

Capítulo 10 Efecto del número de capas en las propiedades ópticas de películas delgadas de CuO-TiO₂

Chapter 10 Effect of layers number on the optical properties of CuO-TiO₂ thin films

REYES, María de los Ángeles†, FIGUEROA-RAMÍREZ, Sandra Jazmín*, RAMÍREZ-MORALES, Erik y SANTIS-ESPINOSA, Luis Fernando

Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Carmen, Campus III, Avenida Central S/N, Esq. con Fracc. Mundo Maya, C.P. 24115, Ciudad del Carmen, Campeche, México.

ID 1^{er} Autor: *María de los Ángeles, Reyes* / **ORC ID:** 0000-0003-1405-4563, **CVU CONACYT ID:** 785518

ID 1^{er} Coautor: *Sandra Jazmín, Figueroa-Ramírez* / **ORC ID:** 0000-0003-1368-1741, **CVU CONACYT ID:** 164797

ID 2^{do} Coautor: *Erick, Ramírez -Morales* / **ORC ID:** 0000-0003-3045-5308, **CVU CONACYT ID:** 171783

ID 3^{er} Coautor: *Luis Fernando, Santis-Espinosa* / **ORC ID:** 0000-0001-8411-6200, **CVU CONACYT ID:** 335012

DOI: 10.35429/H.2019.1.94.102

M. Reyes, S. Figueroa, E. Ramírez y L. Santis.

*sfigueroa@pampano.unacar.mx

O. Benavides (Dir.). Ingeniería. Handbooks-©ECORFAN-Mexico, Campeche, 2019.

Resumen

En este trabajo se evalúa la influencia del número de depósitos de las películas delgadas nanocompuestas de 15% CuO-TiO₂ en las propiedades ópticas. Las películas fueron sintetizadas por el método sol-gel, depositadas sobre vidrio Corning por la técnica de Dip Coating y calcinada a 550 ° C durante 3 hr. Se obtuvieron las regiones de absorción, el ancho banda (Eg), se identificó la fase Anatasa y el CuO, mediante las técnicas de espectrofotometría UV-vis, espectroscopia Raman, respectivamente. Los resultados mostraron que las películas se formaron con dispersión de partículas en la matriz de TiO₂, y por la presencia del desplazamiento Raman en 280 cm⁻¹, las partículas formadas son de óxido cúprico. El ancho de banda del CuO y TiO₂ es de 1.7 eV (absorción luz visible) y 3.2 eV (absorción en ultravioleta) respectivamente. Se identificó que la absorción y el ancho de banda del material compuesto tienen una fuerte dependencia con el número de capas, las películas de 6 capas mostraron un efecto positivo en la absorción en la región visible alrededor de los 750 nm, con un ancho de banda de 2.85 eV. Lo que indica que las películas fueron evidentemente mejoradas con un bajo porcentaje de CuO, que permitirá utilizarlas de como fotocátodos para la conversión de CO₂ a diferentes combustibles como metanol o etanol empleando luz solar.

Sol-gel, Dip Coating, Películas delgadas, CuO-TiO₂, Ancho de banda

Abstract

This study aims to evaluate of the influence of the layers number of 15% CuO-TiO₂ nanocomposite thin films through on the optical properties. The films were synthesized by sol-gel dip coating and calcined at 550 ° C for 3 hours. By UV-vis spectrophotometry and Raman spectroscopy was identified the Anatase phase and the CuO. The results showed that the films were formed with dispersion of particles in the TiO₂ matrix and by the presence of Raman displacement in 280 cm⁻¹, the particles formed are made of cupric oxide. The bandwidth of the CuO and TiO₂ is 1.7eV (visible light absorption) and 3.2 eV (ultraviolet absorption), respectively. It was identified that the absorption and bandwidth of the composite material have a strong dependence on the number of layers, the six layer films showed a positive effect on absorption in the visible region around 750 nm, with a bandwidth of 2.85 eV. This indicates that the films were evidently improved with a low percentage of CuO, which will allow them to be used as photocathodes for the CO₂ conversion different fuels such as methanol or ethanol using sunlight.

Sol-gel, Dip Coating, thin films, CuO-TiO₂, Bandwidth

Introducción

El dióxido de titanio (TiO₂) se ha convertido en un material de gran importancia para una variedad de campos de investigación, debido a sus propiedades particulares bajo costo, baja toxicidad y buena estabilidad química y térmica (Cassaignon, Colbeau y Durupthy, 2013). El primer avance en la aplicación de este material fue en 1972 (Fujishima y Honda, 1972), cuando reportaron la separación fotoelectroquímica del agua para la producción de hidrógeno molecular empleando un ánodo de TiO₂. Asimismo, fue usado por primera vez para remediación ambiental en 1977 por Frank ad Bard para la reducción del nitrilo (CN⁻) en agua, así como el uso de dióxido de nanotitanio para celdas solares sensibilizadas por colorantes en (O'Regan y Grätzel, 1991).

El TiO₂ existe en tres diferentes estructuras cristalinas: rutilo (tetragonal), anatasa (tetragonal) y broquita (ortorrómbica). En todas las estructuras, los átomos de titanio (Ti⁴⁺) se coordinan con seis átomos de oxígeno (O²⁻), construidas por octaedros de TiO₆ (Barakat y Kumar, 2015).

El TiO₂ es un semiconductor tipo n, tiene una brecha de energía entre bandas (band gap) de 3.2 eV para anatasa (Chauhan, Satsangi, Dass, y Shrivastav, 2006), 3.0 eV para rutilo y 3.2 eV para broquita, lo que significa que solo se puede activar tras la irradiación con fotones de luz en el dominio ultravioleta (longitud de onda <390 nm) del espectro solar (López y Gómez, 2012). La luz ultravioleta constituye solo el 4-5% del espectro solar, mientras que aproximadamente el 40% de los fotones solares se encuentran en la región visible. Una desventaja principal del TiO₂ puro es la gran brecha de banda, lo que significa que solo se puede activar tras la irradiación con fotones de luz ultravioleta, lo que limita la eficacia práctica para aplicaciones solares. Por lo tanto, para mejorar la eficiencia solar del TiO₂ bajo irradiación solar, es necesario modificar el material para facilitar la absorción de la luz visible.

El dopaje no metálico de TiO₂ ha demostrado ser muy prometedor en el logro de la fotocatalisis, se han realizado muchos esfuerzos en la síntesis de diferentes semiconductores acoplados tales como: ZnO/TiO₂, CdS/TiO₂ (Low, Cheng y Yu, 2017). Las parejas sintetizadas mejoran significativamente la eficiencia fotocatalítica al disminuir la tasa de recombinación y las brechas de absorción de luz visible.

Por otro lado, el óxido de cobre (CuO) es un semiconductor tipo p con espacios de banda de 1.5-1.8 eV para la transición indirecta y 1.9 eV para la transición directa que están cerca del espacio de energía ideal para las celdas solares y permite una buena absorción espectral solar debido a este espacio de banda directo (Zhang et al., 2014). Diferentes métodos de síntesis de películas delgadas de TiO₂ y CuO han sido utilizados, incluyendo depósito electroquímico (Zhan, Chen y Xia, 2015), deposición física de vapor (PVD, por sus siglas en inglés) (Faisal y Khalef, 2017) y (Santos-Cruz et al., 2017), método del “Doctor Blade” (Forcade et al., 2018), Sputtering (Hu et al., 2016), fotodepósito (Zhen, Jiao, Wu, Jing y Lu, 2017), spray pirólisis (Moumen et al., 2018) y sol-gel. Este último es una técnica sencilla y de bajo consumo energético que es muy utilizada para depósito de películas delgadas (Zhang y Tang, 2012), (Janczarek, Zielińska Jurek, Markowska, y Hupka, 2015), (Lim, Chua, Lee y Chi, 2014), (Bensouici et al., 2017).

Se ha reportado que el rendimiento fotocatalítico de las películas está profundamente influenciado por varios factores como: el tamaño del cristal, área de superficie, estructura cristalina y el espesor (Akpan y Hameed, 2009). Esto podría atribuirse a una superficie más rugosa y proporcionar más sitios de reacción para la fotocatalisis.

La fotogeneración de los transportistas depende del coeficiente de absorción y la profundidad de penetración de la luz en el semiconductor. Por lo tanto, uno parámetro importante que influye la eficacia de la actividad fotocatalítica es el espesor de la película (Kumar, Raju, y Subrahmanyam, 2011). La luz incidente puede producir el número máximo de pares de electrón-hueco para un óptimo espesor. (Wu, Lee, Lo, Lin, y Wu, 2013). Por lo tanto, existen una fuerte influencia entre el espesor y el comportamiento óptico de las películas delgadas (Xu et al., 2013). Razón por la cual, en este trabajo se presenta la influencia del número de capas de las películas delgadas de CuO-TiO₂ en la absorbancia y transmitancia con la finalidad de relacionar el espesor con las propiedades ópticas.

Cabe mencionar que estos materiales reducirán el ancho de banda de las películas, el cual permitirá absorber mayor energía fotónica en la región visible, de esta manera las películas serían buenas candidatas para emplearse en la reducción fotoelectroquímica del CO₂. Además de que el cobre es de gran abundancia, económico y tiene varias aplicaciones.

Metodología a desarrollar

Preparación de la solución coloidal

La solución coloidal del nanocompuestos de CuO-TiO₂ fue sintetizada por el método sol-gel utilizando tetrabutoóxido de titanio, Ti(OC₄H₉)₄ y nitrato de cobre Cu(NO₃)₂ como precursores. El proceso convencional para la síntesis del TiO₂, por cada mol de (Ti(OC₄H₉)₄) se mezclan 0.65 moles de HCl (37%) y 42 moles de etanol (99.8%). La solución se agita magnéticamente a 125 rpm durante 15 minutos a temperatura ambiente, después se añaden por goteo lento la mezcla de 4.04 moles de agua desionizada y 9.3 moles de etanol, para hidrolizar la solución inicial y generar la policondensación de los precursores. Para la incorporar el 15% en peso de CuO, se disuelven Cu(NO₃)₂ por baño ultrasónico con el agua desionizada y etanol, después se añaden por goteo lento a la solución de Ti(OC₄H₉)₄ y se mantiene la agitación constante durante 1 hr., para homogenizar la solución coloidal.

Depósito por inmersión de las películas delgadas CuO-TiO₂

Para el depósito de las películas, se utilizó vidrio conductor ITO (por sus siglas en inglés, óxido de indio y estaño) con una resistencia superficial de 15 Ω/m² y dimensiones de 15 mm × 25 mm × 5 mm. Inicialmente los sustratos se limpiaron con jabón neutro por ultrasonificación, enjuagados con agua desionizada, posteriormente con etanol y secadas con aire caliente. Posteriormente, los sustratos se sumergieron en las soluciones coloidales de CuO-TiO₂ durante 3 minutos y retirados a velocidad constante de 5 mm/s empleando una máquina CNC a base de un motor Nema 17 programado con Arduino.

Después de cada depósito se realiza un pre-horneado en el horno tubular (1200NT-Brother Furnace) a una temperatura de 400°C por 5 minutos, con una rampa de 10°C/seg, los sustratos se dejan enfriar, para hacer la deposición de otra capa, se realizaron muestras de 1 a 7 capas. Finalmente, se hace un tratamiento térmico a las películas por 3 horas a una temperatura de 550 °C con una atmósfera de oxígeno.

Caracterización óptica de las películas CuO-TiO₂

Se evalúan las propiedades ópticas de las películas delgadas mediante espectroscopia Raman y UV-Visible. Se utilizó un espectrofotómetro UV-vis (marca, AGILIENT-8453) con un rango de longitud de onda de 200 nm a 1100 nm y el espectrógrafo Láser Raman (XploraPlus, marca:Horiba) con una incidencia laser (532nm) se identifican las fases formadas después del tratamiento térmico del material.

Mediante la espectroscopia de UV-vis se pueden obtener las propiedades de absorción óptica de las películas preparadas con diferentes espesores, así como también la transmitancia óptica, la cual será útil para calcular el ancho de banda de los semiconductores (E_g). El ancho de banda se encuentra de acuerdo con la literatura como la intersección de la sección lineal de la curva de Tauc:

$$(ahv)^{1/n} \text{ vs } hv \quad (1)$$

que parte de la ecuación general:

$$a(hv) \approx C (hv - E_g)^n \quad (2)$$

$$(hv a)^{1/n} \quad (3)$$

Donde C es una constante, E_g es el ancho de banda o brecha de energía, a es el coeficiente de absorción óptica, $h\nu$ es la energía del fotón, h es la constante de Plank y el exponente n esta dado por la naturaleza de la transición entre la banda de valencia hacia la de conducción. Para el caso de un semiconductores transición indirecta como el TiO₂, el coeficiente $n = 2$ (López y Gómez, 2012).

El coeficiente de absorción se determina con la absorbancia del material, de acuerdo con la ley de Beer-Lambert:

$$I = I_0 e^{-at} \quad (4)$$

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (5)$$

Se tiene que:

$$a = 2.303A/t \quad (6)$$

$$\alpha = \ln\left(\frac{1}{T}\right)/t \quad (7)$$

Donde A es el valor de absorbancia, T la transmitancia y t el espesor de la película. La energía del foton se calcula desde la longitud de onda del espectro de absorbancia ya que:

$$h\nu(eV) = hc/\lambda = 1240/\lambda \quad (8)$$

La transmitancia óptica, se refiere a la cantidad de luz que atraviesa el material, en una determinada longitud de onda. La absorbancia en determinada longitud de onda corresponde a la parte de la luz que no atraviesa el material, porque es absorbida por el mismo, estas propiedades están íntimamente relacionadas, a mayor cantidad de luz absorbida, mayor será la absorbancia y menor cantidad de luz será transmitida. La transmitancia y absorbancia, a una determinada longitud de onda λ , se define como:

$$T\% = I/I_0 \times 100\% \quad (9)$$

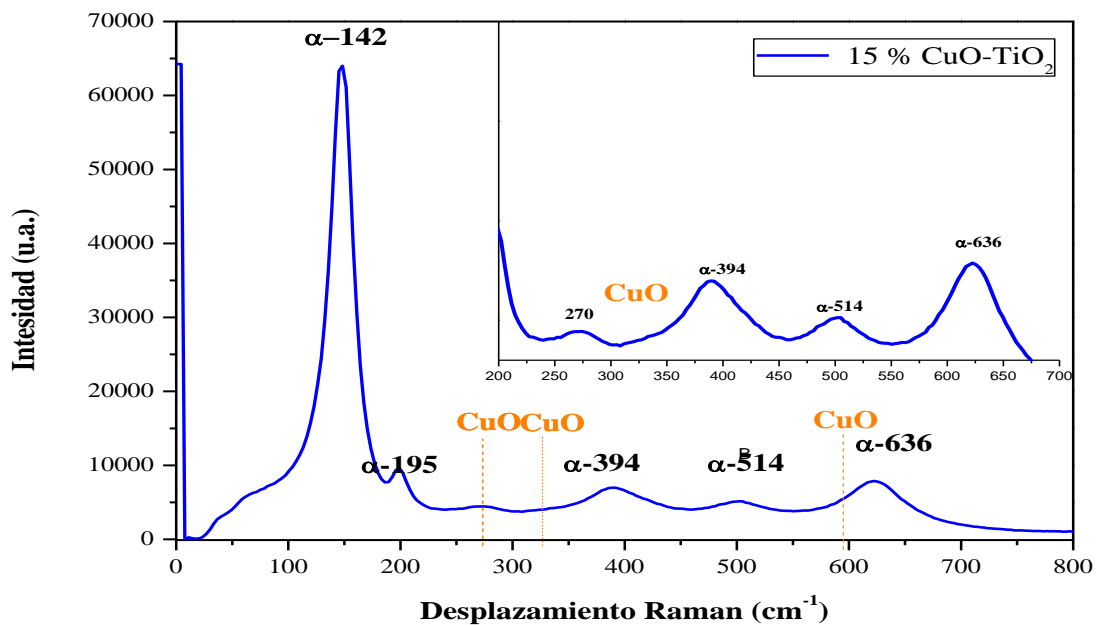
$$A_\lambda = -\log(I/I_0) \quad (10)$$

Donde I es la luz transmitida y I_0 la luz incidente.

Resultados

En el gráfico 10.1 se muestra el espectro Raman obtenido sobre la película sintetizada de 15% CuO-TiO₂ obtenida con una capa de depósito. Se observan diferentes bandas raman 143, 199, 396, 514 y 636 cm⁻¹, las cuales se atribuyen a la fase anatasa del TiO₂-α (Shen et al., 2012). Las bandas características de CuO se observan en 270 cm⁻¹ (Rashad, Rüsing, Berth, Lischka y Pawlis, 2013), (Forcade et al., 2015) con muy baja intensidad debido a la baja concentración del material presente en el composito o bien a la presencia de una capa. Estudios han mostrado que el número de ciclos de depósito intensifica la presencia de CuO (Savchuk et al., 2019).

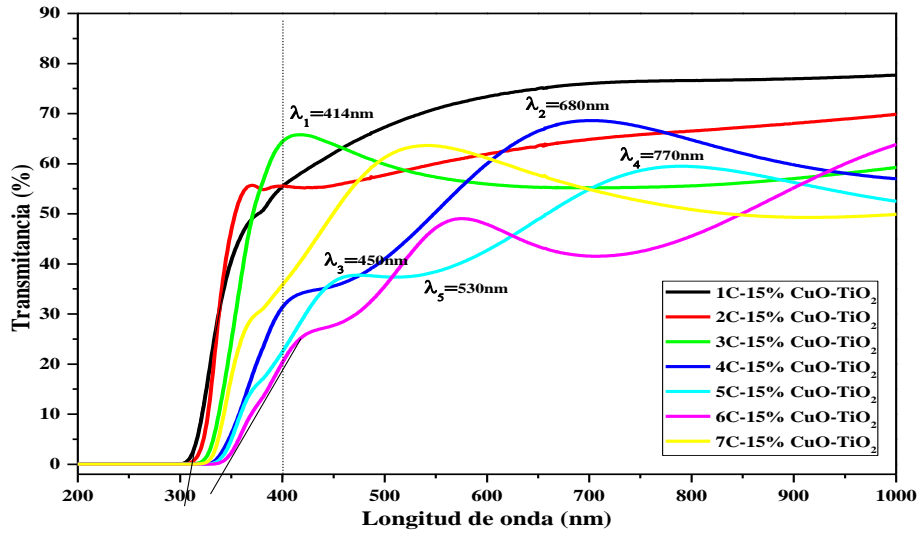
Gráfico 10.1 Espectro Raman de la película delgada de 15% CuO- TiO₂ (una capa)



Fuente: Elaboración Propia

La espectrofotometría UV-vis se utilizó para conocer las propiedades ópticas y evaluar el ancho de banda de las películas sintetizadas. En el gráfico 10.2 se muestran los espectros UV-VIS (transmitancia) de las películas delgadas de 15% de CuO-TiO₂ en un rango de 200 nm a 1000 nm. Los espectros presentan una región de transmitancia nula a $\lambda < 360$ nm, lo que indica una zona de alta absorción óptica, ya que la energía de los fotones es alta y, por lo tanto, ocurre una transición electrónica entre las bandas, de igual manera el borde de absorción se desplaza ligeramente a longitudes de onda mayores a medida que incrementa el número de capas lo que indica una disminución de la energía en el ancho de banda Eg. De acuerdo con la Tabla 10.1, la película con 6 capas de depósito presenta la mayor disminución de la transmitancia de un 80% a un 40% en 700 nm de longitud de onda, esto implica un incremento en la absorción en la luz visible.

Gráfico 10.2. Espectros de Transmitancia UV-vis de las películas delgadas de TiO₂ con una concentración del 15% CuO.



Fuente: Elaboración Propia

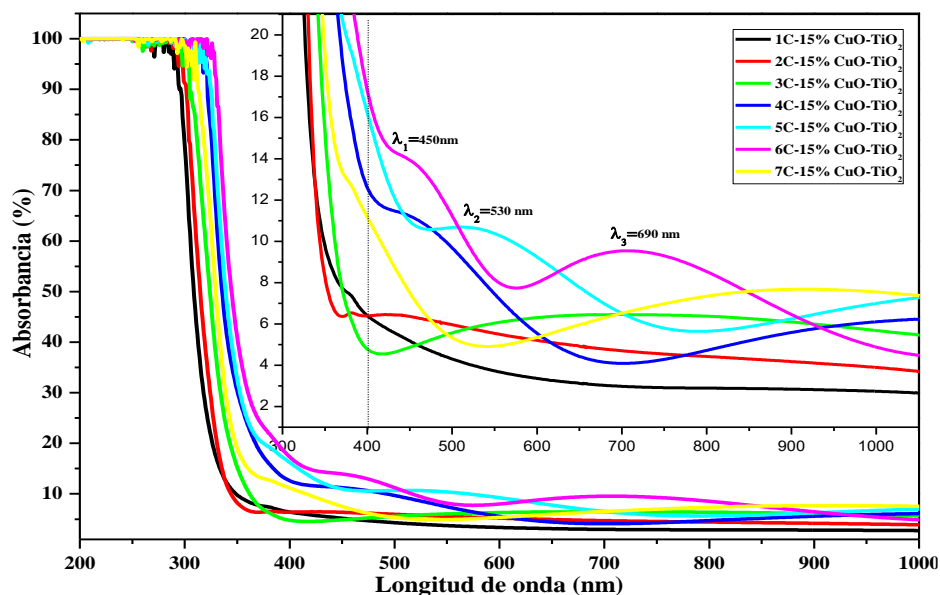
Tabla 10.1 Valores de Eg de las diferentes películas delgadas en función del número de capas

Películas delgadas	Número de capas	Precursor Nitrato de cobre Eg (eV)
15% CuO-TiO ₂	1	3.3
	2	3.1
	3	3.0
	4	2.97
	5	2.91
	6	2.88

Fuente: Elaboración Propia

En el gráfico 10.3 se refuerza la conjetura anterior, se observa que la máxima absorción óptica del 15% CuO-TiO₂ incrementa del 2% al 14% en la región visible en 690 nm de longitud de onda en 6 capas, que se puede considera el óptimo, debido a que en la séptima capa estas propiedades disminuyen considerablemente.

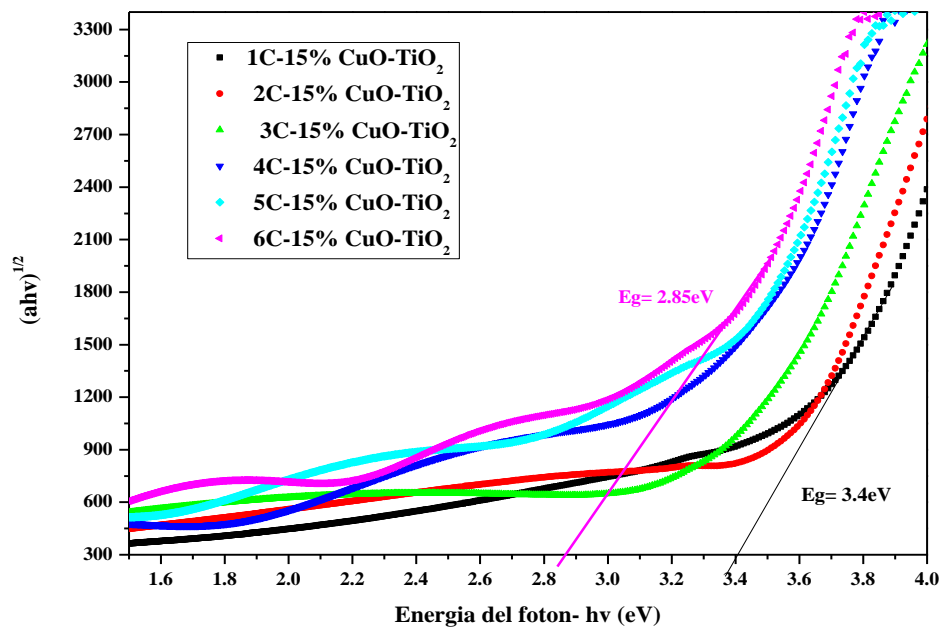
Gráfico 10.3. Espectros de absorción UV-vis de las películas delgadas de TiO₂ con una concentración del 15% CuO



Fuente: Elaboración Propia

En el gráfico 10.4 se muestra el ancho de banda estimado por la intersección de la pendiente de los gráficos (Tsui y Zangari, 2014), donde se tiene que el ancho de banda E_g : 3.4 eV correspondiente a la primera capa de material disminuye considerablemente a 2.85 eV en la sexta capa de 3.28 eV, 15%CuO-TiO₂ respectivamente. Al ser una película nanocompuesta por dos diferentes semiconductores con brechas de banda muy distintas, el material resultante trata de equilibrar el ancho de banda entre uno y otro, es por ello que aunque el porcentaje de CuO es bajo, el material compuesto reduce en 0.55eV, la energía requerida para que los electrones se transfieran de la banda de valencia a la de conducción, esto nos indicaría una mayor transferencia de electrones y lo que lo hace apto para la fabricación de celdas solares, y la brecha de energía del TiO₂ sigue estando dentro del nivel de energético para los procesos de oxidación y reducción del agua (Cassaignon et al., 2013).

Gráfico 10.4 Gráfica de $(ahv)^{1/n}$ vs hv de transición indirecta de las películas de 15%CuO-TiO₂ con diferentes capas



Fuente: Elaboración Propia

Agradecimientos

M. A. Reyes agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT por la beca nacional y beca mixta brindada durante la realización de la Maestría en Ingeniería de Materiales y Energía (MIME) de la facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma del Carmen (UNACAR). Asimismo, al Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco (CICTAT) de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (UJAT) por el apoyo para la realización de la estancia de investigación.

Conclusiones

Las películas compuestas de CuO-TiO₂ mostraron mejor respuesta a la luz visible que el TiO₂. El incremento del número de depósitos o capas en las películas tiene un efecto positivo en las propiedades ópticas del material. Las películas con 6 capas mostraron mejores propiedades ópticas ya que disminuye la transmitancia en un 30%, tiene absorción en el espectro visible de la luz en 450 nm y 690 nm, aunque muy baja. El ancho de banda disminuyó de 3.4 eV a 2.85 eV, lo que lo hace un material apto para aplicaciones de celdas solares, ya que requiere menor energía para la transferencia de electrones y para la reducción fotocatalítica del CO₂.

Referencias

- Akpan, U. G., & Hameed, B. H. (2009). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2), 520-529.
- Barakat, M. A., & Kumar, R. (2016). Photocatalytic Activity Enhancement of Titanium Dioxide Nanoparticles. India: Springer International Publishin.
- Bensouici, F., Bououdina, M., Dakhel, A. A., Tala-Ighil, R., Tounane, M., Iratni, A., Souier S., & Cai, W (2017). Optical, Structural and Photocatalysis Properties of Cu-Doped TiO₂ Thin Films. *Applied Surface Science*, 395, 110-116.
- Cassaignon, S., Colbeau-Justin, C., & Durupthy, O. (2013). Titanium Dioxide in Photocatalysis. En *Nanomaterials: A Danger or a Promise?* (153-188). London: Springer.
- Chauhan, D., Satsangi, V. R., Dass, S., & Shrivastav, R. (2006). Preparation and characterization of nanostructured CuO thin films for photoelectrochemical splitting of water. *Bulletin of Materials Science*, 29(7), 709-716.
- Faisal, A. D., & Khalef, W. K. (2017). Morphology and structure of CuO nanostructures grown via thermal oxidation on glass, silicon, and quartz at different oxidation temperatures. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28, 18903-18912.
- Frank, S.N., & Bard A.J. (1997). Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder. *Journal of the American Chemical Society*, 991, 303-304
- Forcade, F., Snyders R., González, B., Noirfalise, X., & Vigil E. (2018). Size control of CuO nanocrystals grown within TiO₂ mesopores with a simple technique. *Ceramics International*, 44, 16058-16061.
- Forcade, F., González, B., Snyders R., Guisbiers G., Santanad S., & Vigil E. (2015). Composito de CuO/TiO₂ obtenido utilizando una nueva y sencilla técnica. *Revista Cubana de física*, 32(2), 90-95.
- Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238, 37-38.
- Hu, Q., Huang, J., Li, G., Chen, J., Zhang, Z., Deng, Z., Jiang Y., Guo W., & Cao Y. (2016). Effective water splitting using CuOx/TiO₂ composite films: role of Cu species and content in hydrogen generation. *Applied Surface Science*, 369, 201–206.
- Janczarek M., Zielińska Jurek, A., Markowska, I., & Hupka J. (2015). Transparent thin films of Cu–TiO₂ with visible light photocatalytic activity. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 14(3), 591–596.
- Kumar, K. J., Raju, N. R. C., & Subrahmanyam, A. (2011). Thickness dependent physical and photocatalytic properties of ITO thin films prepared by reactive DC magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 257(7), 3075–3080.
- Lim, Y.F., Chua, C. S., Lee, C. J. J. & Chi, D. (2014). Sol–gel deposited Cu₂O and CuO thin films for photocatalytic water splitting. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(47), 25928–25934.
- López, R., & Gómez, R. (2012). Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO₂: a comparative study. *Journal of sol-gel science and technology*, 61(1), 1–7.
- Low, J., Cheng, B., & Yu, J. (2017). Surface modification and enhanced photocatalytic CO₂ reduction performance of TiO₂: a review. *Applied Surface Science*, 392, 658–686.

- Moumen, A., Hartiti, B., Comini, E., Arachchige, H. M. M., Fadili, S., & Thevenin, P. (2018). Preparation and characterization of nanostructured CuO thin films using spray pyrolysis technique. *Superlattices and Microstructures*, *127*, 2-10.
- O'Regan B., & Grätzel M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, *353*, 737-740.
- Rashad, M., Rüsing, M., Berth, G., Lischka, K., & Pawlis, A. (2013). CuO and Co₃O₄ nanoparticles: synthesis, characterizations, and Raman spectroscopy. *Journal of Nanomaterials*, *82*, 1-6.
- Santos-Cruz, D., Mayén-Hernández, S. A., de Moure-Flores, F., Campos-Álvarez, J., Pal, M., & Santos-Cruz, J. (2017). CuOX thin films by direct oxidation of Cu films deposited by physical vapor deposition. *Results in physics*, *7*, 4140–4144.
- Savchuk, T., Pinchuk, O., Kamaleev, M., Dronova, D., & Dronov A. Savchuk, T., Pinchuk, O., Kamaleev, M., Dronova, D., & Dronov, A. (2019). *IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus)*. 1960-1964. doi:10.1109/eiconrus.2019.8657252.
- Shen, J., Wang, H., Zhou, Y., Ye, N., Li, G., & Wang, L. (2012). Anatase/rutile TiO₂ nanocomposite microspheres with hierarchically porous structures for high-performance lithium-ion batteries. *RSC Advances*, *2*(24), 9173–9178.
- Tsui, L., & Zangari, G. (2014). Modification of TiO₂ nanotubes by Cu₂O for photoelectrochemical, photocatalytic, and photovoltaic devices. *Electrochimica Acta*, *128*, 341–348.
- Wu, C.Y., Lee, Y.L., Lo, Y. S., Lin, C.J., & Wu, C.H. (2013). Thickness-dependent photocatalytic performance of nanocrystalline TiO₂ thin films prepared by sol–gel spin coating. *Applied Surface Science*, *280*, 737–744.
- Xu, Z.J., Zhang, F., Zhang, R.J., Yu, X., Zhang, D.X., Wang, Z.Y., Zhao H.B., & Chen, L.Y. (2013). Thickness dependent optical properties of titanium oxide thin films. *Applied Physics A*, *113*(3) 557–562.
- Zhan, J., Chen, M., & Xia, X. (2015). Controllable synthesis of copper oxide/carbon core/shell nanowire arrays and their application for electrochemical energy storage. *Nanomaterials*, *5*(4), 1610–1619.
- Zhang, Q., Zhang, K., Xu, D., Yang, G., Huang, H., Nie, F., Lui, C., & Yang, S. (2014). CuO nanostructures: synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications. *Progress in Materials Science*, *60*, 208–337.
- Zhang, X., & Tang, A. (2012). Novel CuO/TiO₂ nanocomposite films with a graded band gap for visible light irradiation. *Materials Express*, *2*(3), 238–244.
- Zhen, W., Jiao, W., Wu, Y., Jing, H., & Lu, G. (2017). The role of a metallic copper interlayer during visible photocatalytic hydrogen generation over a Cu/Cu₂O/Cu/TiO₂ catalyst. *Catalysis Science & Technology*, *7*(21), 5028–5037.