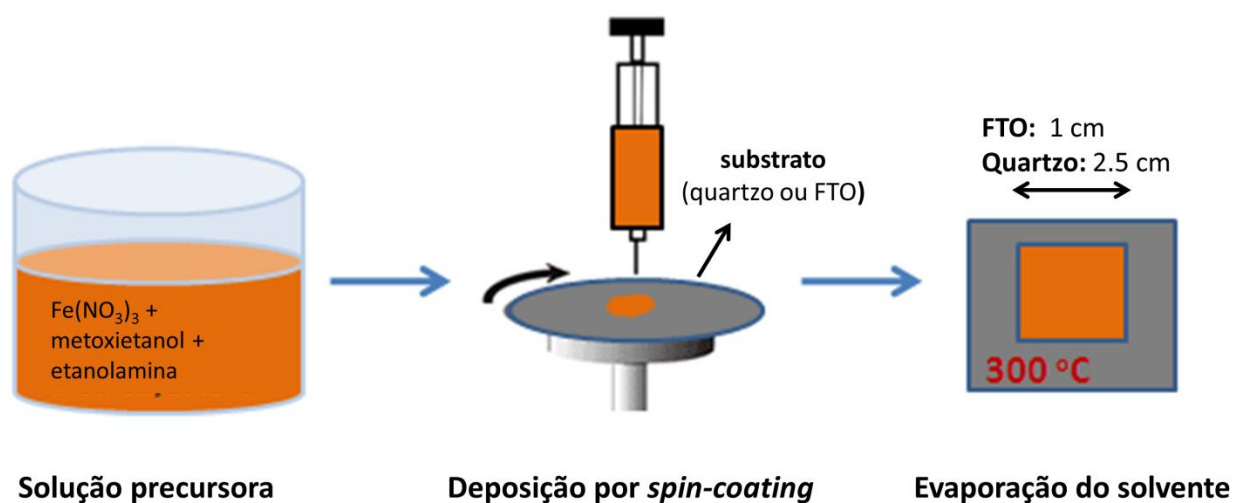


Figura 3.1 Ilustração do processo de fabricação dos filmes finos de hematita produzidos neste trabalho.

Os filmes de hematita foram depositados em substratos de quartzo ou de vidro resistente à alta temperatura (aluminossilicato) recoberto com uma camada de um óxido transparente condutor ($\text{SnO}_2:\text{F}$, chamando ao longo do texto de FTO). Em ambos os casos, os substratos foram cuidadosamente lavados com detergente de baixo resíduo e enxaguados diversas vezes com água deionizada em banho ultrassônico. Os substratos de quartzo ainda foram tratados por

plasma de O₂ por 7 min para funcionalização da superfície e maior aderência da solução durante o *spin coating*.

A espessura dos filmes finos é controlada através da quantidade de camadas depositadas. Filmes de 1 a 10 camadas foram produzidos neste trabalho e a espessura média de uma camada é 60 nm. Por fim, o filme é aquecido em alta temperatura ($T > 450^{\circ}\text{C}$) para cristalização do material, inicialmente um hidróxido amorfo, na fase α - Fe₂O₃. Na Figura 3.2 (a), a composição do filme é verificada pelo difratograma de uma amostra de 5 camadas, aquecida a 500 °C por 4h, no qual somente picos associados à fase hematita são observados. Os filmes de hematita possuem características importantes, tais como: excelente aderência ao substrato, homogeneidade e translucidez. A uniformidade e espalhamento especular da luz, ambos essenciais para o estudo das propriedades ópticas por elipsometria, são ilustrados na Figura 3.2 (b) por uma fotografia, onde é possível ler com nitidez o texto abaixo do filme, e em Figura 3.2 (c), por uma imagem de microscopia óptica com 5x de aumento, na qual é constatada a ausência de imperfeições no filme, como impurezas ou buracos. A caracterização dos filmes por microscopia eletrônica de varredura (SEM), Figura 3.3 (a) e (b), mostra a natureza altamente porosa do material, com estruturas da ordem de nanômetros, sendo esta uma característica muito favorável para seu uso como fotoeletrodo.

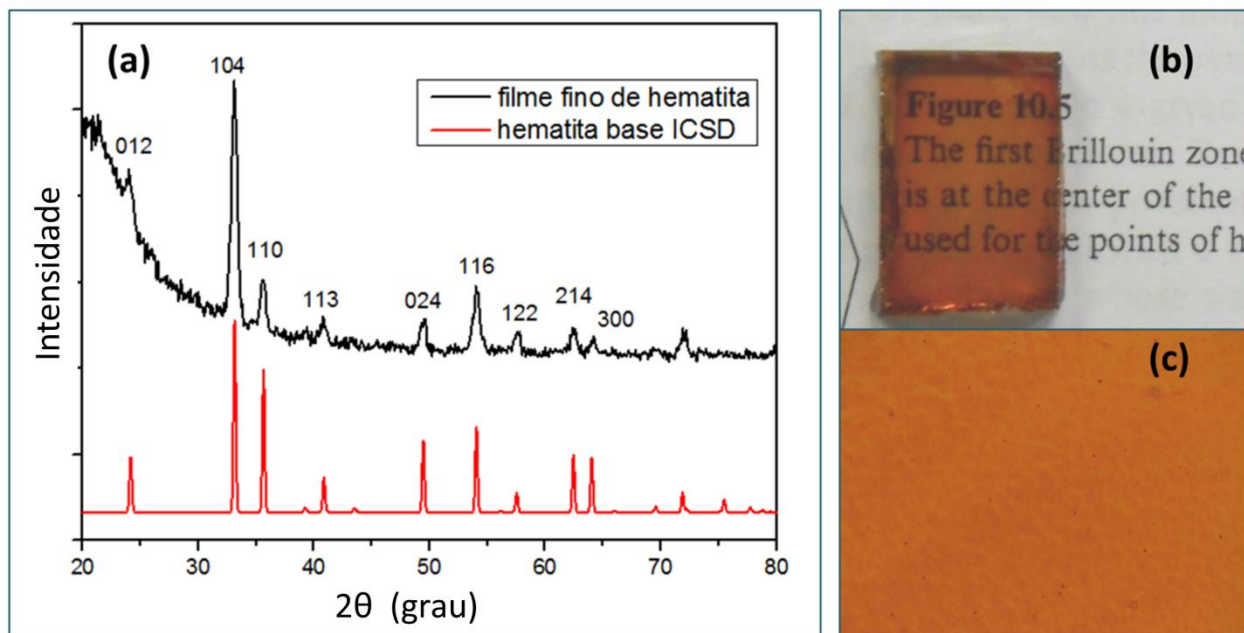


Figura 3.2. (a) Difratoograma de um filme de hematita produzido pela deposição de 5 camadas da solução e aquecido a 500 °C por 4 h em atmosfera ambiente. Apenas picos relacionados à fase hematita estão presentes; (b) fotografia de um filme de 5 camadas depositado em FTO e (c) imagem de microscopia óptica do filme (aumento 5x).

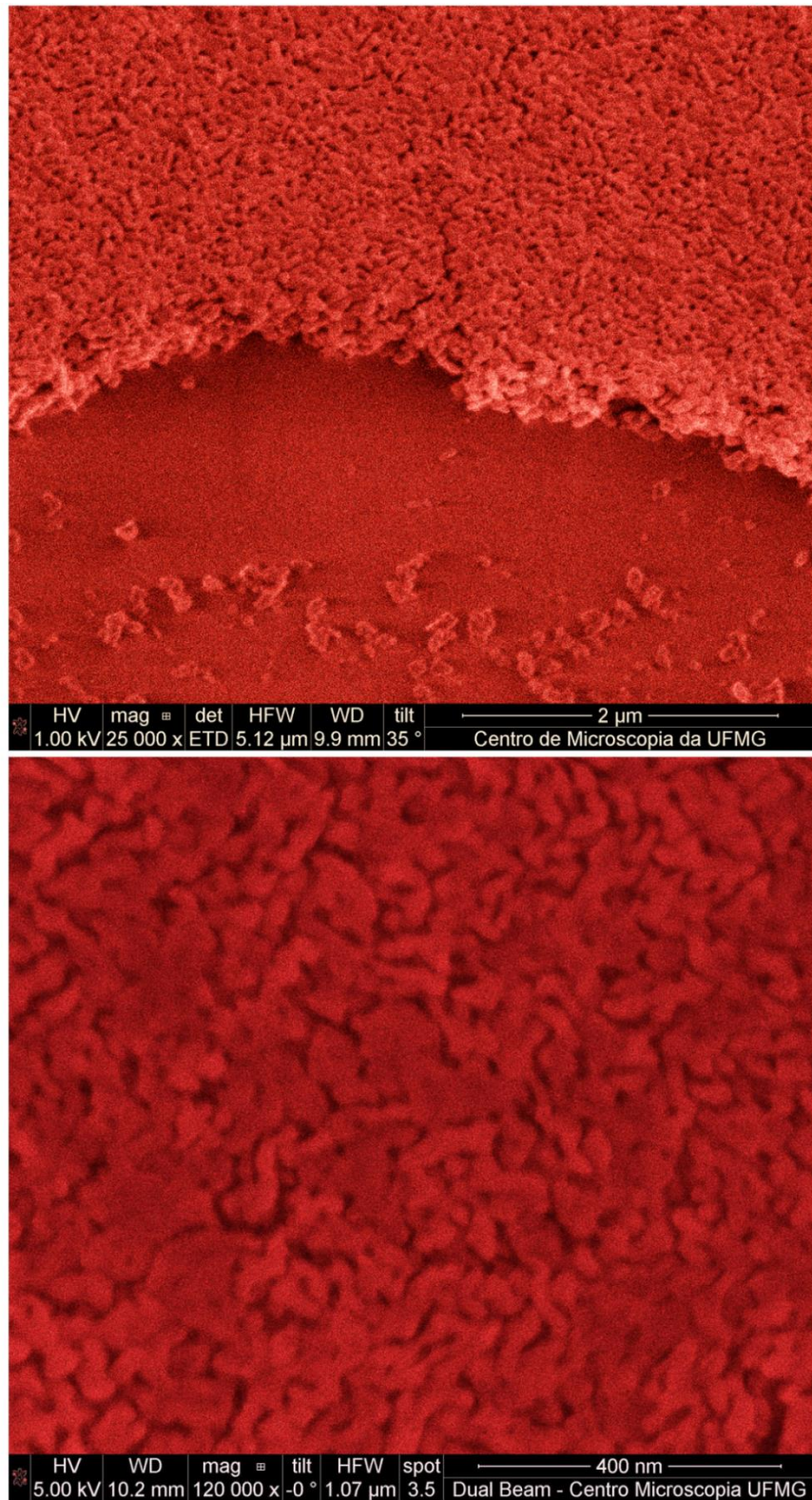


Figura 3.3. Imagens SEM coloridas de um filme de hematita com 5 camadas depositado sobre quartzo.

3.1.2. Resultados iniciais de fotoeletroquímica: otimização da amostra e instrumentação

Os filmes destinados para os experimentos de fotoeletroquímica foram depositados sobre substratos de FTO. Durante a deposição, uma faixa do substrato foi protegida com fita adesiva e, desta maneira, preservada para o contato elétrico com o circuito externo da célula eletroquímica. Os eletrodos foram produzidos segundo o modelo ‘envelope’ desenvolvido pelo laboratório do prof. Maximiliano Munford, da UFV e ilustrado na Figura 3.4 [2]. A região de contato entre FTO e circuito externo é cuidadosamente protegida por uma fita de Teflon, impermeável e resistente a ambientes de alto pH. A região do filme de hematita exposta ao eletrólito e à luz é limitada por uma máscara de área igual a $0,283 \text{ cm}^2$.

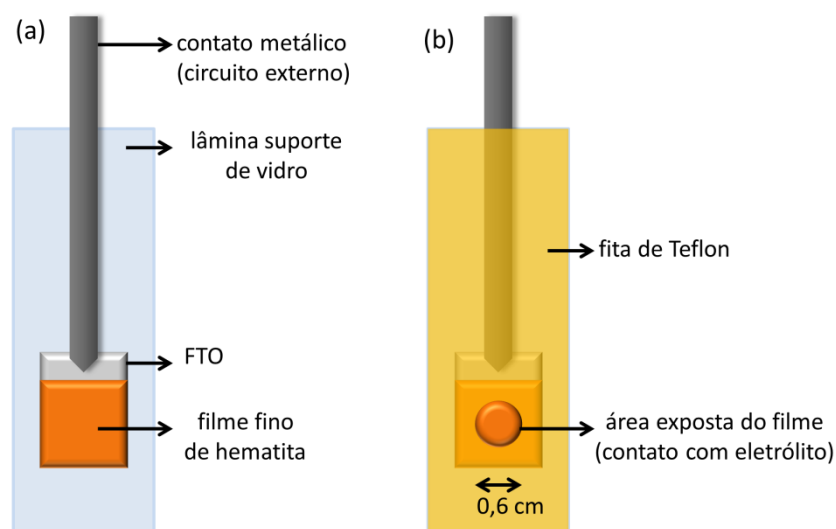


Figura 3.4. Ilustração do eletrodo tipo envelope. Em (a) é mostrado o filme de hematita sobre substrato de FTO apoiado em uma lâmina de vidro. O contato elétrico do filme com o circuito externo é feito na área preservada do FTO (sem filme). (b) Eletrodo coberto pela fita de Teflon impermeável; apenas uma área de $0,28 \text{ cm}^2$ do filme entra em contato com o eletrólito. O contato elétrico é protegido.

Com o propósito de alcançar a melhor desempenho dos filmes de hematita como fotoanodos na reação de quebra da água, nós realizamos uma série de experimentos variando condições de síntese dos filmes, tais como espessura (via número de camadas) e tempo/temperatura de *annealing*. Também alteramos o *setup* experimental para identificar sobre qual face da amostra, ou seja, filme ou substrato, a luz deve ser incidida. Os experimentos realizados nesta otimização são exclusivamente do tipo corrente *versus* potencial (J x V), nas quais o valor de potencial corresponde à diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência Ag/AgCl sat. Adotando o valor de pH de 13,6 para a solução 1 M NaOH, a escala de potencial pode ser convertida para a escala reversível de hidrogênio (RHE) pela equação de Nernst [3],

$$V_{\text{RHE}} = V_{\text{Ag/AgCl}} + 0,197 + 0,059 \cdot \text{pH} = V_{\text{Ag/AgCl}} + 1 \quad \text{Equação (3.1)}$$

A densidade de corrente (J) juntamente com o potencial de *onset* (V_{ON}) serão utilizados para comparações entre os diversos experimentos. As curvas J x V serão apresentados em função do parâmetro de síntese/instrumento modificado.

A) Temperatura e tempo de *annealing*

O passo final na síntese dos filmes é o tratamento térmico em alta temperatura, *annealing*, necessário para conversão do hidróxido de ferro amorfo na fase cristalina da hematita. A temperatura na qual este processo acontece é de enorme importância para aplicação do filme como fotoanodo e os fenômenos envolvidos neste processo serão discutidos em detalhes em uma sessão adiante dedicada a este assunto. Neste experimento inicial, produzimos 3 amostras com 5 camadas e as tratamos por 4h a 500 °C, 600 °C e 700 °C. O desempenho destes filmes é mostrado na Figura 3.5 (a), onde constatamos a grande variação na corrente dos filmes em função da

temperatura. O filme tratado na maior temperatura produziu a maior densidade de corrente. Quanto ao tempo do tratamento térmico, realizamos testes com 30, 60, 120 e 480 min, todos a 750 °C, e os resultados estão na Figura 3.5 (b). A maior corrente foi encontrada para o filme tratado por 30 min. A mais provável razão para este resultado pode estar na alteração do substrato quando submetido à altas temperaturas. Longos períodos de *annealing* comprometem a condutividade elétrica do FTO [4], e tal degradação do substrato é diretamente refletida em uma performance inferior dos fotoanodos. Assim, adotamos um período de *annealing* de 30 min para as todas as amostras seguintes neste trabalho.

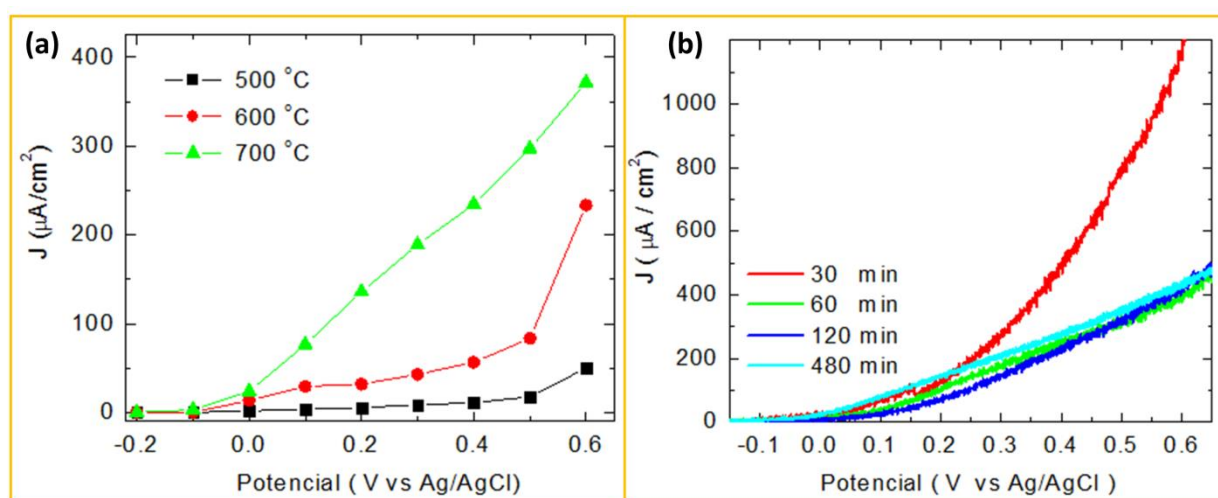


Figura 3.5 (a) $J \times V$ em função da temperatura de *annealing* para eletrodos de hematita com 5 camadas aquecidos por 4 h e (b) $J \times V$ em função do tempo de *annealing* para eletrodo de hematita com 1 camada.

B) Espessura do filme de hematita

Neste estudo, preparamos amostras com 1, 4, 7 e 10 camadas sobre substratos de FTO com dimensões de 1x1 cm. A espessura de cada camada é de aproximadamente 60 nm. Após a

deposição, todas as amostras foram aquecidas por 30 min a 750 °C. As curvas J x V para tais amostras estão apresentadas na Figura 3.6. Observamos que tanto a densidade de corrente quanto o potencial de *onset* são influenciados pela espessura da amostra: há um decréscimo da densidade de corrente em função da espessura e também um deslocamento positivo do potencial de *onset* para maiores valores a medida que o eletrodo de hematita é mais espesso.

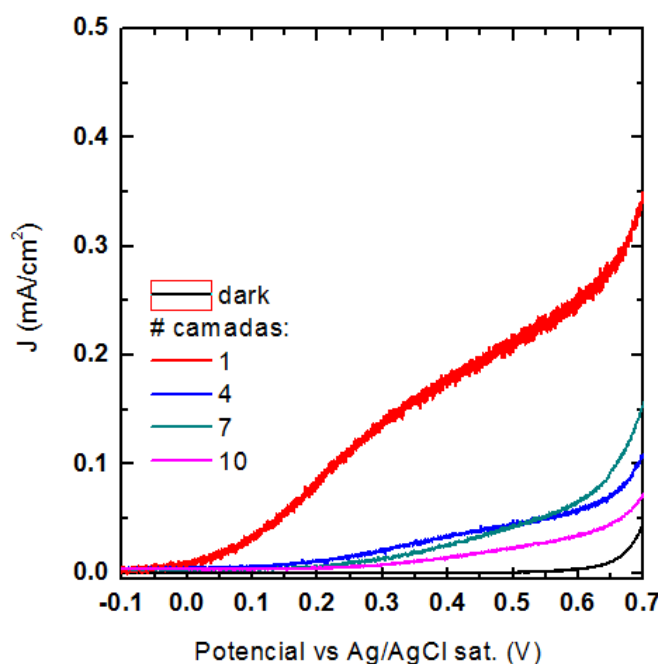


Figura 3. 6 Curvas JxV em função da espessura dos anodos de hematita iluminados na interface eletrólito/filme.

C) Lado da iluminação

O lado da amostra sobre o qual a luz incide tem grande impacto em sua performance. A luz pode incidir na amostra sobre a face do filme que está em contato com o eletrólito ou sobre o substrato transparente, conforme ilustrado na Figura 3.7. Amostras de 1, 4, 7 e 10 camadas foram

caracterizadas por medições do tipo JxV, mostrado em Figura 3.8, quando iluminadas sobre cada uma das faces. Em todas as amostras, a densidade de corrente é maior quando o filme é iluminado pelo lado do substrato FTO. No entanto, tal diferença depende da espessura da amostra; quanto mais espesso o filme, maior é a diferença de seu desempenho em função do lado da iluminação.

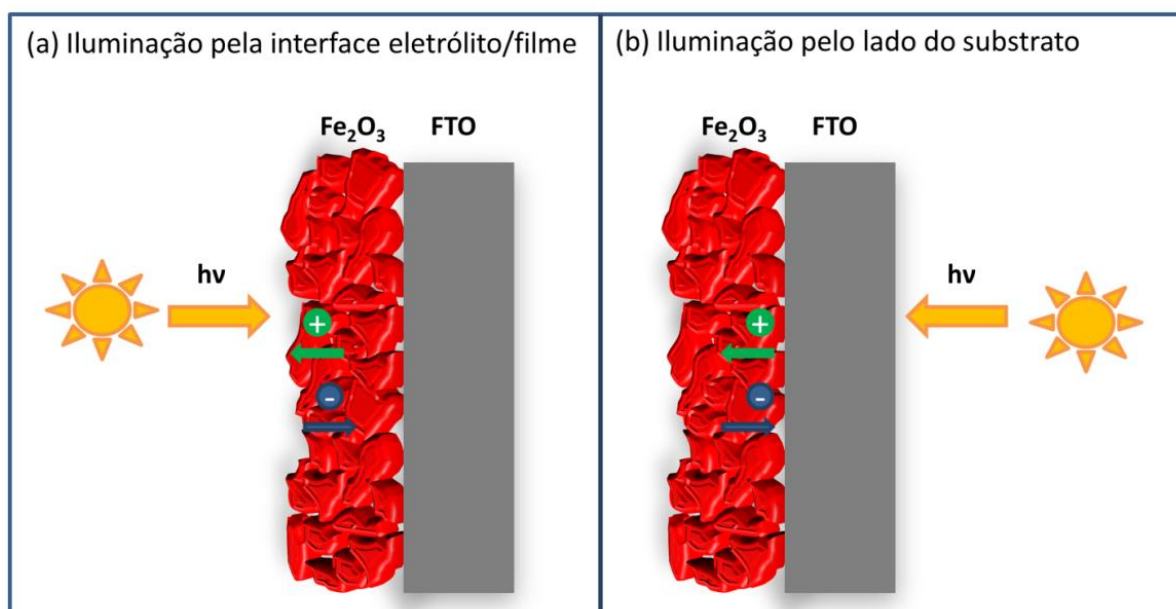


Figura 3.7 Iluminação do fotoanodo (a) pela face do filme em contato com o eletrólito e (b) pelo substrato. As bolinhas verde e azul representam, respectivamente, os buracos e elétrons gerados pela absorção de um fóton com energia maior que *bandgap*.

A medida que é transmitida pelo material, a luz tem sua intensidade atenuada exponencialmente com o coeficiente de absorção, de acordo com a lei de Beer-Lambert ($I = I_0 \cdot e^{-\alpha d}$). Se a espessura do filme for da ordem ou maior que *comprimento de penetração* da luz, $\delta = 1/\alpha$, existirá então um considerável gradiente de intensidade de luz ao longo da espessura da amostra. Considerando $\alpha = 1.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, para um fóton de energia $h\nu = 2.5 \text{ eV}$, δ é

igual a 67 nm. Ou seja, mesmo na amostra mais fina, de 1 camada, o gradiente na intensidade da luz já é apreciável. Isto significa que ao se iluminar o filme pela face em contato com eletrólito, a maior parte dos portadores de carga fotogerados estará nesta região de depleção. Os buracos reagem na superfície, portanto já são gerados no local onde devem reagir; mas os elétrons devem alcançar o circuito externo e para isso devem percorrer toda espessura do filme até o substrato condutor. No caso da iluminação pelo lado do substrato, a maior parte dos elétrons fotogerados se encontra próxima ao circuito externo. Nesse caso, a difusão dos buracos para a superfície deve ser o fator limitante da reação, porém como os filmes são altamente porosos o caminho percorrido pelos buracos até o eletrólito não depende tanto da espessura. Desta forma, a performance de fotoanodo em função do lado da iluminação é limitada pela eficiência do transporte dos portadores de carga: transporte de elétrons, no caso da iluminação pelo lado do eletrólito e transporte de buracos, para a iluminação pelo lado do substrato. Aplicando esta discussão aos resultados da Figura 3.8, fica claro que a baixa condutividade elétrica, provavelmente combinada com (e também origem da) uma alta taxa de recombinação dos portadores é o grande fator limitante da fotocorrente obtidas quando os filmes são iluminados pela face do eletrólito. E esse fator limitante é amplificado com a espessura da amostra, afinal, a perda de elétrons será dependente do caminho que os mesmos devem percorrer até o circuito externo. Importante notar que no caso da iluminação pela face do FTO, a queda de corrente dos filmes em função da espessura é bem menor quando comparada com a iluminação pela outra face (Figura 3.6). Este resultado mostra que o transporte de elétrons para o circuito externo é o fator limitante no desempenho dos fotoanodos, apesar do comprimento de difusão de buracos na hematita ser muito pequeno (~ 4 nm) e a reação de oxidação ser complexa e lenta [3].

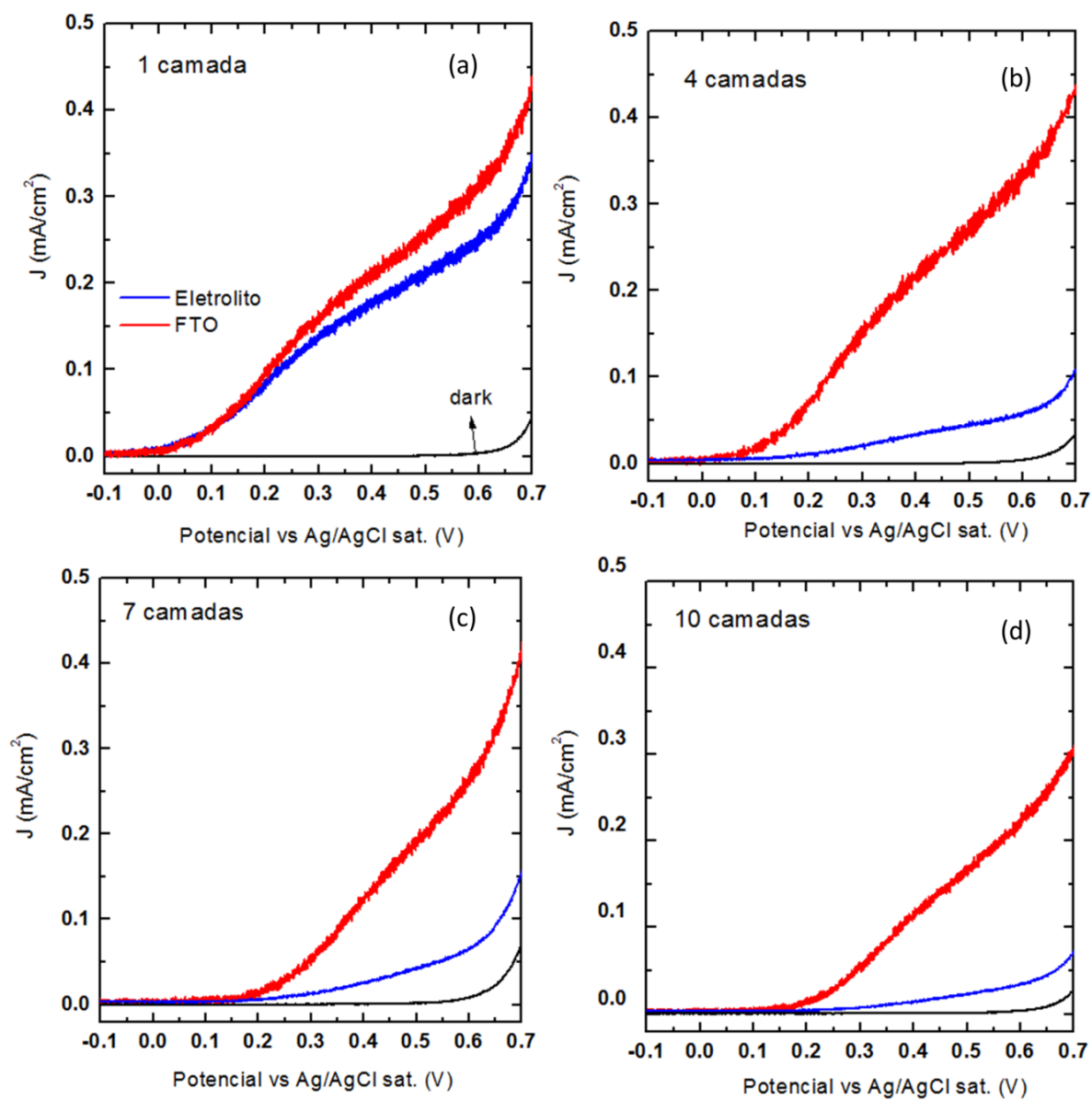


Figura 3.8 Curvas $J \times V$ para anodos de hematita com (a) 1 camada, (b) 4 camadas, (c) 7 camadas e (d) 10 camadas iluminados sobre ambas as faces: eletrólito e substrato.

3.2 Propriedades fotoeletroquímicas dos filmes finos de hematita em função da temperatura de *annealing*

Como brevemente observado na sessão anterior, a temperatura do tratamento térmico exerce grande impacto nas propriedades fotoeletroquímicas dos filmes finos de hematita. Na literatura, este fenômeno já foi diversas vezes observado [5, 6, 7, 8]. O *annealing* em alta temperatura, necessário para formação da fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, induz mudanças na microestrutura da amostra, como crescimento e coalescência dos grãos. Além disso, o *annealing* também pode propiciar a incorporação de impurezas dopantes oriundas do substrato de FTO [4, 5]. Estes processos, que podem ocorrer simultaneamente, têm potencial para modificar as propriedades elétricas e ópticas do material e desta forma, afetar consideravelmente o desempenho fotoeletroquímico dos filmes.

Em busca de maior entendimento do efeito do *annealing* em nossas amostras, nós produzimos uma série com 5 amostras de 1 camada sobre FTO que foram aquecidas por 30 min em diferentes temperaturas: 450 °C, 600 °C, 675 °C, 750 °C e 800 °C. As curvas J x V para essas amostras são apresentadas na Figura 3.9. A iluminação de todos os experimentos foi feita sobre lado do eletrólito com irradiância de 100 mW/cm². Verifica-se que o potencial de *onset* da fotocorrente é por volta de 0,05 V_{Ag/AgCl} (~1,0 V_{RHE}) e que não há diferenças significativas entre as amostras neste quesito. No entanto, para potenciais maiores que o *onset*, a fotocorrente é imensamente dependente da temperatura na qual o filme foi submetido. A fotocorrente do filme tratado a 450 °C é praticamente nula, e para os filmes de 600 °C e 675 °C as densidades de corrente são modestas, por volta de 30 - 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Contudo, para as amostras aquecidas a

750 °C e 800 °C a corrente aumenta significativamente e alcança valores da ordem de 0,3 mA/cm² em 0,4 V. Embora tal valor seja apenas uma fração da corrente alcançada por eletrodos de hematita “estado da arte” (3 - 4 mA/cm²) é importante ressaltar que nossas amostras são muito finas (~ 60 nm) e nenhuma otimização, seja microestrutural ou físico/química, foi realizada. Como um dos objetivos deste trabalho é estudar detalhadamente as propriedades ópticas dos filmes de hematita por elipsometria (Capítulo 4), nós intencionalmente desenvolvemos amostras relativamente compactas e planas.

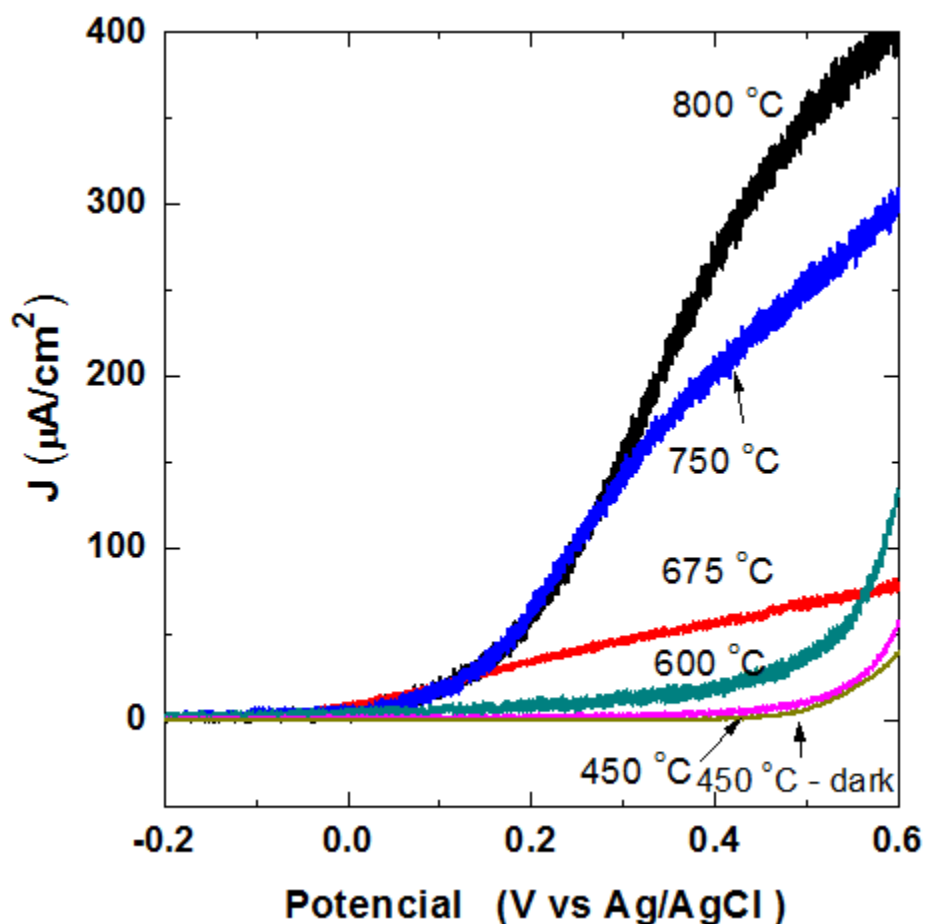


Figura 3.9 JxV para amostras de 1 camada de hematita tratadas por 30 min em diferentes temperaturas.

A compreensão das curvas $J \times V$, em especial sua dependência com a temperatura de *annealing*, só é possível através do entendimento das propriedades físicas dos filmes modificadas pela temperatura. Com este fim, nós realizamos medidas de impedância espectroscópica nas amostras na ausência de iluminação (*dark*) para estudar a interface eletrodo/eletrólito e assim extraímos informações sobre a capacitância da mesma, resistências de transferência de carga, valores de potencial de banda plana (V_{FB}) e também a densidade de portadores (N_D). Os dois últimos foram calculados conforme a equação de Mott discutida na sessão 2.2.2 do capítulo anterior. Os dados de EIS foram coletados em um intervalo de frequência de $10^5 - 10^{-1}$ Hz para valores de potencial $-0,6$ a $0,4 V_{Ag/AgCl}$. A análise dos dados foi feita com o software Zview através de modelamento com o circuito equivalente do tipo RC_{sp} ilustrado na Figura 3.10. Neste ajuste, o capacitor foi substituído por um elemento de fase constante (CPE), usualmente utilizado no ajuste de eletrodos nanoestruturados. Valores de fase do CPE entre 0,9 e 1,0 são característicos de capacitores [2] e em todos os ajustes deste trabalho, a fase se manteve neste intervalo. Também na Figura 3.10, as curvas Bode Magnitude e Fase e também o Nyquist para o potencial de $0,0 V_{Ag/AgCl}$, relativos as amostras tratadas a $450^\circ C$ e a $750^\circ C$, juntamente com os respectivos ajustes (extrapolados na região de baixa frequência) são apresentados. Vale ressaltar que para cada amostra foram medidos espectros de impedância em 10 potenciais DC diferentes, resultando em um total de 50 ajustes e por esta razão apenas os exemplos da Figura 3.10 foram incluídos no texto.

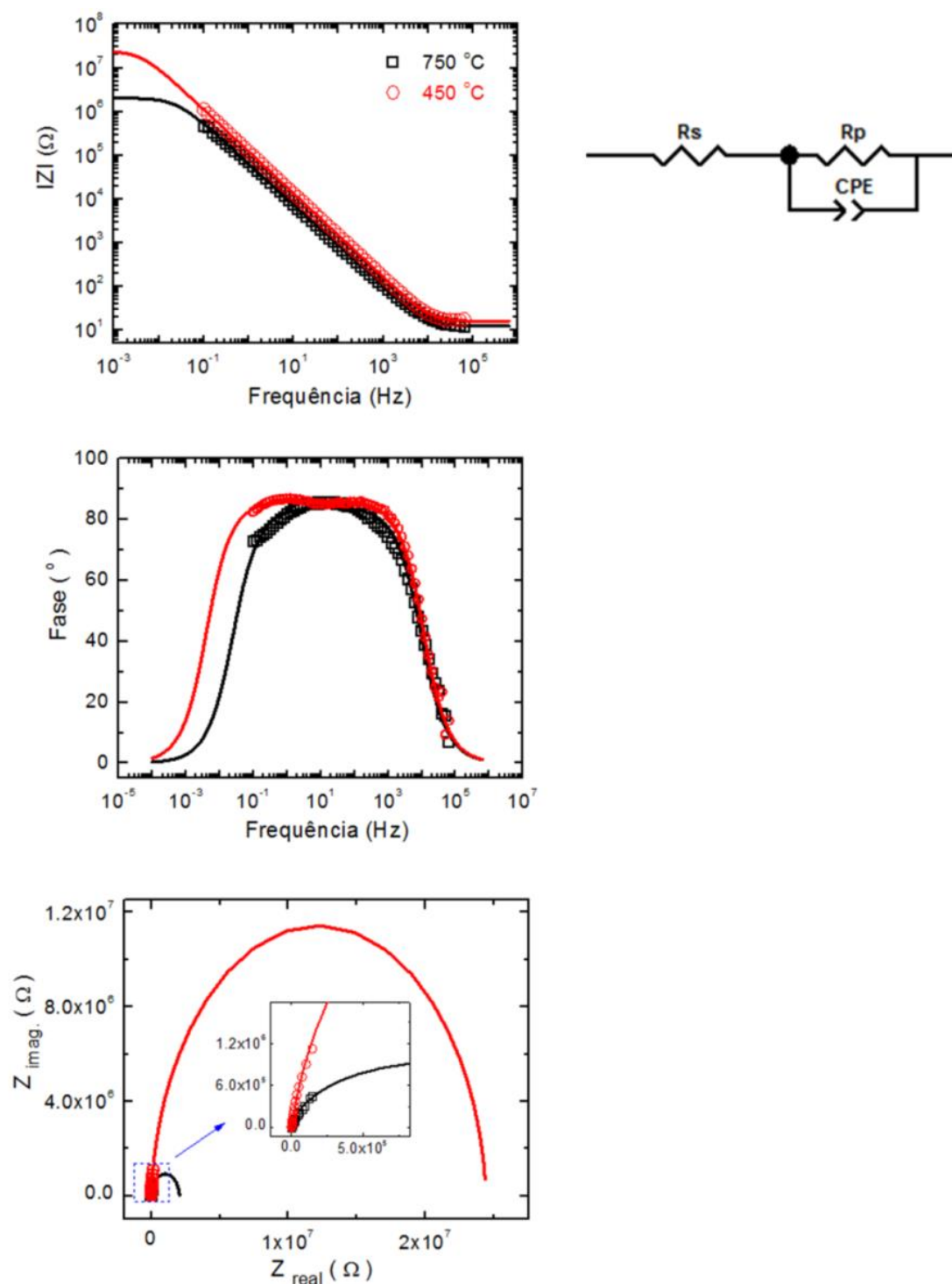


Figura 3.10 Gráficos de magnitude, fase e Nyquist produzidos com dados experimentais de impedância (símbolos) e ajustes/simulação (linhas) para os eletrodos tratados a 450 °C (vermelho) e 750 °C (preto). O circuito R_{SP} usado no ajuste e simulação também é ilustrado à direita.

A análise das curvas de $|Z|$ para as amostras de 450 e 750 °C nos fornece informações sobre as propriedades do sistema. Na região de alta frequência, onde as curvas para ambas as temperaturas independem da frequência (ω), obtemos informação sobre a resistência R_s , que é soma das resistências do eletrólito e substrato. A variação desta quantidade entre as duas amostras é mínima (ambas no intervalo de 12 a 15 Ω). Já na região de baixa frequência, $|Z|$ é dado pela soma $R_s + R_p$. Como no sistema não há passagem de corrente faradaica para potencial igual a 0,0 V, em ambiente escuro, R_p tende para valores altos, da ordem de $10^6 - 10^7 \Omega$. A diferença de valor entre as amostras não tem significado neste caso, pois o erro associado ao cálculo de R_p é da ordem de 50 %.

A variação da capacitância não é tão clara somente pela análise gráfica da Figura 3.10, mas o ajuste dos dados mostra uma variação da capacitância entre os anodos. Com os valores de capacitância calculados no ajuste, produzimos o gráfico de Mott-Schottky ($1/C^2 \times V$), mostrado na Figura 3.11, para todas as amostras da série de temperatura. Todas as amostras apresentaram uma inclinação positiva da curva, típica para semicondutores dopados do tipo n. Desta forma, seguimos para a determinação V_{FB} e N_D via aplicação da equação de Mott-Schottky:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_D A^2} \left(V - V_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad \text{Equação (3.2)}$$

Nessa equação C_{SC} é a capacitância da camada de depleção, ϵ é a permissividade relativa do material, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, N_D é a densidade de doador no SC, A é a área de contato entre eletrodo/eletrólito, V é o potencial aplicado, T é a temperatura absoluta e k é a constante de Boltzmann.

A região de potencial onde a curva $1/C^2$ é linear foi considerada para a análise. O intercepto da regressão linear no eixo do potencial fornece o valor de V_{FB} e os resultados desta análise são mostrados na Tabela 3.1. Em todos os eletrodos, V_{FB} convergiu para o intervalo de -0,35 a -0,45 $V_{Ag/AgCl}$ ($\sim 0,55$ a $0,45 V_{RHE}$) sem nenhuma tendência com o valor de temperatura.

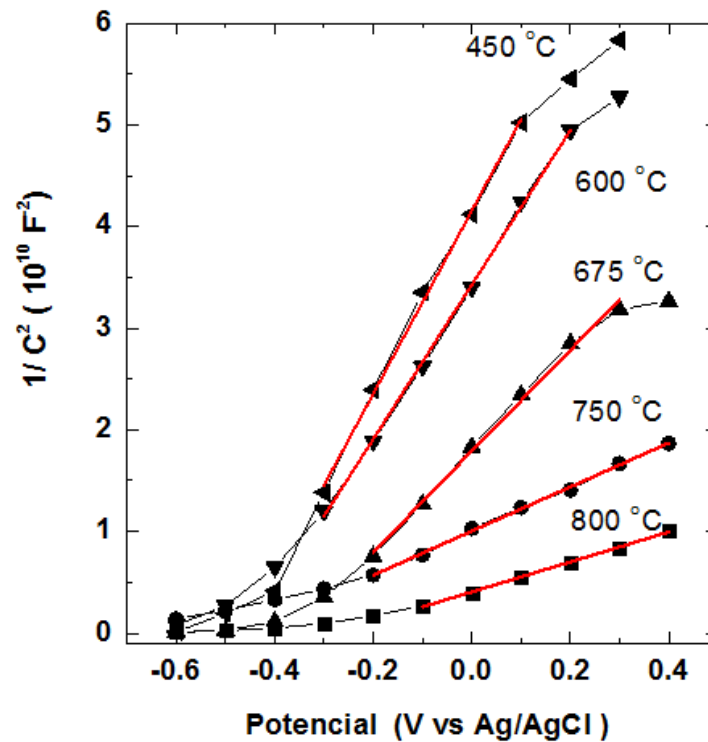


Figura 3.11 Gráfico de $1/C^2 \times V$ para as amostras tratadas em diferentes temperatura por 30min. A partir do ajuste linear, em vermelho, foram determinados V_{FB} e N_D .

Tabela 3.1. Valores de V_{FB} e N_D calculados a partir do ajuste linear da Figura 3.11 para as amostras tratadas em diferentes temperaturas de *annealing*.

	450 °C	600 °C	675 °C	750 °C	800 °C
V_{FB} (V)	-0,42	-0,43	-0,35	-0,42	-0,37
N_D (cm^{-3})	$1,19 \times 10^{19}$	$2,41 \times 10^{19}$	$3,46 \times 10^{19}$	$8,11 \times 10^{19}$	$1,26 \times 10^{20}$

Não verificamos nenhuma variação significativa de V_{FB} , mas o mesmo não pode ser dito para N_D . Conforme mostrado na Figura 3.11, as inclinações das curvas $1/C^2$ são bastante distintas; a inclinação diminui à medida que a temperatura aumenta, o que significa um aumento de N_D dos filmes de hematita causado por maiores temperaturas de *annealing*. Utilizando a equação de Mott, nós calculamos valores de N_D variando de $2,0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ para o filme tratado a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ até $1,3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para o filme tratado a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (Tabela 3.1). Estes valores de dopagem são comuns na literatura de fotoanodos de hematita, na qual são observados eletrodos com N_D no abrangente intervalo de 10^{18} a 10^{21} cm^{-3} . [9, 10, 11]

A origem da dopagem foi investigada com a identificação de possíveis elementos dopantes na constituição da amostra. Com a colaboração do prof. Roberto Paniago, os filmes tratados a $450 \text{ }^\circ\text{C}$, $600 \text{ }^\circ\text{C}$ e $750 \text{ }^\circ\text{C}$ foram caracterizados por XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*). Os respectivos espectros compõem a Figura 3.12. Nos três filmes, a posição dos picos e respectivos satélites de Fe (2p) são características para Fe_2O_3 . O interessante deste resultado é a presença de Sn nas três amostras, e também o aumento da intensidade dos picos Sn(3d) conforme o aumento de temperatura. A razão molar entre os átomos de Sn/Fe foi calculada em 0,01, 0,03 e 0,18 para os filmes tratados a $450 \text{ }^\circ\text{C}$, $600 \text{ }^\circ\text{C}$ e $750 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Este fenômeno já foi observado na literatura recente [4, 12, 13]. No nosso caso, o resultado de XPS indica que o aumento de N_D com a temperatura vem essencialmente da presença de átomos de Sn que difundiram do substrato FTO para o filme de hematita.

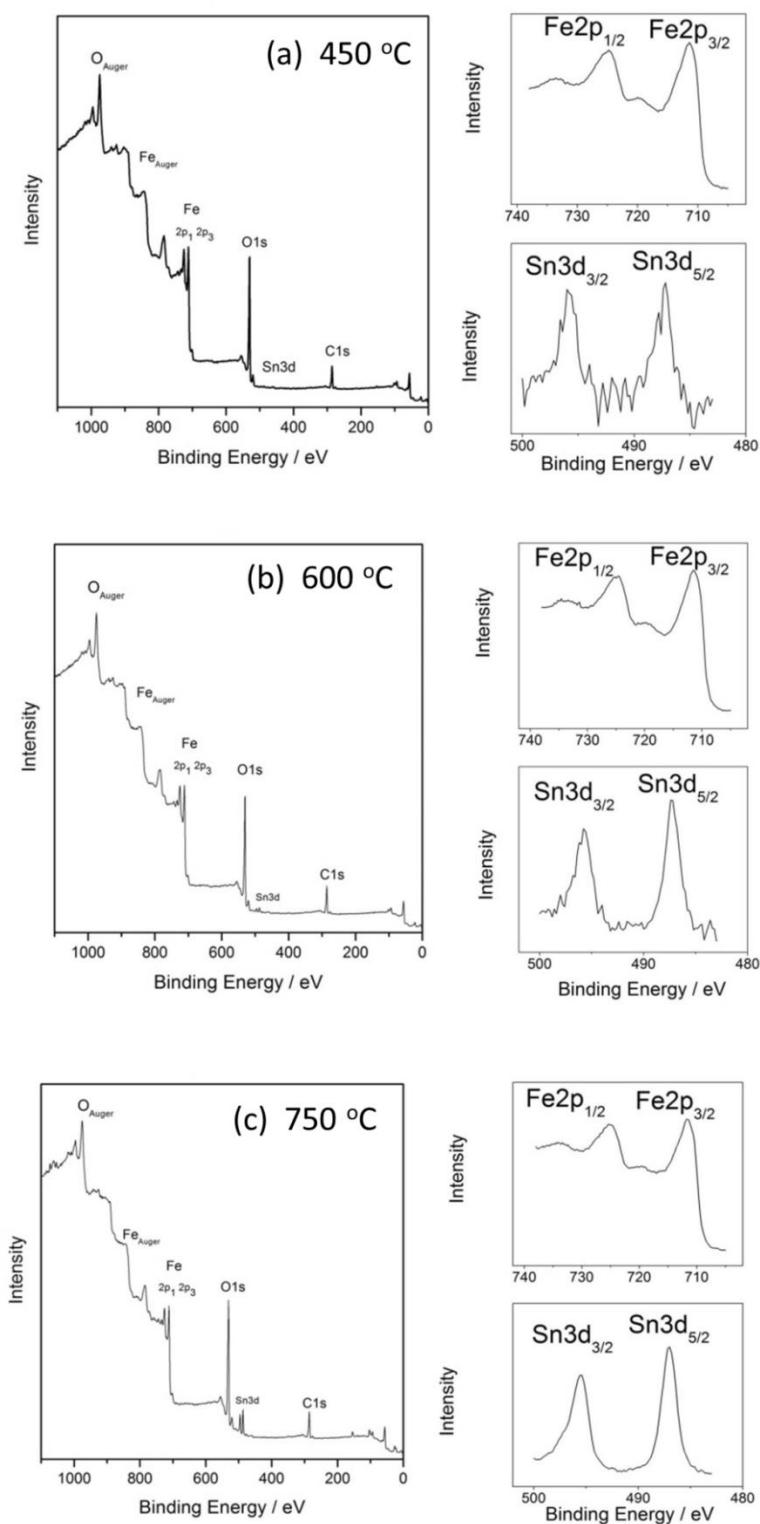


Figura 3.12 Espectros de XPS dos eletrodos de hematita tratados em (a) 450 °C, (b) 600 °C e (c) 750 °C. Os picos relativos ao Sn estão presentes em todas as amostras.

Os resultados anteriores de fotocorrente e densidade de portador são associados na Figura 3.13. Uma forte correlação entre os resultados sugere que o aumento da fotocorrente com a temperatura está associado ao maior nível de dopagem do tipo n, originada pela incorporação do Sn. E o aumento de N_D resulta em melhores propriedades de transporte elétrico no filme. Este resultado estaria em acordo com estudos recentes na literatura que reportam correlação similar entre J e N_D para eletrodos de hematita nos quais o Sn foi intencionalmente adicionado [13, 14]. Contudo, também encontramos na literatura recente, trabalhos nos quais o Sn não exerce impacto sobre N_D , apesar do significativo aumento observado na fotocorrente e neste caso, atuaria como catalisador na reação de oxidação da água, ainda que os mecanismos de tal atuação não tenham sido elaborados[15, 16]. Ademais, a partir dos resultados de XPS é possível fazer uma simples análise para comparar os valores de N_D com a quantidade de Sn encontrada por XPS. A densidade de átomos de Fe na rede da hematita é $4 \times 10^{22} / \text{cm}^3$. Assumindo que a dopagem é substitucional, ou seja, cada átomo de Sn ocupa um sítio de Fe e contribui com 1 elétron extra na banda de condução, nós podemos calcular o N_D resultante da razão molar Sn/Fe medida pelo XPS. Todavia, o resultado deste cálculo, mostra que a quantidade de Sn determinada pelo XPS ocasionaria em um valor de N_D pelo menos uma ordem de grandeza maior do que o encontrado pela análise de impedância. Logo, esta simples estimativa implicaria que apenas uma fração dos átomos de Sn contribuem para a aumento da dopagem do tipo n nos filmes de hematita.

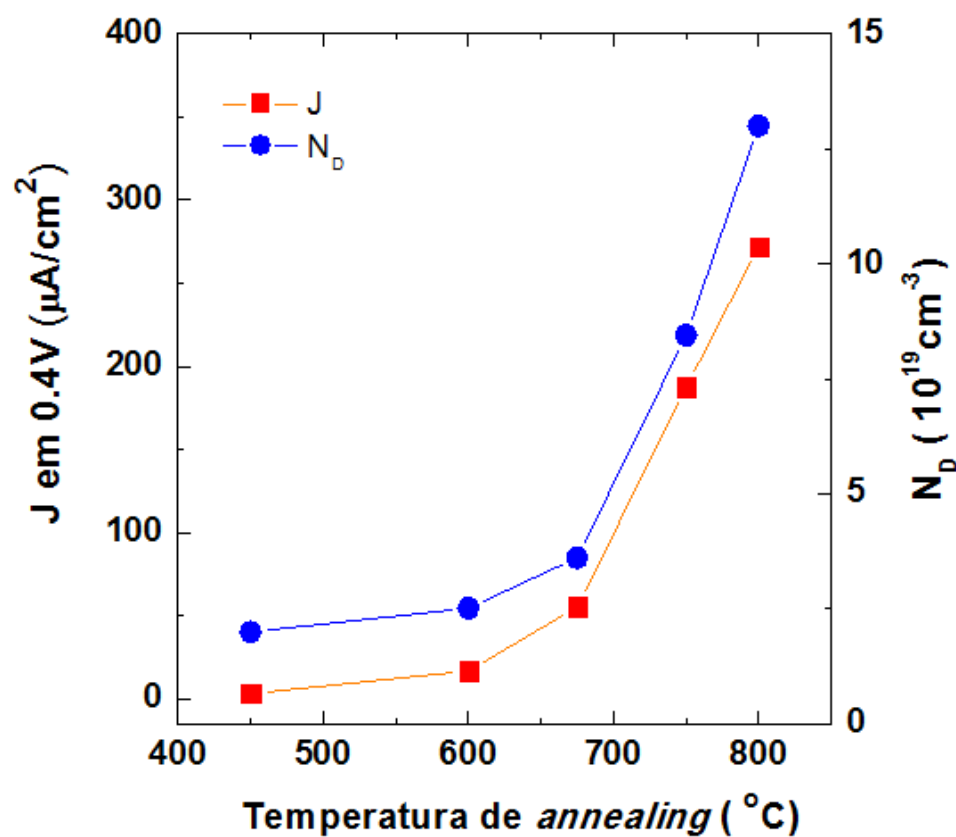


Figura 3.13 Correlação entre J , no potencial de 0,4 V, e N_D para os eletrodos de hematita tratados em diferentes temperaturas.

É importante ressaltar que o aumento da temperatura de *annealing* é também determinante na microestrutura do material e que esta, por sua vez, pode exercer influência notável sobre diversas características do material tais como propriedades eletroquímicas e ópticas. Para investigar essa influência, caracterizamos a morfologia dos anodos tratados a 450 °C, 600 °C e 750 °C por SEM. Conforme mostrado na Figura 3.14, verificamos o grande impacto da temperatura na estrutura do material. No filme tratado a 450 °C as estruturas são alongadas formando uma rede bastante porosa. Com o aumento da temperatura para 600 °C e 750 °C, há uma notável mudança; os grãos são maiores e melhor definidos. Então, apesar da

correlação entre J e N_D sugerir causalidade (Figura 3.13), é essencial examinar outras possibilidades introduzidas com a mudança de estrutura dos filmes. Observamos na Figura 3.14 que a porosidade da amostra diminui com a temperatura, o que reduz a superfície de contato do filme de hematita com o eletrólito e teria um efeito prejudicial para o desempenho do filme como fotoanodo. Todavia, este efeito parece suplantado pelos outros fenômenos induzidos pelo *annealing*. Nós também investigamos detalhadamente as consequências da microestrutura nas propriedades ópticas do filme, já que a absorção de luz é o primeiro passo crucial na geração da fotocorrente. Este estudo das propriedades ópticas está exposto no Capítulo 4, adiantamos aqui que as variações dessas propriedades em função da temperatura, podem explicar apenas parcialmente a Figura 3.9.

Finalmente, retornamos ao Sn e concluímos que o aumento da dopagem do tipo n, e o consequente decréscimo da resistividade do filme, parece ser o efeito mais importante induzido pelo *annealing* nos nossos eletrodos de hematita. Importante ressaltar, no entanto, que a incompatibilidade entre os valores de N_D e quantidade de Sn determinada por XPS pode ser um indicativo que apenas uma fração de átomos de Sn atua como doador de carga. À vista destes resultados, decidimos explorar mais a dopagem de Sn e produzimos amostras de hematita intencionalmente dopadas adicionando o Sn na solução precursora dos filmes.

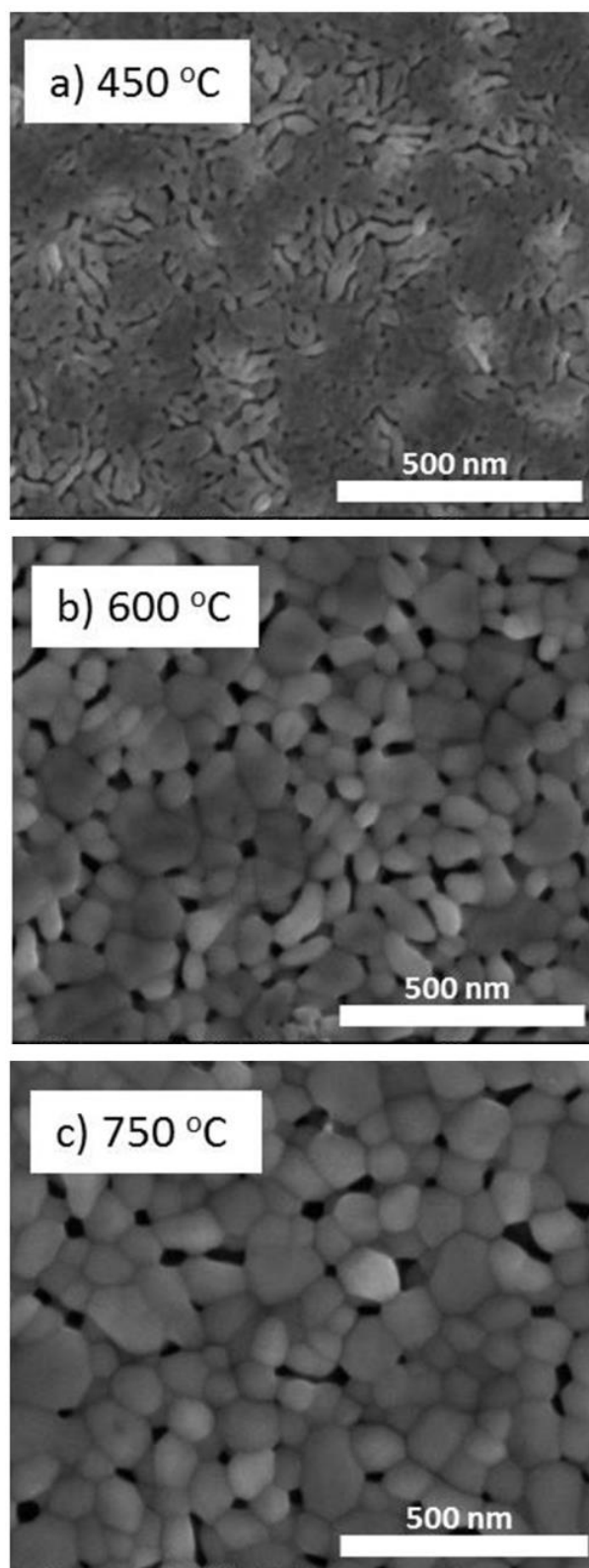


Figura 3.14 Imagens de SEM nos eletrodos de hematita tratados a 450 °C, 600 °C e 750 °C.

3.3 Propriedades fotoeletroquímicas dos filmes finos de hematita em função da dopagem com Sn

A compreensão do efeito da incorporação de Sn em fotoanodos de hematita é um tema recente na literatura. Em grande parte dos trabalhos, os átomos de Sn são creditados por agirem como impurezas doadoras, e desta forma melhoram as propriedades elétricas da hematita [12,14]. Contudo, o efeito do Sn ainda é controverso, uma vez que alguns trabalhos não verificam variação de N_D com a presença do dopante ainda que um aumento da fotocorrente seja observado. Ao invés de atuar como doador de portador, os átomos de Sn são creditados por facilitar a reação de geração de O_2 na superfície da hematita, ainda que os mecanismos não tenham sido esclarecidos [15, 16]. Além disso, variações nas propriedades ópticas do material também foram observadas mediante dopagem com Sn [17]. Desta forma, no intuito de contribuir para o entendimento do efeito do Sn em filmes finos de hematita, nesta seção nós apresentamos os resultados de um estudo fotoeletroquímico realizado com uma série de amostras intencionalmente dopadas com diferentes quantidades de Sn.

3.3.1 Síntese

A síntese dos filmes dopados difere do protocolo descrito anteriormente apenas na composição da solução precursora. $SnCl_4 \cdot 9H_2O$, na forma de pó, foi incorporado à solução de $Fe(NO_3)_3$ de modo a preparar filmes com razão molar de Sn/Fe igual a 0,01, 0,02, 0,05 e 0,1

(estas amostras serão nomeadas 1, 2, 5, 10% Sn ao longo do texto). Como os filmes são destinados à experimentos de fotoeletroquímica, foram depositados em substratos de FTO previamente limpos. Os filmes foram preparados com uma única camada depositada por *spin-coating*. O tratamento térmico final dos filmes foi realizado em 750 °C por 30 min.

3.3.2 Resultados & Discussão

A morfologia dos filmes intencionalmente dopados foi caracterizada por SEM. As imagens desta análise, apresentadas na Figura 3.15, mostram claramente que a adição de Sn modifica a morfologia dos filmes. O tamanho dos grãos diminui à medida que a quantidade de Sn aumenta. O efeito de dopantes metálicos na estrutura de eletrodos de hematita são comuns na literatura [18, 19, 20]. Em especial no caso do Sn, já foram observadas mudanças na forma e tamanhos das partículas [14,16].

3 ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOELETROQUÍMICAS DE FILMES FINOS DE HEMATITA

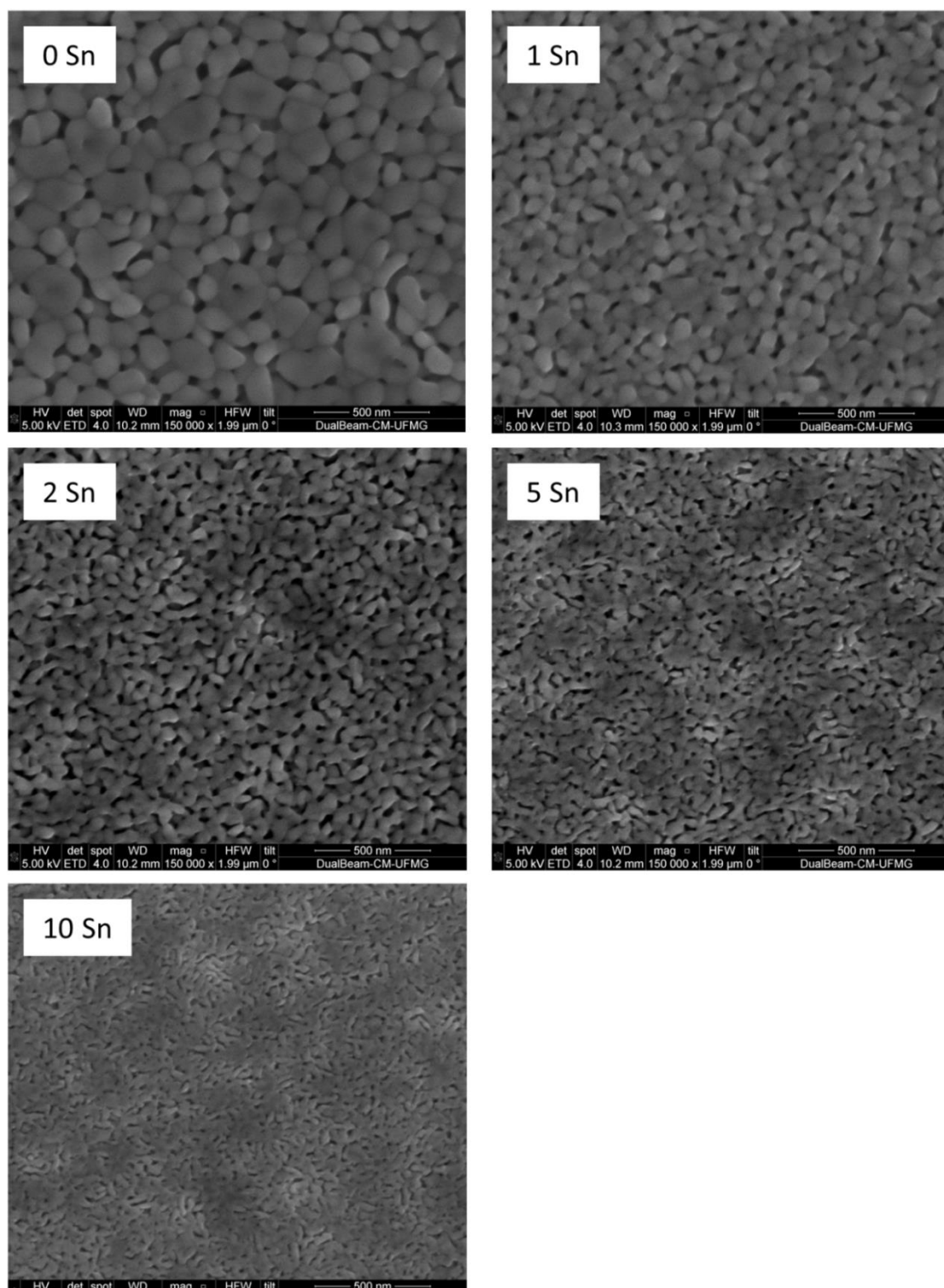


Figura 3.15 Imagens de SEM para eletrodos de hematita dopados com diferentes quantidades de Sn.

O desempenho dos filmes como fotoanodos está ilustrado nas curvas JxV da Figura 3.16. A adição de Sn na solução precursora levou a um aumento notável da fotocorrente. O filme não intencionalmente dopado, 0 % Sn, produziu fotocorrente de $0,4 \text{ mA/cm}^2$ enquanto o filme dopado com 2 % Sn atingiu o valor de $0,9 \text{ mA/cm}^2$ em 0,4 V. Estes são valores muito interessantes para filmes de hematita com espessura da ordem de 60 nm [21, 22, 23]. Não somente o valor da fotocorrente como também o potencial de *onset* também foi modificado com a presença do Sn; os filmes dopados apresentaram um deslocamento para potencial mais positivo de $\sim 100 \text{ mV}$ em relação ao filme não dopado. Variações similares do *onset* também foram observados em outros trabalhos com eletrodos de hematita dopados com Sn [16, 24]. Tal deslocamento pode ser um indicativo do aumento de estados de superfície nos filmes dopados. O potencial de *onset* depende das taxas de recombinação de portadores e transferência de carga; e na presença de estados de superfície, é necessário desocupar tais estados (remover os elétrons) antes da solução de oxidação acontecer [25, 26].

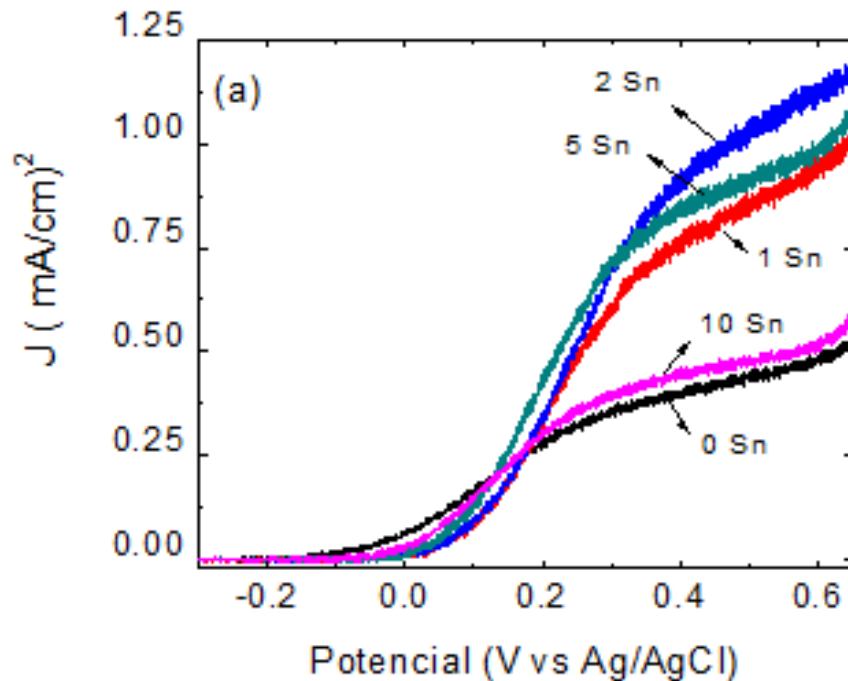


Figura 3.16 Curvas de $J \times V$ para eletrodos com diferentes quantidades de Sn adicionadas na solução precursora.

Com o intuito de compreender o efeito do Sn nas propriedades de transporte de carga do material, nós realizamos medidas de impedância em ambiente escuro para determinar a potencial de banda plana (V_{FB}) e densidade de doadores (N_D). Como exemplo dos experimentos de impedância, os dados coletados e respectivos ajustes para as amostras 0 % e 1% estão expostos na Figura 3.17 para o potencial de 0,1 V em ambiente escuro. Os dados foram analisados usando um circuito do tipo R_{sp} e até mesmo uma análise gráfica já mostra que a presença de Sn pouco influenciou nos valores de resistência em série e paralelo (transferência de carga). No entanto, a capacitância dos filmes aumentou com o acréscimo de Sn até o valor de 2% e permaneceu praticamente constante para 5%. Para o eletrodo com maior valor de dopagem, 10 % Sn, os dados de impedância apresentaram um segundo componente (um segundo semicírculo do

gráfico de Nyquist) e não foi possível analisá-los com o circuito R_{sp} . Esta segunda estrutura sugere a presença de uma segunda interface no material, que será discutida adiante. Com os parâmetros de capacitâncias extraídos do ajuste com circuito equivalente, o gráfico de $1/C^2$ foi produzido e é mostrado na Figura 3.18. A região linear de cada curva permitiu a determinação de V_{FB} para os filmes de 0, 1, 2 e 5 % Sn e os valores encontrados pela extrapolação do ajuste linear estão expostos na Tabela 3.2. A presença de Sn levou a um deslocamento positivo de V_{FB} , de ~ 170 mV entre as amostras de 0 e 2 % Sn. Podemos definir o *sobrepotencial* como a diferença entre o potencial de onset e o potencial de banda plana, $V_{SP} = V_{ON} - V_{FB}$. Em um eletrodo ideal, com sobrepotencial tendendo a zero, mediríamos a fotocorrente para toda a região de potencial anódico (positivo) em relação a V_{FB} [26]. Calculamos V_{SP} para nossa série de eletrodos e encontramos o valor ~0,4 V para todas as amostras. A presença do Sn não diminui o sobrepotencial, como é esperado para catalisadores; o que observamos é que o deslocamento do *onset* apenas refletiu o deslocamento de V_{FB} no caso das amostras dopadas.

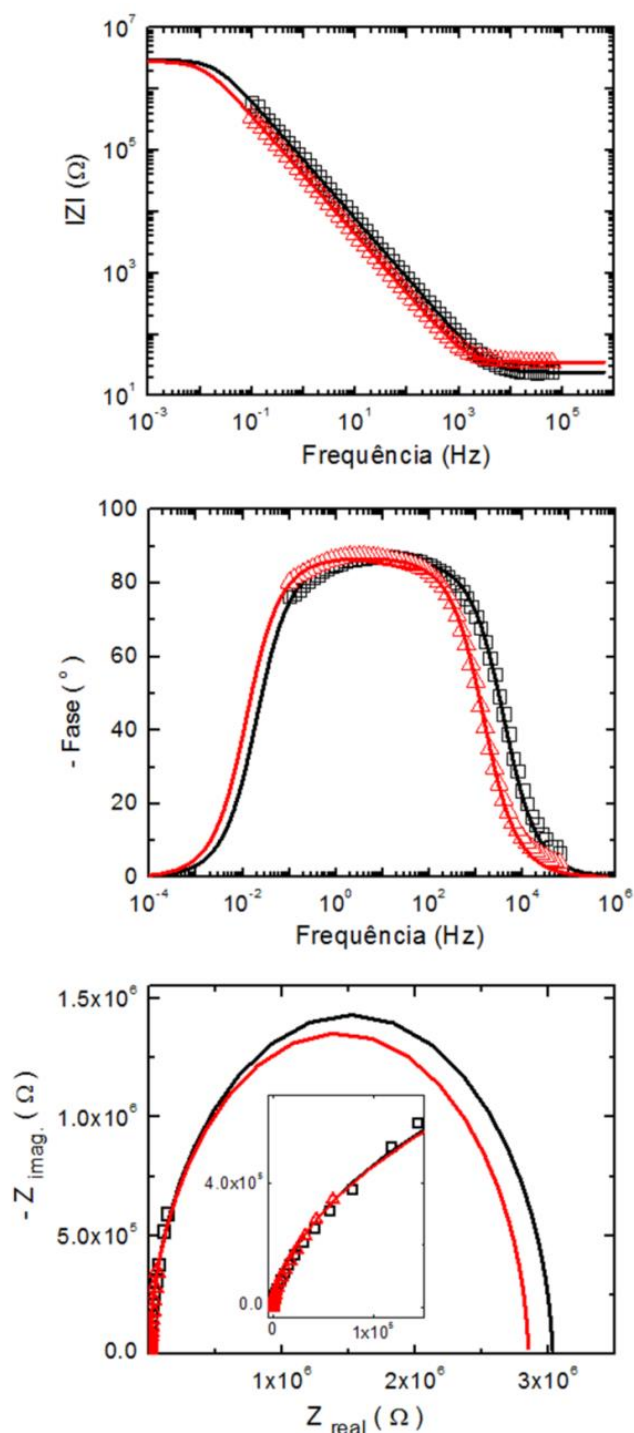


Figura 3.17 Curvas de magnitude, fase e Nyquist para os eletrodos 0 % Sn (preto) e 1% Sn (vermelho) no potencial de 0.1 V. Os símbolos são dados experimentais e as linhas são os ajustes calculados com o circuito R_{SP} .

A segunda informação importante a ser extraída do ajuste linear na Figura 3.18 é o valor N_D , cuja magnitude se relaciona com a inclinação da curva $1/C^2$ conforme a equação de Mott:

$$N_D = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0} * \frac{1}{A^2} * \left[\frac{dV}{d\left(\frac{1}{C^2}\right)} \right] \quad \text{Equação (3.3)}$$

Utilizando a área geométrica dos eletrodos, $A = 0,283 \text{ cm}^2$, observamos um aumento de N_D em função do Sn, uma vez que a inclinação da curva ($1/C^2$) diminui com a adição de Sn (Tabela 2).

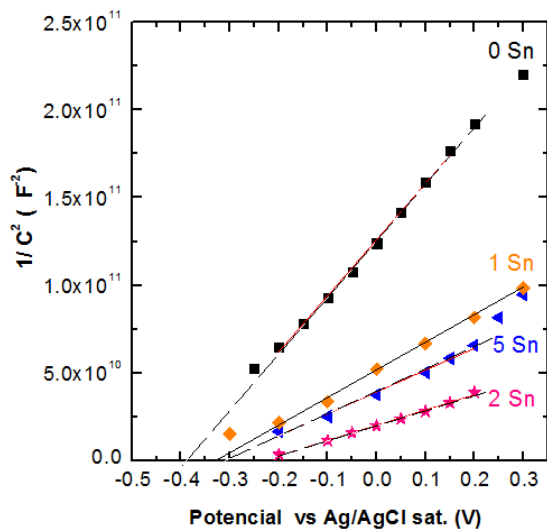


Figura 3.18 Gráfico de $1/C^2 \times V$ para os eletrodos com diferentes quantidades de Sn. A partir do ajuste linear, linhas sólidas, foram determinados V_{FB} e N_D .

Tabela 3.2. Valores de V_{FB} , V_{ON} , V_{SP} e N_D para os filmes intencionalmente dopados com Sn.

% Sn	V_{ON}	V_{FB} (V vs Ag/AgCl)	V_{SP}	N_D (cm^{-3})
0	-0,04	-0,38	0,34	$6,80 \times 10^{19}$
1	0,09	-0,31	0,40	$1,43 \times 10^{20}$
2	0,17	-0,21	0,38	$2,50 \times 10^{20}$
5	0,12	-0,30	0,42	$1,77 \times 10^{20}$
10	-----	-----	-----	-----

Todavia, este cálculo deve ser visto com cuidado já que a área de contato entre eletrodo e eletrólito não é exatamente a área geométrica. A área de contato pode variar significativamente com a morfologia do eletrodo, de maneira que um pequeno aumento de área superficial seria suficiente para compensar a variação da inclinação da curva ($1/C^2$) e manter N_D constante. Desta forma, uma tentativa de esclarecer esta questão – aumento ou não de N_D com a adição de Sn – só é possível via análise da morfologia dos filmes. Com o intuito de estimar a variação da área de contato dos filmes, nós avaliamos a fração superficial de poros de cada eletrodo analisando imagens de microscopia eletrônica com o *software* ImageJ. A aproximação desta estimativa é que a variação na área da amostra correspondente à poros equivale à variação da área de contato entre eletrodo/eletrólito. A Figura 3.19 (a) e (b) ilustra as imagens de SEM original e sua correspondente binária, da qual a fração superficial de poros foi determinada, para a amostra de 2 % Sn. Em Figura 3.19 (c), o resultado da análise para todas as amostras é exposto no gráfico da fração da área total correspondente aos poros *versus* nível de dopagem. Na ausência de Sn, a fração de poros é estimada em 30 % e este valor aumenta com a quantidade de Sn até saturar por volta de 42 % para as amostras de 5 e 10% Sn. A fim de compreender como estes resultados afetariam no cálculo de N_D , nós simulamos a variação necessária para N_D ser constante para as amostras de 0, 1 e 2 % Sn. Os resultados desta simulação e da análise anterior das imagens de SEM foram normalizados para a amostra de 0% e são apresentados no gráfico da Figura 3.19 (d), em vermelho e preto, respectivamente. O que observamos é que apesar da área de contato entre o eletrodo e eletrólito aumentar com a dopagem, este aumento não é o suficiente para produzir o aumento observado da capacitância dos filmes, ou seja, a diminuição de inclinação das curvas $1/C^2$ (Figura 3.18). Desta maneira, podemos afirmar que o Sn age como doador de elétrons em

ossos eletrodos intencionalmente dopados, ainda que apenas uma fração dos átomos de Sn presentes na amostra exerça este papel.

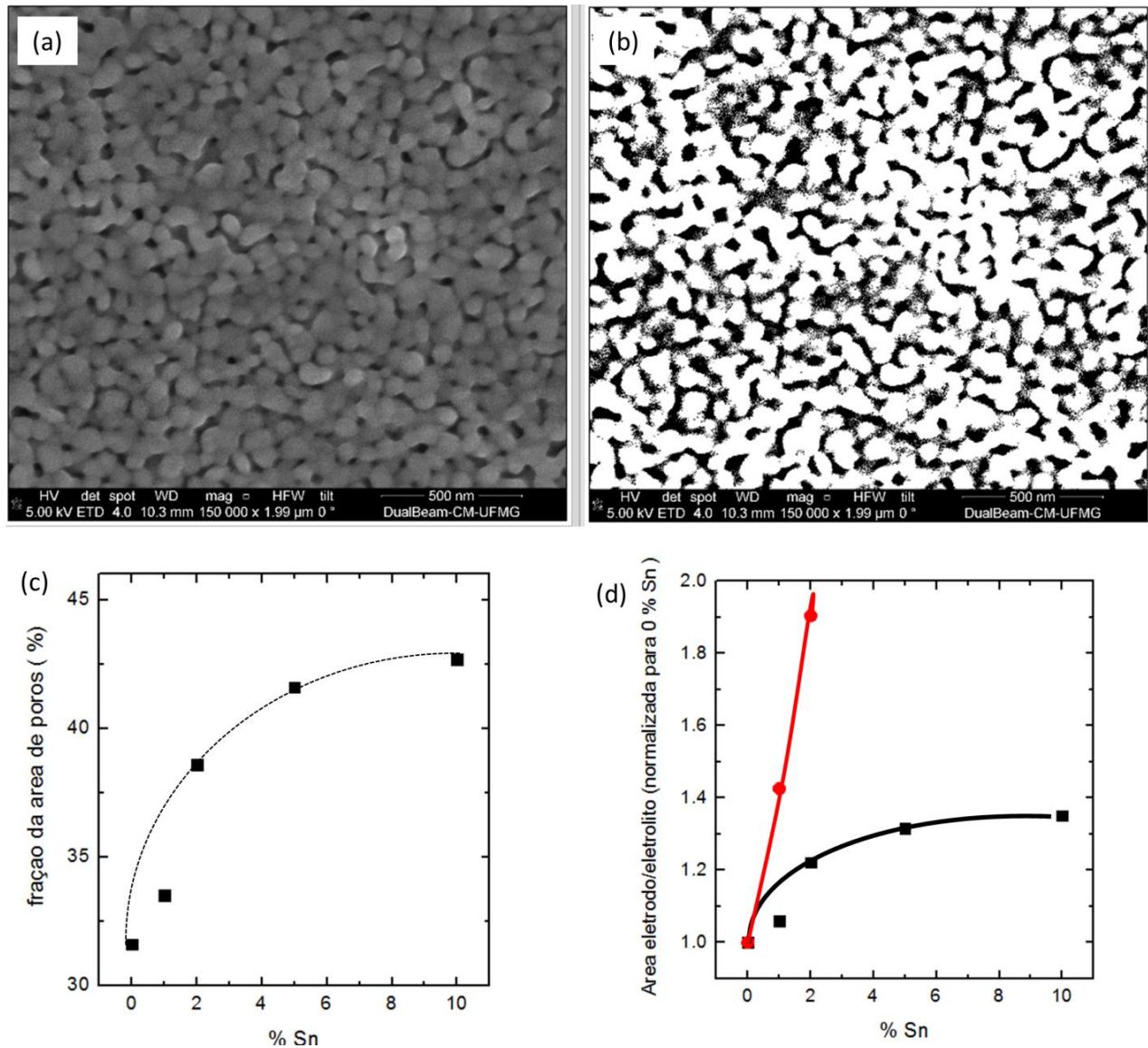


Figura 3.19 (a) Imagem de SEM do eletrodo 2 %Sn e (b) sua versão binária; (c) fração calculada da área total correspondente aos poros [região em preto de (b)] e (d) fração de poros normalizada para amostra 0 % Sn, em preto, e simulação, em vermelho, da área de contato necessária para manter N_D constante.

A curva JxV resultante da medida fotoeletroquímicos reflete todos os mecanismos que ocorrem simultaneamente no material, ou seja, é o produto da geração de portadores por absorção da luz, da condução dos elétrons até o circuito externo, da recombinação de portadores entre bandas de energia e também da recombinação por defeitos ou estados de superfície e por fim, da cinética da reação de oxidação. Apesar de ser uma tarefa complexa a compreensão de todos estes mecanismos, podemos nos aprofundar no entendimento da curva JxV pelo estudo da impedância na presença de luz. Ao aplicar uma perturbação oscilante no sistema com diferentes frequências e coletar sua resposta, é possível discernir os diferentes processos com tempos de resposta diferentes. Para isso, pode-se associar esses processos à combinações de elementos em um circuito elétrico equivalente, ou seja a resistores, capacitores e combinações dos mesmos. Portanto, iniciamos o estudo com medições de impedância no eletrodos sob iluminação de 1 Sol. As medições foram realizadas no intervalo de frequência de 10^5 a 10^{-1} Hz , na janela de potencial de -0,1 a 0,4 $V_{Ag/AgCl}$ com intervalo de 0,05 V. A amplitude do sinal oscilante foi de 10 mV . A qualidade da medição foi aprimorada pela realização de aproximadamente 10 medições de impedância por frequência. Desta maneira, nosso dado representa uma média e os ruídos, comuns a este tipo de experimento, são minimizados o quanto possível. A Figura 3.20 mostra os gráficos de magnitude, Bode e Nyquist para a amostra 0% Sn no potencial de 0,1 V nas condições escuro e claro.

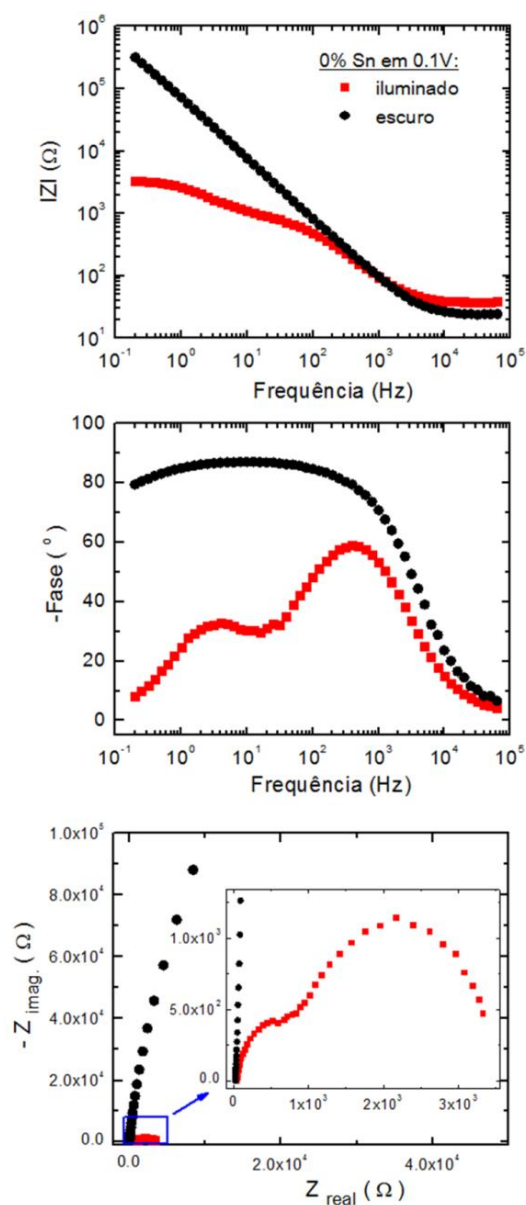


Figura 3.20 Curvas de magnitude, fase e Nyquist para o eletrodos 0 % Sn no escuro (preto) e iluminado (vermelho) no potencial de 0.1 V.

A iluminação do eletrodo modifica enormemente a resposta de impedância do material semicondutor. A promoção de elétrons para a banda de condução e geração de buracos na banda de valência reduz em ordens de grandeza a resistência de transferência de carga e o sistema se torna reativo. Outra consequência muito interessante da iluminação é o surgimento de uma

segunda capacitância associada ao sistema que pode ser claramente identificada pela presença de dois picos da curva de fase e também dois semicírculos do gráfico de Nyquist; contrastando com os experimentos no escuro, onde apenas um semicírculo é presente. A capacitância na região de baixa frequência, induzida pela iluminação, é observada em eletrodos de hematita. Ela é frequentemente associada ao acúmulo de carga na interface do eletrodo/eletrólito devido à lentidão da reação de oxidação da água. [25,27,28,29,30]. Tal associação é respaldada por experimentos nos quais o eletrólito possui um agente coletor de buracos (reduzidor), como por exemplo H_2O_2 e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3/4}$, e a capacitância em baixa frequência já não é detectada [31, 32]. Nestes casos, apenas um semicírculo no gráfico Nyquist é observado tanto no escuro como sob iluminação, que é associado a camada de depleção do semicondutor. A capacitância induzida pela luz na interface é também função do potencial e tende a desaparecer para potenciais maiores que $\sim 0,4\text{V}$, ou seja, na região onde a curva JxV tende para saturação. Tal comportamento pode ser visto na Figura 3.21, onde são mostrados os gráficos de Nyquist e de fase para os eletrodos 0 % Sn e 5 % Sn nos potenciais de $-0,05$, $0,10$ e $0,25 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Nos potenciais de $-0,05 \text{ V}$ e $0,1 \text{ V}$, ambos os eletrodos possuem dois picos capacitivos no gráfico de fase; um centrado em $120\text{-}130 \text{ Hz}$ relacionado com a camada de depleção do semicondutor e o outro pico, atribuído à capacitância da interface, centrado em baixa frequência, em 2 e $0,3 \text{ Hz}$ para os eletrodos de 0 e 5 % Sn , respectivamente. No entanto, para o potencial de $0,25 \text{ V}$, o pico capacitivo da interface é bastante reduzido na amostra de 0% e também tende a sumir para potenciais maiores para o eletrodo de 5% . Ainda, a análise do gráfico de Nyquist no potencial de $0,25\text{V}$, no qual os dois eletrodos já apresentam fotocorrente apreciável, deixa claro que as resistências associadas a ambas as capacitâncias (raios dos dois semicírculos) são significativamente menores no eletrodo de $5\% \text{ Sn}$ quando comparadas ao eletrodo $0\% \text{ Sn}$.

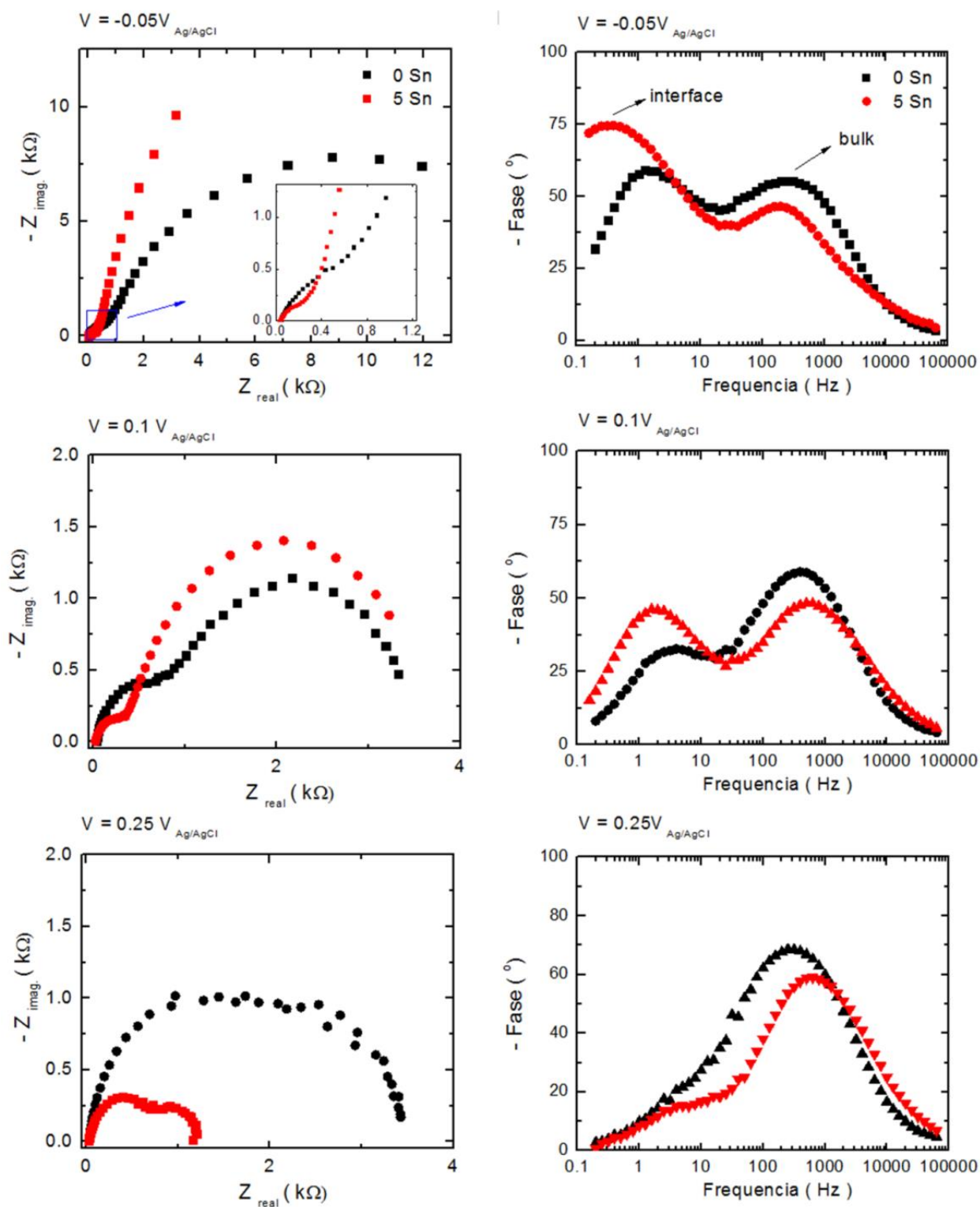


Figura 3.21 Curvas de magnitude, fase e Nyquist para os eletrodos 0 % Sn (preto) e 5% Sn (vermelho) sob iluminação de 1 Sol para os potenciais -0,05 V, 0,1 V e 0,25 V.

Uma análise quantitativa dos dados envolve o ajuste dos mesmos com um circuito equivalente, assim como fizemos anteriormente para a análise de Mott-Schottly. No entanto, os espectros coletados sob iluminação são mais complexos e o ajuste se torna um desafio devido à diversidade de circuitos equivalentes que podem ser usados para ajustar os espectros de impedância. Como consequência direta, diferentes interpretações poderiam ser atribuídas ao mesmo processo. No presente caso, onde dois semicírculos são visíveis no gráfico de Nyquist, (Figura 3.21), os três circuitos equivalentes ilustrados na Figura 3.22 poderiam produzir ajustes de boa qualidade. Desta maneira, o critério de escolha do melhor modelo é baseado na coerência entre os componentes do circuito e as características do sistema.

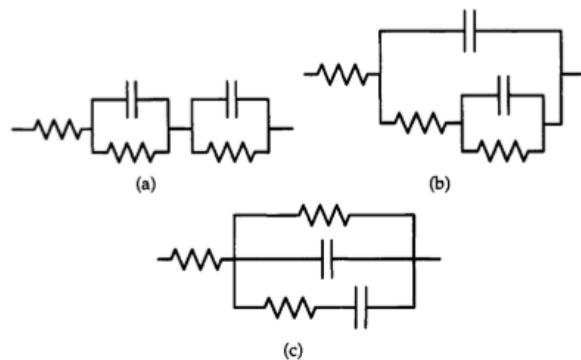


Figura 3.22 Os circuitos equivalentes (a), (b) e (c) podem ser usados para gerar espectros de impedância idênticos. Figura retirada da referência [2]

O ajuste dos nossos resultados experimentais será realizado com um circuito equivalente proposto para interfaces do tipo semiconductor/eletrólito e que vem sendo aplicado no problema de fotoeletrolise com eletrodos de hematita. [29,30,32,33]. Neste modelo, ilustrado na Figura 3.23 (a), existem 5 parâmetros: R_S , a resistência em série que representa o somatório dos contatos do eletrodo com o circuito externo e da resistência do eletrólito; C_{SC} , a capacitância da

camada de depleção do semicondutor; C_{SS} , a capacitância da superfície; R_{REC} , a resistência associada ao aprisionamento/soltura de elétrons em estados de superfície e por fim, R_{CT} , a resistência de transferência de carga dos estados de superfície para o eletrólito. Este modelo pressupõe que a transferência de buracos para o eletrólito ocorra via os estados de superfície na região de potencial moderado (0-0,3 V) e para potenciais maiores, via banda de valência [25, 34]. Na interface semicondutor/eletrólito a transferência de buracos para o eletrólito pode ser feita por diferentes caminhos: i) banda de valência e ii) estados de superfície localizados dentro do *bandgap*. Um caminho não necessariamente exclui o outro, no entanto, na situação de coexistência é razoável supor que um dos processos, ou seja, caminho i ou ii, seja predominante de acordo com o potencial aplicado. Deveras, um trabalho de simulação de transferência de carga publicado recentemente [34] mostra que a capacitância induzida pela iluminação tem comportamento bastante distinto quando a transferência de carga acontece via banda de valência ou via estados de superfície. A capacitância relativa aos estados de superfície, em função da tensão aplicada, tem a forma de pico indicando a transição entre ocupação/desocupação do estado, enquanto a capacitância relativa ao acúmulo de buracos na banda de valência seria uma curva semelhante à $J \times V$, com um platô para potenciais altos. Desta maneira, a determinação da capacitância em baixas frequências em função do potencial seria um critério decisivo na diferenciação dos mecanismos de transferência de carga. No caso dos anodos de hematita, existem vários trabalhos nos quais a capacitância induzida pela iluminação é uma função do potencial do tipo pico e assim, esta seria uma evidência de que a transferência de carga para oxidação da água acontece por estados de superfície. [28, 30, 32,33]

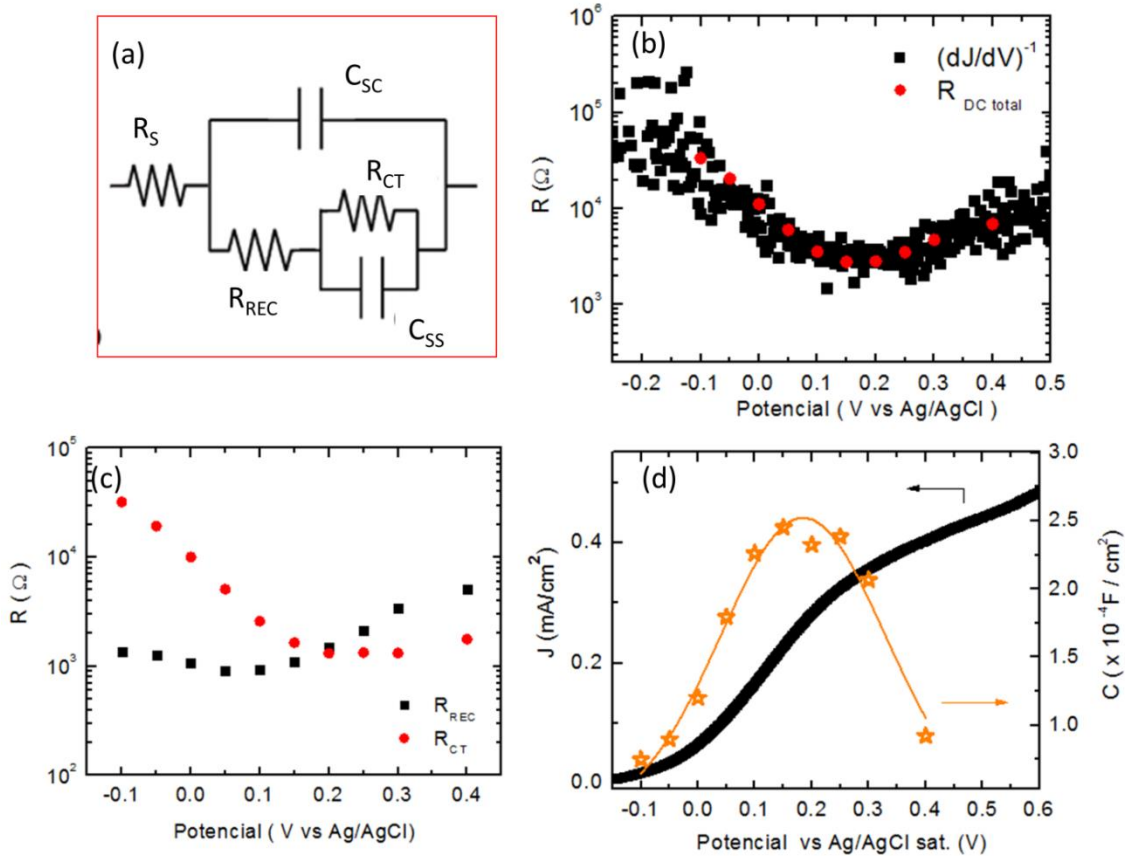


Figura 3.23 (a) circuito equivalente R_{SP} , (b) acordo entre os valores de resistências determinados por impedância (círculos vermelhos) e pela derivada da curva $J \times V$ (quadrados pretos); (c) parâmetros R_{CT} e R_{REC} determinados pelo ajuste com circuito (a) e (d) C_{SS} , capacitância de superfície, (estrelinhas laranja), determinada pelo ajuste com modelo (a) e sua correlação com a curva de fotocorrente (preto)

A primeira constatação da aplicabilidade do modelo nos nossos dados é ilustrada na Figura 3.23(b) para a amostra 0% Sn. Os valores de resistência do eletrodo extraídos da derivada da curva $J \times V$ (Figura 3.16) e da soma dos parâmetros $R_S + R_{REC} + R_{CT}$ são perfeitamente sobrepostos para uma ampla faixa de potencial. Esta consonância de duas medições independentes evidencia não somente a qualidade do modelo mas também como a EIS pode ser um recurso interessante para o entendimento da curva $J \times V$. De fato, o ajuste com o circuito

equivalente permitiu o desacoplamento da resistência elétrica total nos filmes em componentes R_S , R_{REC} e R_{CT} . Como esperado de um contato ôhmico, R_S se manteve praticamente constante para toda faixa de potencial, com valores de dezenas de ohms. Na Figura 3.23 (c), são apresentados os resultados para os parâmetros R_{REC} e R_{CT} correspondentes à amostra 0% Sn. Na região de baixo e médio potencial ($V < 0,2 V_{Ag/AgCl}$), R_{CT} é profundamente afetado pela tensão aplicada, variando mais de uma ordem de grandeza ($10^4 \Omega - 10^3 \Omega$) em um intervalo de 0,3 V. Este comportamento pode ser entendido em termos do campo elétrico na camada de depleção. Na situação de um eletrólito concentrado e condutor, é usual assumir que toda diferença de potencial aplicada esteja distribuída no semicondutor, na região de depleção. Desta forma, para potenciais menores que $0,2 V_{Ag/AgCl}$, o campo elétrico desta região não é grande o suficiente para separar os portadores de carga de maneira eficaz e a taxa de recombinação é alta. Logo, não é possível que os buracos se acumulem na superfície e possam conduzir a reação de oxidação da água. Este resultado é ainda alicerçado pela correlação de R_{CT} com C_{SS} , mostrado em Figura 3.23 (d). O mínimo de R_{CT} acontece no potencial próximo ao valor máximo de C_{SS} e do *onset* da fotocorrente, indicando que a medida que o campo elétrico é suficiente para separar os portadores e evitar a recombinação, cargas são acumuladas na interface e a oxidação da água é iniciada. O parâmetro R_{REC} , atribuído à recombinação dos portadores, é praticamente constante para potenciais menores que o potencial de onset e aumenta para $V > 0,1 V_{Ag/AgCl}$. Com estas informações podemos entender a curva $J \times V$ da seguinte maneira: para potenciais menores que o de *onset* ($V < -0,1 V_{Ag/AgCl}$) os portadores foto gerados são perdidos por mecanismos de recombinação pois o campo elétrico no semicondutor não é grande o suficiente para separá-los espacialmente; para potenciais moderados ($-0,1$ a $0,3 V_{Ag/AgCl}$) o campo já é suficiente para evitar parte da recombinação e cargas são acumuladas na interface do material – nesta faixa de

potencial, existe uma competição entre dois mecanismos: a transferência de buracos para o eletrólito (associada a R_{CT}) e a ocupação dos estados de superfície por elétrons da banda de condução (associada a R_{REC}). Para potenciais maiores, onde a curva $J \times V$ tende a saturação, a recombinação já não é o fator limitante e a corrente depende das propriedades de transporte do material.

O mesmo modelo foi usado para ajustar os dados dos eletrodos dopados com 2% Sn e 5% Sn, no intuito de elucidar o efeito do Sn nas propriedades eletroquímicas dos filmes de hematita. Os resultados para os parâmetros de resistência e capacitância são apresentados na Figura 3.24.

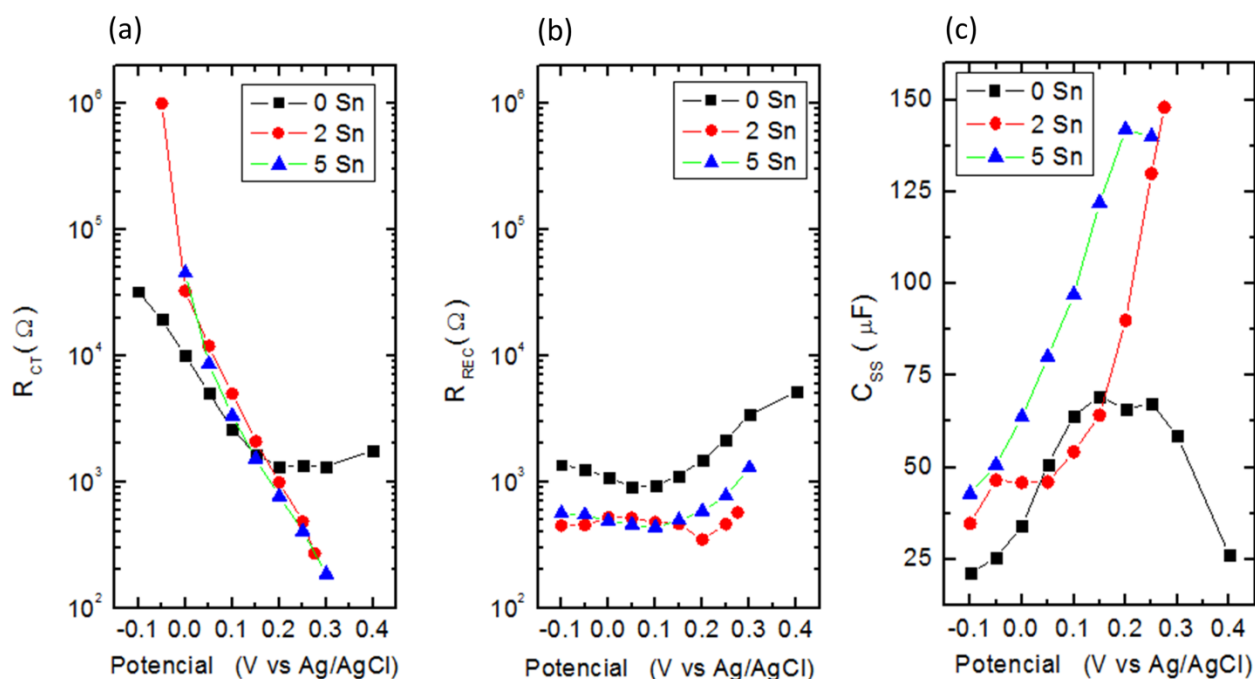


Figura 3.24 Gráficos dos parâmetros obtidos na análise dos espectros de impedância com o modelo R_{SP} versus o potencial aplicado no fotoanodo com respeito ao eletrodo de referência (Ag/AgCl): (a) R_{CT} , (b) R_{REC} e (c) C_{SS} .

A presença de Sn nos eletrodos melhora a transferência de carga para o eletrólito, ao diminuir R_{CT} para potenciais maiores que o de *onset*. A diferença de R_{CT} entre o eletrodo não dopado e 5% Sn chega a uma ordem de grandeza para o potencial de 0,3 V. O parâmetro R_{REC} também é menor para os eletrodos dopados quando comparados com não dopado (0% Sn) em toda faixa de potencial explorada nos experimentos. Dessa forma, observa-se que a presença de Sn facilita a transferência de buracos para o eletrólito e também diminui a perda de portadores por recombinação, ao melhorar a condutividade dos elétrons na hematita. Também bastante interessante, é o aumento da capacitância da interface por um fator ~ 2 devido à presença do Sn (filme 5% Sn) quando comparado ao filme não dopado. O primeiro fator a ser considerado seria a maior área superficial, ou seja, maior contato do eletrodo/eletrólito na amostra dopada oriundo da diminuição de grãos causada pelo Sn (Figura 3.19). No entanto, como avaliado anteriormente, a área superficial do eletrodo 5% Sn aumentou cerca de 30% em relação ao filme não dopado, e portanto, somente a esta diferença de área não poderia ser atribuído a grande variação nos parâmetros de resistência e capacitância. Em um estudo sobre dopagem de hematita com Ti, constatou-se um aumento de $\sim 1,8$ da carga acumulada na superfície do material dopado em relação a hematita pura. Foi sugerido que a dopagem com Ti aumentaria os estados propícios à oxidação da água no filme de hematita [29]. Existem trabalhos recentes na literatura que demonstram que o Sn adicionado à hematita tende a se concentrar na superfície do material [15, 16]. Inclusive, nós obtivemos fortes indícios que a precipitação do Sn na superfície do material também acontece no nosso material pela análise de elipsometria (Capítulo 4). Desta forma, o Sn acumulado na superfície atuaria como facilitador da transferência de carga na reação de oxidação. Tal efeito poderia ser consequência da modificação nos estados de superfície ou ainda, a criação de uma nova interface no material, devido ao gradiente de Sn, que favoreça a separação

de portadores e o acúmulo de buracos na superfície. Eletrodos de hematita cobertos com camadas de óxidos como IrO_x [35] e NiO_x [33] também apresentaram menores resistências à transferência de buracos e maiores capacitâncias de interface e, em ambos os casos foi sugerido que o óxido favorecia a separação de cargas e atuava como acumulador de buracos. Entretanto, nestes estudos a presença do óxido causou um deslocamento negativo do potencial de *onset*, sugerindo também um efeito catalisador, diferentemente do que observamos com o Sn. Além destes fatores, também avaliamos anteriormente com o ajuste Mott-Schottky, que o Sn atua como impureza doadora e assim favorece o transporte elétrico no material. Por fim, a adição de dopantes também pode ter grande influência no primeiro passo essencial da oxidação da água: a absorção dos fótons pelo eletrodo. Este tema será tratado no próximo capítulo.

3.4 Referências

-
- [1] J.M. Downing, M.P. Ryan, N. Stingelin, M.A. McLachlan, *JPE I* 011117-1 (2011)
- [2] Tese de doutorado de Juliana Franco Rodrigues. *Preparação e Caracterização de nanocompósitos de nanotubos de carbono e óxido de níquel para aplicação em supercapacitores*. UVF, Viçosa. (2014)
- [3] Roel van Krol and Micheal Gratzel. *Photoelectrochemical Hydrogen Production*. Springer, New York (2012)
- [4] A. Annamalai, A. Subramanian, U. Kang, H. Park, S. H. Choi, and Jum Suk Jang. *J. Phys. Chem. C* **119**, 3810 (2015)
- [5] K. Sivula, R. Zboril, F. Le Formal, R. Robert, A. Weidenkaff, J. Tucek, J. Frydrych and M. Gratzel. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 7436 (2010).
- [6] Y. Ling, G. Wang, D. A. Wheeler, J. Z. Zhang. Y. Li, *Nano Lett.* **11**, 2119 (2011).
- [7] J. Y. Kim, G. Magesh, D. Hyun Youn, J. Jang, J. Kubota, K. Domen, and J. Sung Lee. *Sci. Reports* **3**, 2681 (2013).
- [8] Gongming Wang, Yichuan Ling *et al.* *NanoLetters*, **11**, 3503. (2011)
- [9] F. Le Formal, N. Tetreault, M. Cornuz, T. Moehl, M. Gratzel and K. Sivula, *Chem. Sci.*, **2**, 737 (2011).
- [10] T. Lopes, L. Andrade, F. Le Formal, M. Gratzel, K. Sivula, and A. Mendes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 16515 (2014).
- [11] S. U. M. Khan and J. Akikusa, *J. Phys. Chem. B.* **103**, 7184 (1999).
- [12] S. Park , H.J. Kim, C. W. Lee, H. J. Song, S. S. Shin, S. W. Seo, H. K. Park, S. Lee, Do.-W. Kim, and Kug Sun Hong. *Int. Journal of Hydrogen Energy* **39**, 16459 (2014).
- [13] C. D. Bohn, A. K. Agrawal, E. C. Walter, M. D. Vaudin, A. A. Herzing, P. M. Haney, A. A. Talin and V. A. Szalai, *J. Phys. Chem. C* **116**, 15290 (2012)
- [14] Y. Ling and Y. Li. *Part. Syst. Charact.* **31**, 1113(2014)
- [15] H. K. Dunn, J. M. Feckl, A. Muller, D. F. Rohlfig, S. G. Morehead, J. Roos, L. M. Peter, C. Scheua, T. Bein, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 24610 (2014).
- [16] R. H. Gonçalves and E. R. Leite, *Energy Environ. Sci.* **7**, 2250 (2104)

-
- [17] H. Uchiyama, M. Yukizawa, and H. Kozuka, *J. Phys. Chem. C* **115**, 7050 (2011).
- [18] S. S. Yarahmadi, K. G. U. Wijayantha, A. A. Tahir, and B. Vaidhyanathan, *J. Phys. Chem. C* **113**, 4768 (2009).
- [19] A. K.-Shwarscstein, Y.S. Hu, A. J. Forman, G. D. Stucky, and E W. McFarland, *J. Phys. Chem. C* **112**, 15900 (2008).
- [20] P. Zhang, A. K. Shwarscstein, Y. S. Hu, J. Lefton, S.Sharma, A. J. Forman, and E. McFarland, *Energy Environ. Sci.* **10**, 1020 (2011).
- [21] H. Uchiyama, M. Yukizawa, and H. Kozuka, *J. Phys. Chem. C* **115**, 7050 (2011)
- [22] B. Klahr, S. Gimenez, F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert and T.W. Hamann. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 16693 (2012)
- [23] A. Abel, I. Garcia-Torregrosa, A. M. Patel, B. Opananont and J. B. Baxter *J. Phys. Chem. C* **119**, 4454 (2015)
- [24] Y. Ling, G. Wang, D. A. Wheeler, J. Z. Zhang. Y. Li, *Nano Lett.* **11**, 2119 (2011)
- [25] L. Bertoluzzi and J. Bisquert. *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 2517 (2012)
- [26] K. Sivula. *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 1624 (2013)
- [27] Y. Li, N. Guijarro, X. Zhang, M. S. Prévot, X. A. Jeanbourquin, K. Sivula, Hong Chen and Yongdan Li. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 16999 (2015)
- [28] F. Le Formal, S. R. Pendlebury, M. Cornuz, S. David Tilley, M. Grätzel and J. R. Durrant. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 256 (2014)
- [29] R. Franking, L. Li, M. A. Lukowski, F. Meng, Y. Tan, R. J. Hamers and S. Jin. *Energy Environ. Sci.*, **6**, 500 (2013)
- [30] P. S. Shinde, A. Annamalai, J. H. Kim, S. Hee Choi, J. S. Lee, J. S. Jang. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **141**, 71 (2015)
- [31] H. Dotan, K. Sivula, M. Gratzel, A. Rothschild and S. C. Warren, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 958 (2011)
- [32] B. Klahr, S. Gimenez, F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert and T. W. Hamann. *Energy Environ. Sci.*, **5**, 7626 (2012)
- [33] F. Malara, F. Fabbri, M. Marelli and A. Naldoni. *ACS Catal.* **6**, 3619 (2016)

[34] L. Bertoluzzi, P. Lopez-Varo, J. A. Jiménez Tejada and J. Bisquert. *J. Mater. Chem. A*, **4**, 2873 (2016)

[35] L. Badia-Bou, E. Mas-Marza, P. Rodenas, E. M. Barea, F. Fabregat-Santiago, S. Gimenez, E. Peris. and Juan Bisquert. *J. Phys. Chem. C*, **117**, 3826 (2013)

4 EFEITO DA TEMPERATURA DE ANNEALING E DOPAGEM COM SN NAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE FILMES FINOS DE HEMATITA

4.1. Introdução

A importância do tratamento térmico na foto-atividade de filmes finos de hematita preparados por rotas químicas já foi reconhecida no Capítulo 3 e na literatura [1, 2]. Um abrupto aumento da fotocorrente é observado quando eletrodos de hematita são aquecidos a temperaturas maiores que ~ 700 °C. Durante o *annealing* em altas temperaturas, pelo menos dois processos simultâneos ocorrem: i) mudança da microestrutura do filme e ii) difusão de átomos de Sn do substrato para a rede da hematita e conseqüente dopagem (em filmes depositados sobre FTO) [1]. Ambos os processos podem modificar as propriedades ópticas dos filmes, e por conseguinte afetar as propriedades fotoeletroquímicas dos mesmos. Todavia, uma vez que estas modificações acontecem concomitantemente, a discriminação de seus efeitos ainda é imprecisa. Sivula *et al.*[1]

sugeriram que um aumento da absorção óptica de filmes porosos de hematita tratados a 800 °C, em comparação com filmes tratados em temperaturas inferiores, era relacionado com uma distorção na rede da hematita e aumento do tamanho do grão. Pailhé *et al.*[3] mostraram que mudanças estruturais em pó de hematita induzidas pelo tratamento térmico, tais como distorção da rede e crescimento do cristalito, afetam as transições ópticas na região próxima ao *bandgap* (~2,0 eV). Deveras, a influência da microestrutura nas propriedades ópticas de filmes finos já foi demonstrada para vários semicondutores, como por exemplo GaAs[4], Si[5, 6], CdS[7], CdTe[7], HfO₂[8]. No entanto, um trabalho sistemático mostrando como a microestrutura do filme é refletida na função dielétrica de filmes finos de hematita ainda não foi apresentado.

Como já discutido previamente no Capítulo 3, o efeito da dopagem com Sn em fotoanodos de hematita ainda não é totalmente claro. Em grande parte dos casos, os átomos de Sn são creditados por agirem como impurezas doadoras, e desta forma melhoram as propriedades elétricas da hematita [9,10]. Porém, a presença de uma camada rica em Sn na superfície de nanocristais de hematita dopados também foi creditada por agir como catalisadora na transferência de buracos, durante a geração de O₂ [11]. Além dos efeitos na propriedades elétricas e fotoeletroquímicas, Uchiyama *et al* observaram que a absorbância de filmes finos de hematita dopados com Sn é reduzida a medida que a quantidade de Sn aumenta [12]. As propriedades eletrônicas e ópticas da hematita dopadas com Sn também foram estudadas por métodos teóricos, como o trabalho em DFT feito por Meng *et al* [13]. Os autores previram variações em ambas as propriedades elétrica e óptica com a massa efetiva do elétron e a energia de *bandgap* sistematicamente reduzidas pela adição de átomos de Sn na rede. No entanto, em outro trabalho em DFT, nenhuma variação na energia no *onset* da absorção óptica em ~2,0 eV foi observada ao se dopar a hematita com diversos átomos, incluindo Sn [14].

Neste capítulo, nós investigamos os efeitos da temperatura de *annealing* e dopagem com Sn nas propriedades ópticas de filmes finos de hematita preparados pela rota sol-gel descrita no Capítulo 3. Com o objetivo de identificar e dissociar estes efeitos nós preparamos os filmes finos de hematita sobre substratos de quartzo, ao invés de FTO, visando eliminar a dopagem não intencional causada pela difusão de átomos de Sn do substrato. A microestrutura dos filmes foi caracterizada por AFM e a função dielétrica dos materiais foi determinada com elipsometria espectroscópica (SE).

4.2. Métodos e Resultados

4.2.1 Síntese e Microestrutura

Duas séries de amostras, chamadas séries T e Sn, foram preparadas com a deposição de única camada da solução precursora sobre substratos de quartzo. Na série T, os filmes foram aquecidos a diferentes temperaturas de *annealing*, variando de 450 °C até 1000 °C, por 30 min. Enquanto na série Sn, diferentes quantidades de SnCl₄·9H₂O foram adicionadas à solução precursora a fim de preparar filmes com razões molares nominais Sn/Fe iguais a 0,02, 0,05, 0,1 e 0,15 – chamadas 2%, 5%, 10%, e 15% Sn ao longo do texto. Na série Sn, os filmes foram tratados a 750 °C por 30 min. Os substratos de quartzo foram previamente higienizados com detergente alcalino e água deionizada. Além desta limpeza, os substratos foram tratados em atmosfera de plasma de O₂ por ~7 min com o propósito de tornar a superfície mais hidrofílica.

A identificação de fase dos filmes foi feita por difração de raios-X (DRX), apresentado na Figura 4.1 (a) e (b) para as séries T e Sn, respectivamente.

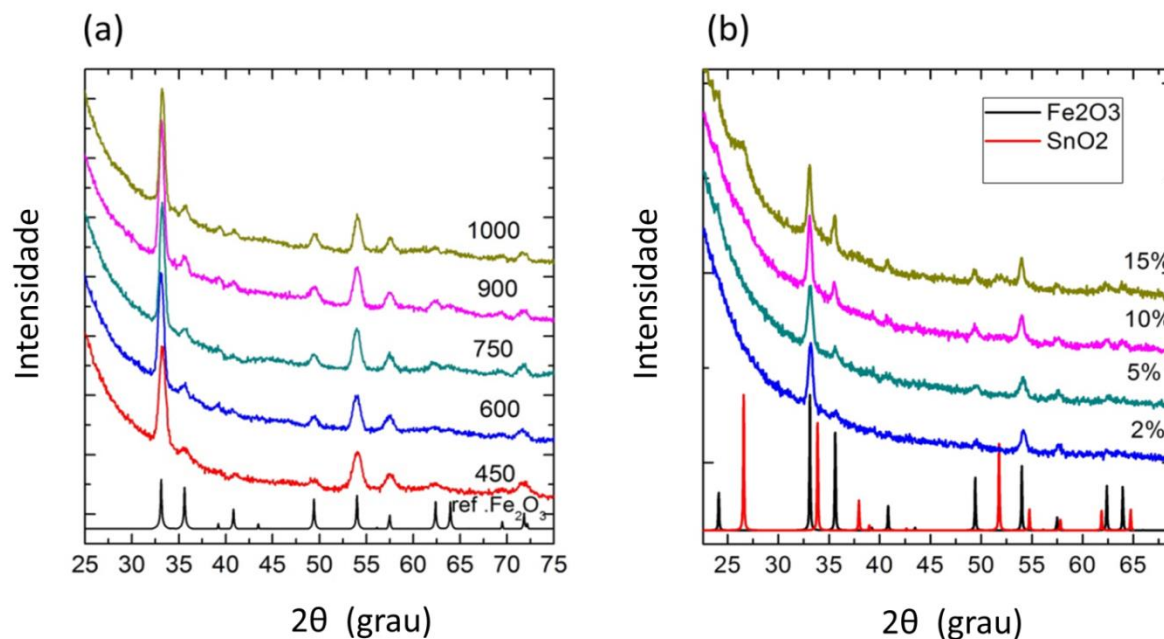


Figura 4.1. Difratomogramas referentes aos filmes finos da (a) série T e (b) série Sn.

Os resultados de DRX confirmam que os filmes da série T são compostos somente pela fase α - Fe_2O_3 . Na série Sn, os picos de difração também são associados à fase α - Fe_2O_3 , todavia no difratograma do filme 15 % Sn uma pequena contribuição em $2\theta \sim 52^\circ$ pode ser atribuída à fase SnO_2 .

A caracterização dos filmes por AFM é exibida nas Figuras 4.2 e 4.3 para as séries T e Sn, respectivamente. Na Figura 4.2 é possível observar a variação na microestrutura dos filmes com a variação da temperatura de *annealing* (T_A). O tamanho médio do grão aumenta com maiores temperaturas, a medida que os grãos coalescem em um processo de densificação bastante similar ao visto para os foto-anodos sobre substratos de FTO no Capítulo 3. Em Figura

4 EFEITO DA TEMPERATURA DE ANNEALING E DOPAGEM COM SN NAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE FILMES FINOS DE HEMATITA

4.3, a adição de Sn também claramente modifica a morfologia dos filmes. A medida que mais átomos de Sn são incorporados ao material, menor é o tamanho médio do grão. Este efeito também é bastante similar ao observado para fotoanodos dopados com Sn caracterizados no Capítulo 3.

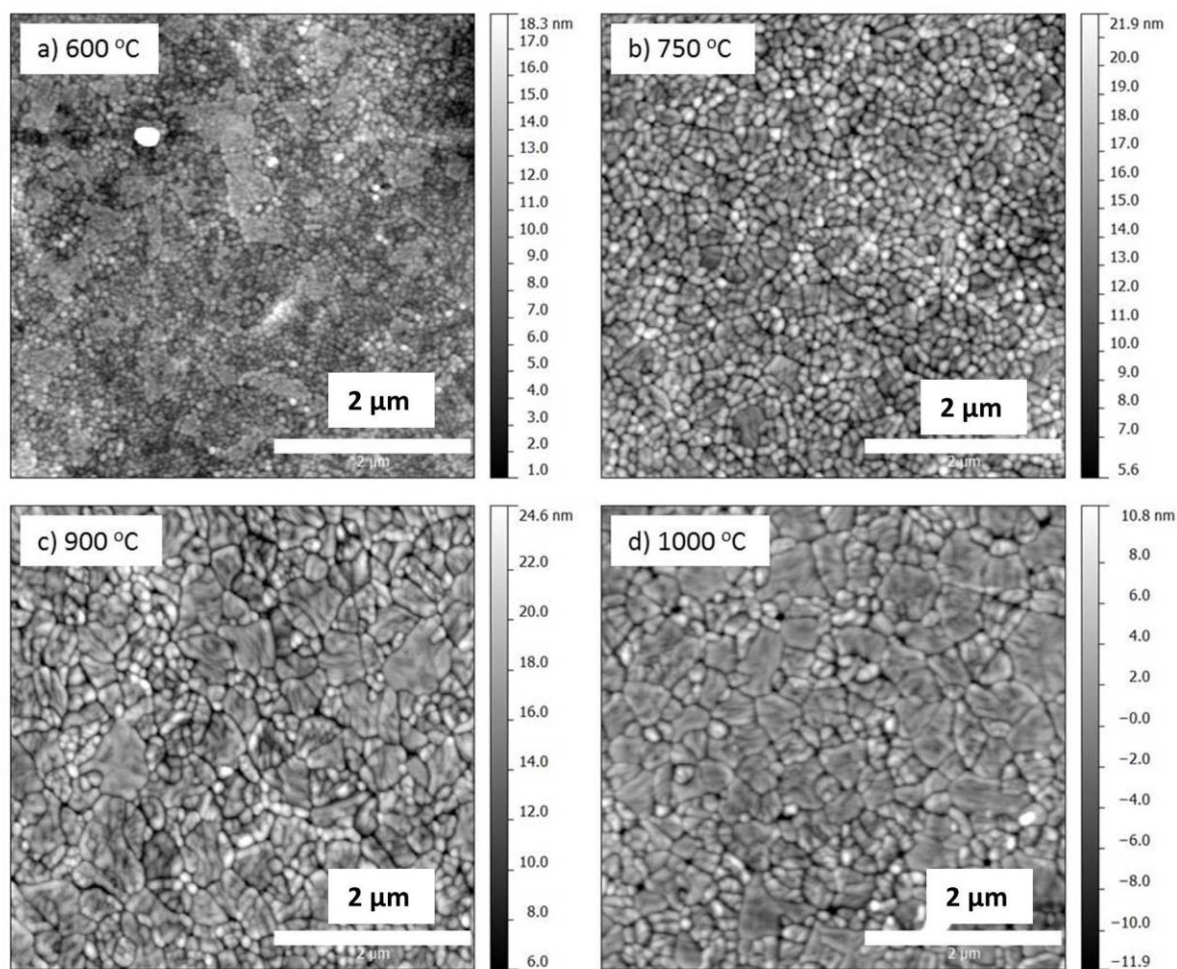


Figura 4.2 Imagens de AFM para filmes finos de hematita depositados sobre substratos de quartzo e aquecidos por 30 min a (a) 600 °C, (b) 750 °C, (c) 900 °C e (d) 1000 °C.

4 EFEITO DA TEMPERATURA DE ANNEALING E DOPAGEM COM Sn NAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE FILMES FINOS DE HEMATITA

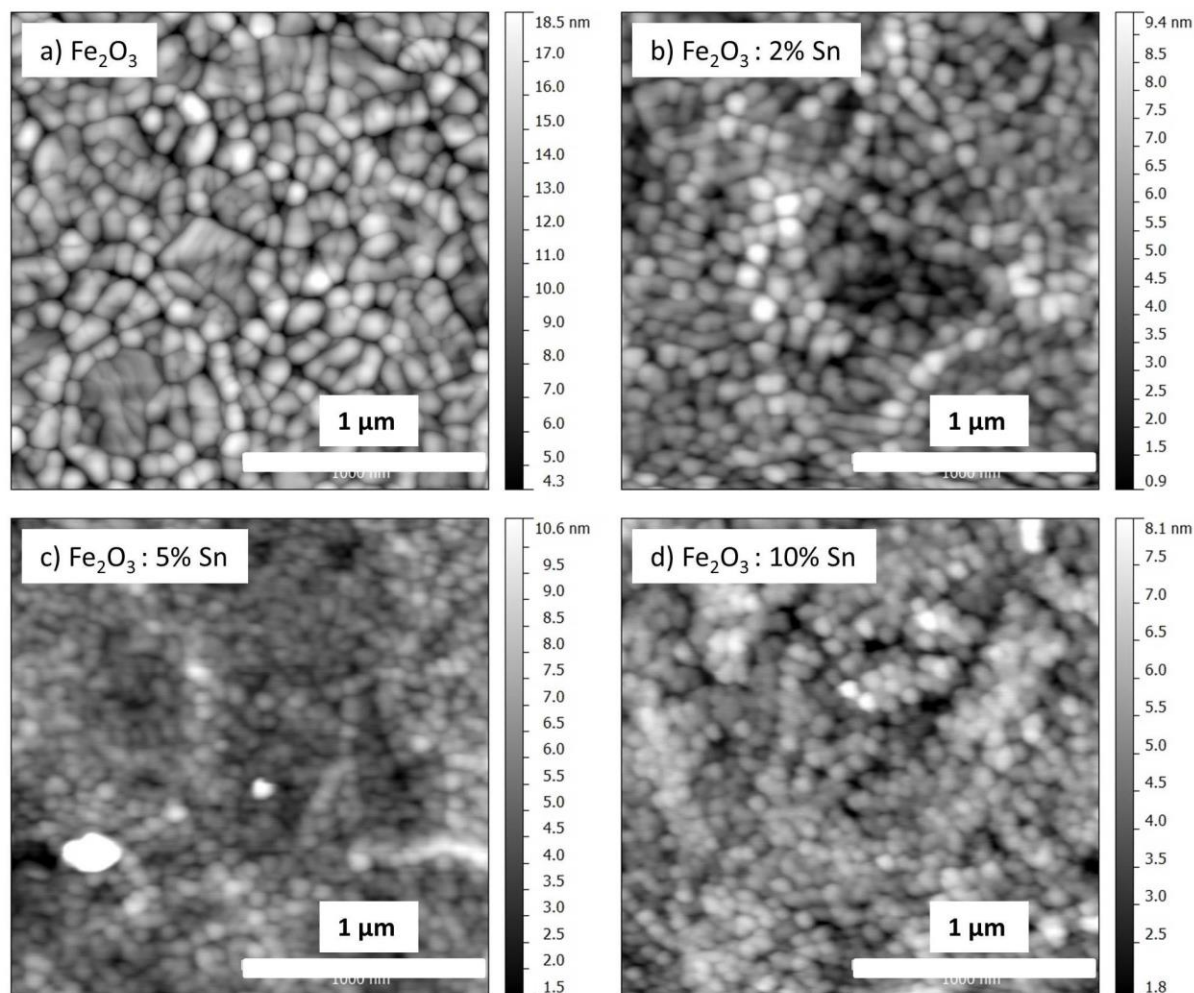


Figura 4.3 Imagens de AFM dos filmes finos de hematita aquecidos a 750 °C e dopados com diferentes quantidades de Sn: (a) 0%, (b) 2%, (c) 5% e (d) 10%.

A Figura 4.4 mostra o tamanho médio dos grãos determinado através da análise das imagens de AFM das séries T e Sn e também das imagens de SEM para os fotoanodos, apresentadas no Capítulo 3. Existe uma relação similar entre os tamanhos de grão encontrados para os filmes da série T e os fotoanodos em função da temperatura de *annealing*. Em ambos os casos, o tamanho médio do grão converge para ~30 nm para $T_A = 450$ °C e ~90 nm para $T_A = 750$ °C. Este resultado sugere que o processo de difusão de Sn que acontece durante o

aquecimento dos fotoanodos não interfere na microestrutura final dos filmes. Por outro lado, na série Sn, na qual todos os filmes foram aquecidos a $T_A = 750\text{ }^\circ\text{C}$, é observada uma redução do grão a medida que a quantidade de Sn aumenta e para o filme 10 % Sn, o tamanho médio do grão é $\sim 60\text{ nm}$.

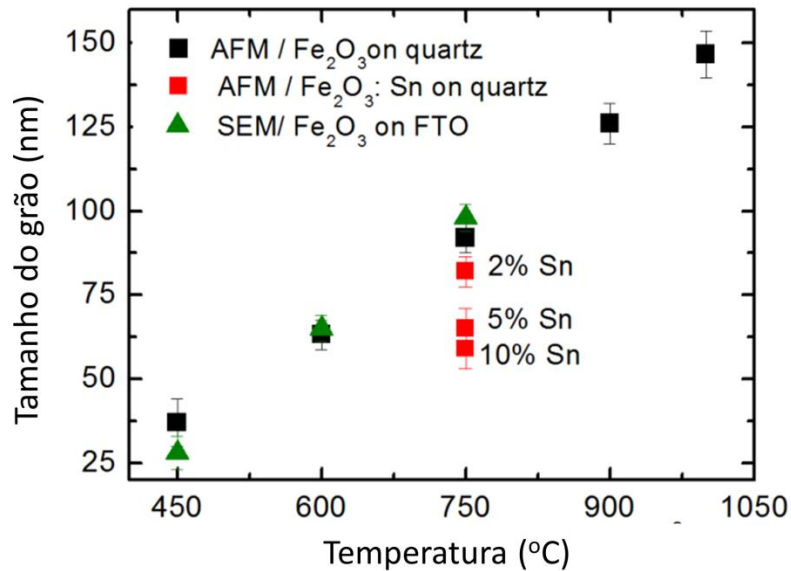


Figura 4.4 Tamanho médio do grão em filmes finos de hematita preparados em quartzo e FTO em função da temperatura de *annealing* determinado, respectivamente por imagens de AFM e SEM. Em $T_A = 750\text{ }^\circ\text{C}$, os dados relativos à série Sn também são apresentados.

4.2.2 Propriedades ópticas

Elipsometria espectroscópica é uma técnica óptica que permite a determinação da função dielétrica (ϵ_1 , ϵ_2) de um material semiconductor. Todavia, esta informação não é obtida diretamente na medida experimental, sendo desta maneira necessário simular a resposta óptica do material com o uso de um modelo multicamadas que melhor descreva a amostra. No caso de

filmes finos de uma única camada, o modelo óptico geralmente utilizado consiste em uma camada de substrato (com funções ópticas previamente determinadas), uma camada homogênea descrevendo o filme (*bulk*) e por fim, uma camada superficial descrevendo a rugosidade do material, conforme ilustrado na Figura 4.5. A camada de superfície geralmente é descrita pela teoria de meio efetivo de Bruggeman (EMA), na qual uma mistura 50/50 % em volume entre a camada *bulk* e o ambiente (ar) é assumida.[15] Se as espessuras das camadas *bulk* (d_b) e superfície (d_s) são previamente conhecidas, é possível determinar (ϵ_1 , ϵ_2) numericamente a partir do espectro experimental (Ψ , Δ). As propriedades ópticas determinadas por inversão numérica dos ângulos (Ψ , Δ) são muito dependentes dos valores d_b e d_s e o uso de valores incorretos resulta em funções ópticas com características não-físicas, como por exemplo, ϵ_2 negativo.

No caso de filmes dielétricos ou semicondutores, d_b e d_s podem ser determinados pelo ajuste dos espectros (Ψ , Δ) e T com uma função analítica baseada no somatório de osciladores que representam as transições ópticas no material. Nós adotamos esta estratégia ao ajustar os dados experimentais dos filmes de hematita, no intervalo de energia de 0,7 a 5,0 eV, com uma função derivada da soma de 4 osciladores do tipo Tauc-Lorentz (TL). O oscilador TL é amplamente utilizado para descrever materiais semicondutores policristalinos e consiste em um oscilador Lorentz modificado pela expressão de Tauc para absorção próxima (superior) à energia do gap, E_g . [16,17]. O produto destas duas funções, dado pela Equação 4.1, resulta em um pico de absorção assimétrico, uma vez que o modelo de Tauc não considera as transições relacionadas a defeitos ou interbandas, ou seja, ϵ_2 é igual a zero para energias menores que E_g . A parte real, ϵ_1 , é calculada a partir da integração de Kramers-Kronig e sua equação pode ser encontrada na referência [16].

$$\begin{aligned} \varepsilon_2 &= \frac{A E_0 \Gamma (E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + E^2 \Gamma^2} \frac{1}{E}, & (E > E_g) \\ &= 0, & (E < E_g) \end{aligned} \quad \text{Equação (4.1)}$$

Nesta equação os parâmetros de ajuste são: a amplitude de oscilação, A; a energia de ressonância E_0 ; o alargamento do pico Γ e o valor do gap E_g . Os 4 osciladores do modelo 4TL possuem valores comuns de E_g e também ε_1 em alta energia, o que resulta em 16 parâmetros ajustáveis na análise dos espectros (incluindo também d_b e d_s). A correlação entre os parâmetros é minimizada pelo ajuste simultâneo de T e 4 conjuntos (Ψ , Δ) coletados em diferentes ângulos de incidência. Como exemplo do ajuste, a Figura 4.5 (b) e (c) mostra o alinhamento entre os dados calculados a partir do modelo 4 TL e dados experimentais (Ψ , Δ) e T para o filme fino de hematita pura aquecido a 750 °C. Os valores calculados para d_b e d_s a partir desta análise são apresentados na Tabela 4.1 para a série T e Tabela 4.2 para a série Sn.

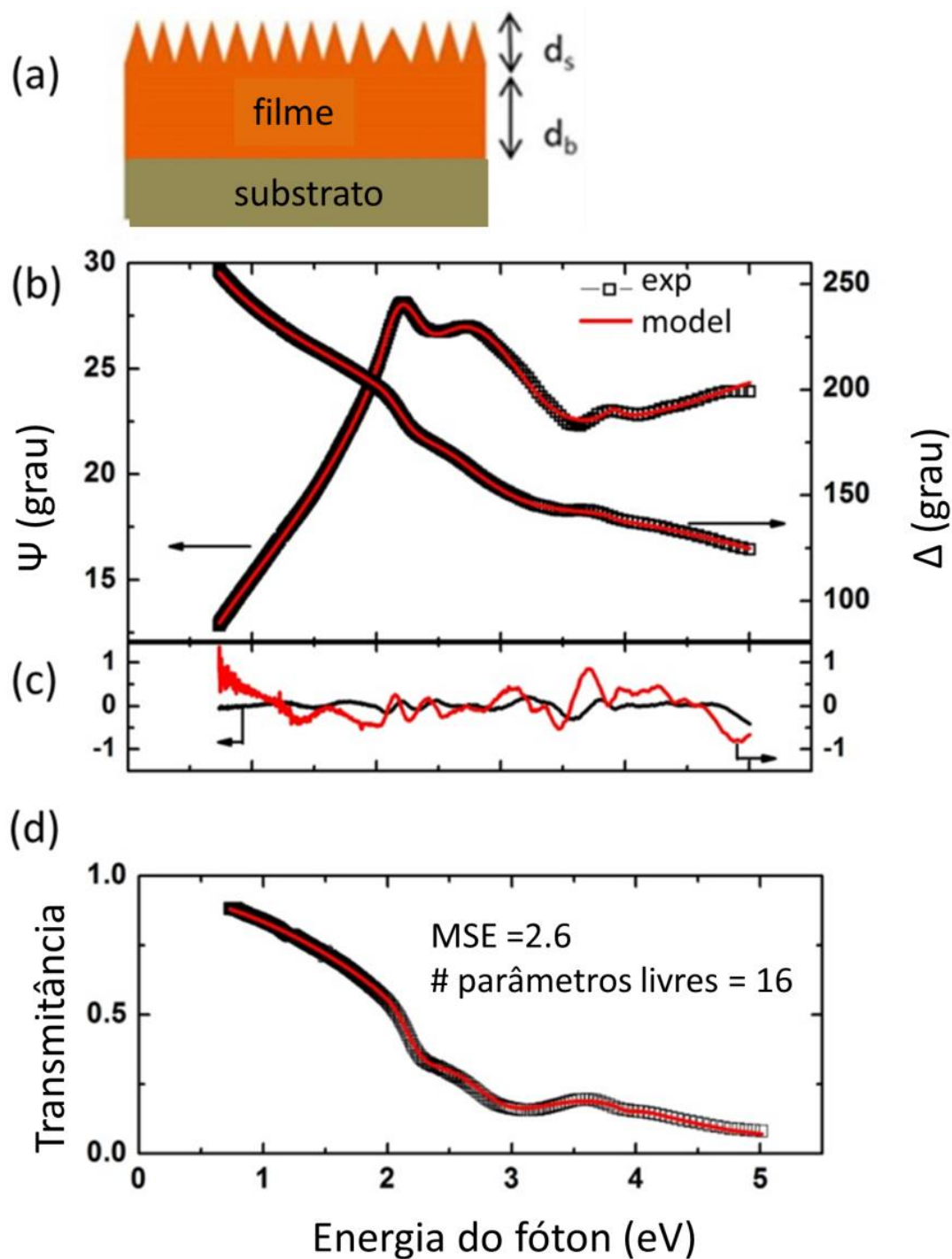


Figura 4.5. (a) Ilustração do modelo multicamadas utilizado para o ajuste dos dados, (b) (Ψ , Δ) experimental e calculado para a amostra de hematita não-dopada tratada a 750 °C, (c) diferença entre dados experimentais e calculados e (d) ajuste do espectro da transmittância.

Como dito anteriormente, os valores de d_b e d_s são de extrema importância na determinação das funções ópticas dos filmes finos. No intuito de ratificar os valores extraídos pela análise de elipsometria, nós realizamos medições de refletividade de raios X (XRR) nos filmes para obter a espessura do filme e rugosidade de maneira independente. As medidas de XRR foram realizadas pelo Prof. Sukarno Oliveira, do DF-UFV. A análise dos dados de XRR foi feita em conjunto com o Prof. Angelo Malachias, do DF-UFMG. Os dados e respectivos ajustes para as séries T e Sn estão mostrados nas Figuras 4.6 e 4.7, respectivamente.

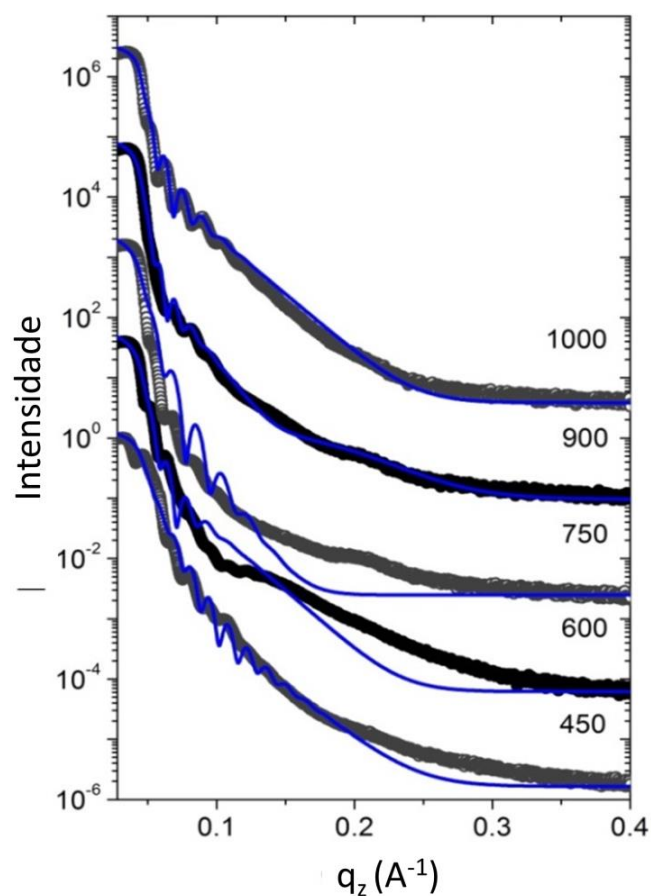


Figura 4.6 Caracterização por XRR: dados experimentais (símbolos) e ajuste (linha) dos aquecidos em diferentes temperaturas.

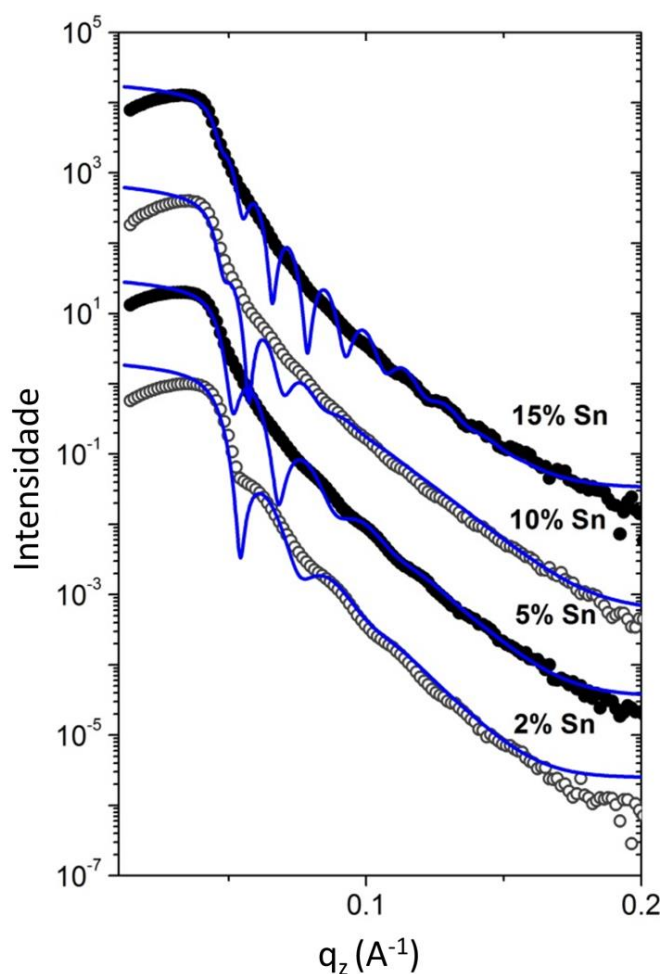


Figura 4.7. Caracterização por XRR: dados experimentais (símbolos) e ajuste (linha) dos filmes dopados com Sn

Os valores de espessura e rugosidade determinados pelas análises de SE, XRR e também a rugosidade *rms* determinada nas imagens de AFM estão apresentados nas Tabelas 4.1 e 4.2 para as séries de amostra T e Sn. Os resultados das distintas técnicas são consoantes e as diferenças encontradas são provavelmente originadas da não-uniformidade das amostra e também das particularidades de cada técnica.

4 EFEITO DA TEMPERATURA DE ANNEALING E DOPAGEM COM SN NAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE FILMES FINOS DE HEMATITA

Tabela 4.1 Valores das espessuras do filme (*bulk*) e da camada de superfície (rugosidade) determinados por SE, XRR e AFM para filmes finos de hematita depositados em substratos de quartzo e aquecidos em diferentes temperaturas por 30 min.

	Temperatura (°C)				
	450	600	750	900	1000
Espessura da camada de superfície (nm)					
AFM: RMS	1,8 ± 0,5	3,0 ± 0,5	2,7 ± 0,5	3,0 ± 0,5	3,0 ± 0,5
XRR: σ	2,0 ± 0,5	3,0 ± 0,5	2,5 ± 0,5	3,5 ± 0,5	2,9 ± 0,5
SE: d_s	2,0 (fixo)	3,1 ± 0,1	3,3 ± 0,1	1,6 ± 0,1	2,6 ± 0,1
Espessura do filme (<i>bulk</i>) (nm)					
XRR: d	40,1 ± 0,5	33,5 ± 0,5	30,0 ± 0,5	40,3 ± 0,5	35,9 ± 0,5
SE: d_b	41,6 ± 0,1	34,5 ± 0,2	32,0 ± 0,1	37,6 ± 0,1	36,6 ± 0,1

Tabela 4.2 Valores das espessuras do filme (*bulk*) e da camada de superfície (rugosidade) determinados por SE, XRR e AFM para filmes finos de hematita dopados com diferentes quantidades de Sn, depositados em substratos de quartzo e aquecidos a 750 °C por 30 min

	razão Sn/Fe (%)			
	2	5	10	15
Espessura da camada de superfície (nm)				
AFM: RMS	1,4 ± 0,5	1,2 ± 0,5	1,0 ± 0,5	---
XRR: σ	3,0 ± 0,5	2,8 ± 0,5	3,5 ± 0,5	2,4 ± 0,5
SE: d_s	3,4 ± 0,5	1,3 ± 0,3	3,5 (fixo)	2,4 (fixo)
Espessura do filme (<i>bulk</i>) (nm)				
XRR: d	19,9 ± 0,1	24,0 ± 0,4	35,2 ± 0,4	38,6 ± 0,3
SE: d_b	18,2 ± 0,4	24,1 ± 0,4	25,3 ± 0,3	32,4 ± 0,3

Apesar da análise de elipsometria ser bem sucedida para a maioria das amostras, para os filmes altamente porosos (450 °C, 10% e 15% Sn), os valores obtidos para d_s foram negativos, ou seja, não correspondiam à realidade. Por esta razão, a determinação inequívoca de d_b e d_s não foi possível. Esta incerteza é resultado da pequena espessura do filme combinada com sua baixa densidade óptica. Assim sendo, nestes casos, o valor de d_s na análise de SE foi fixado como o valor determinado pela análise de XRR. O efeito de variações no valor de d_s nos espectros (ϵ_1 , ϵ_2) foi estimado e contanto que d_b seja um parâmetro livre na análise, somente pequenas flutuações na amplitude de (ϵ_1 , ϵ_2) são observados.

Embora a função analítica 4 TL tenha proporcionado um excelente ajuste dos dados experimentais resultando na determinação de d_b e d_s , o uso de uma função analítica pode mascarar a função dielétrica real da amostra ou gerar estruturas que não representam tal função. Portanto, no intuito de obter espectros mais próximos dos valores reais das funções dielétricas, os parâmetros de microestrutura, d_b e d_s , obtidos nessa primeira análise de SE, foram usados para determinar os espectros de (ϵ_1 , ϵ_2) a partir da inversão numérica dos espectros experimentais (Ψ , Δ). A Figura 4.8 (a) e (b) mostra as funções (ϵ_1 , ϵ_2) dos filmes finos de hematita aquecidos em diferentes temperaturas. Ambos os espectros (ϵ_1 , ϵ_2) determinados pela inversão de (Ψ , Δ) são contínuos e suaves. Estas características fornecem mais evidências que tanto o modelo óptico adotado, quanto os valores d_b e d_s determinados previamente são adequados.

Os filmes de hematita tratados em diferentes temperaturas apresentaram espectros (ϵ_1 , ϵ_2) com formas similares. O *onset* da absorção e as estruturas principais das curvas que podem ser associadas às transições interbandas são comuns a todos os filmes. Em especial, nenhuma variação na energia do *bandgap*, E_g , é observada na comparação dos coeficientes de absorção, mostrado em Figura 4.8 (c). Efetivamente, como ilustrado na Figura 4.8 (d), a determinação de

E_g a partir da extrapolação de Tauc [interseção de $(\alpha E)^2$ no eixo E] [18] resulta no mesmo valor de $2,20 \pm 0,05$ eV para todos os filmes.

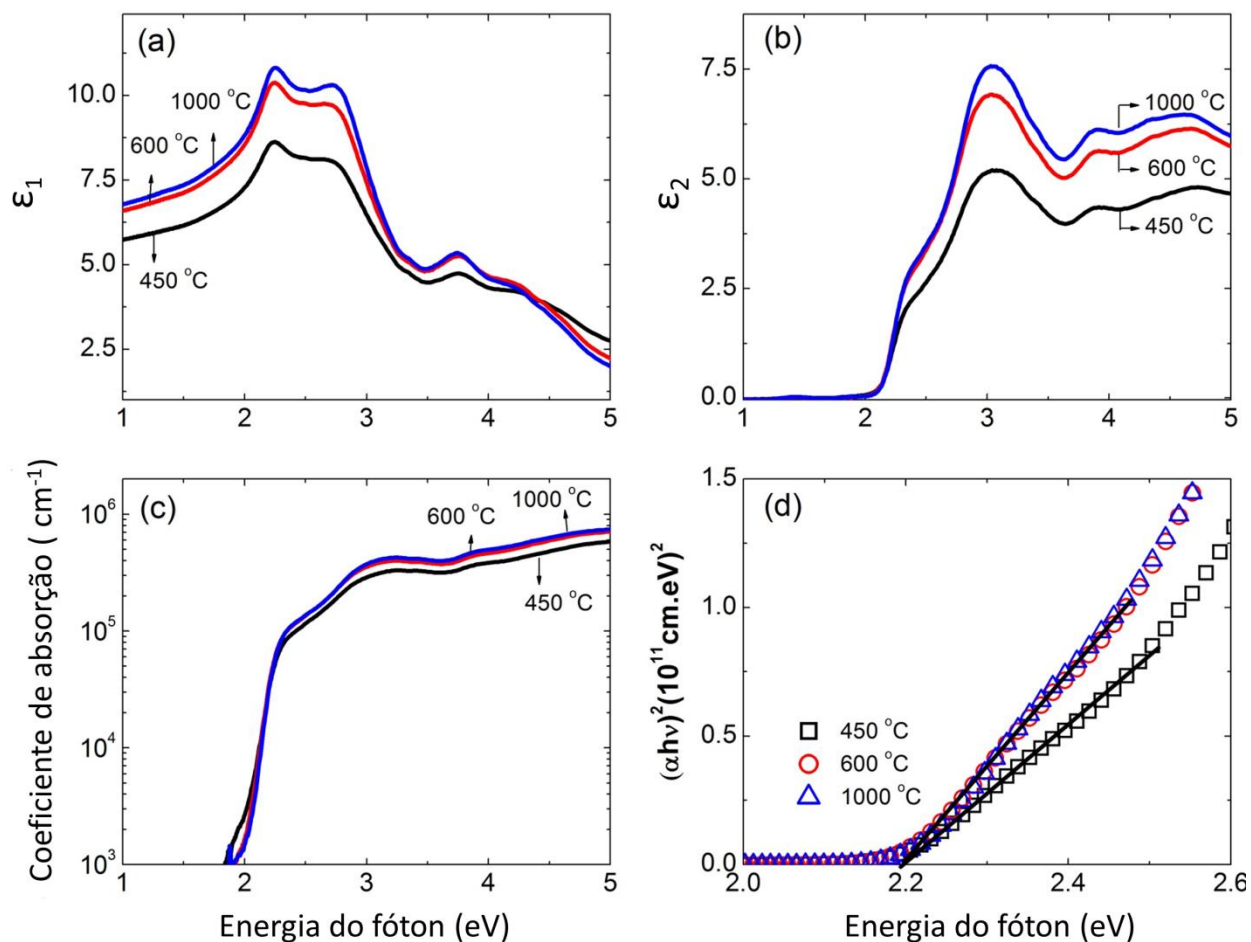


Figura 4.8 (a) Parte real e (b) imaginária da função dielétrica dos filmes finos de hematita aquecidos a 450 °C, 600 °C e 1000 °C. (c) coeficiente de absorção e (d) determinação do bandgap dos filmes pela extrapolação de $(\alpha E)^2$

Os espectros (ϵ_1 , ϵ_2) dos filmes de hematita contendo Sn foram determinados a partir do mesmo procedimento descrito anteriormente para os filmes não-dopados. Os resultados são apresentados na Figura 4.9 (a) e (b), com os respectivos gráficos dos coeficientes de absorção em (c) e os gráficos de Tauc em (d). As principais estruturas da função dielétrica da hematita pura permaneceram no material dopado com Sn. Além disso, nenhuma variação de E_g ocasionada pela presença de Sn foi observada. Os valores de E_g determinados pela extrapolação de Tauc se encontram em $2,20 \pm 0,05$ eV.

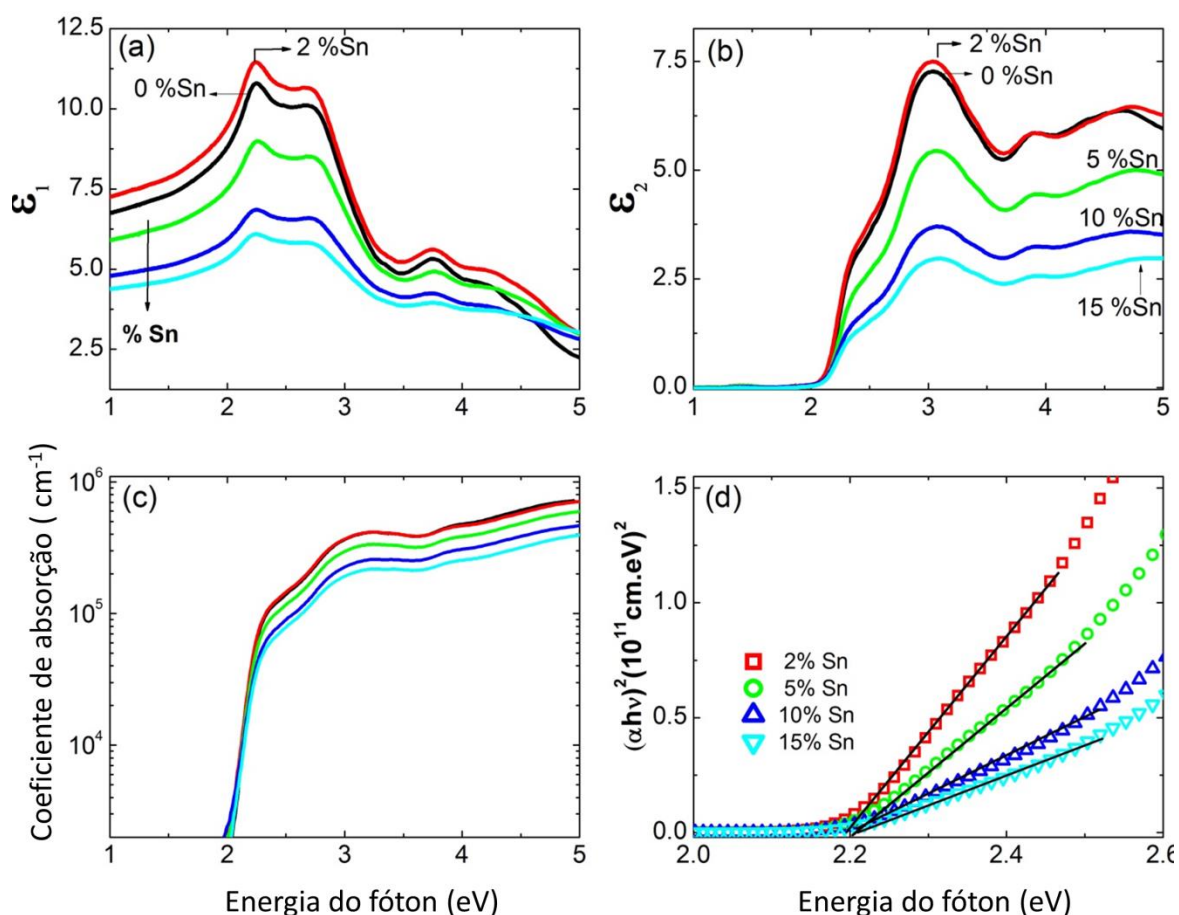


Figura 4.9 (a) Parte real e (b) imaginária da função dielétrica dos filmes finos de hematita aquecidos a 750 °C com diferentes quantidades de Sn, (c) coeficiente de absorção e (d) determinação do bandgap dos filmes pela extrapolação de $(\alpha E)^2$.

As Figuras 4.8 e 4.9 indicam que nenhuma mudança significativa em E_g existe entre os filmes tratados em diferentes temperaturas nem entre os filmes com diferentes quantidades de Sn. Ainda assim, informações relevantes sobre a estrutura eletrônica dos filmes pode ser extraída a partir da análise mais detalhada dos espectros (ϵ_1 , ϵ_2). As estruturas proeminentes nestes espectros são chamadas pontos críticos (CPs). A forma dos CPs depende da estrutura eletrônica do cristal e da natureza das transições. Estas podem ser determinadas pela análise da segunda derivada da função dielétrica, a qual é ajustada de acordo com a seguinte expressão [19]:

$$\frac{d^2\epsilon}{dE^2} = n(n-1)A \exp(i\varphi) (E - E_0 - i\Gamma)^{n-2} \quad \text{Equação (4.2)}$$

onde A , φ , Γ , n , E_0 são respectivamente a amplitude, fase, alargamento, expoente e energia do CP. A segunda derivada das funções (ϵ_1 , ϵ_2) foram ajustadas usando um conjunto de 4 CPs, que estão indicados na Figura 4.8 (b). Um exemplo deste ajuste é mostrado na Figura 4.10 para o filme não dopado tratado a 750 °C. O CP₁ de menor energia, E_1 , corresponde ao *bandgap* em ~2,2 eV, a estrutura mais elevada da função dielétrica em ~2,8 eV foi melhor ajustada usando dois CPs (CP₂ e CP₃), e o CP₄ é observado em ~3,8 eV.

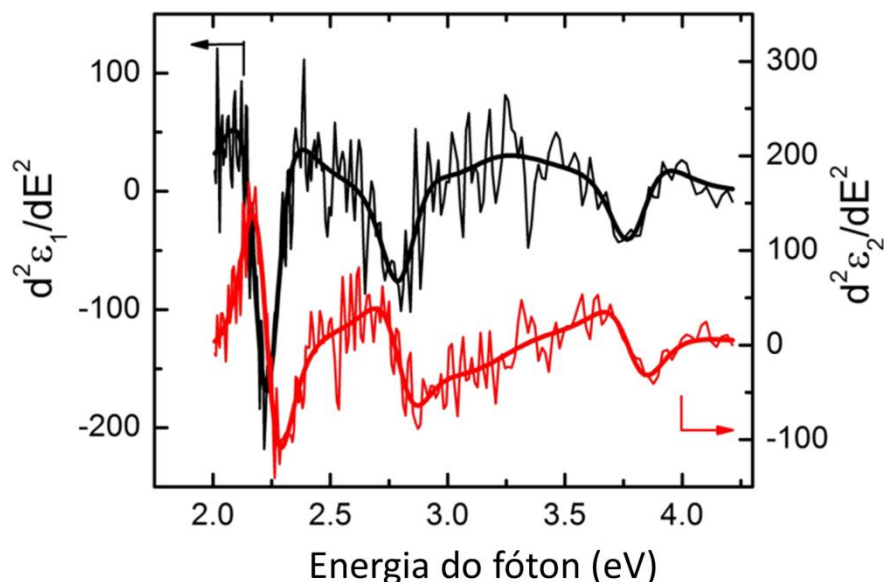


Figura 4.10. Segunda derivada dos espectros ε_1 e ε_2 do filme aquecido a 750 °C determinada pela curva experimental [inversão de (Ψ, Δ)] (linhas ruidosas) e curvas calculadas (linhas suaves) a partir da análise CP usando $n = -1$.

Antes de apresentar os resultados da análise dos CPs, é importante discutir, mesmo que sucintamente, a natureza das transições ópticas da hematita. As contribuições mais importantes no espectro NIR-VIS-UV de óxidos metálicos podem ser atribuídas à transições do tipo transferência de carga $p-d$ (CT) entre metal e ligante. Estas transições podem ser calculadas usando Teoria do Campo Ligante. Maiores detalhes destas análises podem ser encontrados nos trabalhos de Pisarev *et al*[20] e Pailhe *et al.* [3]. Na estrutura da hematita, os O^{2-} são dispostos nos vértices de pares de octaedros distorcidos (Figura 2.5, Capítulo 2). Em cada par, os cátions Fe^{3+} são deslocados das posições centrais do octaedro devido à sua interação eletrostática resultando em 3 ligações curtas e 3 ligações longas entre Fe e O.[3] Essa redução na simetria, partindo de um octaedro regular (O_h) para um octaedro com distorção trigonal (C_{3v}) é crítica para a descrição das propriedades ópticas da hematita. O CP de menor energia, 2,0–2,2 eV, que define

o *bandgap*, corresponde a uma transição fraca $t_{1g}(\pi) \rightarrow t_{2g}$. Esta transição de dipolo é proibida na simetria O_h , no entanto, a distorção trigonal a torna possível. A estrutura mais proeminente, em $\sim 2,8$ eV, corresponde a transições de dipolo permitidas $[t_{2u}(\pi) \rightarrow t_{2g}]$. As outras estruturas em energia mais altas também são creditadas como transições do tipo CT, porém, o foco deste trabalho será mantido nas duas estruturas descritas anteriormente, uma vez que estas podem ser melhor avaliadas com o presente estudo de SE.

A distorção do octaedro também pode ocasionar a separação dos orbitais moleculares, originalmente degenerados na simetria O_h , e com isso ocasionar o desdobramento das principais transições ópticas em pares de transições. A magnitude da diferença em energia entre os pares deve ser, de alguma maneira, sensível a qualquer elemento que afete a distorção, isto é, que modifique a posição relativa entre átomos de Fe e O. Neste sentido, Pailhé *et al.*[3] observou duas transições em 1,7 e 2,1 eV em espectros de refletância difusa de pó de hematita, e as atribuiu à divisão da transição $t_{1g}(\pi) \rightarrow t_{2g}$. Os autores mostraram que a separação das duas transições aumentava com o tamanho do cristalito e a distorção do octaedro. Todavia, em nosso trabalho, apenas um CP foi observado na região do *gap*, com energia $E_1 = 2,21$ eV. O par desta transição, de menor energia, não foi observado. Esta contribuição, se de fato existente, está além do limite imposto pelo nosso aparato experimental.

Pisarev *et al.*[20] mostraram que a substituição do Fe por Ga em amostras de $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ produziu uma quebra de ambas as transições $t_{1g}(\pi) \rightarrow t_{2g}$ e $t_{2u}(\pi) \rightarrow t_{2g}$, enquanto que para uma amostra monocristalina de hematita, apenas a divisão da transição associada ao pico mais intenso em $\sim 2,8$ eV (ou seja, divisão da transição $t_{2u}(\pi) \rightarrow t_{2g}$) foi observada. Em nosso trabalho, a transição mais intensa, em $\sim 2,8$ eV, é também melhor descrita pela soma de duas contribuições: CP₂, centrado em $E_2 \sim 2,8$ eV e CP₃, centrado em $E_3 \sim 3,1$ eV.

Os valores de E_2 e E_3 determinados pela análise de CP são apresentados na Figura 4.11(a) para os filmes tratados em diferentes temperaturas. Dentro do erro experimental, a posição de ambas as transições não varia com o aumento da temperatura indicando que as modificações da microestrutura não impõem mudanças significativas na estrutura eletrônica da hematita. Por outro lado, a Figura 4.11 (b) mostra que a adição de Sn leva a um pequeno, porém notável deslocamento do pico principal, com o valor de E_2 mudando de 2,82 eV para 2,78 eV para o filme 2% Sn quando comparado com o filme não dopado. O aumento da separação da transição $t_{2u}(\pi) \rightarrow t_{2g}$ pode ser relacionado com a distorção da rede de hematita causada pela diferença entre os raios dos íons Sn^{4+} e Fe^{3+} . Uchiyama *et al.*[12] observaram uma expansão na rede da hematita com a dopagem de filmes finos de hematita com Sn e propuseram que esta seria causada pelo maior raio iônico do Sn quando comparado com o Fe. Além disso, é importante notar que o deslocamento de E_2 não aumenta com a adição de maior quantidade de Sn. Este efeito pode ser explicado pelo limite de solubilidade do SnO_2 na fase Fe_2O_3 , que corresponde a razão Sn/Fe menor que 5%. [21]

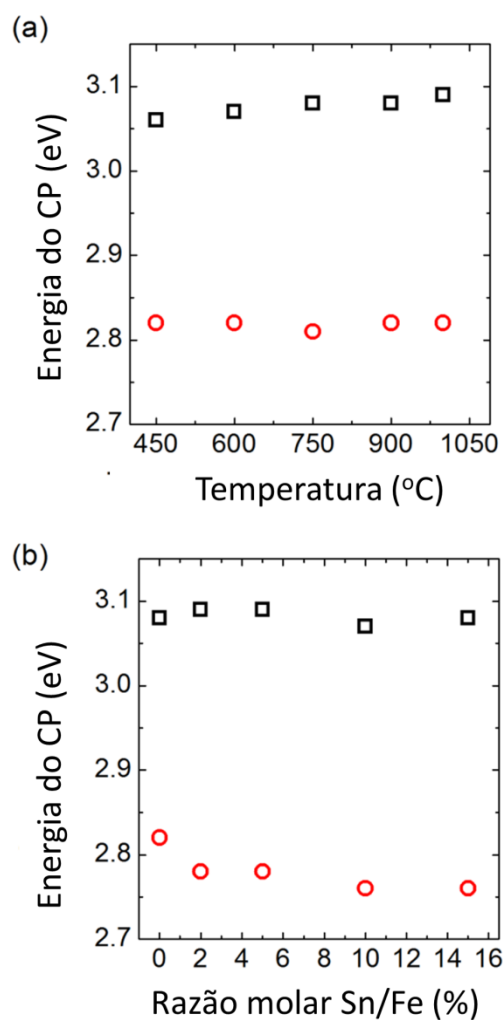


Figura 4.11. Energia do CP₂ (círculos) e CP₃ (quadrados) exibidos em função da (a) temperatura e (b) razão molar Sn/Fe

4.3 Discussão

4.3.1 Efeito da temperatura de *annealing*

A maior diferença entre os espectros (ϵ_1 , ϵ_2) dos filmes finos de hematita tratados em diferentes temperaturas é relacionado ao aumento geral da amplitude com o aumento da

temperatura. Este aumento indica um processo de densificação que ocorre durante o tratamento térmico em altas temperaturas, associado ao crescimento e coalescência dos grãos, conforme observado nas imagens de AFM. Uma maneira de avaliar a conexão entre (ϵ_1, ϵ_2) e a densificação do filme é ajustar o espectro (ϵ_1, ϵ_2) de cada filme como uma mistura EMA do espectro do filme mais denso (aquecido a 1000 °C) e ar (poros). Nesta análise, o único parâmetro ajustável é a fração volumétrica de ar (f_v). Um exemplo deste ajuste é mostrado na Figura 4.12 (a) para o filme tratado a 600 °C. A Figura 4.12 (b) mostra o valor $(1-f_v)$, ou seja, a densidade do filme relativa ao filme tratado a 1000 °C, em função da temperatura de *annealing* juntamente com o valor de densidade determinado pela análise de XRR. A correlação entre as duas técnicas é clara: aumentando a temperatura de 450 para 600 °C resulta em uma considerável densificação nos filmes, enquanto para $T > 750$ °C, as mudanças são mais suaves e a densidade tende para a saturação. É interessante notar que o valor de saturação obtido pela análise de XRR ($\sim 3,3$ g/cm³) é muito menor que o valor do cristal de hematita (5,3 g/cm³), indicando que mesmo o filme mais denso, aquecido a 1000 °C, ainda contém uma grande fração de poros.

Podemos agora, comparar os resultados da Figura 4.12 com os resultados de fotoeletroquímica, apresentados no Capítulo 3. A temperatura de *annealing*, T_A , na qual o processo de densificação é mais pronunciado ($450 < T_A < 600$ °C) é menor que T_A na qual o processo de fotoeletroquímica é abruptamente favorecido (750 °C) (Figura 3.9). Este resultado sugere que ainda que a conectividade dos grãos seja necessária para geração eficiente de fotocorrente, mais importante é o aumento do número de portadores livres, N_D , originado pela difusão de Sn do substrato para o filme. O mesmo argumento pode ser utilizado observando o aumento da fotocorrente com o aumento da absorção óptica do filme: maior absorção de fótons

nos filmes aquecidos em maiores temperaturas pode explicar apenas parcialmente o ganho da fotocorrente observado na Figura 3.9

Em resumo, a comparação geral entre as propriedades ópticas dos filmes de hematita não dopada depositados sobre quartzo e a performance fotoeletroquímica dos filmes (não intencionalmente dopados) depositados sobre FTO mostra que a presença de Sn nos filmes, via difusão do substrato, é o fator principal no aumento da foto-corrente para filmes tratados em 750 °C e 800 °C.

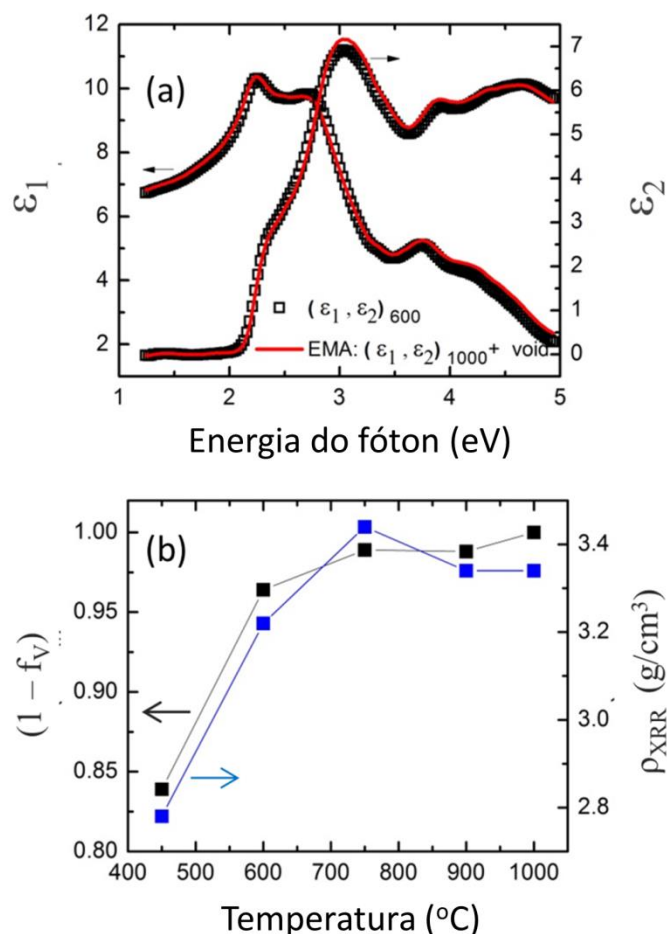


Figura 4.12. (a) Função dielétrica do filme aquecido a 600 °C (quadrados) e EMA com $f_v=0.04$, e (b) $(1 - f_v)$, que corresponde a fração volumétrica de hematita nos filmes finos e ρ_{XRR} , densidade de massa determinada pelo ângulo crítico nas medidas de XRR, em função da temperatura de annealing.

4.3.2 Efeitos da dopagem com Sn

A conclusão anterior enfatiza a importância de entender os mecanismos e efeitos da incorporação do Sn nos filmes finos de hematita. A Figura 4.9 mostra que a adição de uma pequena quantidade de Sn ($\text{Sn/Fe} = 2\%$) resulta em um leve aumento das amplitudes de (ϵ_1, ϵ_2) quando comparado com o filme de hematita pura, ainda que a análise de AFM indique uma redução no tamanho de grão. Este efeito pode ser atribuído ao aumento da densidade eletrônica originado pela substituição de átomos de Fe por átomos de Sn, com maior número atômico, na rede cristalina da hematita. Esta observação é confirmada pela análise de XRR que mostra que o filme 2% Sn tem maior densidade eletrônica. A análise CP também aponta para uma pequena modificação da estrutura eletrônica, com o deslocamento da transição E_2 e consequente aumento da separação entre os “sub-picos” que formam o pico principal, o que ratifica a interpretação que em baixa concentração ($\text{Sn/Fe} \leq 2\%$), o Sn é incorporado à rede cristalina do Fe_2O_3 .

Por outro lado, nos filmes preparados com $\text{Sn/Fe} \geq 5\%$ a intensidade geral dos espectros (ϵ_1, ϵ_2) é drasticamente reduzida com o aumento da quantidade de Sn. A partir das observação das imagens de AFM, fica claro que há uma redução no tamanho de grão. Devido a essa observação, nós tentamos modelar a variação da intensidade de (ϵ_1, ϵ_2) com o aumento da porosidade, de maneira similar à realizada para a série de filmes T. Assim, as funções dielétricas dos filmes 5, 10, e 15% Sn/Fe foram ajustadas como misturas EMA do filme mais denso, 2% Sn, e ar. Todavia, esta análise resultou em um ajuste muito ruim, como exemplificado na Figura 4.13

(a) para o filme 10 % Sn. Este resultado é um indicativo que o decréscimo na amplitude de (ϵ_1, ϵ_2) para filmes com grandes quantidades de Sn não pode ser explicado unicamente pelo aumento de porosidade induzido pela variação na microestrutura do filme. Assim sendo, uma vez

que XRD aponta para a presença de SnO_2 para o filme de 15% Sn, nós decidimos modelar os espectros (ϵ_1 , ϵ_2) como uma mistura EMA de três componentes: filme denso de hematita dopado (2% Sn), poros (ar) e uma fase rica em Sn. A fase rica em Sn foi aproximada por SnO_2 e suas propriedades ópticas foram extraídas de resultados de elipsometria para filmes finos SnO_2 medidos por So *et al.*[22]. Nesta análise EMA, os dois parâmetros ajustáveis são fração volumétrica de poros (f_v) e fração volumétrica da fase rica em Sn (f_{Sn}). Como indicado na Figura 4.13 (b), a qualidade do ajuste foi aprimorada, ratificando a interpretação da existência de uma fase rica em Sn no filme de hematita.

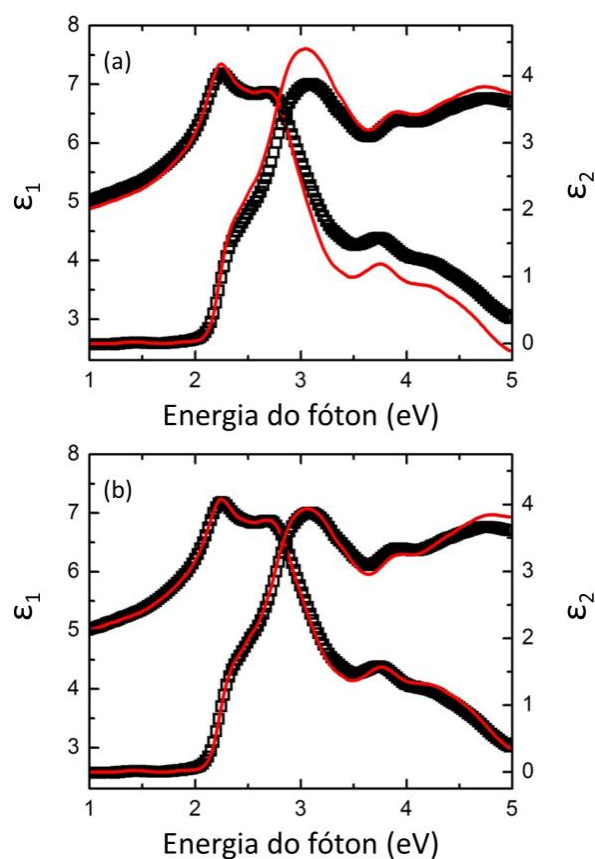


Figura 4.13. Parametrização da função dielétrica do filme 10% Sn usando EMA composto por (a) filme 2% Sn + ar, e (b) filme tratado à 1000 °C + ar + fase SnO_2 . Dados experimentais em símbolos e ajustes EMA em linha contínua.

A Tabela 4.3 lista os resultados desta análise, onde é mostrado que ambos os valores de f_v e f_{Sn} aumentam com maior quantidade de Sn na amostra. Esta análise é apoiada nos resultados de DRX que aponta para a presença de SnO₂ no filme com a maior concentração de Sn (15 % Sn). A detecção da fase rica em Sn pelo DRX é provavelmente dificultada pela natureza amorfa na região de superfície dos grãos de hematita. Ainda, a interpretação que o excesso de Sn pode resultar em uma segunda fase é corroborada pela análise de CP da função dielétrica, na qual foi observado que não ocorrem mudanças na estrutura eletrônica entre os filmes com quantidade de Sn maior que Sn/Fe = 2%.

Tabela 4.3. Valores das frações volumétricas de ar (f_v) e SnO₂ (f_{Sn}) calculados pela análise EMA das funções dielétricas dos filmes 5 %, 10 % e 15 % Sn.

	Razão Sn/Fe (%)		
	5	10	15
f_v (%)	11,6 ± 0,1	20,6 ± 0,1	25,9 ± 0,3
f_{Sn} (%)	7,2 ± 0,2	13,9 ± 0,2	17,7 ± 0,5

A comparação da microestrutura e as propriedades ópticas nos permite ilustrar um quadro completo do efeito da adição de Sn nos filmes de hematita depositados sobre quartzo e aquecidos a 750 °C. Para concentrações de Sn abaixo do limite de solubilidade, os átomos de Sn são efetivamente incorporados à rede cristalina da hematita. Entretanto, para concentrações maiores, o excesso de Sn é precipitado para a superfície do grão formando uma fase secundária de natureza desordenada. Este fenômeno é comumente observado em óxidos com excesso de dopantes. [23] Em particular, H.K. Dunn *et al.* [11] observaram a partir de análise com

microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução que em filmes nanocristalinos dopados com Sn, preparados em uma rota química similar à nossa, os átomos de Sn são concentrados próximos à superfície dos grãos de hematita. A formação de uma camada rica em Sn na superfície dos grãos também explicaria a redução do tamanho de grão com o aumento da quantidade de Sn. Na verdade, no processamento de cerâmicas, átomos dopantes podem ser adicionados ao material com o intuito de limitar o crescimento do grão durante a sinterização do material, quando uma morfologia nanoestruturada é desejada. Isto porque os átomos dopantes precipitam para a superfície e assim limitam a coalescência e crescimento do grãos.[23]

Finalmente, nós tentamos conectar as conclusões desenvolvidas anteriormente para os filmes de hematita intencionalmente dopados com Sn com os resultados de fotoeletroquímica dos fotoanodos depositados em FTO. Primeiro, trabalharemos com os anodos não intencionalmente dopados (seção 3.2). Neste caso, os resultados de XPS e Mott-Schottky indicam que a difusão de Sn do substrato efetivamente promove dopagem do tipo-n no material. O nível de dopagem alcançado graças ao tratamento térmico em alta temperatura ($\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) corresponde a concentração de Sn menor (Sn/Fe \sim 0.3%) que o limite de solubilidade. Por outro lado, a análise de XPS mostra uma razão Sn/Fe igual a 18% para o filme tratado a 750 °C, sendo este valor muito maior que o limite de solubilidade do SnO₂ em Fe₂O₃ (Sn/Fe < 5%). Este resultado nos leva a crer que a maioria dos átomos de Sn oriundos do substrato estão concentrados na superfície dos grãos e não incorporados a rede de Fe₂O₃. Embora as evidências convirjam para esta interpretação, nós ainda não temos uma evidencia direta da presença de uma fase rica em Sn nos filmes depositados sobre FTO. Ainda a respeito dos filmes sobre FTO é interessante notar que, neste caso, o filme tratado a 750 °C, que possui maior quantidade de Sn, é também mais denso, com grãos maiores que os filmes tratados em temperaturas inferiores e portanto com

menos Sn. Este efeito pode ser explicado pelo fato que a maior densificação acontece em temperatura menor, ~600 °C, do que a temperatura na qual a difusão de Sn torna-se considerável, 750 °C. Ainda, H.K. Dunn *et al.* [11] propuseram que a camada observada rica em Sn nas nanopartículas de hematita favorece a catálise da oxidação da água, e desta forma, contribui para o aumento da fotocorrente observado para amostras dopadas. Este efeito também pode ser importante para explicar os nossos resultados de fotoeletroquímica dos filmes não intencionalmente dopados. Entretanto, no caso dos filmes intencionalmente dopados (seção 3.3), além de contribuir para o aumento de N_D , foi verificado que a presença de Sn aumenta a capacitância associada à superfície do material. O maior acúmulo de carga pode ser causado devido à melhor separação dos portadores na superfície do material graças à camada rica em Sn ali presente. Os resultados de elipsometria corroboram a existência de duas fases distintas compondo o filme, e desta forma, dão suporte a esta interpretação.

4.4 Referências

-
- [1] K. Sivula, R. Zboril, F. Le Formal, R. Robert, A. Weidenkaff, J. Tucek, J. Frydrych and M. Gratzel. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 7436 (2010).
- [2] Y. Ling, G. Wang, D. A. Wheeler, J. Z. Zhang. Y. Li, *Nano Lett.* **11**, 2119 (2011).
- [3] N. Pailhe, A. Wattiaux, M. Gaudon, and A. Demourgues. *Journal of Solid State Chemistry* **181**, 2697 (2008)
- [4] G. F. Feng and R. Zallen. *Phys.Rev B* **40**, 1064 (1989).
- [5] H. V. Nguyen and R. W. Collins, *Phys. Rev. B* **47**, 1911 (1993)
- [6] R. W. Collins, A. S. Ferlauto, G.M. Ferreira, C. Chen, J. Koh, R.J. Koval, Y. Lee, J. M. Pearce and C.R. Wronsky. *Solar Energy Materials and Solar Cells.* **78** 143 (2003)
- [7] J. Li, J. Chen, and R. W. Collins. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 181909 (2010).
- [8] Y. J. Cho, N. V. Nguyen, C. A. Richter, J. R. Ehrstein, B. H. Lee and J.C. Lee. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1249 (2002).
- [9] Y. Ling and Y. Li. *Part. Part. Syst. Charact.* **31**, 1113(2014)
- [10] S. Park , H.J. Kim, C. W. Lee, H. J. Song, S. S. Shin, S. W. Seo, H. K. Park, S. Lee, Do.-W. Kim, and Kug Sun Hong. *Int. Journal of Hydrogen Energy* **39**, 16459 (2014).
- [11] H. K. Dunn, J. M. Feckl, A. Muller, D. F. Rohlfing, S. G. Morehead, J. Roos, L. M. Peter, C. Scheua, T. Bein, *Phys. Chem .Chem. Phys.*, **16**, 24610 (2014).
- [12] H. Uchiyama, M. Yukizawa, and H. Kozuka, *J. Phys. Chem. C* **115**, 7050 (2011).
- [13] X. Meng, G. Qin, W. A. Goddard, S. Li, H. Pan, X. Wen, Y. Qin and L. Zuo. *J. Phys. Chem. C* **117**, 3779 (2013)
- [14] Z. D. Pozun and G. Henkelman. *J. Chem. Phys.* **134**, 224706 (2011)
- [15] H. Fujiwara, Joohyun Koh, P. I. Rovira, and R. W. Collins, *Phys. Rev. B* **61**, 10832 (2000).
- [16] G.E. Jellison e F.A. Modine. *Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interbandregion.* *Applied Physics Letters.* **69**, 371. (1996)
- [17] J. Tauc, R. Grigorovici *et al.* *Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium.* *Physica Status Solidi*, **15**, 627 (1966)

- [18] M. S. Dresselhaus. *Solid State Physics. Part II. Optical Properties of Solids*
- [19] P. Y. Yu and M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors. Physics and Materials Properties*. Fourth Edition. Springer (2010).
- [20] R. V. Pisarev, A. S. Moskvina, A. M. Kalashnikova, and Th. Rasing. *Phys. Rev. B* **79**, 235128 (2009)
- [21] D. A. Khramov, V. S. Urusov. *Inorganic Materials* **19**, 1657 (1983)
- [22] H. S. So, J.W. Park, D. H. Jung, K.H. Ko and Hosun Lee. *J. Appl. Phys.* **118**, 085303 (2015)
- [23] Ricardo H. R. Castro and Douglas Gouvea. *J. Am. Ceram. Soc.* **99**, 1105 (2016)

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho nós desenvolvemos um método para produção de filmes finos de hematita nanoestruturados, uniformes e translúcidos utilizando a deposição de um sol-gel por *spin-coating*. Os filmes destinados à análise de fotoeletroquímica foram depositadas sobre substratos de FTO e os destinadas à caracterização óptica foram depositadas sobre substratos de quartzo. O desempenho dos filmes como fotoanodos na reação de oxidação da água foi avaliado em função de vários parâmetros de síntese e instrumentação, tais como espessura do filme, duração do tratamento térmico e interface do sistema que é iluminada. Uma vez que a produção dos filmes e os experimentos de caracterização foram otimizados, nós realizamos dois estudos sistemáticos em fotoeletroquímica avaliando os efeitos da temperatura de *annealing* e dopagem do material com Sn. A realização destes estudos foi feita a partir de medições de voltametria linear (curvas JxV) e impedância espectroscópica (EIS).

Observamos que a temperatura de *annealing* modifica profundamente a performance dos filmes como fotoanodos. O filme tratado em 450 °C não apresenta nenhuma fotoatividade e ao elevar a temperatura para 600 °C e 675 °C, fotocorrentes modestas ($J \leq 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) são observadas. No entanto, ao tratar os filmes a 750 °C e 800 °C, valores entre 200 - 300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ foram alcançados. O aumento abrupto da fotocorrente em função da temperatura foi investigado

a partir da determinação da densidades de portadores nos filmes (N_D) através de medidas de EIS. Verificamos que N_D aumentou monotonicamente em função da temperatura de *annealing*, variando de $1,2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ para $T = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ até $1,2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$. Desta forma, uma forte correlação entre os valores da fotocorrente em $0,4 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ e os valores de N_D foi estabelecida. A origem de N_D foi investigada com XPS e além de Fe e O, encontramos picos associados ao Sn em todos os filmes. Além disso, a quantidade de Sn variou função da temperatura de *annealing*. A razão Sn/Fe aumentou de 1% para $T = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ até 18% para $T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$. Os átomos de Sn são oriundos do substrato FTO ($\text{SnO}_2:\text{F}$) e difundiram para o filme de hematita durante o processo de *annealing*. Consequentemente, atribuímos à incorporação de Sn o aumento de N_D nos filmes de hematita em função da temperatura. Vale ressaltar que a comparação dos resultados de XPS e N_D indicou que apenas uma fração do Sn presente no material age como impureza doadora.

Visto que a incorporação com Sn foi correlacionada com o aumento da fotocorrente, decidimos preparar amostras de hematita intencionalmente dopadas com Sn. A síntese dos filmes dopados difere do protocolo original apenas na composição da solução precursora, que neste caso possui $\text{SnCl}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. A partir de imagens de SEM, verificamos que a presença de Sn resultou em uma diminuição dos grãos de hematita. A caracterização fotoeletroquímica mostra que todos os filmes com Sn, nas razões molares Sn/Fe 0,01, 0,02, 0,05 e 0,1, apresentaram maiores fotocorrentes que o filme não (intencionalmente) dopado. Todavia, o aumento da fotocorrente não foi monotônico em relação à quantidade de Sn. A fotocorrente aumentou em função do Sn até a razão molar Sn/Fe 0,02, onde alcançou o expressivo valor de $0,9 \text{ mA/cm}^2$. Para as concentrações maiores de Sn, 0,05 e 0,1, a fotocorrente caiu para 0,8 e $0,4 \text{ mA/cm}^2$, respectivamente. Com a análise de EIS verificamos que N_D aumentou de $6,8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ para o

filme não (intencionalmente) dopado até $2,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para o filme com razão molar Sn/Fe igual a 0,02. Para o filme com 5% Sn, este valor se manteve aproximadamente constante, em $1,8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Com esses resultados, concluímos que o Sn atua como impureza doadora nos filmes de hematita e desta forma contribui para melhores propriedades de transporte no filme. No entanto, existe um limite de incorporação do Sn na rede da hematita atuando como impureza doadora (Sn/Fe = 0,02), a partir do qual o excesso de Sn tende a se concentrar em uma segunda fase separada da hematita. O efeito do Sn ainda foi estudado a partir de medições de EIS em ambiente iluminado. Observamos que as amostras dopadas com Sn apresentam capacitância de superfície maiores que a amostra não dopada. Ou seja, a presença de Sn leva a um maior acúmulo de portadores foto-gerados na superfície dos grãos da hematita. Este efeito pode ser causado por um maior número de estados de superfície criados pelo Sn que constituem um caminho de transferência de carga. Além disso, a concentração de Sn na superfície, com possível formação de uma segunda interface no material, pode favorecer a separação das cargas e contribuir para o acúmulo de buracos na superfície. Relacionado a esses resultados, encontramos também que a resistência à transferência de carga em filmes dopados com Sn é quase uma ordem de grandeza menor quando comparada com o filme não dopado.

Estudamos também o efeito da temperatura de *annealing* e presença de Sn nas propriedades ópticas dos filmes finos de hematita. Durante o *annealing* de fotoanodos depositados sobre FTO, a microestrutura e a dopagem com Sn acontecem concomitantemente. Nesse estudo sobre as propriedades ópticas tais efeitos foram desacoplados ao preparar as amostras sobre substratos de quartzo e controlar a quantidade de Sn pela adição de $\text{SnCl}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ na solução precursora. A análise de AFM dos filmes mostrou que em filmes puros de hematita, os grãos crescem e coalescem a medida que a temperatura de *annealing* aumenta. O tamanho dos

grãos e sua variação com a temperatura é bastante similar aos fotoanodos depositados sobre FTO. Já a presença de Sn na solução precursora induz a formação de grãos menores, da mesma forma observada em fotoanodos intencionalmente dopados sobre FTO. A função dielétrica dos filmes tratados em diferentes temperaturas de *annealing* e diferentes quantidades de Sn foi determinada por elipsometria espectroscópica. Quatro estruturas nos espectros ópticos foram identificadas em energias 2,2 eV, 2,8 eV, 3,1 eV e 3,8 eV e foram atribuídas as transições ópticas do tipo transferência de carga metal-ligante. Nenhuma variação do *bandgap* (2,21 eV) foi induzida pela temperatura de *annealing* ou presença de Sn. No entanto, o desdobramento do pico principal (em ~2,8 eV) aumentou com a presença de Sn. A partir das funções dielétricas, também avaliamos que o aumento de absorção causado pelo *annealing* em maiores temperaturas é devido à densificação dos filmes, de acordo com os resultados de AFM e XRR. Entretanto, o maior aumento da densificação e intensidade da função dielétrica acontece no intervalo 450-600 °C, temperatura mais baixa do que a necessária para “ativar” os fotoanodos depositados sobre FTO. Desta forma, podemos concluir que a densificação e o aumento na absorção óptica não podem ser considerados responsáveis pelo abrupto aumento da fotocorrente para temperaturas maiores que 750 °C, apesar de certamente contribuírem para a performance dos fotoanodos. Já no caso dos filmes com Sn, foi observado que para uma quantidade de dopante maior que 2% Sn, a absorção óptica diminuiu drasticamente. Todavia, esta diminuição não está associada somente à porosidade dos filmes. A análise EMA da função dielétrica dos filmes dopados, somada ao resultado de DRX, sugere a existência de uma segunda fase rica em Sn. Desta maneira, os resultados de elipsometria dão suporte ao estudo das propriedades fotoeletroquímicas dos filmes dopados com Sn, no qual os resultados também apontaram para a existência de uma fase rica em Sn na superfície dos grãos de hematita.

5 CONCLUSÃO & PERSPECTIVAS

Por fim, esperamos que novos caminhos tenham sido abertos a partir desta tese e que nossos esforços e resultados contribuam no desenvolvimento de materiais mais eficientes e também na jornada de novos exploradores.