

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Tese Doutorado

Estudo Teórico-Experimental de Semicondutores com
Aplicações em Células Fotoeletroquímicas.

Maximiliano Jesús Moreno Zapata

Porto Alegre

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Tese Doutorado

Estudo Teórico-Experimental de Semicondutores com
Aplicações em Células Fotoeletroquímicas.

Maximiliano Jesús Moreno Zapata

Tese de Doutorado apresentada ao Programa
de Pós-graduação em Física da Universidade
Federal do Rio Grande do Sul em preenchi-
mento parcial dos requisitos para a obtenção
do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Lívio Amaral

Co-orientador: Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira

Porto Alegre

2017

*A minha guerreira **Paula Tarazona Estrada** (in memoriam) claro exemplo de
fortaleza, coragem, garra, ... saudades eternas minha linda guerreira ...*

IÑIYPUNI

Cheqaq kayta ñiy,
 Nunayki Ch'ipapasqa kayniyki kaqtin.
 Timaynikipi ñiy, luyluykipi, qhawayniyki.
 Kasqaykipi ñiy, chayllan,
 Qollusqayki kunapas...
 mana saqerpariq kasqpi.

Llachiykipi ñiy, ruwayniykitaqa perqallaykin...
 kallpayki tukukunan kama ñiypaq.
 Ñiy kawsasqaykipi, cheqaqniyki,
 Purisqaykipi hinaspapas yachakuyniypipi.
 munasqa qoyniykipi ñiy...
 suyashian ch'onqayta sut'uq yanapayniykita.
 Oñiy reqsinakuypi, muchaykunapi,
 Parapi, asiykunapi hinaspa pakasqakunapi.

Kawsaypi iniy...
 samiypi ñiy hinaspa...
 Sumaq yuyarisqa paqarinkuna kanaypipi,
 kawsaypi churapakusqayki rayku.
 Qanpi ñiy, wijch'ukuyniki hawapi,
 Manaña kalpayki kaqtinpas...
 k'allamykita wijch'ushiaqtin wayra,
 chuchupakuspa astawan ñiyllay hinaspapas...
 llapa kallpaykiwan wiñayta,
 pasaq ñiynaykipaq, pasaq purinaykipaq,
 hinaspa pasaq kawsanaykipapas.
 Kichasqa sonkoykiwan waylluypi ñiy

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus, por me iluminar, guiar, ajudar e conceder sabedoria em todas minhas escolhas, me amparando em todos os momentos e me dando forças para seguir.

Ao Prof. Dr. Lívio Amaral, por ter acreditado em mim para o desenvolvimento deste trabalho de doutorado, pela ajuda e motivação ao longo deste tempo. Obrigado meu mega Chefe!!!!

Ao Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira, por ter me recebido no $L_3F\eta$ com os braços abertos, pela paciência e ajuda durante todo este tempo, pela confiança, amizade, parceria, conselhos e direcionamentos, pelos grandes momentos de descontração, muitíssimo obrigado super Chefia!!!

Ao Prof. Dr. Antônio Marcos Helguera de Andrade e ao Prof. Júlio Schoffen pela paciência e ajuda na síntese dos filmes usando o Sputtering.

Ao Prof. Dr. Marcelo Pereira, pela ajuda na síntese dos filmes de $BiVO_4$ permitindo o uso do Spinner, assim como nas medidas de $UV - Vis$, os quais pertencem ao Laboratório de Ótica e Laser do IF da UFRGS.

Ao Prof. Dr. Marcos L. Santos, do Instituto de Química da UFRGS, pela utilização dos equipamentos para realizarmos as medidas fotoeletroquímicas apresentadas neste trabalho, pela amizade e discussões nos trabalhos desenvolvidos em parceria.

Ao Prof. Adriano F. Feil, pelas discussões, motivação e parceria.

À Dra. Claudia Telles de Souza, pela amizade, discussões e ajuda na correção deste trabalho.

Ao Dr. Pedro Migowski Da Silva, pelos conselhos e ensinamentos daquela ciência obscura e misteriosa chamada "Química", pela valiosa amizade, pelas perguntas e questionamentos os quais contribuíram no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Renato Vitalino Goncalves, pela amizade, pelas maravilhosas discussões

sobre difração de raios X e o método Rietveld, muito obrigado Zénato!

Ao Dr. Sherdil Khan pela ajuda, discussões e ensinamentos na caracterização fotoeletroquímica dos semicondutores, pela amizade e motivação.

Ao Dr. Jesum Alves Fernandes e aos doutorandos Guilherme J. Machado e Hemerson Pablo, pelas discussões e sugestões para melhora no desenvolvimento deste trabalho.

Ao doutorando Tiago Cassol Severo, pela amizade, discussão, incentivo e pelos diversos ensinamentos relacionados à técnica Sputtering. Destaco a tua participação na síntese dos Filmes de WO_3 os quais são apresentados neste trabalho.

Ao doutorando Zéllington Douglas, pela amizade, brincadeiras e momentos de descontração.

Ao doutorando Maurício Vaz, pela ajuda nas medidas FEG-MEV, imagens maravilhosas, pela amizade e discussões.

Ao doutorando Emerson C. Kohlrausch, o cara mais teimoso que já conheci, pelas discussões sobre a Difração de Raios-X e o método Rietveld.

Ao senhor Otelo José Machado pelas medidas de difração de raios-X.

Ao Luís Fernando do CESUP, pelo suporte técnico e resolução dos infinitos problemas ocorridos durante os cálculos teóricos apresentados neste trabalho.

De maneira geral aos IC's do Laboratório de Filmes Finos e Fabricação de Nanoestruturas, *L₃Fηano*, destacando a participação de Walther W. Johnson, Pedro Gustavo Lanes Vera e Camila Sand, obrigado pela ajuda prestada.

Ao Silvio Kirst, técnico do *L₃Fηano*, muito obrigado pela tua valiosa ajuda na construção dos diferentes acessórios utilizados neste trabalho.

Aos meus pais, José e Carmen, aos meus irmãos Pino, Tobi, Eru, Angela, Carla, Paula, Trichi e Mateo, que apesar da distância, sempre estiveram presentes, me incentivando e me apoiando em cada passo, obrigado!

A minha mulher Lívia Cristina, pelo imenso amor e carinho, pela companhia e compreensão. Ao "Doutor" Ivanildo Pereira, pelo apoio, carinho, paciência, brinca-

deiras, conselhos, muito obrigado meu veio.

A CAPES pelo auxílio financeiro que foi de fundamental importância para o desenvolvimento deste trabalho.

Resumo

Neste trabalho, estudou-se a síntese de filmes finos de $BiVO_4$ e WO_3-CuWO_4 por spin coating e sputtering, respectivamente. Esses filmes foram utilizados na foto produção de corrente e hidrogênio a partir da água e luz solar (fotoeletrolise). Adicionalmente, foi preparado utilizando a reação de estado sólido o composto quaternario $CuBiW_2O_8$ proposto teóricamente por Pranab Sarker como um promissor fotocatalizador para produção de hidrogênio. Finalmente, foi aplicada a teoria do funcional da densidade ao estudo das propriedades eletrônicas e estruturais do Ta_3N_5 e dos sistemas citados acima.

Palavras-chave: Hidrogênio, DFT, Fotoeletrolise

Abstract

In this work, the synthesis of thin films of $BiVO_4$ and WO_3-CuWO_4 by spin coating and sputtering, respectively, was studied. These films were used in the photo production of current and hydrogen from water and sunlight (photoelectrolysis). Additionally, the $CuBiW_2O_8$ quaternary compound proposed theoretically by Sarker Pranab was prepared using the solid state reaction as a photocatalytic suitable for the production of hydrogen. Finally, the density functional theory was applied to the study of the electronic and structural properties of Ta_3N_5 and the systems mentioned above.

Keywords: Hydrogen, DFT, Photoelectrolysis

Lista de Figuras

2.1	Esquema de funcionamento de uma célula fotoeletroquímica convencional de três eletrodos.	10
2.2	Mecanismos de funcionamento de uma PEC e processos de oxidação e redução da água.	11
2.3	Posições das bandas de valência e condução de óxidos e nitretos semicondutores comparados com o tradicional TiO_2 e zerados com respeito aos potenciais de oxidação/redução da água em escala <i>RHE</i>	12
3.1	Isolantes, Semicondutores e Condutores.	14
3.2	Formação do par elétron-buraco devido à fotoexcitação por parte da radiação proveniente da luz solar.	15
3.3	Comparação do semicondutor intrínseco e os extrínsecos tipo "n" e tipo "p".	16
3.4	Band gap direto e indireto para um determinado momentum.	17
3.5	Exemplo do surgimento de estados localizados dentro do gap devido a impurezas/dopagens no Ta_3N_5 . (a) substituição com magnésio (excesso de elétrons nas proximidades da banda de condução), (b) vacância de nitrogênio geração de estados vazios favorecendo a recombinação dos elétrons.	19
3.6	Interface semicondutor-eletrólito.	21
3.7	Curva para obtenção das bandas planas.	23

5.1	Descrição dos arquivos utilizados no VASP. Também são observados os arquivos de saída.	43
5.2	Representação das (a) Célula unitária do $BiVO_4$, (b) Célula primitiva do $BiVO_4$	48
5.3	Representação da supercélula do $BiVO_4$	49
5.4	Representação da célula unitária correspondente à superfície do $BiVO_4$ (010).	51
5.5	Representação da célula unitária do WO_3	52
5.6	Representação da supercélula do WO_3 , onde V_O = vacância de oxigênio.	53
5.7	Representação da célula unitária correspondente à superfície do WO_3 (001).	54
5.8	Representação da célula unitária do $CuWO_4$	55
5.9	Representação da supercélula do $CuWO_4$, onde V_{Cu} = vacância de cobre, V_W = vacância de tungstênio, V_O = vacância de oxigênio.	56
5.10	Representação da célula unitária do Ta_3N_5	57
5.11	Representação da supercélula do Ta_3N_5 , onde V_n = vacância de nitrogênio, S_O = substituição de oxigênio.	57
5.12	Representação da célula unitária correspondente à superfície do Ta_3N_5 (110), onde S_O = substituição de oxigênio, V_N = vacância de nitrogênio.	58
5.13	Representação da célula unitária do $CuBiW_2O_8$	59
5.14	Representação da célula unitária da superfície do $CuBiW_2O_8$ (011).	60
5.15	Representação da célula unitária da superfície do $CuBiW_2O_8$ (110).	61
5.16	(a) vidro condutor (FTO) limpo, (b) FTO coberto com fita kapton antes da deposição.	62
5.17	Montagem dos fotoeletrodos.	66

5.18	Reator fotoeletroquímico de vidro com janela de quartzo contendo 50 ml de solução 1.0 molar de KOH , o contra eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho.	68
6.1	Medidas fotoeletroquímicas do óxido de tungstênio para diferentes espessuras ($w50, w100, w150, w200$) utilizando 1.0 M de KOH como eletrólito com um pH de 13.	72
6.2	Medida fotoeletroquímica dos fotoânodos na região 0-0.7 V_{RHE} para observação das bandas planas, foram feitas utilizando 1.0 M de KOH com pH 13.	73
6.3	Medidas de impedância fotoeletroquímica dos fotoânodos para todas as espessuras feitas num eletrólito de 1.0 M de KOH com pH 13.	74
6.4	Imagens de SEM da superfície dos fotoânodos para as diferentes espessuras estudadas.	75
6.5	Curvas de $UV - Vis$ para determinação da absorção óptica dos fotoânodos para todas as espessuras.	76
6.6	Medidas de XRD e ajustadas usando o Método Rietveld para as amostras (a) $W50$. (b) $W100$. Para todos os casos $Y_{Obs} =$ Intensidades observados, $Y_{Calc} =$ Intensidades calculados, $Y_{Obs}-Y_{Calc} =$ Diferença entre os intensidades observados e calculados.	77
6.7	Medidas de XRD e ajustadas usando o Método Rietveld para as amostras (a) $W150$. (b) $W200$. Para todos os casos $Y_{Obs} =$ Intensidades observados, $Y_{Calc} =$ Intensidades calculados, $Y_{Obs}-Y_{Calc} =$ Diferença entre os intensidades observados e calculados.	80
6.8	Densidade de estados total e parcial para o óxido de tungstênio em regiões desde -8 até 6 eV. A energia foi zerada e normalizada com o nível de Fermi.	81

6.9	Bandas de energia do óxido de tungstênio dividida em três regiões. (I) band gap direto principal, (II) e (III) band gaps diretos secundários. A energia foi zerada e normalizada com o nível de Fermi.	82
6.10	Comparação da densidade de estados total e parcial do WO_3 "bulk" (a), e a supercélula do WO_3 (b). A energia foi zerada e normalizada com o nível de Fermi.	84
6.11	Densidade de carga da supercélula do WO_3 com uma vacância de oxigênio. A cor wine indica a zona de acumulação e a cor verde a zona de depleção da carga.	85
6.12	Comparação da densidade de estados total e parcial da supercélula do WO_3 (a), e da superfície WO_3 (001) (b). A energia foi zerada e normalizada com o nível de Fermi.	87
6.13	Função trabalho e comparação em energias da posição das bandas de valência e condução da superfície (001) do WO_3 com as posições dos potenciais de oxidação/redução da água.	88
6.14	Medidas fotoeletroquímicas do vanadato de bismuto para diferentes espessuras ($bvo3$, $bvo5$ e $bvo7$) utilizando 1.0 M de KOH como eletrólito com um pH de 13.	90
6.15	Medidas de impedância fotoeletroquímica dos fotoânodos para todas as espessuras feitas num eletrólito de 1.0 M de KOH com pH 13.	91
6.16	Imagens utilizando FEG-MEV da superfície dos fotoânodos para as diferentes espessuras estudadas.	92
6.17	Curvas de UV-Vis para determinação da absorção óptica dos fotoânodos para todas as espessuras.	93
6.18	Medidas de XRD e ajustadas usando o Método Rietveld para as amostras. ?? $bvo3$. ?? $bvo5$. ?? $bvo7$. Para todos os casos $Y_{Obs} =$ Intensidades observados, $Y_{Calc} =$ Intensidades calculados, $Y_{Obs}-Y_{Calc} =$ Diferença entre os intensidades observados e calculados.	95

6.19	Bandas de energia do vanadato de bismuto com destaque em três pontos. (I) band gap indireto principal, (II) band gap direto e (III) indireto secundários. A energia foi zerada e normalizada com o nível de Fermi.	96
6.20	Densidade de estados total e parcial para o vanadato de bismuto em regiões desde -12 até 6 eV. A energia foi zerada e normalizada com o nível de Fermi.	97
6.21	Comparação da densidade de estados total e parcial do $BiVO_4$ "bulk" com uma vacância de bismuto (a), e uma vacância de vanádio (b). A energia foi zerada e normalizada com o nível de Fermi.	98
6.22	Comparação da densidade de estados total e parcial do $BiVO_4$ "bulk" com uma vacância de oxigênio (O_1)(a), e uma vacância de oxigênio (O_2)(b). A energia foi zerada e normalizada com o nível de Fermi.	100
6.23	Comparação da densidade de estados total e parcial super celda do $BiVO_4$ (a), e da superfície $BiVO_4$ (010)(b). A energia foi zerada e normalizada com o nível de Fermi.	102
6.24	Densidade de estados total e parcial da superfície (010) do $BiVO_4$ com uma vacância de oxigênio em proximidades do bismuto(a) e com uma vacância de oxigênio em proximidades do vanádio(b). A energia foi zerada e normalizada com o nível de Fermi.	103
6.25	Densidade de carga da superfície (010) do $BiVO_4$ com uma vacância de oxigênio em proximidades do bismuto. A cor wine indica a zona de acumulação e a cor verde a zona de depleção da carga.	104
6.26	Densidade de carga da superfície (010) do $BiVO_4$ com uma vacância de oxigênio em proximidades do vanádio. A cor wine indica a zona de acumulação e a cor verde a zona de depleção da carga.	104

6.27	Função trabalho e comparação em energias da posição de bandas da superfície (010) do $BiVO_4$ estequiométrica(a), vacâncias de oxigênio O_1 em proximidades do bismuto(b) e vacâncias de oxigênio O_2 em proximidades do vanádio(c) com as posições dos potenciais de oxidação/redução da água.	106
6.28	Medidas fotoeletroquímicas do tungstato de cobre para diferentes espessuras ($cwo5$, $cwo10$, $cwo15$) utilizando 1.0 M de KOH como eletrólito com um pH de 13.	107
6.29	Curvas de UV-Vis para determinação da absorção ótica dos fotoânodos para todas as espessuras.	108
6.30	Imagens de SEM da superfície do $cwo15$	109
6.31	XRD das amostras de tungstato de cobre para todas as espessuras.	110
6.32	Bandas de energia do tungstato de cobre com destaque em dois pontos. (I) band gap indireto principal, (II) indireto secundários. A energia foi zerada e normalizada com o nível de Fermi.	111
6.33	Densidade de estados total e parcial do tungstato de cobre em regiões desde -8 até 8 eV. A energia foi zerada e normalizada com o nível de Fermi.	112
6.34	Medidas fotoeletroquímicas da junção $WO_3/BiVO_4$ para diferentes espessuras ($w50$, $w100$, $w150$, $w200$) utilizando 1.0 M de KOH como eletrólito com um pH de 13.	114
6.35	Medidas de impedância fotoeletroquímica das junções $WO_3/BiVO_4$ feitas num eletrólito de 1.0 M de KOH com pH 13.	116
6.36	Curvas de UV-Vis para determinação da absorção ótica dos fotoânodos das junções $WO_3/BiVO_4$ para todas as espessuras.	117
6.37	Imagens de SEM da superfície dos fotoânodos das junções $WO_3/BiVO_4$ para todas as espessuras.	118
6.38	XRD das junções $WO_3/BiVO_4$ para todas as espessuras.	119

6.39	Medidas fotoeletroquímicas do tungstato de cobre depositado sobre o óxido de tungstênio utilizando 1.0 M de KOH como eletrólito com um pH de 13.	120
6.40	Medidas fotoeletroquímicas do vanadato de bismuto depositado sobre o tungstato de cobre utilizando 1.0 M de KOH como eletrólito com um pH de 13.	121
6.41	Medidas fotoeletroquímicas da multi heterojunção conformada pelo $WO_3/CuWO_4/BiVO_4$ utilizando 1.0 M de KOH como eletrólito com um pH de 13.	123
6.42	Curvas de $UV - Vis$ para determinação da absorção ótica dos fotoânodos das multi heterojunções $WO_3/CuWO_4/BiVO_4$ para todas as espessuras.	124
6.43	XRD das multi heterojunções $WO_3/CuWO_4/BiVO_4$ para todas as espessuras.	125
6.44	Comparação da densidade de estados total e parcial da celda unitária do Ta_3N_5 (a), e incluindo a correção de Hubbard ($U_{eff} = 6 eV$)(b).	127
6.45	Bandas de energia do Ta_3N_5 incluindo a aproximação de Hubbard ($U_{eff} = 6 eV$).	128
6.46	Comparação da densidade de estados total e parcial incluindo a aproximação de Hubbard ($U_{eff} = 6 eV$) da celda unitária Ta_3N_5 (a), e da super celda do Ta_3N_5 ($Ta_{24}N_{40}$)(b). A energia foi zerada e normalizada com o nível de Fermi.	130
6.47	Comparação da densidade de estados total e parcial incluindo a aproximação de Hubbard ($U_{eff} = 6 eV$) da super celda do Ta_3N_5 ($Ta_{24}N_{40}$)(a), Ta_3N_{5-x} ($Ta_{24}N_{39}$) com vacâncias de Nitrogênio(b), e $Ta_3N_{5-x}O_x$ ($Ta_{24}N_{39}O_1$) com substituição de Oxigênio(c). A energia foi zerada e normalizada com o nível de Fermi.	131

6.48	Densidade de carga da supercelda do Ta_3N_5 com uma vacância de nitrogênio ($Ta_{24}N_{39}$). A cor wine indica a zona de acumulação e a cor verde a zona de depleção da carga.	132
6.49	Densidade de carga da supercelda do Ta_3N_5 com uma substituição de oxigênio ($Ta_{24}N_{39}O_1$). A cor wine indica a zona de acumulação e a cor verde a zona de depleção da carga.	133
6.50	Comparação da densidade de estados total e parcial incluindo a aproximação de Hubbard ($U_{eff} = 6 eV$) da super celda do Ta_3N_5 ($Ta_{24}N_{40}$)(a), e a superfície Ta_3N_5 (110)(b). A energia foi zerada e normalizada com o nível de Fermi.	134
6.51	Comparação da densidade de estados total e parcial incluindo a aproximação de Hubbard ($U_{eff} = 6 eV$) da superfície do Ta_3N_{5-x} (110)(a), e a superfície $Ta_3N_{5-x}O_x$ (110)(b). A energia foi zerada e normalizada com o nível de Fermi.	135
6.52	Comparação da densidade de estados total e parcial incluindo a aproximação de Hubbard ($U_{eff} = 6 eV$) da superfície do Ta_3N_{5-x} (110)(a), e a superfície $Ta_3N_{5-x}O_x$ (110)(b). A energia foi zerada e normalizada com o nível de Fermi.	137
6.53	Densidade de carga da superfície Ta_3N_5 (110) com uma vacância de nitrogênio vista desde acima (eixo c). A cor wine indica a zona de acumulação e a cor verde a zona de depleção da carga.	138
6.54	Densidade de carga da superfície Ta_3N_5 (110) com uma substituição de oxigênio vista desde acima (eixo c). A cor wine indica a zona de acumulação e a cor verde a zona de depleção da carga.	138

6.55	Medidas de XRD e ajustadas usando o Método Rietveld para as amostras nominalmente chamadas (a) <i>cbwo1</i> . (b) <i>cbwo2</i> . Para todos os casos Y_{Obs} = Intensidades observados, Y_{Calc} = Intensidades calculados, $Y_{Obs}-Y_{Calc}$ = Diferença entre os intensidades observados e calculados.	140
6.56	Refletância difusa das amostras <i>cbwo1</i> e <i>cbwo2</i>	142
6.57	Bandas de energia do <i>CuBiW₂O₈</i> "bulk"apresentando um band gap indireto principal (I) de 1.46 eV no ponto $R \rightarrow Y R$	143
6.58	Comparação da densidade de estados total e parcial do <i>CuBiW₂O₈</i> "bulk"(a), e a superfície <i>CuBiW₂O₈</i> (110)(b), e a superfície <i>CuBiW₂O₈</i> (011). A energia foi zerada e normalizada com o nível de Fermi. . . .	144
6.59	Função trabalho e comparação em energias da posição de bandas da superfície (011) e (110) do <i>CuBiW₂O₈</i> as posições dos potenciais de oxidação/redução da água.	145

Lista de Tabelas

5.1	Descrição e nomeação das amostras de WO_3 preparadas por sputtering.	63
5.2	Descrição e nomeação das amostras de $CuWO_4$ preparadas por sputtering.	64
5.3	Descrição e nomeação das amostras de $BiVO_4$ preparadas por spin coating.	65
5.4	Informações técnicas gerais do difratômetro de raios-X utilizado para as medidas de difração das amostras preparadas neste trabalho.	67
6.1	Relação entre os parâmetros de rede e a espessura dos filmes obtidas pelo Método Rietveld.	78
6.2	Relação entre o tamanho médio dos grãos cristalinos e a espessura dos filmes de óxido de tungstênio obtido mediante o Método Rietveld.	78

Sumário

1	Introdução	1
I	Revisão de Literatura	6
2	Estado da Arte: Semicondutores utilizados em Células Fotoeletroquímicas Aplicados à Produção de Hidrogênio	7
2.1	Produção fotoeletroquímica de hidrogênio	7
2.2	Mecanismos de uma célula fotoeletroquímica	9
3	Semicondutores: Definições e Revisões de Alguns Conceitos	13
3.1	Semicondutores, conceitos gerais	13
3.2	Dopagem em semicondutores	14
3.3	Semicondutores com band gap direto e indireto	16
3.4	Centros de recombinação e/ou sítios locais de aprisionamento em semicondutores	18
3.5	Estados de superfície	19
3.6	Interface semicondutor/eletrólito	20
3.7	O potencial de banda plana	22
3.8	Relação entre os processos fotoeletroquímicos e a fotocorrosão	23
3.9	Função trabalho	24
3.10	Vanadato de bismuto ($BiVO_4$)	24
3.11	Óxido de tungstênio (WO_3)	26

3.12	Tungstato de cobre ($CuWO_4$)	28
3.13	Junções binárias	29
3.14	Nitreto de tântalo (Ta_3N_5) e tungstato de cobre-bismuto ($CuBiW_2O_8$)	29
4	Teoria do Funcional da Densidade	31
4.1	Solução da equação de Schrödinger	31
4.2	Evitando a solução da equação de Schrödinger	32
4.3	Os teoremas de Hohenberg-Kohn	33
4.4	Equação de Kohn-Sham	35
4.5	Ondas planas utilizadas na solução das equações de Kohn-Sham . .	38
4.5.1	Ondas planas aumentadas (PAW)	38
4.6	Pseudopotenciais	39
II	Preparação da pesquisa	41
5	Metodologia Teórica-Experimental	42
5.1	VASP: definições e esquema de uso	42
5.1.1	INCAR	44
5.1.2	POSCAR	44
5.1.3	POTCAR	45
5.1.4	KPOINTS	47
5.1.5	WAVECAR, CONTCAR, OUTCAR, CHGCAR, DOSCAR	47
5.2	Detalhes estruturais para os sistemas estudados	48
5.2.1	$BiVO_4$	48
5.2.2	WO_3	52
5.2.3	$CuWO_4$	55
5.2.4	Ta_3N_5	56
5.2.5	$CuBiW_2O_8$	59

5.3	Aspectos experimentais da preparação de amostras	62
5.3.1	Limpeza dos substratos para deposição	62
5.3.2	Preparação dos filmes finos de WO_3 e $CuWO_4$ por sputtering	63
5.3.3	Preparação dos filmes $BiVO_4$ por Spin Coating	64
5.3.4	Preparação dos filmes para formação das heterojunções.	65
5.3.5	Montagem dos eletrodos.	65
5.4	Técnicas de caracterização	67
5.4.1	Difração de raios-X (XRD)	67
5.4.2	Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	67
5.4.3	UV-Vis	67
5.4.4	Eletroquímica	68

III Resultados Teóricos-Experimentais 70

6	Resultados Teóricos-Experimentais dos Semicondutores de WO_3, $BiVO_4$, $CuWO_4$, Ta_3N_5 e $CuBiW_2O_8$	71
6.1	Monoclínico WO_3	71
6.1.1	Resultados LSV	71
6.1.2	Resultados EIS	72
6.1.3	Resultados SEM	74
6.1.4	Resultados UV-Vis	75
6.1.5	Resultados XRD-Método Rietveld	76
6.1.6	Resultados Teóricos: DOS	81
6.1.7	Resultados Teóricos: Bandas	82
6.1.8	Resultados Teóricos: DOS das vacâncias do WO_3	83
6.1.9	Resultados Teóricos: DOS da Superfície (001) do WO_3	86
6.1.10	Resultados Teóricos: Função trabalho	86
6.2	Monoclínico $BiVO_4$	89
6.2.1	Resultados LSV	89

6.2.2	Resultados EIS	89
6.2.3	Resultados SEM	92
6.2.4	Resultados UV-Vis	93
6.2.5	Resultados XRD-Método Rietveld	93
6.2.6	Resultados Teóricos: Bandas	96
6.2.7	Resultados Teóricos: DOS	97
6.2.8	Resultados Teóricos: DOS das vacâncias do $BiVO_4$	98
6.2.9	Resultados Teóricos: DOS da Superfície (010) do $BiVO_4$	101
6.2.10	Resultados Teóricos: Função trabalho	105
6.3	Triclínico $CuWO_4$	107
6.3.1	Resultados LSV	107
6.3.2	Resultados UV-Vis	108
6.3.3	Resultados SEM	108
6.3.4	Resultados XRD	109
6.3.5	Resultados Teóricos: Estrutura de bandas	111
6.3.6	Resultados Teóricos: DOS	112
6.4	Junção binária de $WO_3/BiVO_4$	113
6.4.1	Resultados LSV	113
6.4.2	Resultados EIS	115
6.4.3	Resultados UV-Vis	116
6.4.4	Resultados SEM	117
6.4.5	Resultados XRD	118
6.5	Junção binária de $WO_3/CuWO_4$	119
6.5.1	Resultados LSV	119
6.6	Junção binária de $CuWO_4/BiVO_4$	121
6.6.1	Resultados LSV	121
6.7	Fotoânodo de $WO_3/CuWO_4/BiVO_4$	122
6.7.1	Resultados LSV	122

6.7.2	Resultados UV-Vis	122
6.7.3	Resultados XRD	125
6.8	Propriedades eletrônicas e estruturais do Ta_3N_5	127
6.8.1	Resultados Teóricos: Ta_3N_5 - Bulk	127
6.8.2	Resultados Teóricos: Ta_3N_5 vacâncias e substituições	129
6.8.3	Resultados Teóricos: Ta_3N_5 superfície (110)	133
6.8.4	Resultados Teóricos: Função trabalho	136
6.9	Propriedades eletrônicas e estruturais do $CuBiW_2O_8$	139
6.9.1	Resultados XRD	139
6.9.2	Resultados UV-Vis	141
6.9.3	Resultados Teóricos: Estrutura de bandas	142
6.9.4	Resultados Teóricos: DOS	143
6.9.5	Resultados Teóricos: Função Trabalho	145
IV	Conclusões do Trabalho e Considerações Sobre o Futuro da Área	147
7	Conclusões do Trabalho	148
8	Considerações sobre o futuro da área	150
	Referências Bibliográficas	152
A	Lista de publicações obtidas no período de doutoramento.	165
A.1	Artigos Publicados	165
A.2	Artigos Submetidos	167
A.3	Artigos em Preparação	167

Capítulo 1

Introdução

O consumo mundial de energia tem aumentado rapidamente desde o início da revolução industrial há uns 200 anos. Hoje, a maior atividade humana depende fortemente da utilização de combustíveis fósseis. Infelizmente tais fontes não são renováveis. O esgotamento da reserva mundial de petróleo está prevista dentro dos próximos 50 anos, segundo o reporte **"End of the Petroleum Supply: Possible Consequences"** (Popescu et al., 2008). Além disso, a queima destes combustíveis produz gases nocivos tais como CO_2 , NO_x , SO_2 os quais contribuem diretamente para o aquecimento global e até alguns tipos de chuva ácida. Devido às alterações climáticas que as atuais fontes de energia produzem, assim como, a futura escassez das mesmas, os cientistas têm procurado por fontes alternativas capazes de produzirem recursos energéticos limpos, renováveis e amigáveis com o meio ambiente com o objetivo e a necessidade de substituir os combustíveis fósseis.

O Hidrogênio é uma fonte de energia limpa e amiga do meio ambiente, além do mais, a combustão dele produz água. Estes tipos de fonte de energia não convencional em conjunto com a energia proveniente do Sol permanecerão por períodos indefinidos de tempo, pelo menos dentro da escala humana. Isso faz dele uma promissora fonte de energia para substituir aos combustíveis fósseis. O Hidrogênio também é o elemento mais abundante na terra, com a maior densidade

de energia. (Energia/unidade de massa). A energia térmica proveniente da queima de hidrogênio é de aproximadamente 34 Kcal/g sendo muito maior que a dos combustíveis fósseis com aproximadamente 10 Kcal/g (Jain, 2009).

No entanto, o hidrogênio é dificilmente encontrado na natureza de forma individual ou gasosa, ele sempre se encontra aderido ou formando alguma ligação desde compostos mas simples (água) até macromoléculas, por exemplo, no caso da água, uma forma de separá-lo geralmente é usando algum tipo de energia externa a fim de quebrar suas ligações e obtê-lo, por exemplo, como oxigênio e hidrogênio. A inacabável energia proveniente do Sol se usada para quebrar a água, torna essa ideia numa solução ideal e relativamente simples, capaz de cobrir a falta de energia global e manter nosso planeta sem poluição melhorando assim nossa qualidade de vida.

A quebra da molécula da água em oxigênio e hidrogênio utilizando semicondutores (óxidos, nitratos, oxinitratos) e radiação Solar mediante a fotólise e/ou fotoeletrolise tem sido proposta como uma alternativa limpa e renovável para produção e/ou armazenagem de energia capaz de resolver a atual crise energética e degradação ambiental do planeta (Khan et al., 2015b; Fernandes et al., 2014).

No entanto, a maioria dos semicondutores conhecidos atualmente para estes fins, possuem a capacidade de quebrar a água em limitadas regiões do espectro solar. Este é o caso do TiO_2 , que apenas na região UV com um band gap de 3.2 eV , correspondente a aproximadamente 5% do espectro solar, limitando com isto sua eficiência. Com o objetivo de abranger uma região maior do espectro solar, tal como a região visível com seus 16%, numerosos estudos estão sendo realizados com semicondutores "ideais" de band gap na faixa de $1.6\text{-}2.8 \text{ eV}$ (Khan et al., 2015b; Kennedy e Frese, 1978; Santato et al., 2001a,b; Ghamri et al., 1989; Sayama et al., 2003, 2006).

Semicondutores tipo "n", tais como, $BiVO_4$, Ta_3N_5 , WO_3 e $CuWO_4$ tem atraído um interesse especial por parte da comunidade científica por terem um band gap favorável para separação/quebra da molécula da água. Geralmente, para os óxidos e nitratos metálicos a origem do seu comportamento tipo "n" é proveniente das vacâncias de ânions na sua estrutura cristalina.

O Vanadato de bismuto ($BiVO_4$) é um óxido semicondutor ternário com estrutura cristalina monoclinica tipo scheelite e com um band gap de 2.4 eV, além disto, apresenta uma boa estabilidade a soluções alcalinas e não apresenta toxicidade (Ghamri et al., 1989; Sayama et al., 2003). Sua estrutura eletrônica é basicamente conformada pela hibridização de orbitais $O/2p$ e $Bi/6s$ na banda de valência e principalmente orbitais associados ao $V/3d$ na banda de condução, sendo que esta hibridização é a principal responsável pela sua absorção ótica na região visível do espectro solar (Cooper et al., 2014; Walsh et al., 2009). O $BiVO_4$ foi utilizado por Kudo et al na decomposição da água pela primeira vez (Kudo et al., 1998), desde então, vem sendo muito estudada como fotocatalisador pela comunidade científica.

O Nitreto de tântalo (Ta_3N_5) é um semicondutor binário com estrutura cristalina monoclinica e um band gap de 2.1-2.2 eV (Khan et al., 2015b). A banda de condução é formada principalmente pelo orbital $Ta/5d$ e, na banda de valência pelo orbital $O/2p$ (Fang et al., 2001; Morbec et al., 2014; Morbec e Galli, 2016). Alguns estudos experimentais relataram que os defeitos/dopantes de oxigênio considerados como impurezas acidentais na síntese do Ta_3N_5 são inevitáveis, de forma que podem vir a contribuir para a condutividade tipo "n" no Ta_3N_5 . Sabe-se também que a dopagem extrínseca é uma forma eficaz de melhorar a condutividade do semicondutor fazendo com que aumente a migração dos elétrons/buraco desde o bulk até a superfície do material (Xie et al., 2016).

O Óxido de tungstênio (WO_3) é um semicondutor binário com estrutura cris-

talina monoclinica e um band gap experimental de 2.6-2.8 eV. O uso do WO_3 para aplicações fotoeletroquímicas foi reportado em 1976 pela primeira vez (Hodes et al., 1976). Adicionalmente o óxido de tungstênio apresenta alta resistência à corrosão em meios aquosos e ácidos. A banda de valência está conformada por orbitais $O/2p$ e $W/5d$ na banda de condução (Hjelm et al., 1996; Chatten et al., 2005; Wang et al., 2011; Dong et al., 2017).

O Tungstato de cobre ($CuWO_4$) é um semiconductor ternário com estrutura cristalina triclinica e um band gap de 2.0 eV (Chang et al., 2011). A sua estrutura eletrônica possui na banda de valência a presença dos orbitais $Cu/3d$ e $O/2p$ hibridizando fortemente, assim como também uma forte hibridização dos orbitais $W/5d$ e $O/2p$ na banda de condução (Kuzmin et al., 2013).

O Tungstato de cobre-bismuto ($CuBiW_2O_8$), é um óxido semiconductor quaternário preparado experimentalmente pela primeira vez por Krüger (Krüger, 1992), na década dos 90 e, proposto teoricamente por Pranab Sarker como um ótimo fotocatalisador para quebra da molécula da água com um teórico band gap indireto de 1.45 eV (Sarker et al., 2013).

Este projeto de Doutorado foi desenvolvido no Laboratório de Filmes Finos e Fabricação Nanoestruturas ($L_3F\eta ano$) o qual faz parte ativa desta comunidade científica interessada no desenvolvimento de novos sistemas nanoestruturados baseados em semicondutores aplicados na fotólise e/ou fotoeletrólise da água para a sua utilização em sistemas de produção de hidrogênio fotoeletroquímico utilizando a região visível do espectro solar como fonte de energia. Os cálculos teóricos dos óxidos estudados neste trabalho tem sido feita dentro da denominada teoria do funcional da densidade (DFT) utilizando recursos computacionais do $L_3F\eta ano$ e do centro de supercomputação (CESUP).

A tese está dividida em 8 capítulos. O capítulo 1 apresenta uma introdução do trabalho de investigação realizada nesta Tese. O capítulo 2 e capítulo 3 apresentam o estado da arte dos materiais semicondutores óxidos e nitretos utilizados como fotoeletrodos em células fotoeletroquímicas, além disso, são mostrados os fundamentos teóricos relacionados a semicondutores, processos de conversão de energia usando luz solar. No capítulo 4, é feita uma breve descrição da teoria do funcional da densidade. O capítulo 5 apresenta a metodologia teórico-experimental desenvolvida neste trabalho. No capítulo 6 são apresentados os resultados teóricos mediante a DFT e experimentais dos materiais estudados neste trabalho. Finalmente, no capítulo 7 e capítulo 8 encontram-se as conclusões gerais e considerações sobre o futuro de área a partir desta tese.

Parte I

Revisão de Literatura

Capítulo 2

Estado da Arte: Semicondutores utilizados em Células Fotoeletroquímicas Aplicados à Produção de Hidrogênio

2.1 Produção fotoeletroquímica de hidrogênio

Em 1960, Kallmann e Pope ([Kallmann e Pope, 1960](#)) mostraram pela primeira vez a dissociação da água em oxigênio e hidrogênio utilizando um cristal orgânico e luz. Na década de 70 ([Fujishima, 1972](#)), foi mostrado um processo similar ao citado acima com a utilização de um óxido semiconductor. Neste processo, um eletrodo semiconductor a base de nanopartículas de TiO_2 é excitado com radiação solar, levando a liberação de energia (geração do par elétron/buraco) na superfície do TiO_2 e diminuindo o potencial externo aplicado. Após a publicação deste trabalho com fotoânodos de TiO_2 , houve um rápido desenvolvimento de diversos fotocatalisadores a base de semicondutores (óxidos, nitratos e oxinitratos). Estes fotocatalisadores são utilizados para a produção de H_2 , a partir da reação de quebra

da molécula de água e da reforma fotoquímica de álcoois promovida por radiação eletromagnética (processo conhecido como overall water splitting, *OWS*).

O processo fotoeletroquímico de produção de H_2 é essencialmente diferente da eletrólise alimentada por um gerador fotovoltaico. Ambas as metodologias utilizam como fonte de energia, a energia solar, contudo o processo de *OWS* está baseado no princípio de funcionamento de uma célula fotoeletroquímica (*PEC*), enquanto a eletrólise alimentada por um gerador fotovoltaico utiliza a energia elétrica gerada por módulos fotovoltaicos, para oxidar e reduzir a molécula da água em uma célula eletroquímica convencional. Um dos grandes problemas a serem superados por *PEC's* para a *OWS* é a substituição do contra-eletródo de platina, sob o qual ocorre a redução da água a H_2 . A substituição destes eletrodos por outros metais menos nobres possibilitaria a construção de fotoeletrocatalisadores com menores custos, facilitando a implantação destes dispositivos em escalas comerciais. Entretanto a natureza altamente corrosiva dos eletrólitos alcalinos, usualmente utilizados nas *PEC's*, *KOH* 30% em água, promove a desativação de eletrodos de metais menos nobres como aço inoxidável, níquel, etc. A desativação do eletrodo, ainda contamina o eletrólito com íons metálicos podendo gerar graves problemas de uso em fotoeletrocatalisadores em escala comercial.

As células fotoeletroquímicas utilizadas para a *OWS* são geralmente compostas de um fotoânodo semicondutor do tipo "n", um eletrólito e um contra eletrodo metálico. A decomposição da água se procede da seguinte forma: o fotoânodo semicondutor tipo "n", é irradiado por radiação eletromagnética e os fótons com energias maiores ou iguais ao bandgap do semicondutor são absorvidos formando um par elétron-buraco no semicondutor. Depois da formação do par elétron-buraco, o buraco é preenchido por elétrons doados pela água, oxidando a água a O_2 e os elétrons excitados povoando a banda de condução percolam pela estrutura do semicondutor até o contra eletrodo, em direção ao circuito externo. No contra eletrodo

a reação de redução da água à H_2 acontece completando a *OWS*. O eletrólito tem como função estabelecer o fluxo iônico e o balanço de cargas apropriado para fechar o circuito elétrico.

Para a *OWS*, os menores níveis de energia da banda de condução devem possuir potenciais de redução mais negativos do que o potencial de redução do H^+/H_2 ($E^0 = 0 V$ vs. *NHE*-Normal Hydrogen Electrode), enquanto a banda de valência deve ter seus níveis energéticos de maior energia com potenciais de redução mais positivos em relação ao potencial de oxidação da água H_2O/O_2 ($E^0 = 1.23 V$ vs. *NHE*) para uma produção eficiente de oxigênio. Com base nisso, pode-se pensar que qualquer semicondutor que absorva radiação com $\lambda = 1000nm$ pode ser um fotocatalisador eficiente para a *OWS*. Entretanto, as reações de transferência de carga envolvidas no processo possuem energias de ativação que exigem que a E_g seja superior ao limite mínimo de $1.23 eV$. Teoricamente, todos os semicondutores que satisfaçam o esquema acima mencionado podem ser usados como fotocatalisadores para produção de H_2 . No entanto, a maioria dos semicondutores, como por exemplo, *ZnS* e *CdS* apresentam fotocorrosão, diminuindo a vida útil do semicondutor. De acordo com a literatura, o *TiO₂* é o fotocatalisador mais utilizado pois apresenta alta atividade catalítica e fotocatalítica, e também alta estabilidade química.

2.2 Mecanismos de uma célula fotoeletroquímica

Convencionalmente, as células fotoeletroquímicas são formadas por três eletrodos imersos em solução eletrolítica. Estes eletrodos são denominados comumente de eletrodo de trabalho (*WE*); contra-eletrodo (*CE*) e eletrodo de referência (*RE*). Normalmente o *WE* é constituído por um semicondutor, o qual será iluminado pela radiação solar e realizará na superfície as reações químicas. O *CE* é constituído de um metal com baixa reatividade química, geralmente de platina (*Pt*), evitando a corrosão quando em contato com a solução eletrolítica, tendo em vista que, na sua

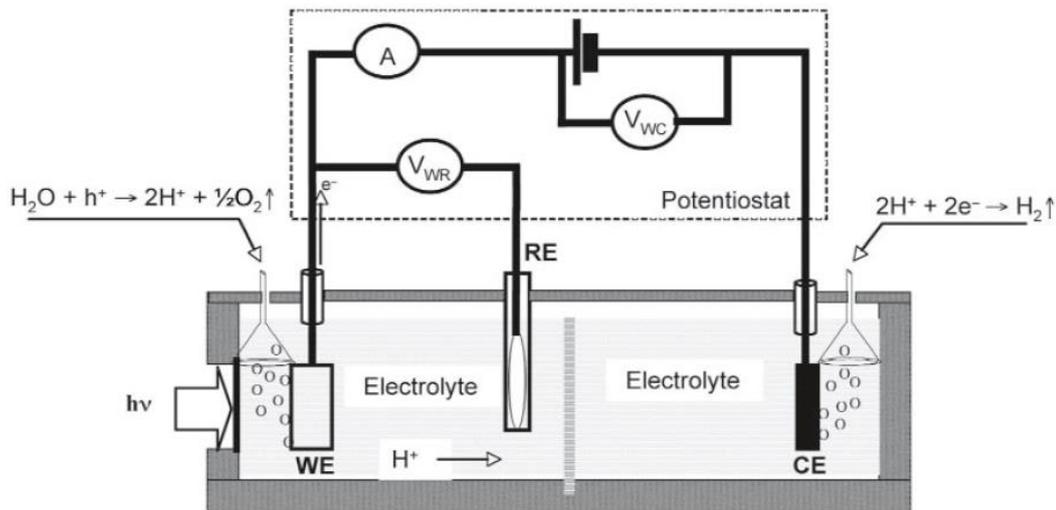
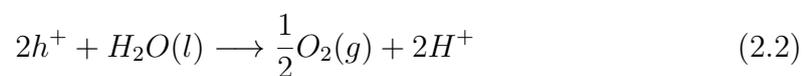
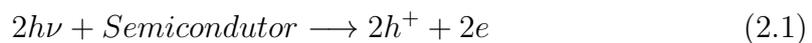


Figura 2.1: Esquema de funcionamento de uma célula fotoeletroquímica convencional de três eletrodos. Fonte: (Grimes et al., 2008).

superfície também ocorrerão reações químicas. O *RE* geralmente utilizado é de prata/cloreto de prata (*Ag/AgCl*). A Figura 2.1 apresenta um esquema de uma *PEC* convencional de três eletrodos.

A Figura 2.2 apresenta a configuração de uma *PEC* utilizando um semicondutor do tipo "n" como *WE*. Quando o semicondutor tipo "n" (*WE*) é iluminado por fótons com energia ($h\nu$) maior ou igual à energia de gap (GAP) do semicondutor, elétrons são promovidos do topo da banda de valência (*BV*) para a banda de condução (*BC*) e podem migrar para o circuito externo chegando ao *CE* e realizando o processo de redução da água. Os buracos criados na *BV* do *WE* serão responsáveis pelas reações de oxidação da água. Estas reações estão representadas nas seguintes equações:



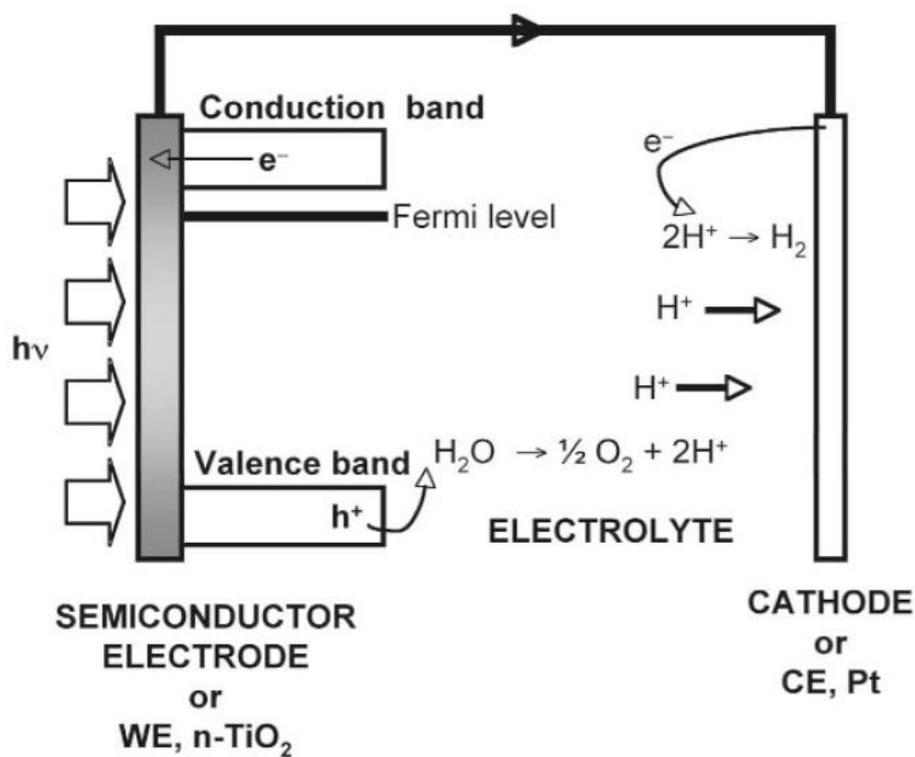


Figura 2.2: Mecanismos de funcionamento de uma PEC e processos de oxidação e redução da água. Fonte: (Grimes et al., 2008).



Para exemplificar, na Figura 2.3, apresentamos valores dos potenciais de oxidação/redução dos diferentes óxidos binários, ternários e quaternários utilizados como semicondutores para aplicações fotoeletroquímicas.

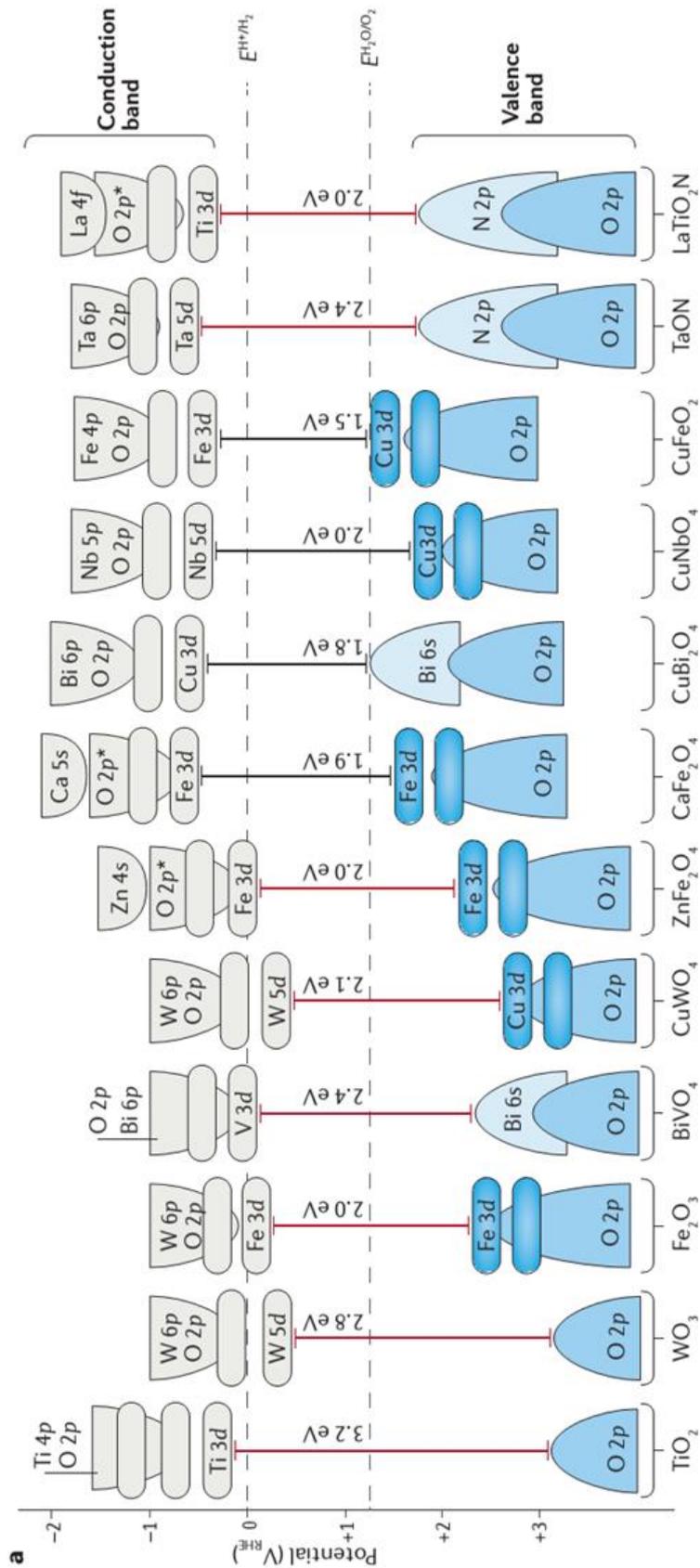


Figura 2.3: Posições das bandas de valência e condução de óxidos e nitretos semicondutores comparados com o tradicional TiO_2 e zerados com respeito aos potenciais de oxidação/redução da água em escala RHE . Fonte: (Sivula e Van De Krol, 2016).

Capítulo 3

Semicondutores: Definições e Revisões de Alguns Conceitos

3.1 Semicondutores, conceitos gerais

Os semicondutores são caracterizados por terem uma banda de valência completamente preenchida e uma banda de condução totalmente vazia. A diferença de energia entre estas bandas é chamada de "band gap".

Se o band gap é suficientemente grande, a banda de valência estará totalmente preenchida de elétrons e a banda de condução totalmente vazia. Nesta situação o material não conduzirá eletricidade e é chamado de isolante elétrico.

Se o band gap possuir valor intermediário, existirá uma promoção térmica ou fotoexcitada dos elétrons da banda de valência até a banda de condução. Neste caso, os materiais são chamados de semicondutores. Mas se a banda de condução e a de valência estão superpostas, formando uma banda contínua, este material é chamado de condutor elétrico (Figura 3.1). Os valores típicos que diferenciam um semicondutor são os pertencentes à faixa de 0.3-4 eV.

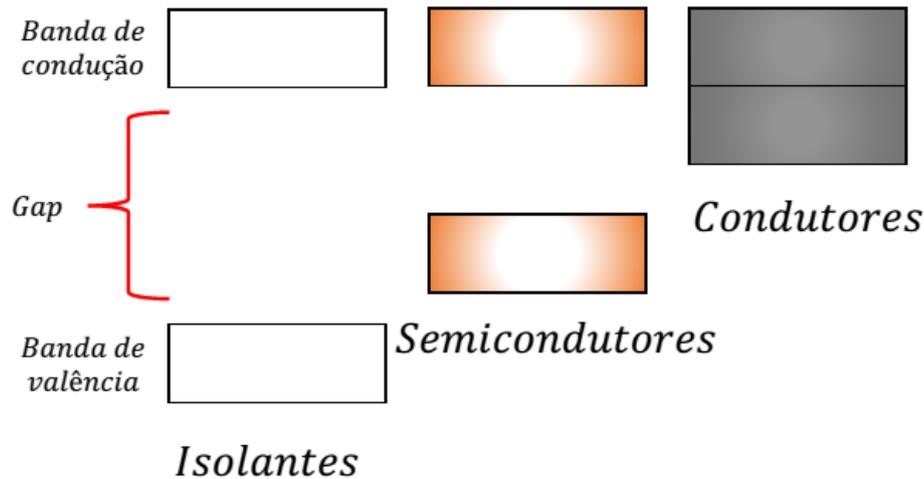


Figura 3.1: Isolantes, Semicondutores e Condutores. Fonte: Autor.

Na Figura 3.2 é representada a formação do par elétron-buraco devido aos processos fotoeletroquímicos na interface do semicondutor e o eletrólito devido à irradiação de luz. Quando o semicondutor é exposto a uma quantidade de luz (i) com intensidade de energia igual ou superior à energia do band gap, produz-se a promoção (ii) de um elétron (e) para a banda de condução, deixando uma lacuna ou buraco (h^+) na banda de valência. (iii) Estes buracos na banda de valência atuam como agentes oxidantes e os elétrons na banda de condução atuam como agentes redutores.

3.2 Dopagem em semicondutores

A dopagem em semicondutores consiste basicamente da introdução de defeitos e/ou impurezas em um material puro ou intrínseco, com o intuito de alterar suas propriedades óticas e elétricas. Estas impurezas são classificadas geralmente em duas categorias: doadoras ou aceptoras de elétrons. Quando doadoras, as impurezas são formadas por elementos capazes de gerar um excesso de elétrons na banda de condução e/ou nas suas proximidades. Quando aceptoras são formadas por elementos que aceitam elétrons e são os responsáveis pela geração de buracos na banda de valência e/ou nas suas proximidades.

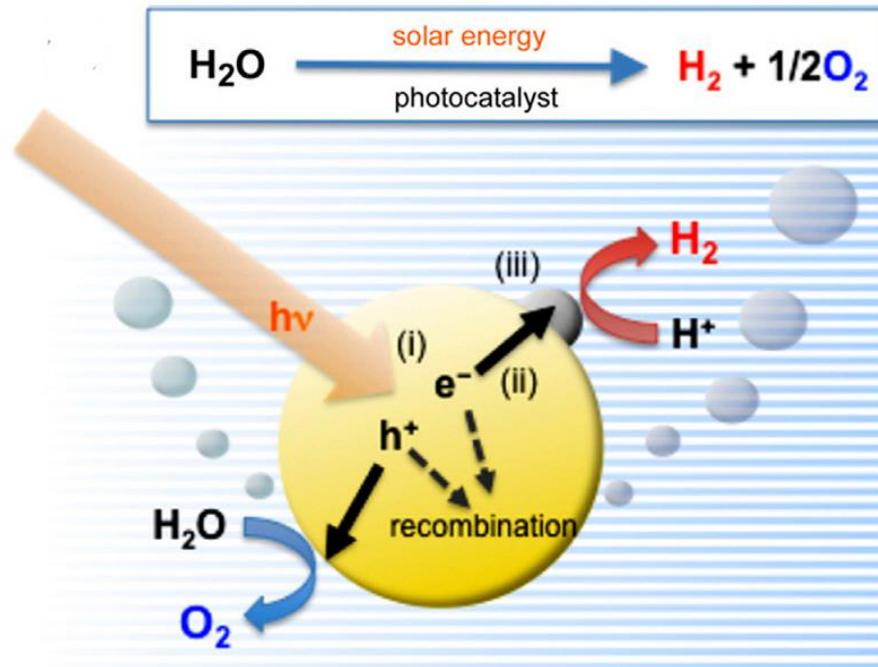


Figura 3.2: Formação do par elétron-buraco devido à fotoexcitação por parte da radiação proveniente da luz solar. Fonte: (Suarez et al., 2015).

A adição de pequenas e controladas quantidades dessas impurezas afetam fortemente as propriedades elétricas dos semicondutores, sendo assim de vital importância para a melhora do desempenho destes materiais. A escolha das impurezas é dependente do tipo de semicondutor. Semicondutores leve e moderadamente dopados são chamados de extrínsecos. Quando a dopagem em um semicondutor é excessiva, tal que ele se comporta como um condutor, ele é chamado de semicondutor degenerado.

Além disto, dependendo do tipo de elemento dopante o semicondutor é chamado de tipo "n" ou tipo "p" (Figura 3.3). Por exemplo, um semicondutor tipo "n" é aquele que no sítio de um elemento tetravalente é substituído por um elemento pentavalente, tendo assim um excesso de elétrons (doador) na banda de condução. Contrariamente, um semicondutor tipo "p" é aquele no qual seu sítio tetravalente é substituído por um elemento trivalente, gerando com isto um buraco (aceptor) na

banda de valência do semicondutor.

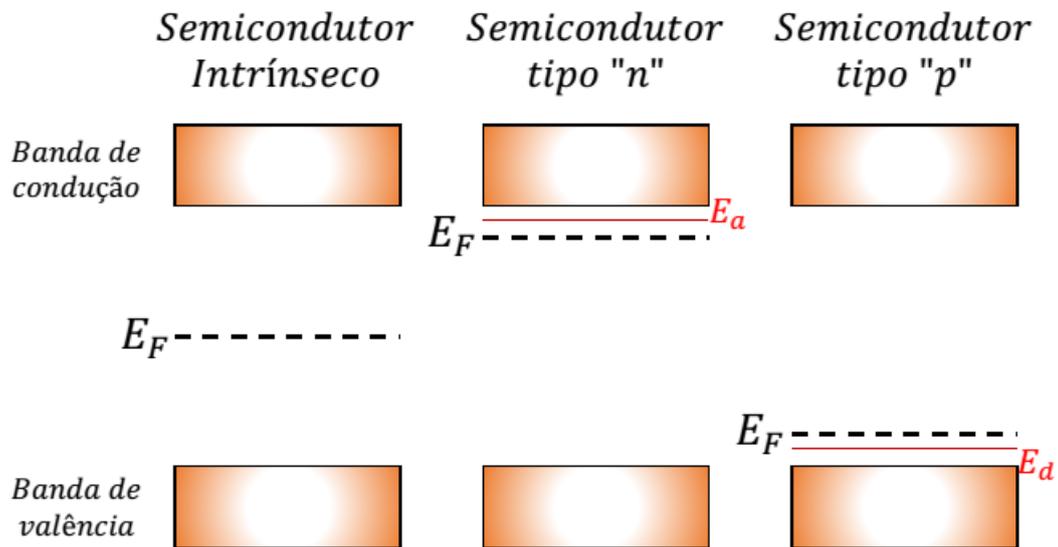


Figura 3.3: Comparação do semicondutor intrínseco e os extrínsecos tipo "n" e tipo "p". Fonte: Autor.

3.3 Semicondutores com band gap direto e indireto

Como descrito em 3.1 a variação de energia entre a banda de valência e a banda de condução é chamada band gap. Mais precisamente, a diferença entre a energia entre o topo da banda de valência e o mínimo na banda de condução. Quando esta diferença ocorre no mesmo ponto é chamada de band gap direto (Figura 3.4) neste caso a parte superior da banda de valência e a parte inferior da banda de condução ocorre com o mesmo valor de momentum do elétron.

Quando o mínimo da banda de condução não coincide com o máximo da banda de valência, temos um band gap indireto. Neste caso, a energia máxima da banda de valência ocorre a um valor diferente de momentum do elétron para o mínimo de energia da banda de condução (Figura 3.4). Uma transição ótica do elétron

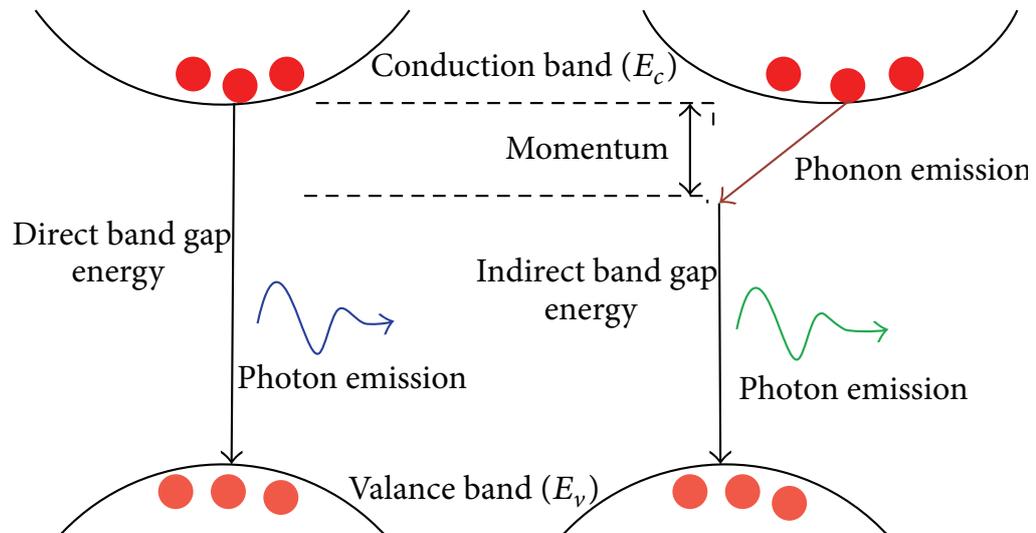


Figura 3.4: Band gap direto e indireto para um determinado momentum. Fonte: (Singh et al., 2015).

de valência para a banda de condução é, portanto, associada a uma mudança "proibida" no momentum.

Quando um fóton colide no semicondutor com energias iguais ou maiores que o band gap do semicondutor, o par elétron-buraco é gerado. Com isto, para semicondutores com band gap direto este processo resulta ser sumamente favorável devido ao fato de que o elétron não precisa de mudar seu momentum para mover-se desde a banda de valência até a banda de condução. No entanto, para o caso de semicondutores com band gap indireto, o elétron precisa alterar seu momentum para poder produzir o par elétron-buraco. Isto pode acontecer, mais é necessária uma quantidade de energia adicional para gerar além da excitação, também a vibração da rede (fônon) perder ou ganhar momentum. Como decorrência deste tipo de transição ocorre um retardo nos tempos de recombinação, o que, como será descrito, é um fator positivo no processo de fotólise.

3.4 Centros de recombinação e/ou sítios locais de aprisionamento em semicondutores

Os cristais em geral possuem algum tipo de defeito, os semicondutores não são uma exceção. Os defeitos na rede cristalina podem estar associados aos deslocamentos dos planos cristalinos, vacâncias, dopagens, impurezas substitucionais e/ou intersticiais, tamanhos e contornos de grão. Estes tipos de defeitos, como também, os cristalitos, são considerados como potenciais sítios de aprisionamento. Os sítios de aprisionamento capturam os portadores de carga (elétrons) da banda de condução produzindo o aumento na probabilidade de recombinação até a banda de valência dos mesmos. Alguns tipos de dopagem na ordem de 1 átomo para cada 10^9 átomos do material hospedeiro induzem a aparição de níveis localizados com energias dentro do band gap (Figura 3.6). A combinação destes fenômenos afetam prejudicialmente os processos fotoeletrocatalíticos e conseqüentemente a fotocorrente e gases gerados (hidrogênio e oxigênio).

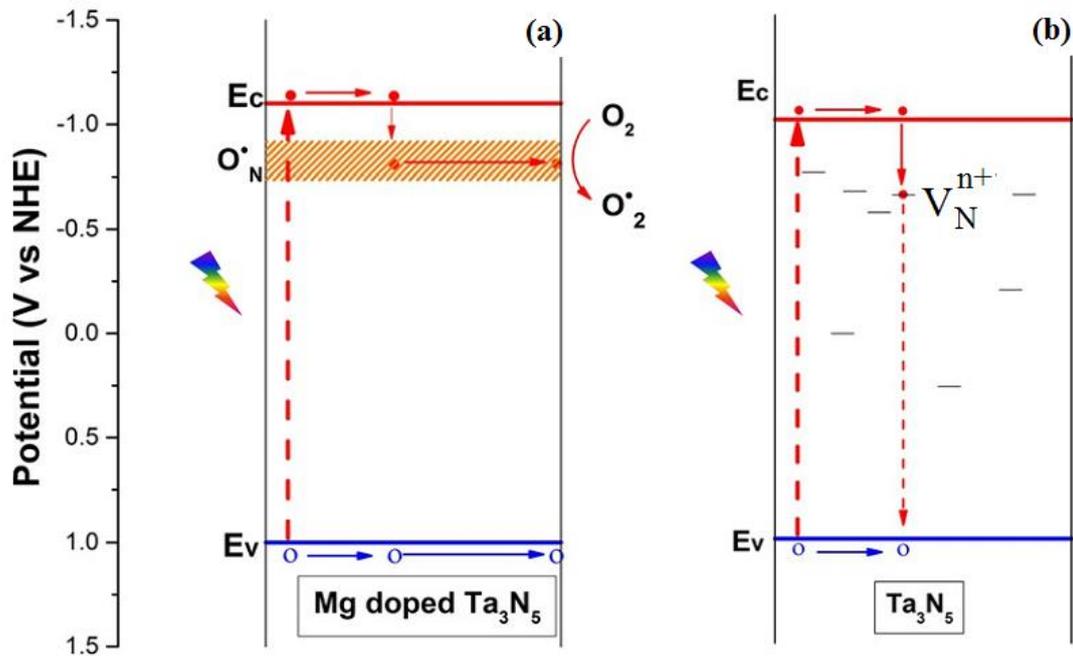


Figura 3.5: Exemplo do surgimento de estados localizados dentro do gap devido a impurezas/dopagens no Ta_3N_5 . (a) substituição com magnésio (excesso de elétrons nas proximidades da banda de condução), (b) vacância de nitrogênio geração de estados vazios favorecendo a recombinação dos elétrons. Fonte: (Xie et al., 2016).

3.5 Estados de superfície

A superfície dos materiais possuem átomos com ligações quebradas ou incompletas, o que faz com que os orbitais destes em comparação com aqueles que encontram-se nas camadas mais internas do material sejam diferentes. Esta diferença faz com que os orbitais dos átomos na superfície sofram algumas modificações para estabilizar-se e minimizar a sua energia. O simples fato de existir a superfície faz com que sejam introduzidos defeitos nos materiais, determinando a aparição de estados localizados ou estados superficiais extrínsecos posicionados em regiões intermediárias do band gap (Figura 3.6).

Estes estados na superfície do semiconductor também podem ser originados pela presença de vacâncias, impurezas, dopantes, espécies químico-absorvidas, entre outros, sendo também chamados de estados localizados ou estados superficiais

extrínsecos.

Somente os estados de superfície com energias em regiões intermediárias dentro do band gap influenciam as propriedades elétricas e fotoeletrocatalíticas do material, pelo fato de comportar-se como centros de recombinação, reduzindo o livre caminho médio de elétrons e buracos, atuando como armadilhas de portadores, modificando assim a distribuição do potencial na superfície.

3.6 Interface semicondutor/eletrólito

O contato entre um semicondutor e um eletrólito induz um reordenamento de cargas até que as mesmas se equilibrem eletricamente. Sendo assim, é gerado um gradiente de potencial nas duas interfaces (semicondutor – eletrólito) (Figura 10). A superfície do semicondutor é formada por uma camada, chamada de camada de Helmholtz (com espessura de poucos Å) formada basicamente pela absorção de íons e/ou moléculas, dipolos orientados ou pela formação de algum tipo de ligação superficial entre o sólido e as espécies contidas no eletrólito.

A concentração do eletrólito também é levada em consideração, onde a maior quantidade de espécies estariam imediatamente ao lado do eletrodo, de forma que a atração eletrostática são superiores aos efeitos térmicos. Progressivamente, a concentração de espécies diminui com a distância do eletrodo, estes efeitos são chamados de camada de carga difusa ou região de Gouy-Chapman (aproximadamente 100 Å). O efeito da concentração também é afetado pela carga aplicada ao eletrodo, pois com seu aumento, a carga difusa tende a ficar mais compacta (nesta concepção, os íons são considerados cargas puntiformes).

As cargas no semicondutor (elétrons, buracos, doadores ionizados ou estados aceptores) não estão localizados na região de contato sólido-solução, pelo contrário,

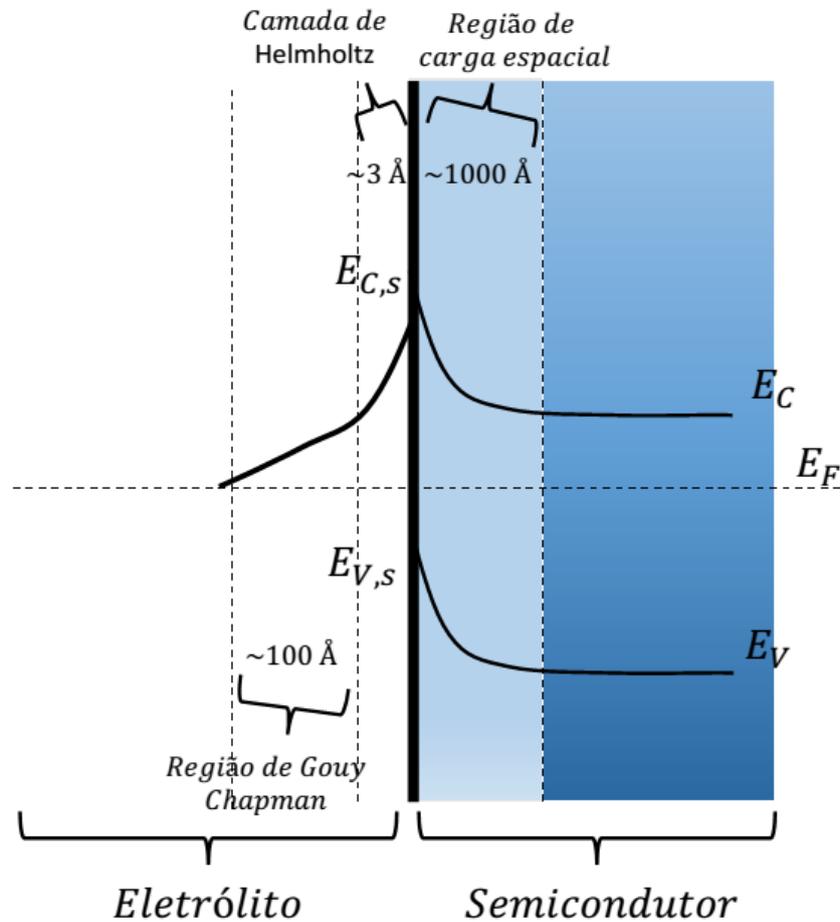


Figura 3.6: Interface semicondutor-eletrólito. Fonte: Autor.

estes encontram-se distribuídos aleatoriamente ao longo de uma região finita desde a superfície até o centro do semicondutor. No semicondutor a carga é distribuída na chamada camada de carga espacial, tipicamente com 1000 Å.

lado do semicondutor, na junção semicondutor-eletrólito

Ao introduzirmos o semicondutor numa solução, os níveis de Fermi devem ser igualado por transferência de carga através da interface (\approx), e são geradas cargas líquidas no semicondutor e na solução, sendo que as cargas livres no semicondutor são elétrons (buracos) e na solução são íons. Se a transferência de carga até a solução produz diminuição de elétrons nas proximidades da superfície do semicondutor, o

nível de Fermi diminui para entrar em equilíbrio com o da solução. No entanto, o nível de Fermi da solução permanece praticamente constante, porque a densidade de estados ocupados é o suficientemente grande, sendo este um caso análogo ao do comportamento na interface semiconductor-metal. O potencial na superfície do sólido em um semiconductor permanece constante (forçado a permanecer fixo), porque ele depende principalmente da composição da solução. Consequentemente, ao diminuir o nível de Fermi do sólido, as bandas de valência e condução se curvam.

3.7 O potencial de banda plana

O potencial de banda plana é uma grandeza muito útil para definir a transição entre os efeitos de depleção e de acumulação em processos fotoeletroquímicos, sendo que isto, está associado com a posição em energias da banda de um semiconductor. O semiconductor é submetido a uma voltagem aplicada o qual aumenta o potencial aplicado através da junção semiconductor-eletrólito. Em condições de depleção há apenas alguns portadores de carga na interface. Este efeito pode ser utilizado experimentalmente para mensurar o potencial de banda plana. Usando a equação Mott-Schottky o potencial de banda plana de um semiconductor é determinado como:

$$\frac{1}{(C_{SC})^2} = \frac{2\Delta\Phi_{SC}RT}{F\varepsilon_0\varepsilon N} \quad (3.1)$$

Onde, $\Delta\Phi_{SC} = E - E_{fb}$ representa a queda de tensão na camada de carga espacial, R é uma constante, F é a constante de Faraday, ε a constante dielétrica do semiconductor, ε_0 a permissividade no vácuo e N a concentração do íon doador.

Plotando um gráfico (Figura 3.7) do inverso da capacitância em função da tensão aplicada tem-se uma linha reta com inclinação positiva, à qual ao ser extrapolada para $\frac{1}{(C_{SC})^2} = 0$ determinar o valor do potencial banda plana E_{fb} . Para

muitos materiais, é reportado na literatura a determinação dos potenciais de banda plana, e com isto, estimadas às posições das bandas de valência e condução. (Khan et al., 2015a).

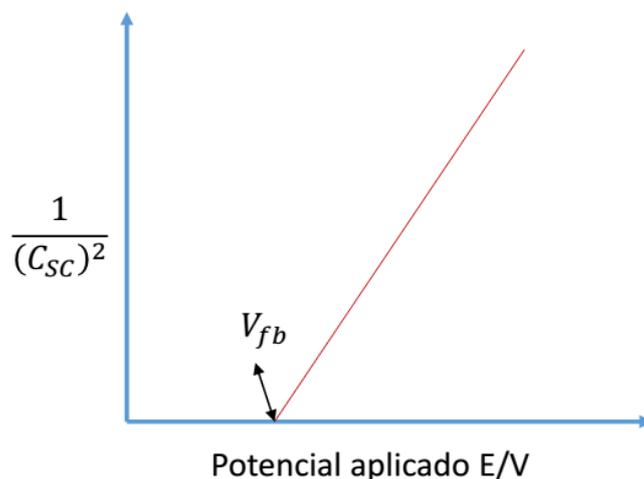


Figura 3.7: Curva para obtenção das bandas planas. Fonte: Autor.

3.8 Relação entre os processos fotoeletroquímicos e a fotocorrosão

Os processos fotoeletroquímicos são baseados na geração do par elétron-buraco na interface/superfície de um material através da irradiação de luz (Popescu et al., 2008). Neste cenário, o semicondutor desempenha o papel principal de "eletrodo de trabalho" o qual permanece em contato direto com o eletrólito. De forma geral, a fotogeração de elétrons e buracos nos semicondutores são caracterizados pelas diferenças associadas aos seus potenciais de oxidação e redução. Às vezes, acontece que estes elétrons-buracos produzidos conseguem oxidar e/ou reduzir o próprio semicondutor, levando com isto à decomposição do mesmo. Evitar que tal mecanismo ocorra é uma das principais preocupações das reações fotoeletroquímicas. Verificou-se que semicondutores baseados em óxidos metálicos são relativamente estáveis frente à fotocorrosão em soluções aquosas alcalinas, (Leland e Bard, 1987;

(Liu et al., 2012; Fernandes et al., 2014) mas para tal, devem ter valores grandes de band gap, assim como, altos valores da função trabalho, limitando a região da luz solar para a sua utilização

3.9 Função trabalho

Basicamente a função trabalho, denotada por Φ representa o valor da energia necessária para arrancar um elétron da superfície de um sólido levando-o até o vácuo. A função trabalho posiciona este elétron (estado) com energia no vácuo (E_V) em relação com a energia do nível de Fermi (E_F). A Φ é definida pela equação seguinte (Singh-Miller e Marzari, 2009):

$$\Phi = E_V - E_F \quad (3.2)$$

3.10 Vanadato de bismuto ($BiVO_4$)

Preparado pela primeira vez na década de 70, por Sleight (Sleight et al., 1979), o $BiVO_4$ tornou-se um dos óxidos ternários mais estudados nos últimos anos para uso em sistemas fotoeletroquímicos. O vanadato de bismuto apresenta-se na natureza sob três polimorfos, sendo estes o tetragonal dreyerite (Sleight et al., 1979), monoclinico clinobisvanite (Sleight et al., 1979) e ortorrômbico pucherite. (Frost et al., 2006) Sendo que a fase monoclinica-clinobisvanite é a mais estável desde o ponto de vista termodinâmico e exibe boas propriedades fotoeletroquímicas (Kudo et al., 1998, 1999; Sayama et al., 2006). A clinobisvanite-monoclinica possui um grupo espacial $I2/a$ (15) (Sleight et al., 1979; Walsh et al., 2009) e posições atômicas Bi^{3+} (4e) (0; 0.25; 0.634), V^{5+} (4e) (0; 0.25; 0.131), O^{2-} (8f) (0.143; 0.512; 0.211), O^{2-} (8f) (0.252; 0.362; 0.446) (Sleight et al., 1979).

O vanadato de bismuto possui uma favorável, particular e atraente posição de

bandas alinhadas com os potenciais de oxidação/redução da água, além disso, um ótimo band gap de 2.4 eV (Kudo et al., 1998; Sayama et al., 2006; Luo et al., 2008; Long et al., 2008). Também é reportado na literatura um comportamento do tipo "n" e tipo "p" para este semicondutor (Vinke et al., 1992). Até o presente momento, a estrutura eletrônica fundamental do vanadato de bismuto não tem sido bem estudada, não é claro se o tipo de band gap é direto ou indireto, nem o papel que desempenha os estados ocupados do $Bi/6s$ nas posições limites da banda de valência e as propriedades de transporte de carga (Walsh et al., 2009).

Hernández et al (Hernández et al., 2015) descreveu uma dependência da densidade de corrente com a espessura dos filmes de vanadato de bismuto, controlando estes parâmetros com as quantidades de deposições feitas por "dip-coating". Ele obteve uma densidade de corrente máxima de 0.57 mA/cm^2 com $1.23 V_{RHE}$ para um eletrôdo com espessuras de 160 nm. Por outro lado, Monfort et al (Monfort et al., 2016) realizou um estudo utilizando diferentes eletrólitos com a mesma concentração molar (0.5 M), sendo que o Na_2SO_4 e o $NaOH$ produziram uma densidade de corrente de aprox. 0.1 mA/cm^2 e o $NaHCO_3$ uma densidade de corrente de 0.6 mA/cm^2 , ambos para $1.23 V_{RHE}$. Yoon et al (Yoon et al., 2015) construíram pilares nanoestruturados de vanadato de bismuto mediante a técnica de electrospray. Com isto, encontraram uma densidade de corrente de 1.95 mA/cm^2 , sendo a área superficial um fator adicional e importante para uma melhora na produção de corrente-hidrogênio.

Shan et al (Shan et al., 2015) produziram filmes de vanadato de bismuto dopando-o com boro substitucional nos sítios estruturais associados ao vanádio, e com isto conseguiram observar mudanças significativas na densidade de corrente medida. Para o sistema puro, uma densidade de corrente de $17.8 \mu\text{A/cm}^2$ foi observada, já em um sistema otimizado com 0.6 at % de boro, foi produzida uma densidade de corrente de $212.4 \mu\text{A/cm}^2$ mostrando um incremento de aprox. 12

vezes. Uma dopagem com Mo^{6+} em sítios do V^{5+} foi apresentada por Chen et al (Chen et al., 2015) em filmes finos preparados por co-sputtering a partir de um alvo de óxido de bismuto e alvos metálicos de vanádio e molibdênio. Com isto, foi gerada uma fotocorrente otimizada em $3x$ comparando-a com o material sem dopar. Resultados similares foram observadas também por Thalluri (Thalluri et al., 2016).

A estrutura eletrônica do vanadato de bismuto tem sido estudada por diversos grupos de pesquisa. Todos os resultados afirmam que a banda de valência está principalmente composta pela hibridização dos orbitais $Bi/6s$ e $O/2p$ em regiões próximas ao topo da banda de valência. Já na base da banda de condução, estados associados ao $V/3d$ são os principais em proximidades à base, com energias $1 eV$ maiores, podendo ser observadas hibridizações multiplex entre os orbitais $V/3d$, $O/2p$ e $Bi/6p$. Estudos adicionais, mostram também que as vacâncias no vanadato de bismuto, no bulk e nas superfícies, são capazes de gerar estados localizados em regiões intermediárias do band gap (Walsh et al., 2009; Rossell et al., 2015; Kweon et al., 2015; Ding et al., 2014; Cooper et al., 2014; Yang et al., 2013; Wadnerkar e English, 2013; Lai et al., 2013; Zhao et al., 2011a; Yin et al., 2011; Zhao et al., 2011b).

3.11 Óxido de tungstênio (WO_3)

Reportando uma das primeiras aplicações do WO_3 no final da década dos 70 por Hodes et al (Hodes et al., 1976) utilizando-o como um fotoânodo submerso numa solução com $1 M H_2SO_4$ dentro de célula eletroquímica, foi observada uma densidade de corrente de $0.5 mA/cm^2$ para um potencial externo de $1.23 V_{RHE}$. Após tal resultado, o óxido de tungstênio adquiriu uma grande popularidade na comunidade científica pela sua alta estabilidade em meios aquosos ácidos. No entanto, uma posição de bandas desfavorecida ocorre. Nos anos 90, Leland et al

(Leland e Bard, 1987) realizou um estudo sistemático utilizando diferentes entornos químicos com pH 's variados para estudar a cinética de transferência eletrônica.

O óxido de tungstênio, possui fase estável e termodinamicamente favorável do tipo monoclinico e com grupo espacial $P2/n$ (14) (Loopstra e Rietveld, 1969). A base atômica está composta por 2 átomos de tungstênio e 6 de oxigênio sendo estes: W^{6+} (4e) (0.246; 0.026; 0.285), W^{6+} (4e) (0.253; 0.035; 0.780), O^{2-} (4e) (0.0025; 0.035; 0.2106), O^{2-} (4e) (0.997; 0.463; 0.216), O^{2-} (4e) (0.284; 0.2605; 0.284), O^{2-} (4e) (0.209; 0.256; 0.731), O^{2-} (4e) (0.282; 0.0383; 0.0046), O^{2-} (4e) (0.285; 0.484; 0.994) (Loopstra e Rietveld, 1969).

A síntese do óxido de tungstênio realizada mediante spin-coating sobre vidro condutor *ITO* apresentou uma potencial e recente aplicação em células solares poliméricas feita por Qiu et al (Qiu et al., 2016). Mudanças na síntese, com o intuito de obter superfícies porosas com um enorme ganho de area superficial também são reportadas (Li et al., 2010a; Cristino et al., 2011; HUANG et al., 2012; Kwong et al., 2012; Biswas et al., 2012; Chen et al., 2012; Biswas e Baeg, 2013; Rodríguez-Pérez et al., 2014) conseguindo assim incrementar a fotocorrente a partir da oxidação da água. Por outro lado, são comumente apresentadas respostas fotoeletroquímicas com potenciais limiares altos, sendo alguns casos maiores que $0.5 V_{Ag/AgCl}$ para diferentes filmes preparados por diferentes técnicas de deposição e utilizando soluções aquosas com diferentes pH 's. para casos em que é utilizado agentes de sacrificio, este potencial limiar fica um pouco menor, da ordem dos $0.2 V_{Ag/AgCl}$ sendo que, neste caso, não está sendo oxidada nem reduzida a água e sim o eletrólito (Lee et al., 2010; Li et al., 2010b; Hsiao et al., 2011; Vidyarthi et al., 2011; Bi et al., 2013; Qin et al., 2012; Liu et al., 2013; Ng et al., 2013).

A estrutura eletrônica do óxido de tungstênio estudada pela *DFT* apresenta o seguinte: *i*) Um band gap subestimado de $1.7 eV$ é calculado em comparação

com resultados experimentais. Um melhor cálculo é realizado utilizando recursos mais sofisticados, tais como, adição dos parâmetros de Hubbard, utilização de Pseudopotenciais híbridos; entre outros, requerendo assim, um maior gasto de infraestrutura computacional; *ii*) Orbitais $O/2p$ são os principais constituintes da banda de valência e *iii*) Na banda de condução, $W/5d$ são os responsáveis pelas propriedades de transporte no óxido de tungstênio (Chatten et al., 2005; Wang et al., 2011, 2012).

3.12 Tungstato de cobre ($CuWO_4$)

Na procura por materiais absorvedores de energia solar na região visível, o tungstato de cobre apresenta-se com um dos novos favoritos a ser estudado. Com um band gap de 2.2 eV perfila-se como um bom candidato, porém, um forte desalinhamento das bandas de valência e condução com respeito ao potencial oxidação/redução é observado. Adicionalmente, também verifica-se, uma pobre transferência de carga, assim inúmeras tentativas estão sendo feitas para esses impedimentos serem corrigidos. O tungstato de cobre estabiliza-se com uma estrutura triclinica com grupo espacial $P - 1 (2)$ e átomos posicionados da seguinte forma: $Cu^{2+} (2i)$ (0.496; 0.662; 0.236), $W^{6+} (2i)$ (0.0166; 0.174; 0.267), $O^{2-} (2i)$ (0.248; 0.355; 0.417), $O^{2-} (2i)$ (0.224; 0.876; 0.432), $O^{2-} (2i)$ (0.729; 0.385; 0.0956), $O^{2-} (2i)$ (0.784; 0.903; 0.0512) (Kihlberg e Gebert, 1970).

Chang et al (Chang et al., 2011) preparou filmes de tungstato de cobre através de sputtering reativo e relacionou as propriedades fotoeletroquímicas com a cristalinidade e a temperatura. Para amostras amorfas recém depositadas, logo após do tratamento térmico, ele observa uma densidade de corrente na ordem dos $\eta A/cm^2$ e $200 A/cm^2$, respectivamente. Assim como também mostrou diferenças insignificantes no valor do band gap e posições das bandas de valência e condução com as da oxidação/redução da água.

Por outro lado, a *DFT* mostra uma hibridização de estados $Cu/3d$ e $O/2p$ no topo da banda de valência, onde o oxigênio é predominantemente observado. Estados desocupados na base da banda de condução associados ao $Cu/3d$ e $O/2p$ são observados, sendo o cobre predominante nesta região. Uma segunda banda é observada para energias maiores, região na qual é predominante a presença de orbitais $W/5d$ (Sarker et al., 2013).

3.13 Junções binárias

Foi reportado recentemente que a junção de alguns semicondutores oferecem interessantes propriedades capazes de facilitar a separação de carga entre eles, e com isto, obter uma ótima performance nos processos fotoeletroquímicos atuais. É o caso das junções dos seguintes semicondutores: $WO_3/BiVO_4$, WO_3/TiO_2 , $WO_3/CuWO_4$, para todos os casos houve uma melhora significativa da resposta fotoeletroquímica (Grigioni et al., 2015; Chatchai et al., 2009; Su et al., 2011; Hong et al., 2011; Fujimoto et al., 2014; Pilli et al., 2013; Chappanda et al., 2014).

Estudos teóricos associados às interfaces das junções recentemente utilizados em processos fotoeletroquímicos ainda não foram realizados. Uma das possíveis razões pode ser a necessidade de grande capacidade computacional para isto, já que, esses sistemas possuem uma grande quantidade de átomos nas células unitárias, conseqüentemente o número é maior na criação de superfícies das mesmas.

3.14 Nitreto de tântalo (Ta_3N_5) e tungstato de cobre-bismuto ($CuBiW_2O_8$)

O nitreto de tântalo (Ta_3N_5) é um semicondutor binário que tem despertado um interesse particular na utilização como fotocatalisador. Um dos principais motivos

3.14. Nitreto de tântalo (Ta_3N_5) e tungstato de cobre-bismuto ($CuBiW_2O_8$) 30

é a sua sensibilidade à luz na região visível do espectro solar. Ele possui um band gap de 2.1 eV e posições de banda favoráveis para quebra da molécula da água (potenciais oxidação/redução). Possui uma estrutura do tipo ortorrômbica com grupo espacial $Cmcm$ e parâmetros de rede $a = 3.87 \text{ \AA}$, $b = 10.22 \text{ \AA}$, $c = 10.26 \text{ \AA}$. Posições atômicas Ta^{5+} (4c) (0; 0.1971; 0.25), Ta^{5+} (8f) (0; 0.1345; 0.559), N^{3-} (4c) (0; 0.76322; 0.25), N^{3-} (8f) (0; 0.04701; 0.11949), N^{3-} (8f) (0; 0.30862; 0.0733).

Cálculos teóricos mostram que a sua banda de valência está composta principalmente por orbitais $N/2p$ e a sua banda de condução por orbitais $Ta/5d$. Teoricamente, seu band gap não é bem calculado, sendo subestimado em aproximadamente 1 eV. Alguns autores corrigem este valor utilizando pseudopotenciais híbridos, o método Hartre-Fock e por último as correções utilizando os parâmetros de Hubbard. Recentemente, estão sendo realizados estudos da sua superfície, preferencialmente (110) pois existem evidências de boa atividade fotocatalítica. Porém, a dependência dos diferentes parâmetros ainda não é completamente compreendida. O nitrato de tântalo, em comparação com o vanadato de bismuto, possui estados de superfície bem mais pronunciados, motivo por pelo qual, assume-se a criação de estados localizados que podem ser armadilha para os elétrons facilitando com isto os processos de recombinação (Fang et al., 2001; Hitoki et al., 2002; Chun et al., 2003; Hara et al., 2003; Ishikawa et al., 2004; Li et al., 2013; Wang et al., 2013, 2014; Harb et al., 2014; Morbec e Galli, 2016; Morbec et al., 2014).

Por outro lado, um semicondutor quaternário foi recentemente proposto como um potencial material para aplicações fotoeletroquímicas. O tungstato de cobre-bismuto, foi preparado na década dos 90 utilizando a reação de estado sólido. Um trabalho adicional sobre este composto foi realizado no ano 2003 por Sarker et al, onde o apresentam como um ótimo material para produzir a quebra da molécula da água. É estimado um band gap indireto e teórico de 1.45 eV (Sarker et al., 2013; Krüger, 1992).

Capítulo 4

Teoria do Funcional da Densidade

4.1 Solução da equação de Schrödinger

Os sólidos cristalinos, como qualquer sistema físico de muitos corpos devem ser descritos a partir da equação de Schrödinger, que, independentemente do tempo e na aproximação de Born-Oppenheimer ([Jecko, 2014](#); [Bludman e Daïtch, 1954](#)) é escrita:

$$\widehat{H}\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = E\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) \quad (4.1)$$

Onde o Hamiltoniano tem a forma:

$$\widehat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \widehat{V}_{EXT} + \sum_{i < j}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (4.2)$$

Na simulação de materiais o potencial externo V_{EXT} é simplesmente a interação dos elétrons com o núcleo atômico.

$$\widehat{V}_{EXT} = - \sum_i^N \frac{Z_a}{|r_i - r_a|} \quad (4.3)$$

Onde r_i é a coordenada espacial do elétron i , e a carga do núcleo na posição R_a é Z_a ([Sakurai e Napolitano, 2014](#)). A equação 4.1 é resolvida para um grupo

de no qual cumpre-se a restrição de antissimetria, o que quer dizer, que existe mudança de sinal se as posições de duas partículas quaisquer são trocadas.

A energia média de um estado ψ em particular é determinado pelo valor esperado do Hamiltoniano, isto é:

$$E[\psi] = \int \psi^* \widehat{H} \psi dr = \langle \psi | \widehat{H} | \psi \rangle \quad (4.4)$$

A notação $E[\psi]$ faz ênfase no fato de que a energia é um funcional da função de onda. A energia é maior que a energia do estado base, a menos que ψ corresponda a ψ_0 . Isto quer dizer:

$$E[\psi] \geq E_0 \quad (4.5)$$

4.2 Evitando a solução da equação de Schrödinger

O operador Hamiltoniano (equação 4.2) compõe-se das interações individuais dos elétrons e dos operadores de interação bielectrônica, ou seja, relaciona as coordenadas de um ou até dois elétrons somente. Com isto, para calcular a energia total do sistema, não precisamos saber a função de onda em $3N$ dimensões. Conhecendo a densidade de probabilidade de duas partículas é mais do que suficiente.

É de bastante utilidade para o análise da energia a matriz de segunda ordem de densidade, a qual é definida como:

$$P_2(r'_1, r'_2; r_1, r_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \psi^*(r'_1, r'_2, r'_3, \dots, r'_n) \psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) dr_3 dr_4 \dots dr_N \quad (4.6)$$

Os elementos da diagonal do P_2 , que quase sempre referem-se como a matriz da densidade de duas partículas o a densidade par, são:

$$P_2(r_1, r_2) = P_2(r'_1, r'_2; r_1, r_2) \quad (4.7)$$

Aqui a função de probabilidade requerida de dois elétrons e determina completamente todos os operadores de dois partículas. A matriz de densidade de primer ordem define-se de forma similar e pode ser escrita em termos de P_2 como:

$$P_1 = \frac{2}{N-1} \int P_2(r'_1, r'_2; r_1, r_2) dr_2 \quad (4.8)$$

Conhecendo P_1 e P_2 , a energia total é definida como:

$$E = tr(\widehat{H}\widehat{P}) = \int \left[-\frac{1}{2} - \sum_a^N \frac{Z_a}{|r_1 - R_a|} P_1(r_1, r_1) \right]_{r_1=r_2} dr_1 + \int \frac{1}{|r_1 - r_2|} P_2(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \quad (4.9)$$

Conclui-se que os elementos das diagonais das matrizes de densidade do primeira e segunda ordem determinam completamente a energia total do sistema. Isto simplifica grandemente a nossa tarefa. A solução completa da equação de Schrödinger não é mais necessária, tornando-se suficiente apenas, a determinação das variáveis P_1 e P_2 sendo que isto reduz o problema de um espaço de $3N$ coordenadas a um problema de somente 6 dimensões.

4.3 Os teoremas de Hohenberg-Kohn

Os teoremas enunciados abaixo representam a base para o desenvolvimento da denominada teoria do funcional da densidade.

- **Teorema I:** Existe uma correspondência um a um entre a densidade do estado base de um sistema de muito elétrons e o potencial externo que se

gera ao supor a aproximação de Born-Oppenheimer.

Corolário: dado que a densidade eletrônica determina o potencial, também determina a função de onda do estado base. Como consequência imediata, temos que valor esperado do estado base de qualquer observável, é um único funcional da densidade eletrônica exata do estado base.

$$\langle \varphi | \hat{O} | \varphi \rangle = O[\rho(r)] \quad (4.10)$$

Para um sistema de muitos elétrons com um potencial externo, existe uma única função de onda do sistema definida pela equação de Schrödinger. Partindo desta função de onda, obtém-se uma densidade eletrônica que contém a mesma informação que a função de onda exata. Assim, os observáveis do sistema podem ser conhecidos a partir da densidade eletrônica como funcionais da mesma.

- **Teorema II:** Dada uma densidade eletrônica de teste $\rho'(r)dr = N$, então:

$$E[\rho(r)] \geq E_0 \quad (4.11)$$

Então, podemos dizer que cada observável para o estado base do sistema eletrônica no estado estacionário pode ser calculado de forma exata partindo da densidade eletrônica. Isto quer dizer, que cada observável pode-se reescrever como funcional da densidade e a densidade do estado base pode ser calculada usando argumentos variacionais. Esta densidade se obtém usando o princípio variacional de Rayleigh-Ritz. A energia então, pode ser escrita como a soma da energia cinética, o potencial de interação elétron-elétron e o potencial externo, tal como:

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] = F[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (4.12)$$

Onde, $F[\rho(r)]$ é o funcional da energia para as contribuições cinética e de interação elétron-elétron. A densidade eletrônica que minimiza a $E[\rho(r)]$ é a densidade do estado base que corresponde ao potencial externo V_{ext} . Para resolver o sistema faltaria conhecer em termos da densidade eletrônica a forma explícita de $T[\rho(r)]$ e $V_{ee}[\rho(r)]$ (Sholl e Steckel, 2011; Kohn e Sham, 1965; Hohenberg e Kohn, 1964).

4.4 Equação de Kohn-Sham

Kohn e Sham (Kohn e Sham, 1965; Hohenberg e Kohn, 1964) desenvolveram uma teoria para o Hamiltoniano do sistema de muitos corpos/partículas a partir dos estudos realizados por Hartree e Fock, o qual consistiu basicamente em aproximar o sistema de elétrons interagentes a um sistema no qual os elétrons não interatuem diretamente entre eles, assumindo para isto que cada partícula esteja submetida a um potencial gerado pelas demais partículas mantendo invariável as densidades do estado base. O funcional da energia é representado tal como:

$$E_{KS}[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{ext}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (4.13)$$

Este funcional é interpretado como o existente num gás de elétrons clássico sujeito a dois potenciais externos, um deles gerado pelo efeito dos núcleos, e o outro é gerado pelos efeitos de troca e correlação (Kohn e Sham, 1965). No formalismo da teoria do funcional da densidade é necessário contar um conjunto de equações de onda que consigam minimizar o funcional de Kohn-Sham. Estas funções são:

$$\widehat{H}_{KS}\varphi_i(r) = E_i\varphi_i(r) \quad (4.14)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_H(r) + V_{xc}(r) + V_{ext}(r)\right]\varphi_i(r) = E_i\varphi_i(r) \quad (4.15)$$

Onde $\varphi_i(r)$ são as N soluções de menor energia das equações de Kohn-Sham.

A partir das funções de onda podemos obter a densidade eletrônica do estado base usando a seguinte equação:

$$n(r) = \sum_1^N \varphi_i^*(r)\varphi_i(r) \quad (4.16)$$

Na equação 4.15, os potenciais V_{XC} e V_H são da forma:

$$V_{XC}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (4.17)$$

$$V_H[\rho(r)] = \frac{\delta E_H[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (4.18)$$

Devido ao fato que estes potenciais dependem da densidade eletrônica e está depende das funções de onda $\varphi_i(r)$ que pretendemos achar, é apresentado um problema de auto-consistência. Este problema é resolvido utilizando uma densidade inicial com a qual é possível encontrar os potenciais V_{XC} e V_H , com isto, são resolvidos os orbitais de Kohn-Sham, logo após, é recalculada novamente a densidade eletrônica. Se é possível obter uma densidade $\rho(r)$ que vai de acordo com a densidade inicial, esta densidade minimiza o funcional de energia e por tanto é possível obter a energia própria do sistema.

De todos os termos presentes no funcional de Kohn-Sham, $E_{XC}[\rho(r)]$ é o único que não se conhece exatamente, devido a isto são realizadas aproximações que

permitam expressar o funcional de troca e correlação em termos da densidade eletrônica.

As aproximações utilizadas para calcular o funcional de troca e correlação, as mais utilizadas e/ou relevantes são:

- **Aproximação de densidade local (LDA)**, a energia de correlação e troca pode ser assumida de forma aproximada como:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int dr \rho(r) E_{unif}[\rho(r)] \quad (4.19)$$

Onde $E_{unif}[\rho(r)]$ é a energia de um gás de elétrons com densidade $\rho(r)$. Esta aproximação diz que a energia de troca e correlação em um ponto r do espaço é a mesma que em outro gás de elétrons com a mesma densidade no mesmo ponto r .

- **Aproximação de gradiente generalizado (GGA)**, esta aproximação é a mais sofisticada em comparação com as citadas acima. A *GGA* considera as contribuições de cada volume, dependentes da densidade local com dependência das densidades dos volumes mais próximos. Assim, isto trata-se da diferença das densidades eletrônicas no uniformes a partir do gradiente e derivadas superiores da densidade total de carga. A E_{XC} é escrita como:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, |\Delta\rho|] = \int dr \rho(r) F_{XC}[\rho, |\Delta\rho|] \quad (4.20)$$

Onde o termo $F_{XC}[\rho, |\Delta\rho|]$ pode ser tratado considerando algumas restrições ([Staroverov, 2012](#)).

A partir de algumas aproximações, como as anteriormente mencionadas, é possível encontrar o funcional da energia total para um determinado sistema de

elétrons. Porém, é necessária a escolha de uma base para os orbitais de Kohn-Sham com a qual seja possível a resolução da equação 4.15.

4.5 Ondas planas utilizadas na solução das equações de Kohn-Sham

No método de ondas planas são propostas funções de onda com formato de ondas planas, com isto, é possível simular uma verdadeira função de onda. A dificuldade encontrou-se no fato de ter que somar muitas destas. Pelo fato de apresentar um comportamento instável perto do núcleo é necessária uma infinidade de ondas planas, o que faz com o que o trabalho seja dividido em dois métodos.

4.5.1 Ondas planas aumentadas (*PAW*)

Este método realiza uma partição do espaço cristalino para usar bases que sejam convenientes em cada caso. Esta adaptação consiste na divisão da célula unitária em duas regiões (Figura 12): *I* corresponde as esferas atômicas não superpostas chamadas "esferas de Muffin-Tin", e *II* que representa a zona intersticial entre as esferas. Nestas regiões é utilizada uma base diferente para denotar as funções de onda. Neste método se realiza uma expansão em ondas planas na região intersticial (Singh e Nordstrom, 2006).

Ao ser utilizada a aproximação de Muffin-Tin em um átomo, os estados que são encontrados no exterior da esfera são chamados de estados de valência e aos estados encontrados no interior da esfera de Muffin-Tin são chamados de estados caroço (core). A aproximação *PAW* supõe uma superposição de ondas planas na região intersticial e faz com que apresente um comportamento oscilatório maior na região *I*. O método implica em aproximar a solução da equação de Schrödinger

do cristal usando uma expansão da função de onda em ondas planas com a mesma energia.

Na região I , as funções de onda da base são expressadas tais como:

$$\Phi(r) = \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) \quad (4.21)$$

e na região II como:

$$\Phi(r) = \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{iK_n r} \quad (4.22)$$

Onde Ω é o volume da célula unitária, C_G , A_{lm} são os coeficientes da expansão, $K_n = G + K$ são os vetores da rede recíproca e o termo $U_l(r)$ é a solução de:

$$\left[\frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r U_l(r) = 0 \quad (4.23)$$

Com a energia E_l como parâmetro e $V(r)$ a componente esférica do potencial no interior da esfera, U_l é a solução regular da equação de Schrödinger para E_l e k é o vetor de onda na primeira zona de Brillouin. A_{lm} são expressas em termos de C_G para poder garantir a continuidade sobre a superfície da esfera. Desde jeito são estabelecidas as "ondas planas aumentadas".

Porém, este método possui alguns inconvenientes, já que as bandas de energia para um k fixo não se podem obter mediante uma única diagonalização. Ao considerar A_{lm} em termo de C_G são observadas assíntotas quando U_l tende ao zero, produzindo muitas dificuldades de cálculo numérico.

4.6 Pseudopotenciais

Grande parte das propriedades físicas e químicas dos materiais dependem unicamente de uma boa aproximação da distribuição dos elétrons de valência. Os

elétrons internos encontram-se tão fortemente localizados ao redor do núcleo que suas funções de onda se superpõem levemente com as funções dos seus átomos vizinhos. Isto faz com que se possa considerar que esta distribuição dos elétrons internos não apresente mudanças significativas ao serem colocadas em ambientes físico-químicos diferentes. Sendo assim, é justificável assumir aos elétrons internos como se estivessem "congelados", mantendo assim a sua distribuição eletrônica isolada. Esta aproximação é conhecida como "frozen-core", e apresenta duas vantagens em comparação com cálculos de sistemas com potenciais completos. A primeira vantagem, é a utilização de uma quantidade menor de elétrons, com isto, menos estados próprios das equações de Kohn-Sham precisam ser resolvidos. A segunda vantagem, é a grande estabilidade numérica gerada pela eliminação no cálculo dos elétrons da região "core".

Em princípio, pode-se simplesmente utilizar a distribuição dos elétrons internos e combina-os seu potencial de Hartree com o potencial de Coulomb do core a um potencial iônico do core. Porém, isto não é muito útil, uma vez que as funções de onda da região de valência precisam manter sua estrutura nodal com o objetivo de serem ortogonais aos estados do core. Sendo assim, torna-se bem mais prático substituir o potencial iônico do core por um pseudopotencial o qual nos dará funções de onda de valência sem nodos.

Parte II

Preparação da pesquisa

Capítulo 5

Metodologia

Teórica-Experimental

5.1 VASP: definições e esquema de uso

Vienna *Ab-initio* Simulation Package (VASP) ([Kresse e Furthmüller, 1996](#); [Kresse e Hafner, 1994](#)), é um pacote para cálculos ab-initio baseado na utilização de pseudopotenciais e uma base de ondas planas. O uso do VASP necessita arquivos de entrada (inputs) necessários para realizarmos os cálculos.

A sequência para cálculos com o VASP obedece a seguinte ordem:

1. **Relaxação estrutural**, neste passo são colocados os detalhes estruturais do sistema em questão, tais como, parâmetros de rede, quantidade e espécie atômica, posições atômicas (diretas ou cartesianas). Deve ser definido com estes dados se os sistemas são sólidos, superfícies, moléculas, entre outros. O arquivo é chamado POSCAR. Após a finalização dos cálculos, é gerado o arquivo CONTCAR, que contém as novas e ajustadas informações estruturais, relacionadas diretamente com parâmetros de cálculos utilizados.
2. **Auto-consistência**, uma vez terminada a relaxação, o arquivo CONTCAR é usado para realizar os loops de auto-consistência, com o objetivo de encontrar

a densidade eletrônica mínima do sistema. Ao final desta etapa, os arquivos CHG e CHGCAR são gerados onde contém as informações relacionadas à densidade de carga do sistema.

3. **Densidade de estados**, utilizando o arquivo CHGCAR da etapa anterior, calcula-se, então, os dados referentes à densidade de estados total, parcial, função de localização dos elétrons, entre outros.
4. **Bandas de energia**, isto também é feito usando o CHGCAR da etapa 2. Com isto obteremos o diagrama das bandas de energia, tipo de gap (direto ou indireto), entre outras coisas.

Na Figura 5.1, mostramos esquematicamente inputs iniciais para os cálculos que são 4: INCAR, POTCAR, POSCAR e KPOINTS. Os resultados dos cálculos geram os arquivos de saída: OUTCAR, DOSCAR, CHG, CHGCAR, etc.

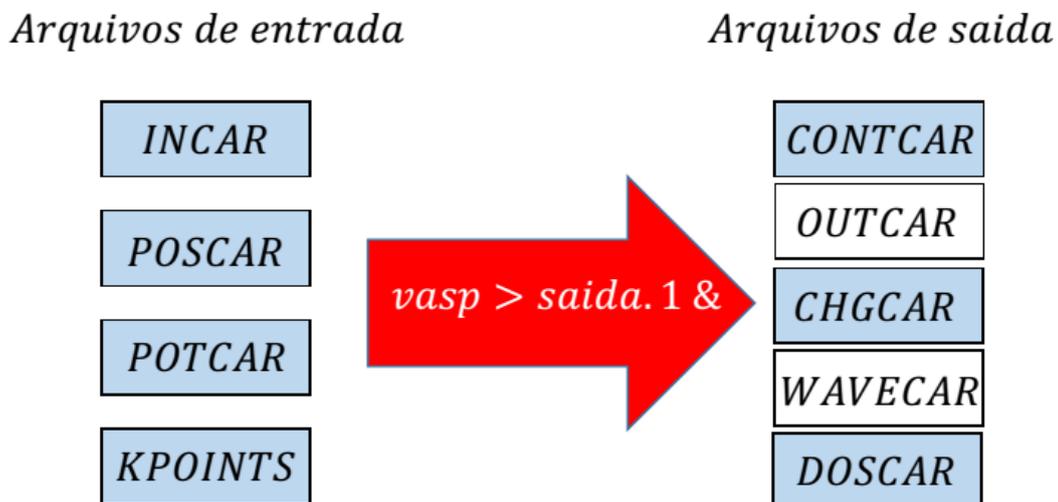


Figura 5.1: Descrição dos arquivos utilizados no VASP. Também são observados os arquivos de saída. Fonte: Autor.

Na sequência, apresentamos detalhamento de cada arquivo a serem utilizados para rodar os cálculos utilizando o *VASP*:

5.1.1 INCAR

No INCAR, são definidas as opções iniciais para realizarmos os cálculos, já sejam estes de relaxação estrutural, auto consistência, densidade de estados, bandas, fônones, entre outros. Um exemplo disto pode ser observado a seguir:

general:

```
SYSTEM = relax-BiV04-primitive
```

```
PREC = High
```

```
ISTART = 0
```

```
ICHARG = 2
```

```
ISPIN = 1
```

```
NWRITE = 2
```

```
NPAR = 12
```

```
ENCUT = 500
```

```
EDIFF = 1E-06
```

```
LREAL = Auto
```

5.1.2 POSCAR

No POSCAR, após a caracterização estrutural usando difração de raios-X, é colocada configuração inicial dos átomos pertencentes à célula cristalina, superfícies, moléculas em estudo como pode ser observado no exemplo seguinte:

```
BiV04
```

```
1.000000
```

```
5.852 3.625 0.000
```

```
-5.852 3.625 0.000
```

```
0.000 3.553 3.649
```

```
Bi V O
```

```
2 2 8
```

Cartesian

```

1.56956086652342 4.51407718808217 0.91233559016355
-1.56956016952338 6.29073407387010 2.73700727105675
-4.31307100487407 4.51407702166329 0.91233575367853
4.31307170087410 6.29073424028898 2.73700710754177
-3.38257146556987 5.97388557181576 1.34660764658804
3.38257251056992 4.83092568971980 2.30273521363856
-3.38257179734186 3.05426841439811 0.47806391735085
3.38257284234190 7.75054284712805 3.17127894428994
-0.63203706989050 5.84399035955348 0.40142757642542
0.63203811489054 4.96082101230033 3.24791517634475
-0.63203691376251 3.18416400293082 1.42324361827745
0.63203795876255 7.62064736892299 2.22609913449272

```

5.1.3 POTCAR

No POTCAR encontram-se as informações proporcionadas pelo VASP referente aos pseudopotenciais, funções de troca e correlação, número de elétrons na camada de valência, entre outras informações. Este arquivo acaba sendo muito extenso, por este motivo, será apresentada simplesmente algumas linhas para sua apreciação.

```
PAW_GGA Bi 30Jul2001
```

```
5.0000000000000000
```

```
parameters from PSCTR are:
```

```
VRHFIN =Bi:
```

```
LEXCH = 91
```

```
EATOM = 150.9981 eV, 11.0980 Ry
```

```
TITEL = PAW_GGA Bi 30Jul2001
```

```
LULTRA = F use ultrasoft PP ?
```

```
IUNSCR = 1 unscreen: 0-lin 1-nonlin 2-no
```

RPACOR = 2.200 partial core radius
 POMASS = 208.980; ZVAL = 5.000 mass and valenz
 RCORE = 3.000 outmost cutoff radius
 RWIGS = 3.090; RWIGS = 1.635 wigner-seitz radius (au A)
 ENMAX = 105.043; ENMIN = 78.782 eV
 ICORE = 3 local potential
 LCOR = T correct aug charges
 LPAW = T paw PP
 EAUG = 265.427
 DEXC = -.077
 RMAX = 4.499 core radius for proj-oper
 RAUG = 1.300 factor for augmentation sphere
 RDEP = 3.012 radius for radial grids
 QCUT = -2.779; QGAM = 5.557 optimization parameters

Description

1 E TYP RCUT TYP RCUT

0 .000 23 3.000

0 -.900 23 3.000

1 .000 23 3.000

1 -1.000 23 3.000

2 -.200 23 3.000

3 -.100 7 3.000

Error from kinetic energy argument (eV)

NDATA = 100

STEP = 20.000 1.050

15.5 13.7 12.8 11.3 10.5 9.16 7.95 7.39

6.38 5.48 5.07 4.33 3.69 3.13 2.65 2.23

1.88 1.57 1.31 .992 .820 .675 .500 .408

```
.331 .240 .173 .138 .977E-01 .687E-01 .480E-01 .333E-01
...
```

5.1.4 KPOINTS

No KPOINTS, apresentam-se a quantidade de pontos K utilizados no cálculo. Com isto sabemos quantas divisões foram realizadas para cada cálculo. Geralmente estas divisões tem relação com as dimensões dos parâmetros de rede no bulk ou nos "slabs models" para cálculos de superfície. Um exemplo disto podemos ver a continuação:

K-Points

0

Gamma

6 6 6 divisões para bulk com parâmetros de rede iguais/similares

0 0 0

K-Points

0

Gamma

6 6 1 Divisões para superfícies na direção "z"

0 0 0

5.1.5 WAVECAR, CONTCAR, OUTCAR, CHGCAR, DOSCAR

Ao finalizar os cálculos teóricos utilizando o pacote VASP, são gerados diferentes arquivos, entre eles estão o WAVECAR, CONTCAR, OUTCAR, CHGCAR, DOSCAR, etc. Todas as funções de onda usadas no VASP para nossos cálculos são armazenadas no WAVECAR, sendo de grande utilidade para dar continuidade aos

cálculos. No CONTCAR são impressos as novas informações estruturais quando os cálculos de relaxação estrutural são terminados. Um detalhe das mudanças em cada iteração dos cálculos realizados é encontrado no OUTCAR, assim como também, informações importantes, tais como, entropia, entalpia, energia livre de Gibbs, entre outros. Informação da densidade de carga é guardada no arquivo CHGCAR. A DOS total e parcial são guardadas no arquivo DOSCAR.

5.2 Detalhes estruturais para os sistemas estudados

5.2.1 $BiVO_4$

A representação da célula unitária e primitiva do vanadato de bismuto é mostrada na Figura 5.2.

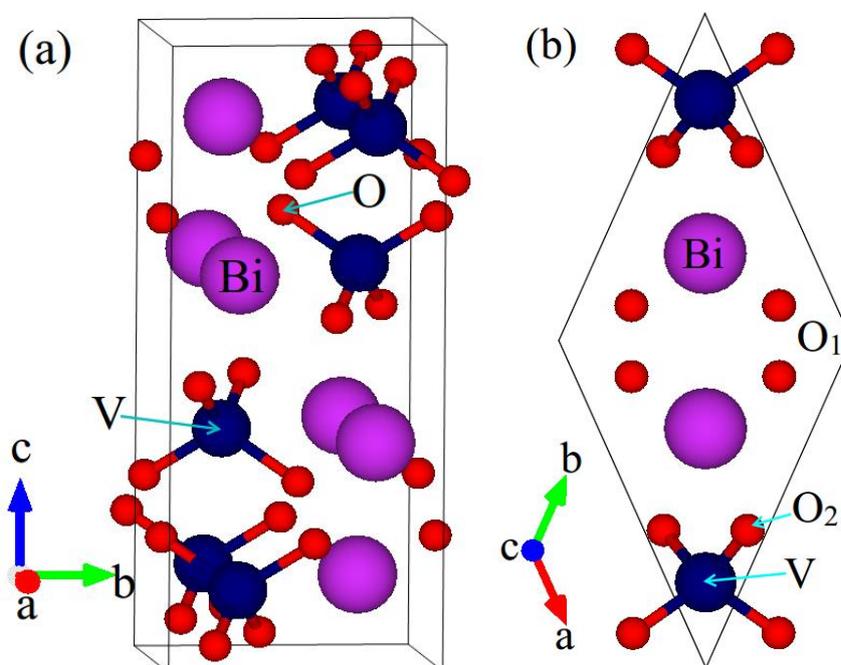


Figura 5.2: Representação das (a) Célula unitária do $BiVO_4$, (b) Célula primitiva do $BiVO_4$. Fonte: Autor.

A célula unitária da Figura 5.2(a) apresenta um sistema monoclinico com grupo

espacial $I2/a(15)$ e parâmetros de rede $a = 5.19560 \text{ \AA}$, $b = 5.09350 \text{ \AA}$, $c = 11.70440 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 90.38^\circ$. Além disto, o sistema contém 4 fórmulas unitárias do $BiVO_4$.

Por outro lado, a célula primitiva na Figura 5.2(b), possui parâmetros de rede $a = 6.88435 \text{ \AA}$, $b = 6.88435 \text{ \AA}$, $c = 5.09350 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 68.44^\circ$, $\gamma = 116.44^\circ$. Além disto, este sistema tem 2 fórmulas unitárias de $BiVO_4$. Com isto, um total de 12 átomos são utilizados para os cálculos, dos quais existem 2 átomos de bismuto, 2 átomos de vanádio e 8 átomos de oxigênio.

A representação da supercélula do vanadato de bismuto é mostrado na Figura 5.3.

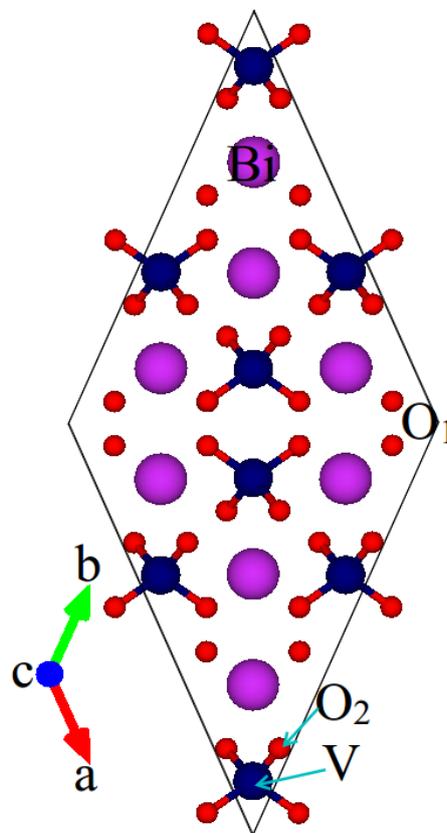


Figura 5.3: Representação da supercélula do $BiVO_4$. Fonte: Autor.

A supercélula foi construída duplicando nos três eixos a célula primitiva mostrada na Figura 5.2 $a^* = 2a$, $b^* = 2b$, $c^* = 2c$. Assim, um total de 96 átomos são utilizados para realizar os cálculos. Estes átomos estão distribuídos do modo seguinte: 16 átomos de bismuto, 16 átomos de vanádio e 64 átomos de oxigênio. Vacâncias arbitrárias foram geradas na estrutura. As mesmas serão identificadas do seguinte modo: V_{Bi} = vacância de 1 átomo de bismuto correspondente a 6.25 % atômico, V_V = vacância de 1 átomo de vanádio correspondente aos 6.25 % atômico, V_{O1} = vacância de 1 átomo de oxigênio do sitio 1 correspondente aos 1.56 % atômico, V_{O2} = vacância de 1 átomo de oxigênio do sitio 2 correspondente aos 1.56 % atômico.

A representação da Superfície do vanadato de bismuto (010) é apresentada na Figura 5.4. Esta foi construída a partir da expansão de 4 vezes do eixo b da célula unitária mostrada na Figura 5.2. Adicionalmente, mantiveram-se fixas as 3 primeiras camadas representando assim a parte do sólido e foi realizada a relaxação desde a 4 até a 6 camadas da superfície em todas as direções. No total, 96 átomos foram utilizadas para o cálculo. Destes átomos, 16 são bismuto, 16 são de vanádio e 68 de oxigênio. A região de vácuo foi fixada para 20 Å.

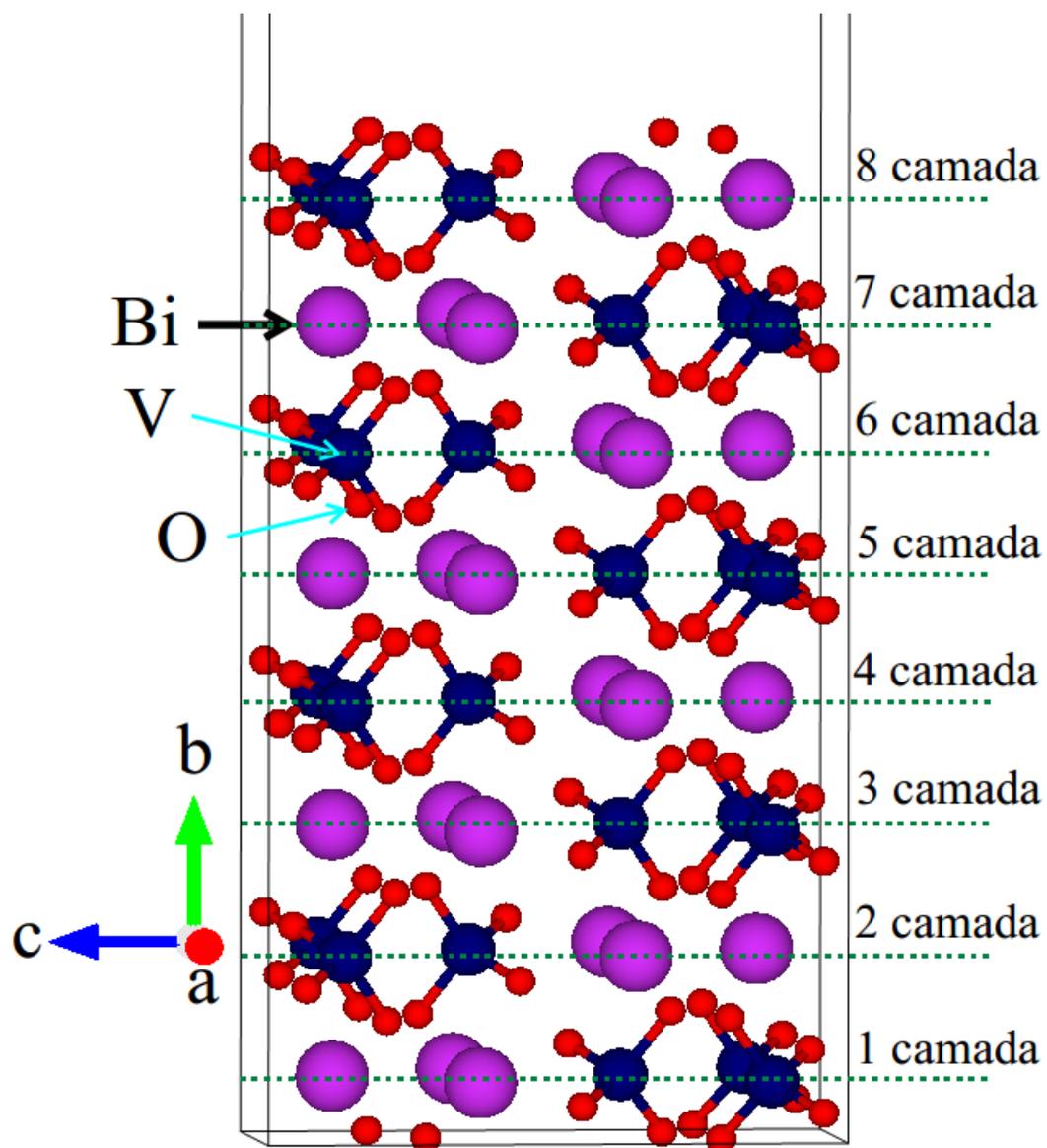


Figura 5.4: Representação da célula unitária correspondente à superfície do BiVO_4 (010). Fonte: Autor.

5.2.2 WO_3

A representação da célula unitária do óxido de tungstênio é apresentada na Figura 5.5 mostrando um sistema monoclinico com grupo espacial $P21/c$ e parâmetros de rede $a = 7.306 \text{ \AA}$, $b = 7.540 \text{ \AA}$, $c = 7.692 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 90.881^\circ$. Um total de 32 átomos são considerados para os cálculos, sendo 8 átomos de tungstênio e 24 átomos de oxigênio.

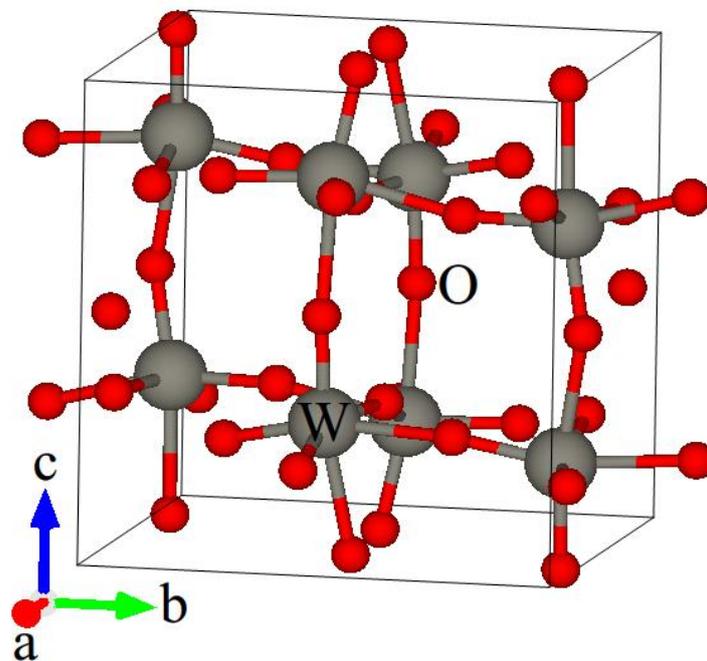


Figura 5.5: Representação da célula unitária do WO_3 . Fonte: Autor.

A representação da supercélula do óxido de tungstênio conformada por 2 vezes o parâmetro de rede na direção c ($a^* = a$, $b^* = b$, $c^* = 2c$) contendo 64 átomos, dos quais, 16 são de tungstênio e 48 de oxigênio, é apresentada na Figura 5.6. A vacância arbitrária de oxigênio é denotada por V_O e corresponde aos 2.08 % atômico.

A representação da superfície do óxido de tungstênio (001) é mostrada na Figura 5.7. Nesta configuração contém 100 átomos na sua totalidade dos quais, 24

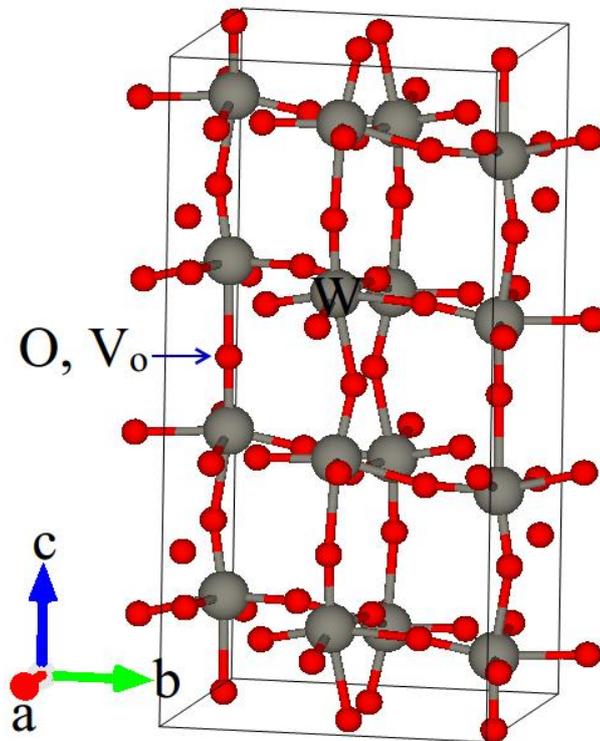


Figura 5.6: Representação da supercélula do WO_3 , onde V_o = vacância de oxigênio. Fonte: Autor.

átomos são de tungstênio e 76 átomos de oxigênio. As 2 primeiras camadas foram fixadas e liberadas em todos os graus de liberdade desde a 3 até a 6 camada. A região de vácuo foi fixada para 20 Å.

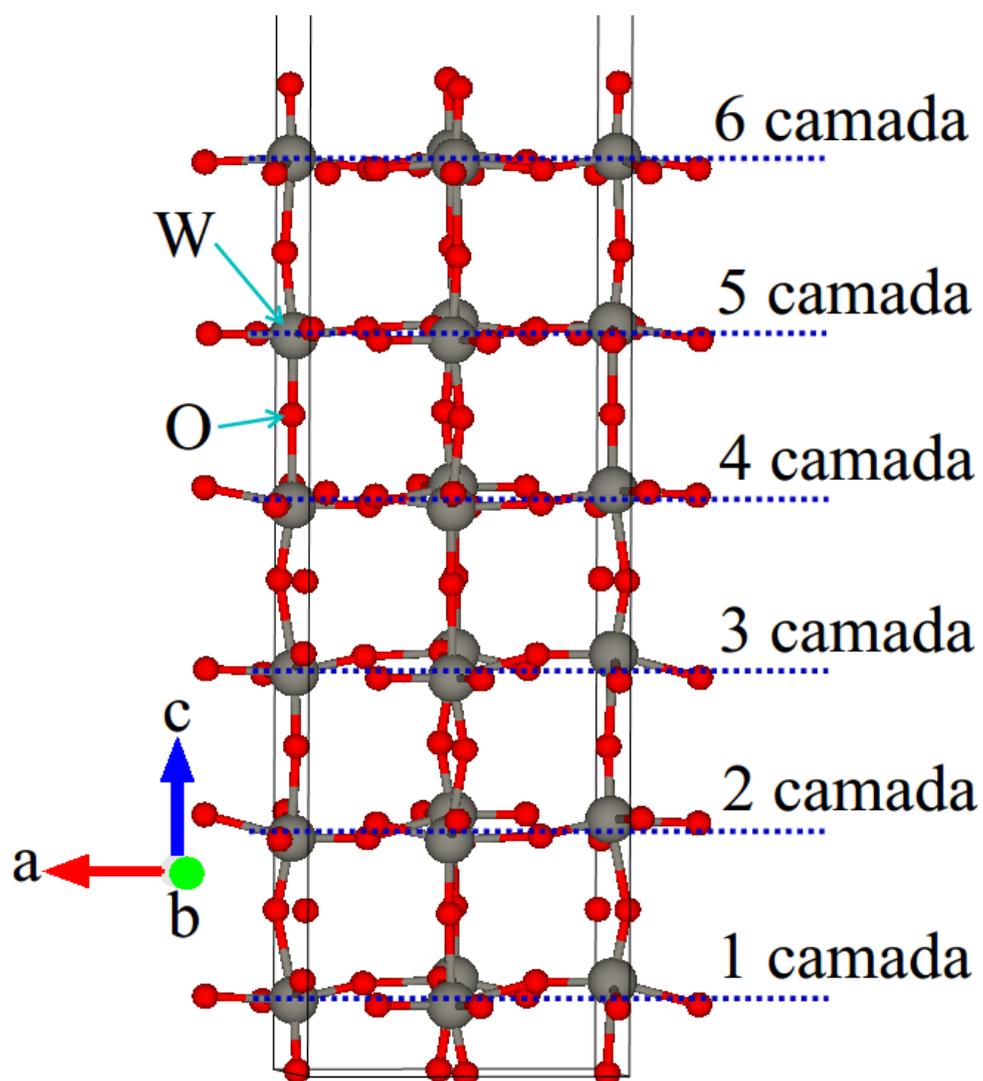


Figura 5.7: Representação da célula unitária correspondente à superfície do $WO_3(001)$. Fonte: Autor.

5.2.3 $CuWO_4$

A representação da célula unitária do tungstato de cobre é apresentada na Figura 5.8. O sistema cristalino apresentado corresponde a uma triclinica com grupo espacial $P - 1$ e parâmetros de rede $a = 4.6964 \text{ \AA}$, $b = 5.8287 \text{ \AA}$, $c = 4.8736 \text{ \AA}$, $\alpha = 91.63^\circ$, $\beta = 92.44^\circ$, $\gamma = 82.790^\circ$. Um total de 12 átomos foram os utilizados para os cálculos, dentro dos quais, 2 são de cobre, 2 de tungstênio e 8 de oxigênio.

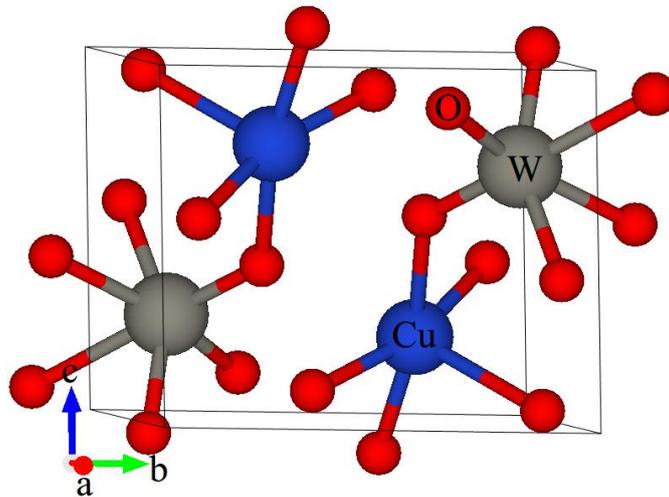


Figura 5.8: Representação da célula unitária do $CuWO_4$. Fonte: Autor.

A representação da supercélula do tungstato de cobre mostrada na Figura 5.9 foi criada reproduzindo os parâmetros de rede da celda unitária em duas vezes para os três eixos ($a^* = 2a$, $b^* = 2b$, $c^* = 2c$). Para isto, foram utilizados 96 átomos para os cálculos, onde 16 átomos correspondem ao cobre, 16 átomos ao tungstênio e por último, 64 átomos ao oxigênio. Foram geradas vacâncias arbitrárias sendo descritas e nomeadas do modo seguinte: V_{Cu} = vacâncias de 1 átomo de cobre e corresponde aos 6.25 % atômico, V_W = vacâncias de 1 átomo de tungstênio e corresponde aos 6.25 % atômico, V_O = vacâncias de 1 átomo de oxigênio e corresponde aos 1.56 % atômico.

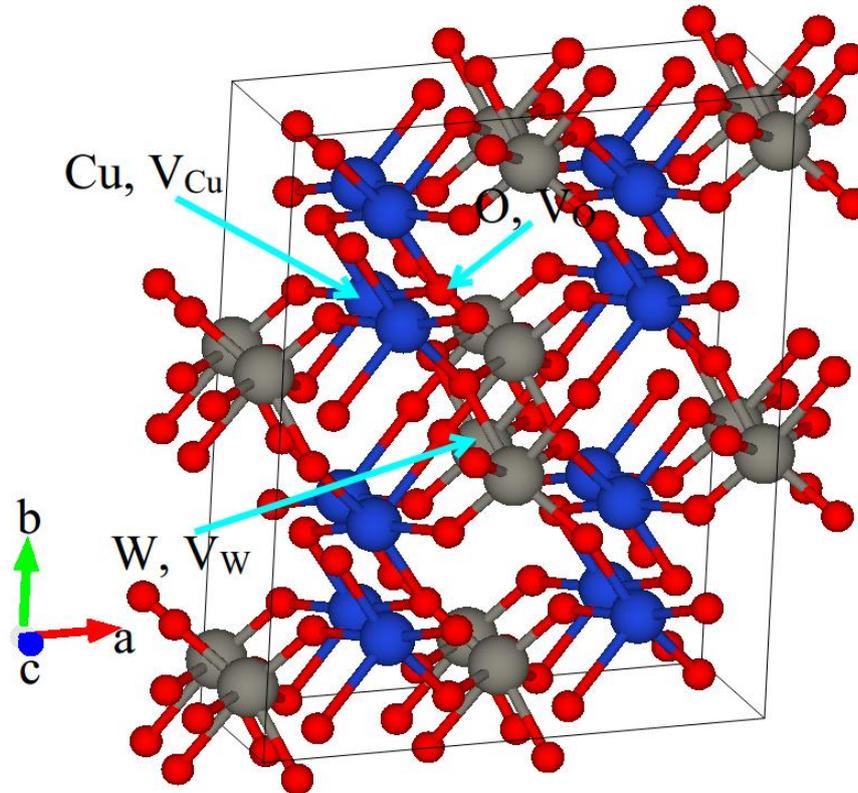


Figura 5.9: Representação da supercélula do $CuWO_4$, onde V_{Cu} = vacância de cobre, V_W = vacância de tungstênio, V_O = vacância de oxigênio. Fonte: Autor.

5.2.4 Ta_3N_5

A representação da célula unitária do nitrato de tântalo é mostrada na Figura 5.10. O sistema cristalino observado corresponde ao ortorrômbico com grupo espacial $Cmcm$ e parâmetros de rede $a = 3.8862 \text{ \AA}$, $b = 10.2118 \text{ \AA}$, $c = 10.2624 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Este sistema é formado por 32 átomos, dos quais, 12 correspondem ao tântalo, e 20 átomos ao oxigênio.

A representação da supercélula do nitrato de tântalo foi construída pela duplicação do parâmetro de rede na direção a ($a^* = 2a$, $b^* = b$, $c^* = c$) da célula unitária (Figura 5.11).

Aqui, 64 átomos são utilizados para o cálculo, sendo que 24 átomos são de tântalo e 40 átomos de nitrogênio. Vacâncias e substituições arbitrárias foram geradas

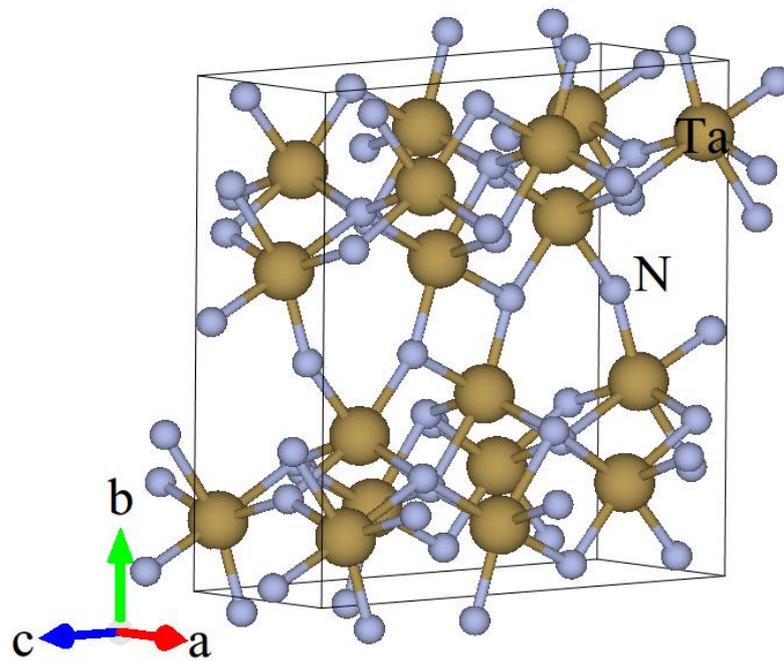


Figura 5.10: Representação da célula unitária do Ta_3N_5 . Fonte: Autor.

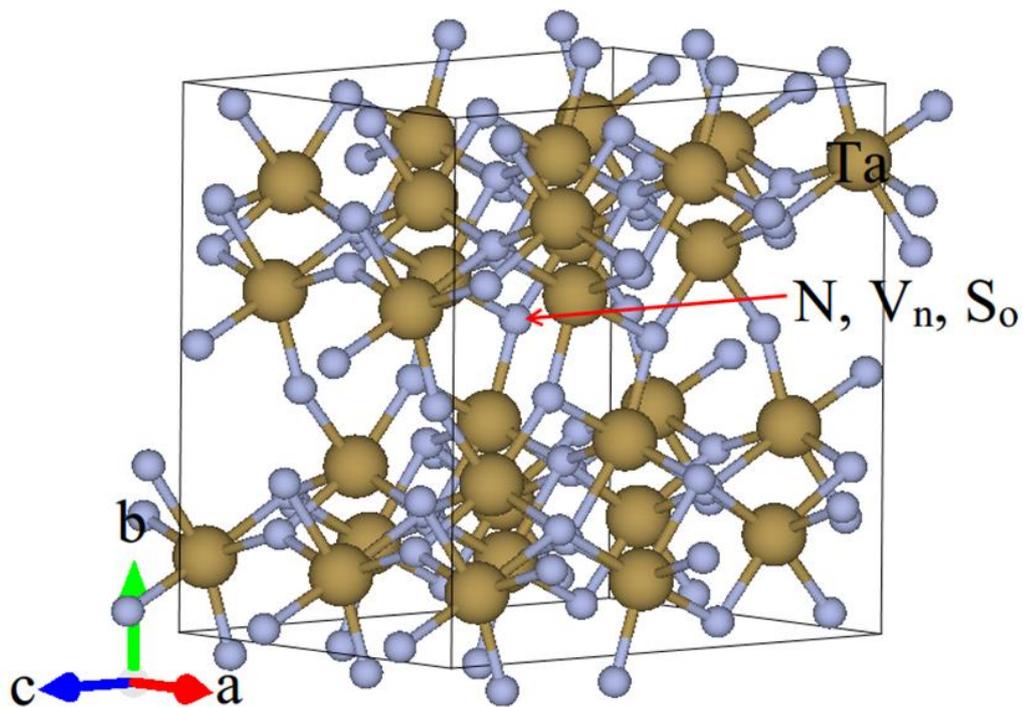


Figura 5.11: Representação da supercélula do Ta_3N_5 , onde V_n = vacância de nitrogênio, S_o = substituição de oxigênio. Fonte: Autor.

retirando 1 átomo de nitrogênio (V_N) para um primeiro cálculo. Seguidamente 1 átomo de oxigênio foi substituído num sitio de nitrogênio (S_N). Esta vacância e substituição correspondem a 2.5 % atômico.

A representação da superfície do nitrato de tântalo (110) estudada é apresentada na Figura 5.12.

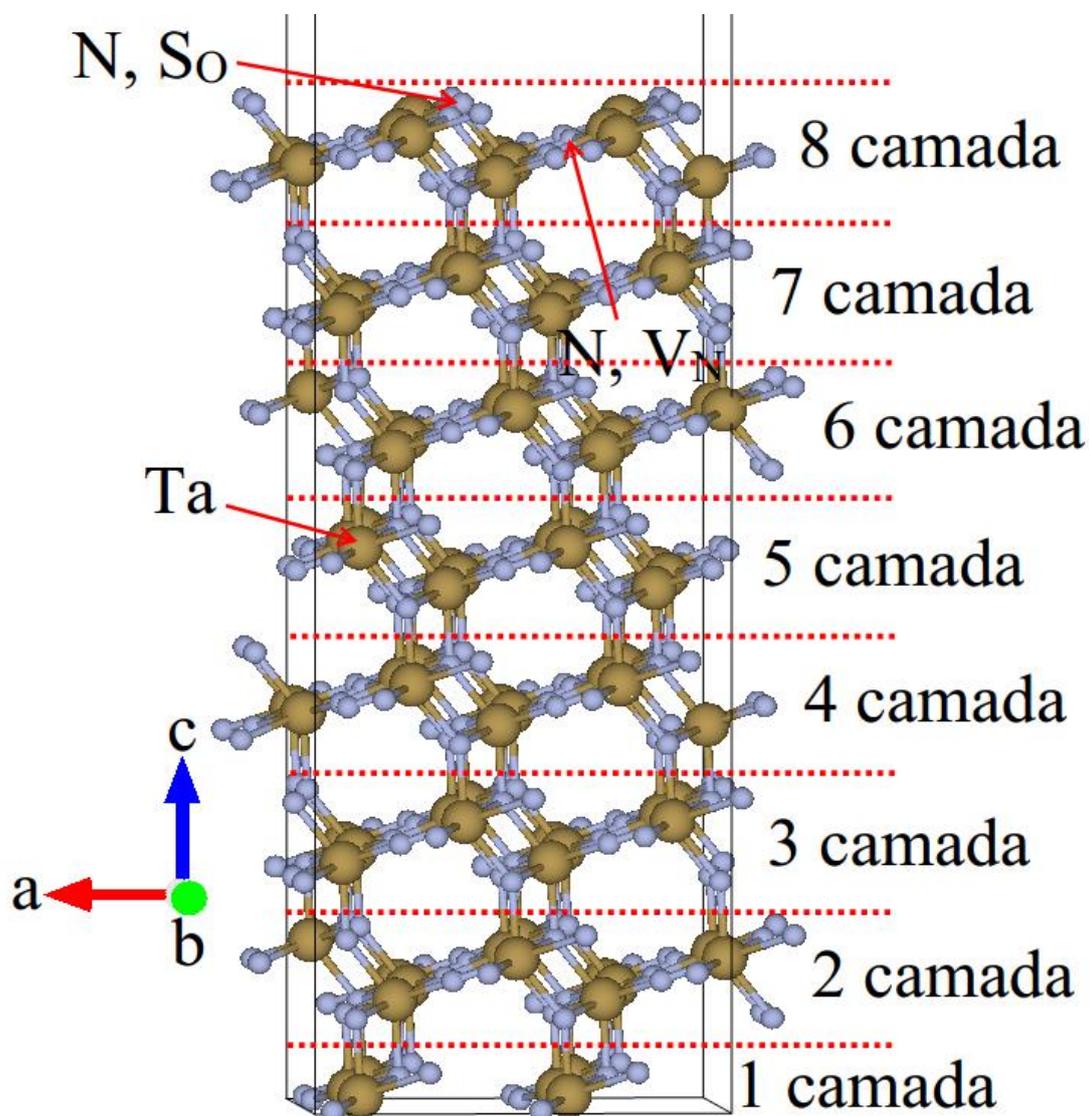


Figura 5.12: Representação da célula unitária correspondente à superfície do Ta_3N_5 (110), onde S_O = substituição de oxigênio, V_N = vacância de nitrogênio. Fonte: Autor.

Esta superfície está conformada por 240 átomos. Dos quais, 90 átomos são de tântalo e 150 átomos de nitrogênio, lembrando que para a substituição introduziremos 1 átomo de oxigênio (S_O) num sítio do nitrogênio correspondendo a uma dopagem de 0.67 % atômico. A mesma porcentagem será a correspondente à vacância de nitrogênio (V_N). Para a relaxação estrutural, manteve-se fixa as 3 primeiras camadas representando o sólido e deixando em liberdade desde a 4 até a 8 camada representando a superfície.

5.2.5 $CuBiW_2O_8$

A representação da célula unitária do tungstato de cobre-bismuto é apresentada na Figura 5.13. O sistema cristalino de esta fase é correspondente a uma triclínica com grupo espacial $P1$ e parâmetros de rede $a= 6.074 \text{ \AA}$, $b= 6.083 \text{ \AA}$, $c= 5.006 \text{ \AA}$, $\alpha= 112.45^\circ$, $\beta= 91.86^\circ$, $\gamma= 110.28^\circ$. Ao tudo, 12 átomos encontram-se contidos neste sistema os quais foram utilizados para os cálculos. Dentre estes átomos, temos 1 átomo de cobre, 1 átomos de bismuto, 2 átomos de tungstênio e 8 átomos de oxigênio.

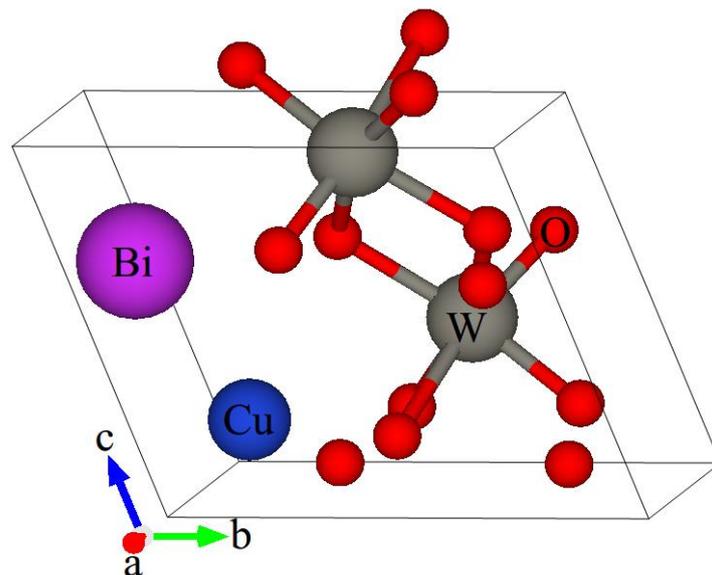


Figura 5.13: Representação da célula unitária do $CuBiW_2O_8$. Fonte: Autor.

A representação da superfície (011) do tungstato de cobre-bismuto mostrada na Figura 5.14 conformada por 75 átomos, onde 6 átomos são de cobre, 6 átomos são de bismuto, 13 átomos de tungstênio e 50 átomos de oxigênio. Para os cálculos, a relaxação estrutural foi realizada na região 2 como apresentada na Figura 5.14 para a superfície e a região 1 foi fixada para representamos o sólido. A região de vácuo foi fixada a 20 Å.

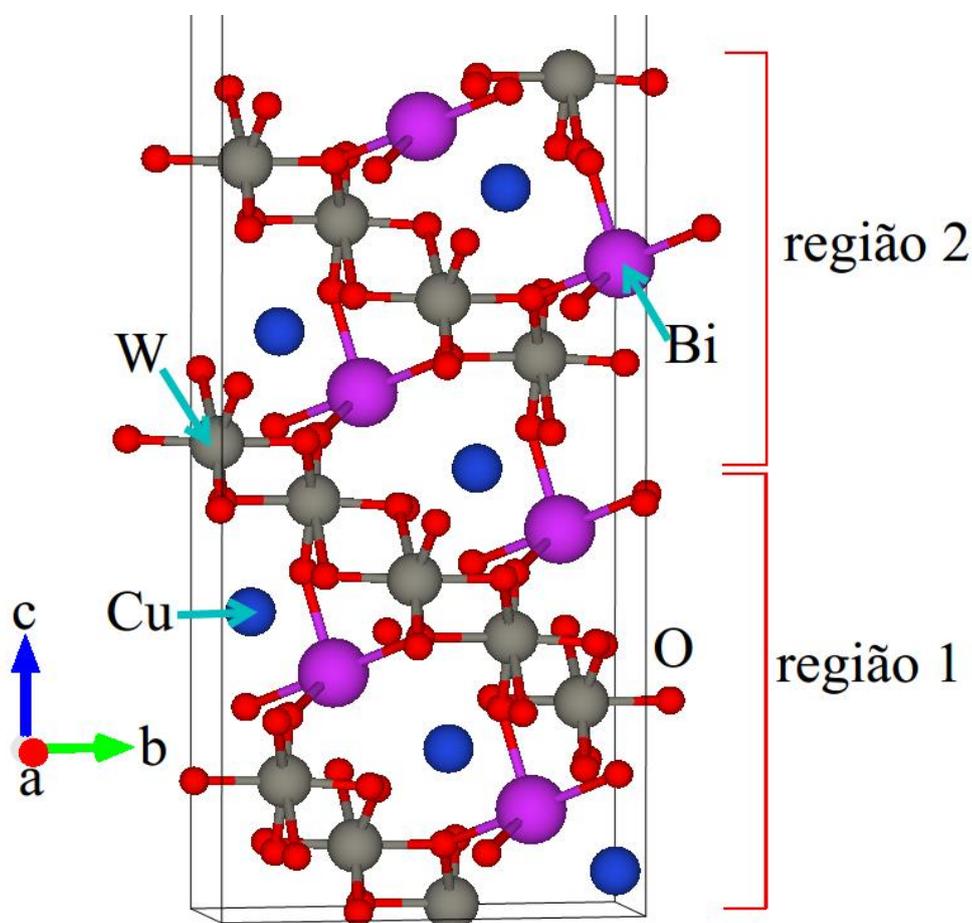


Figura 5.14: Representação da célula unitária da superfície do $CuBiW_2O_8$ (011).
Fonte: Autor.

A representação da superfície (110) do tungstato de cobre-bismuto mostrada na Figura 5.15 está constituída por 65 átomos, onde 6 átomos são de cobre, 5 átomos são de bismuto, 10 átomos de tungstênio e 44 átomos de oxigênio. Para

os cálculos, a relaxação estrutural foi realizada na região 2 como apresentada na Figura 5.15 para a superfície e a região 1 foi fixada para representamos o sólido. A região de vácuo foi fixada a 20 Å.

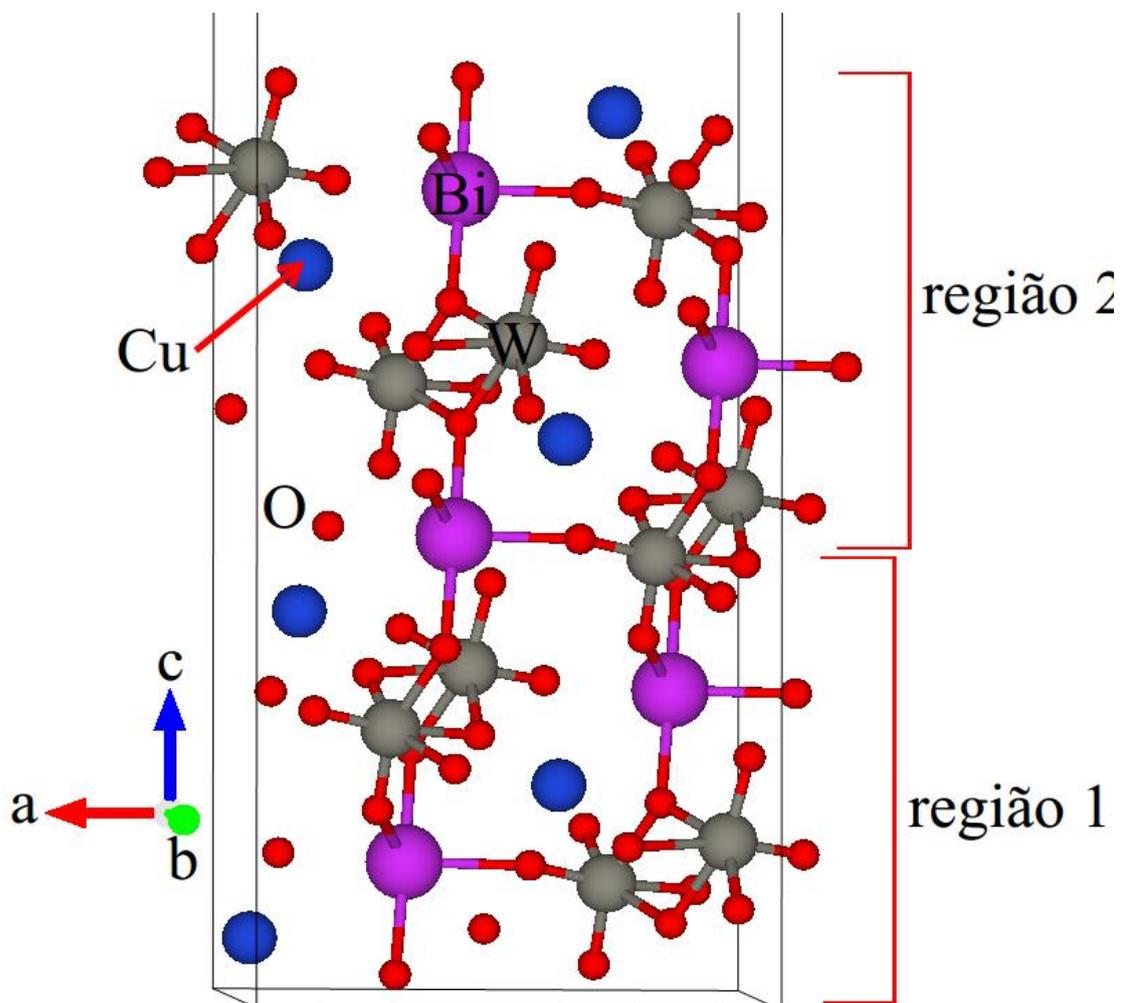


Figura 5.15: Representação da célula unitária da superfície do $CuBiW_2O_8$ (110).
Fonte: Autor.

5.3 Aspectos experimentais da preparação de amostras

5.3.1 Limpeza dos substratos para deposição

Os vidros condutores (*FTO*, Sigma Aldrich, resistividade = $7 \Omega/sq$) utilizados como suporte/substrato para deposição dos semicondutores foram cortados mantendo uma área fixa e total de $2 \times 1 \text{ cm}^2$ como mostrado na Figura 5.16.

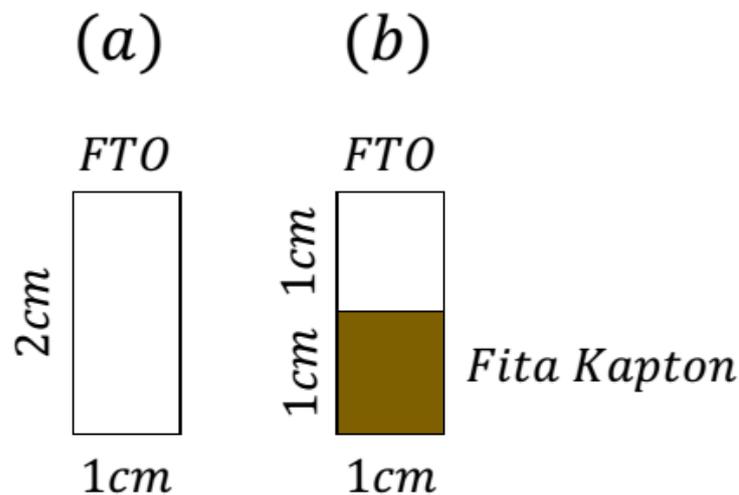


Figura 5.16: (a) vidro condutor (*FTO*) limpo, (b) *FTO* coberto com fita kapton antes da deposição. Fonte: Autor.

A limpeza dos mesmos foi realizada por ultrassom em 3 tempos de 20 minutos. Os substratos foram imersos em água deionizada misturada com sabão líquido Triton, e posteriormente, álcool isopropílico e metanol. Para o último passo da limpeza dos substratos, os vidros foram expostos a uma lâmpada *UV* durante 40 minutos. Uma região efetiva de deposição para todos os casos, foi realizada demarcando uma região de 1 cm^2 sob o *FTO* e dividindo-o tal e como é apresentado na Figura 5.16. Após as deposições, a fita kapton é retirada.

5.3.2 Preparação dos filmes finos de WO_3 e $CuWO_4$ por sputtering

Os fotoânodos de WO_3 foram preparados usando o método de sputtering, utilizando um equipamento tipo Aja Orion 8 pertencente ao Laboratório de Conformação Nanométrica do *IF – UFRGS*. A deposição foi realizada a partir de um alvo metálico de tungstênio (W , 99.95 %, Aja Internacional, Inc.) de 2 polegadas de diâmetro. As deposições foram feitas com 4 espessuras diferentes, e que foram nomeadas como mostrado na Tabela 5.1

Tabela 5.1: Descrição e nomeação das amostras de WO_3 preparadas por sputtering. Fonte: Autor.

Amostras	Espessura em nm
W50	50
W100	100
W150	150
W200	200

Logo após da deposição, os filmes de tungstênio metálico foram tratados terminamente num forno tipo mufla a $500\text{ }^{\circ}C$, por 6hrs, com uma taxa de aquecimento de $2\text{ }^{\circ}C$ por min.

Os fotoânodos de $CuWO_4$ foram preparados usando o método de Sputtering reativo, utilizando o equipamento citado anteriormente. A deposição foi feita a partir de alvos metálicos de 2 polegadas, sendo um de cobre (Cu , 99.99 %, Aja Internacional, Inc.) e um de tungstênio (W , 99.95 %, Aja Internacional, Inc.). Adicionalmente, foram incluídos na síntese um fluxo de oxigênio (5 %) + argônio. As deposições foram feitas para 3 espessuras diferentes e foram nomeadas como mostrado na Tabela 5.2

Tabela 5.2: Descrição e nomeação das amostras de $CuWO_4$ preparadas por sputtering. Fonte: Autor.

Amostras	Espessura em nm
W50	50
W10	100
W20	200

Logo após da deposição, os filmes de cobre-tungstênio metálico foram tratados termicamente num forno tipo mufla a $550\text{ }^{\circ}C$, por 8hrs, com uma taxa de aquecimento de $2\text{ }^{\circ}C$ por min.

5.3.3 Preparação dos filmes $BiVO_4$ por Spin Coating

Os fotoânodos de $BiVO_4$ foram preparados usando o método Spin Coating. Para isto foi utilizado uma solução de nitrato de bismuto pentahidratado ($Bi_3N_3O_9 * 5H_2O$, 99.9 %, Sigma Aldrich) e vanadato de amônio (NH_4VO_3 , 99.99 %, Sigma Aldrich) em proporção molar de 1 : 1 e $2mM$ de ácido nítrico (HNO_3 , 40 %, Sigma Aldrich). Também foi preparada uma solução aquosa de Polivinil-Alcool (PVA , Sigma Aldrich) com concentração aproximada de 0.6 molar.

As duas soluções previamente preparadas ($(Bi+V)$ e PVA) foram misturadas, em proporção volumétrica de 1 : 1 e $100\text{ }\mu L$. foram depositados em um substrato em rotação de 1000 rpm que assim permaneceu durante 30 seg.

Definimos $100\text{ }\mu L$ como 1 camada. Cada camada foi seca em um prato de aquecimento a $80\text{ }^{\circ}C$ por 10 min. As deposições foram nomeadas tal, e como mostra a Tabela 5.3

Tabela 5.3: Descrição e nomeação das amostras de $BiVO_4$ preparadas por spin coating. Fonte: Autor.

Amostras	Camadas
BVO3	3
BVO5	5
BVO7	7

Logo após da deposição, os filmes de $Bi+V+PVA$ foram tratados termicamente num forno tipo mufla a $450\text{ }^\circ C$, por 2hrs, com uma taxa de aquecimento de $2\text{ }^\circ C$ por min.

5.3.4 Preparação dos filmes para formação das heterojunções.

Foram preparados heterojunções dos filmes de WO_3 , $CuWO_4$ e $BiVO_4$ utilizando a metodologia apresentada anteriormente. Os tipos de heterojunções foram as seguintes: $WO_3/BiVO_4$, $WO_3/CuWO_4$, $CuWO_4/BiVO_4$ e $WO_3/CuWO_4/BiVO_4$. Elas foram nomeadas combinando os nomes que cada um tem separadamente.

5.3.5 Montagem dos eletrodos.

A montagem dos fotoânodos foi realizada em várias etapas, tal como foi exemplificada na Figura 5.17 e constitui-se das seguintes etapas:

- limpeza com álcool da região que antes foi coberta com fita tipo kapton para realização do contato elétrico no fotoeletrodo;
- uma vez limpa esta superfície, ela é pintada com cola prata e logo aderindo nela um fio de cobre rígido, a junção foi levada ao forno por 20 min a $60\text{ }^\circ C$;
- a região de contato elétrico assim como as bordas do fotoeletrodo foram recobertas com o epóxi marca Loctite 9462 da HYSOL e deixadas secar por um período de 8 horas;

- tratamento térmico do fotoeletrodo coberto com o epóxi por um período de 20 min a 80 °C.

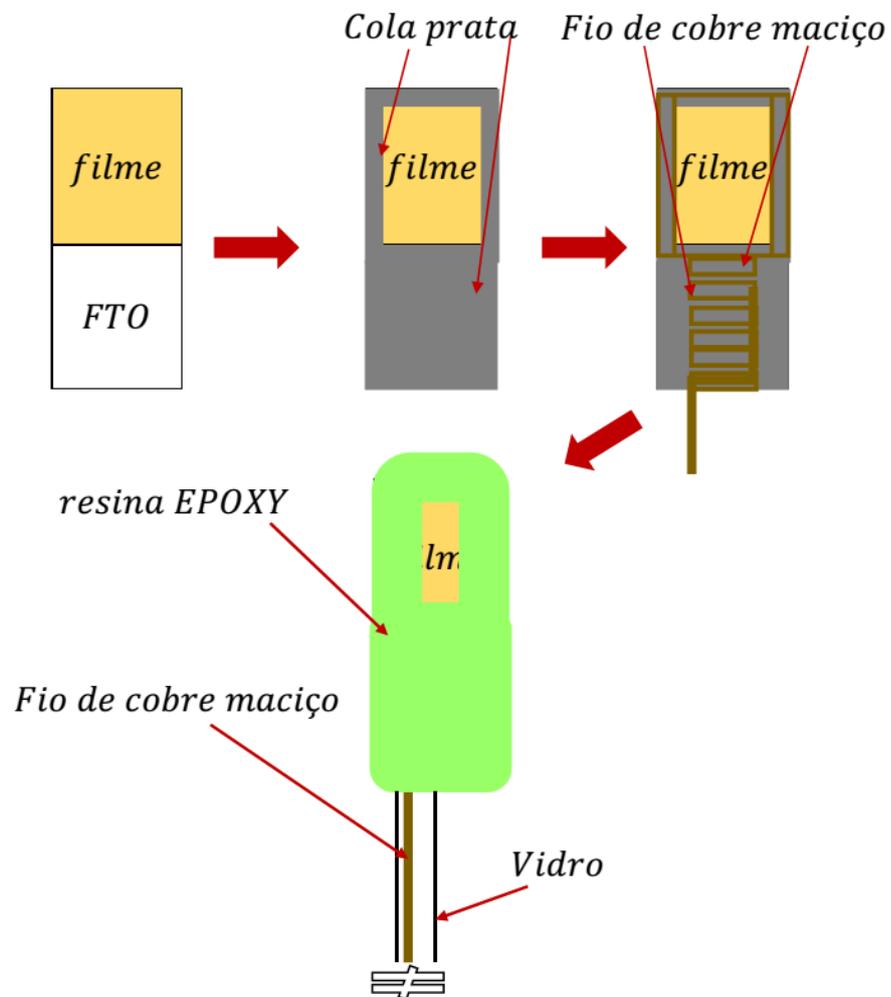


Figura 5.17: Montagem dos fotoeletrodos. Fonte: Autor.

5.4 Técnicas de caracterização

5.4.1 Difração de raios-X (XRD)

A caracterização estrutural foi feita usando a técnica da Difração de Raios-X (DRX) no IF da UFRGS. Os detalhes do difratômetro são expostos a seguir:

Tabela 5.4: Informações técnicas gerais do difratômetro de raios-X utilizado para as medidas de difração das amostras preparadas neste trabalho. Fonte: Autor.

Raio do Goniometro	200mm
Geometria	Bragg-Brentano
Monocromador	Graphite
Detector	Contilador (NaI)
Fenda Soler	1
Fenda Divergente	1°
Fenda de Recepção	0.15°
Tipo de Fonte	Cobre
λ $\text{CuK}_{\alpha 1}$	1.54056 Å
λ $\text{CuK}_{\alpha 2}$	1.54439 Å
Rango de Medida	10 - 70

As análises quantitativas foram feitas utilizando o Método Rietveld incluído no programa FullProf. Os modelos estruturais iniciais foram extraídas do banco de dados Inorganic Crystal Structural Data – ICSD (disponíveis no portal de periódicos da CAPES).

5.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A análise morfológica foi realizado usando SEM-FEG (Zeiss, EVO 50 operado a 10 kV) do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.

5.4.3 UV-Vis

As análises de absorção ótica foram realizadas usando Espectroscopia de Absorção UV-Vis em um equipamento Agilent CARY 5000, do Laboratório de Ótica e Laser

do IF da UFRGS. A faixa de medida para todas as amostras foi de 200-800 nm. O cálculo da absorvância total foi mediante a equação seguinte:

$$\%Abs = 100(\%Trans + \%Refle) \quad (5.1)$$

Onde % Abs é a absorvância total, % Trans é a transmitância total e % Refle é a refletância total.

5.4.4 Eletroquímica

A caracterização fotoeletroquímica foi realizada usando um sistema convencional de 3 eletrodos. Tendo um eletrodo de referência *Ag/AgCl*, contra eletrodo de *Pt* e o eletrodo de trabalho, o qual é conformado pelos filmes preparados nesta tese. Foi utilizada uma solução de *KOH* 1.0 mol com *pH* 13 como eletrólito. O volume do reator fotoeletroquímico é de 50 mL tal como é mostrado na Figura 5.18.

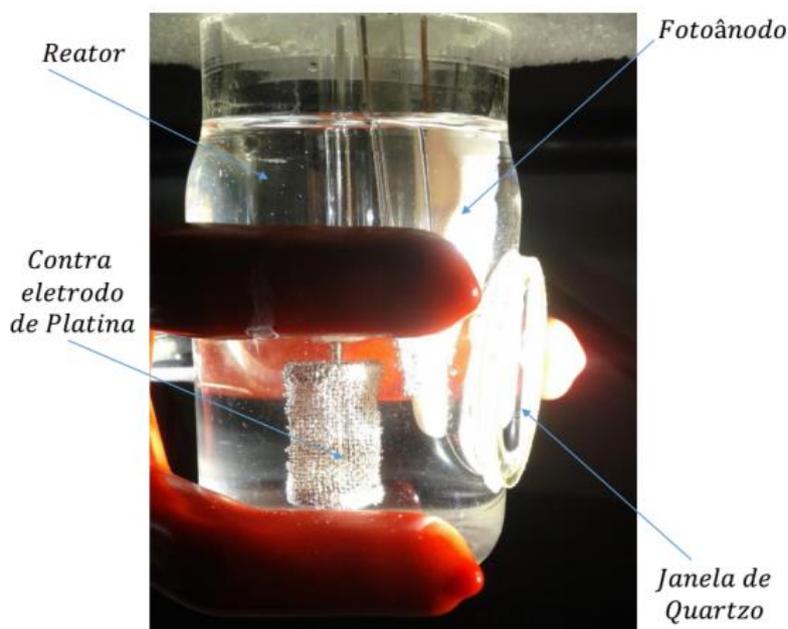


Figura 5.18: Reator fotoeletroquímico de vidro com janela de quartzo contendo 50 mL de solução 1.0 molar de *KOH*, o contra eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho. Fonte: Autor.

Foi utilizado um filtro AM 1.5 para simular o espectro solar. A intensidade da luz foi calibrada a 1 Sol usando um fotodiodo. As curvas de fotocorrente (Linear Sweep Voltammetry, LSV) foram realizadas com uma taxa de 10 mV/s . A conversão dos dados obtidos em $Ag/AgCl$ para unidades RHE das nossas medidas foi realizada usando a relação seguinte(Khan et al., 2015a):

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0.059 * pH + 0.197. \quad (5.2)$$

Parte III

Resultados

Teóricos-Experimentais

Capítulo 6

Resultados

Teóricos-Experimentais dos Semicondutores de WO_3 , $BiVO_4$, $CuWO_4$, Ta_3N_5 e $CuBiW_2O_8$

6.1 Monoclínico WO_3

6.1.1 Resultados LSV

Na Figura 6.1 são apresentadas as medidas LSV que nos permitem estudar as respostas fotoeletroquímicas dos fotoânodos de óxido de tungstênio para diferentes espessuras, descritos na Tabela 5.1.

Para potenciais de $1.23 V_{RHE}$ as amostras apresentaram diferentes respostas. A densidade de corrente observada para a amostra $w50$ alcançou um máximo de 0.52 mA/cm^2 e um mínimo de 0.23 mA/cm^2 para a amostra $w150$. Para as amostras com espessuras intermediárias obtiveram-se respostas na ordem de 0.43 e 0.34 mA/cm^2 para as amostras $w100$ e $w200$, respectivamente. Observamos também a

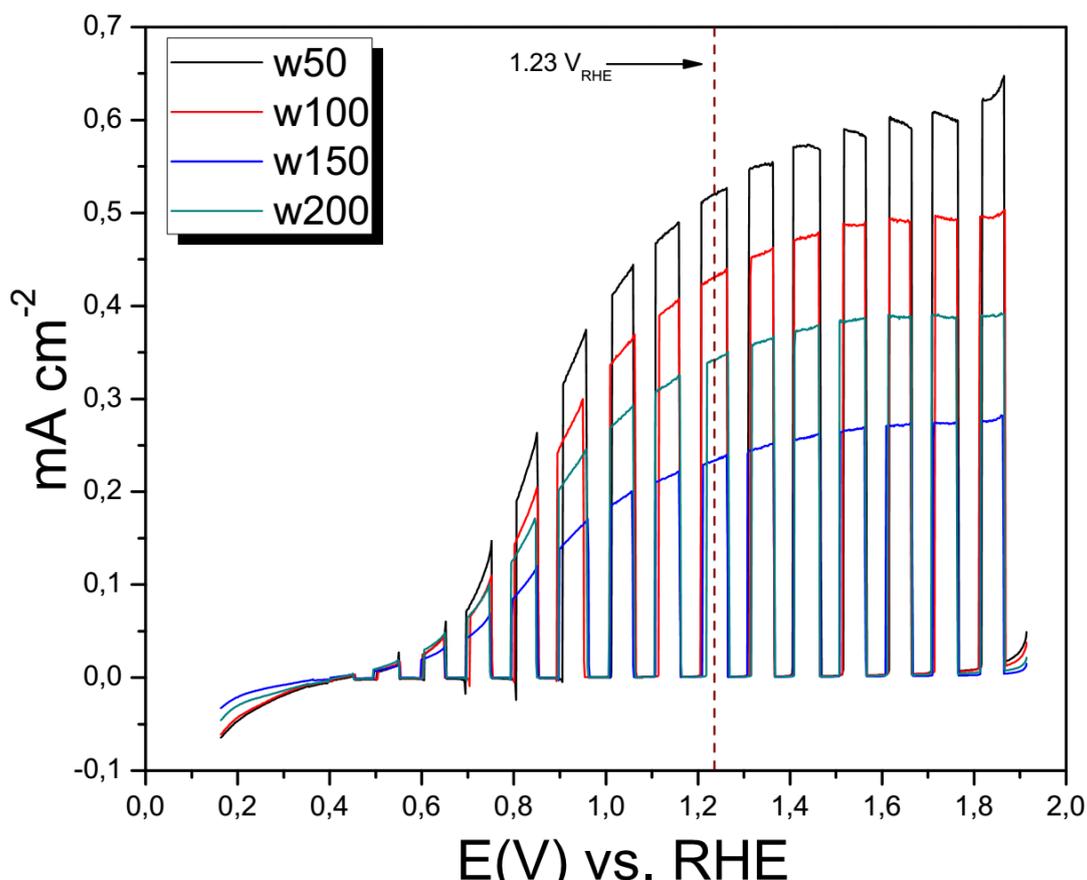


Figura 6.1: Medidas fotoeletroquímicas do óxido de tungstênio para diferentes espessuras ($w50$, $w100$, $w150$, $w200$) utilizando 1.0 M de KOH como eletrólito com um pH de 13. Fonte: Autor.

densidade de corrente zerada para potenciais de $0.4 V_{RHE}$ para todos os casos.

Na Figura 6.2 podemos observar em detalhe a região correspondente aos 0.3-0.4 V_{RHE} na qual não existe resposta ante a presença da luz. Com isto, podemos inferir que o potencial de banda plana não muda, então as posições das bandas de valência e condução dos filmes de óxido de tungstênio relativas aos potenciais de oxidação/redução da água não mudam com a variação de espessura.

6.1.2 Resultados EIS

Na Figura 6.3 são mostradas as curvas obtidas das análises por EIS, com as quais conseguimos determinar a resistência eletroquímica entre a interface do

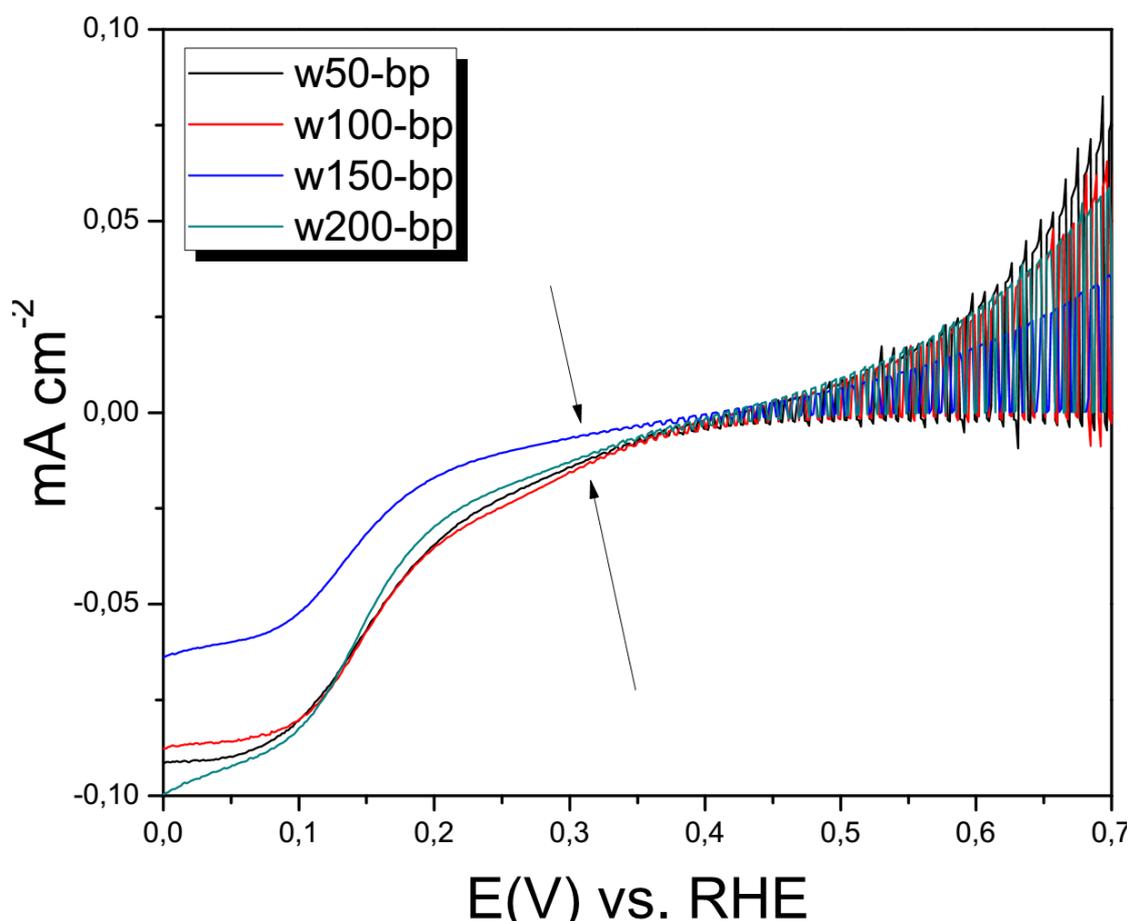


Figura 6.2: Medida fotoeletroquímica dos fotoânodos na região 0-0.7 V_{RHE} para observação das bandas planas, foram feitas utilizando 1.0 M de KOH com pH 13. Fonte: Autor.

semicondutor e o eletrólito à passagem da corrente. Esta análise foi realizado para todas as espessuras dos filmes de óxido de tungstênio.

Confirma-se uma maior impedância da corrente para o fotoânodo $w150$ o qual apresentou uma densidade de corrente de 0.23 mA/cm^2 mostrada na Figura 6.1, indicando que amostras mais resistivas apresentam fotocorrente menores. Por outro lado, amostras como $w50$, $w100$ e $w200$ mostraram resistências quase-similares, sendo que estas apresentaram melhor fotocorrente em comparação com a amostra $w150$.

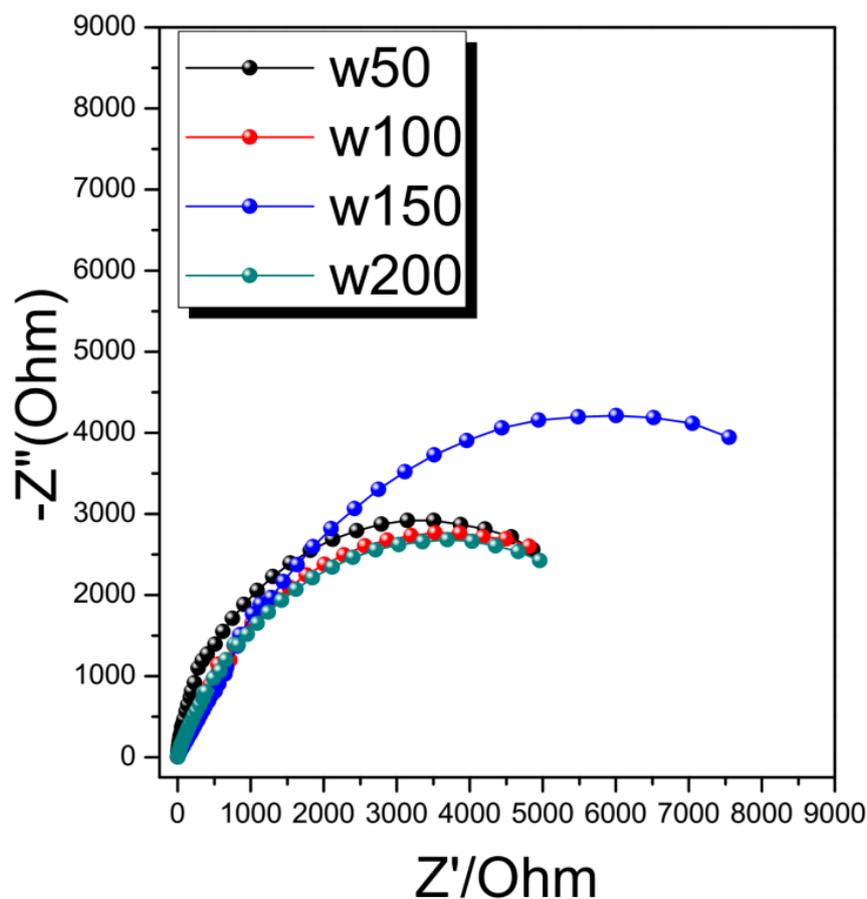


Figura 6.3: Medidas de impedância fotoeletroquímica dos fotoânodos para todas as espessuras feitas num eletrólito de 1.0 M de KOH com pH 13. Fonte: Autor.

6.1.3 Resultados SEM

Na Figura 6.4 a morfologia dos filmes de WO_3 depositadas por sputtering é apresentada. Para uma magnificação de 20000 vezes ($1\mu m$) insignificativas diferenças são observadas. Por outro lado, para magnificações de 80000 vezes ($200nm$), nota-se uma grande diminuição na morfologia dos filmes de WO_3 . Para a amostra $w50$ uma superfície compacta é observada, fato que diminui com o aumento da espessura dos filmes, como observado para a amostra $w100$, $w150$ e $w200$.

Esta diminuição na morfologia está relacionada à diminuição dos grãos cristalinos associados ao WO_3 , e com isto, um aumento na quantidade de defeitos na estrutura cristalina. Tal efeito teria relação com a diminuição da fotocorrente,

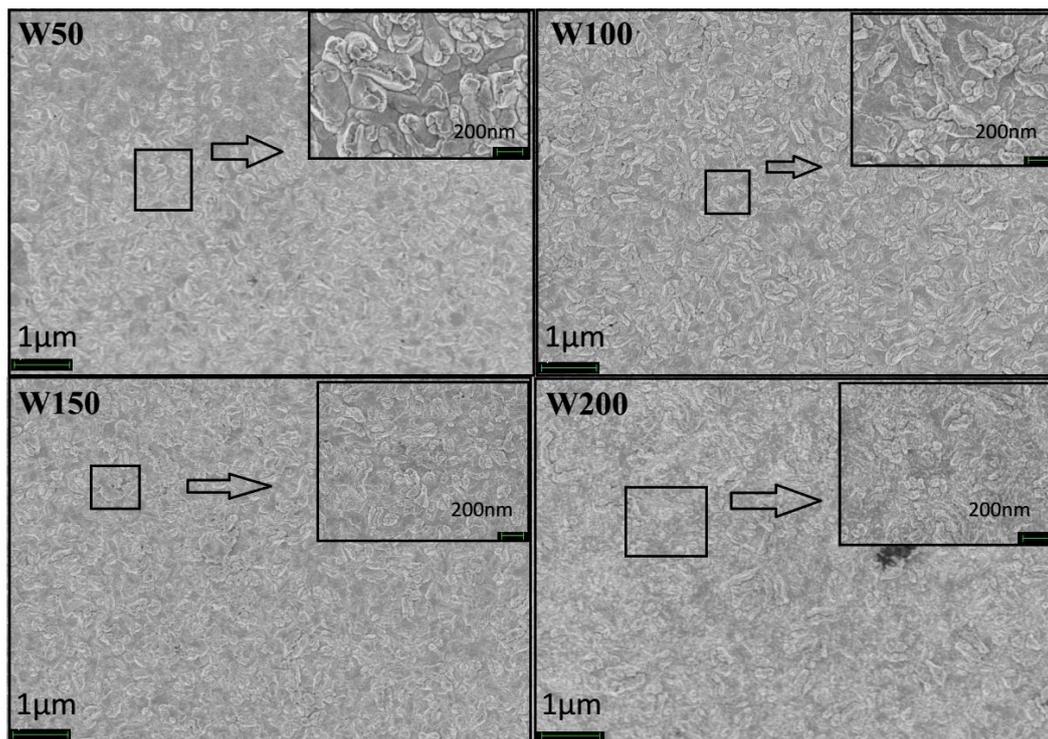


Figura 6.4: Imagens de SEM da superfície dos fotoânodos para as diferentes espessuras estudadas. Fonte: Autor.

como observada na Figura 6.1.

6.1.4 Resultados UV-Vis

A absorção óptica, e conseqüentemente o band gap foram determinados por medidas de *UV – Vis* na forma de transmitância e refletância total.

Podemos notar na Figura 6.5 que a amostra *w50* possui um band gap maior em comparação com as demais amostras, sendo este de 2.52 eV. Para a amostra *w100* é observado um band gap de 2.42 eV. Também verificou-se energias de absorção de 2.37 e 2.35 eV para as amostras *w150* e *w200* respectivamente.

Com isso, podemos mostrar que o band gap menor, não necessariamente torna-se o mais eficiente para processos fotocatalíticos, é necessária a compreensão da estrutura eletrônica do material, tal como será mostrado em seções posteriores.

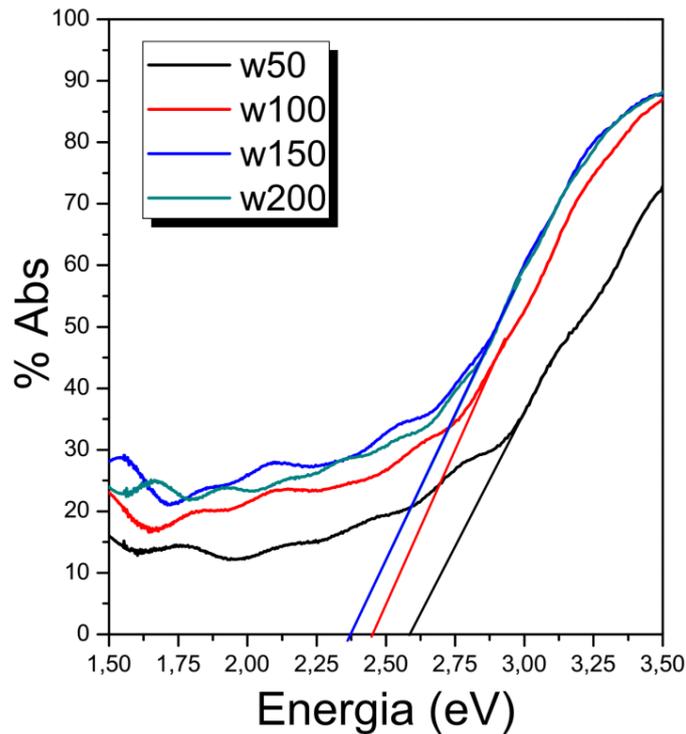


Figura 6.5: Curvas de $UV - Vis$ para determinação da absorção óptica dos foto-nodos para todas as espessuras. Fonte: Autor.

6.1.5 Resultados XRD-Método Rietveld

Na Figura 6.6 são apresentados os dados experimentais realizados usando a XRD das amostras $w50$ e $w100$ e ajustadas mediante a utilização do método Rietveld.

Confirma-se a presença da fase monoclínica com grupo espacial $P2c/n$ (14) associada ao óxido de tungstênio com ficha cristalográfica $JCPDS$ 72-1465. Além disso, observou-se uma fase secundária com um sistema cristalino tetragonal e grupo espacial $P42/mnm$ referente ao vidro condutor (FTO) com ficha cristalográfica $JCPDS$ 46-1088 utilizado como substrato para as deposições.

Devemos lembrar que ao usarmos sempre o mesmo substrato, esta fase será observada sempre e não será necessário exibir sempre os mesmos detalhes estruturais. O ajuste do perfil revelou uma diferença de 0.25 % no parâmetro de rede do lado a da célula unitária, sendo o menor deles o da amostra $w100$. Também foram

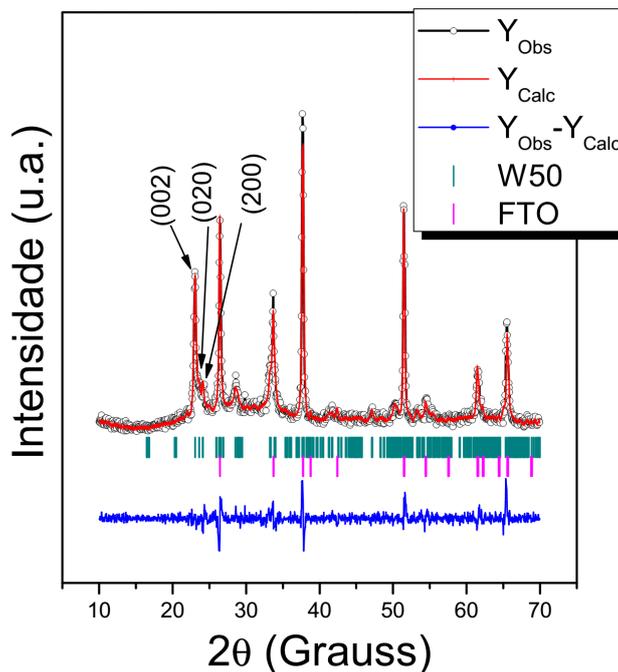
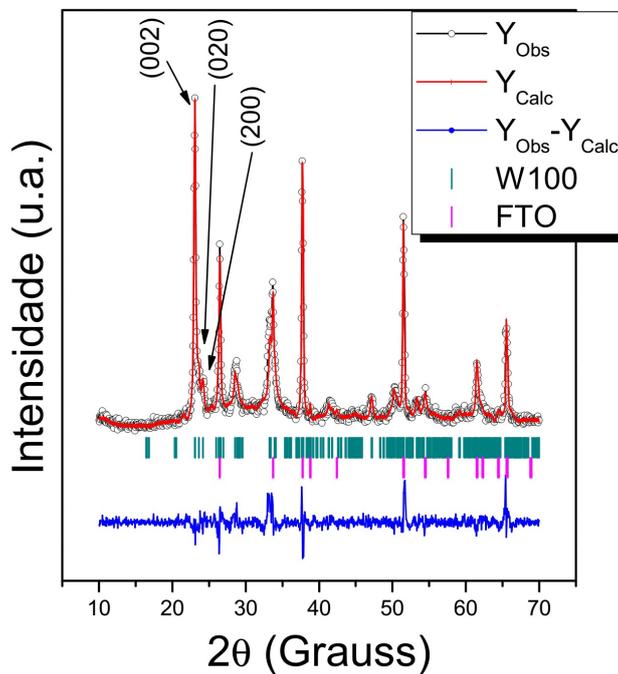
(a) W metálico de 50 nm = W50(b) W metálico de 100 nm = W100

Figura 6.6: Medidas de XRD e ajustadas usando o Método Rietveld para as amostras (a) W50. (b) W100. Para todos os casos Y_{Obs} = Intensidades observados, Y_{Calc} = Intensidades calculados, $Y_{Obs} - Y_{Calc}$ = Diferença entre os intensidades observados e calculados. Fonte: Autor.

observadas diferenças de 0.04 % e 0.10 % para os parâmetros de rede do lado b e c da célula unitária, sendo que amostra $w100$ é o menor deles. Um resumo geral dos parâmetros de rede para todas as amostras são apresentados na Tabela 6.1.

size-strain

Tabela 6.1: Relação entre os parâmetros de rede e a espessura dos filmes obtidas pelo Método Rietveld Fonte: Autor.

Rede/Nome	W50	W10	W150	W200
a (Å)	7.382	7.363	7.346	7.366
b (Å)	7.539	7.536	7.557	7.549
c (Å)	7.716	7.708	7.709	7.705
α (°)	90.00	90.00	90.00	90.00
β (°)	90.81	90.89	90.79	90.98
γ (°)	90.00	90.00	90.00	90.00

Adicionalmente, foi necessário corrigir efeitos de orientação preferencial dos cristalitos na direção (002). Com isto, o tamanho médio dos grãos foi calculado, sendo de 24.34 nm para a amostra $w50$ e 27.07 nm para a amostra $w100$ como mostrado na Tabela 6.2.

Tabela 6.2: Relação entre o tamanho médio dos grãos cristalinos e a espessura dos filmes de óxido de tungstênio obtido mediante o Método Rietveld. Fonte: Autor.

Nome da amostra	Tamanho médio do grão (nm)	Microstrain (% , $\times 10^{-4}$)
W50	24.34 +/- 0.31	24.25 +/- 0.041
W100	27.07 +/- 0.61	23.50 +/- 0.048
W150	23.18 +/- 0.95	34.91 +/- 0.019
W200	25.18 +/- 0.85	22.33 +/- 0.042

Na Figura 6.7 são apresentados os dados experimentais de raios-x das amostras $w150$ e $w200$ e ajustadas mediante a utilização do método Rietveld. Os resultados do ajuste confirmam a existência da fase monoclínica associada ao óxido de tungstênio e a fase tetragonal correspondente ao FTO . Além do mais, foi observada uma contração do parâmetro de rede a da célula unitária da amostra $w150$ em compa-

ração com a amostra $w200$. Contrariamente, diminuições do parâmetro de rede b e c da célula unitária de 0.10 % e 0.05 % da amostra $w200$ em comparação com a amostra $w150$. Esta contração do parâmetro de rede a da amostra $w150$ produz uma microtensão de 34.91 %, sendo a maior em comparação com a microtensão para as demais amostras.

Com isto, justifica-se o aumento observado nas medidas EIS da Figura 6.3 e a diminuição da fotocorrente nos análises por LSV observados na Figura 6.1, anteriormente um maior detalhe destas magnitudes está descrito na Tabela 6.

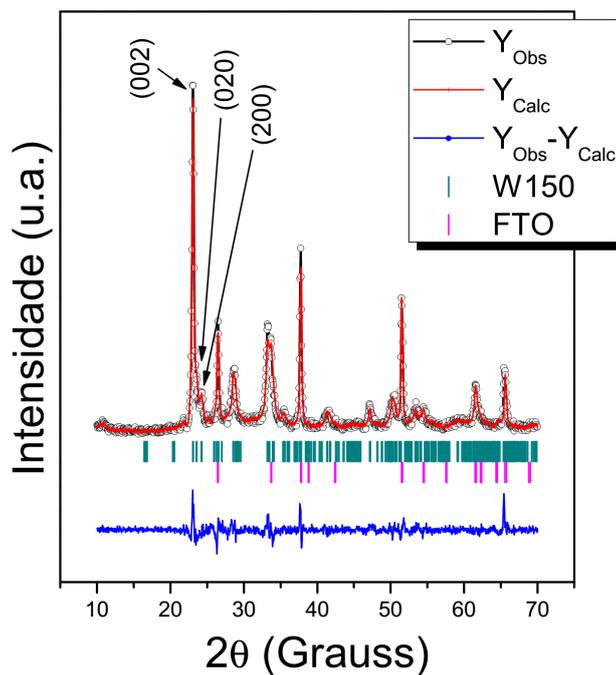
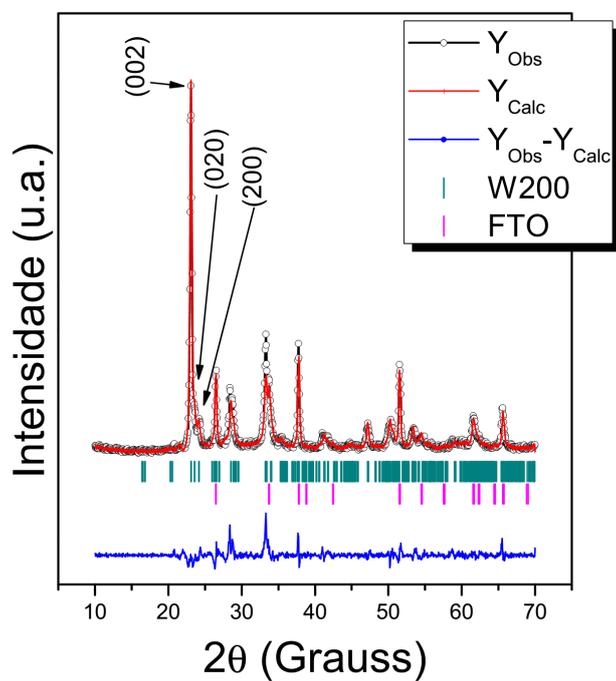
(a) W metálico de 150 nm = W200(b) W metálico de 100 nm = W100

Figura 6.7: Medidas de XRD e ajustadas usando o Método Rietveld para as amostras (a) W150. (b) W200. Para todos os casos Y_{Obs} = Intensidades observados, Y_{Calc} = Intensidades calculados, $Y_{Obs} - Y_{Calc}$ = Diferença entre os intensidades observados e calculados. Fonte: Autor.

6.1.6 Resultados Teóricos: DOS

Na Figura 6.8 é apresentado um gráfico da densidade de estados total e parcial do óxido de tungstênio em forma de "bulk" relaxado para estrutura monoclínica com parâmetros de rede $a = 7.2984 \text{ \AA}$, $b = 7.4520 \text{ \AA}$, $c = 7.5860 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 88.44^\circ$, os quais foram obtidos pelos análises experimentais de *XRD* mediante o método Rietveld e o reportado na literatura.

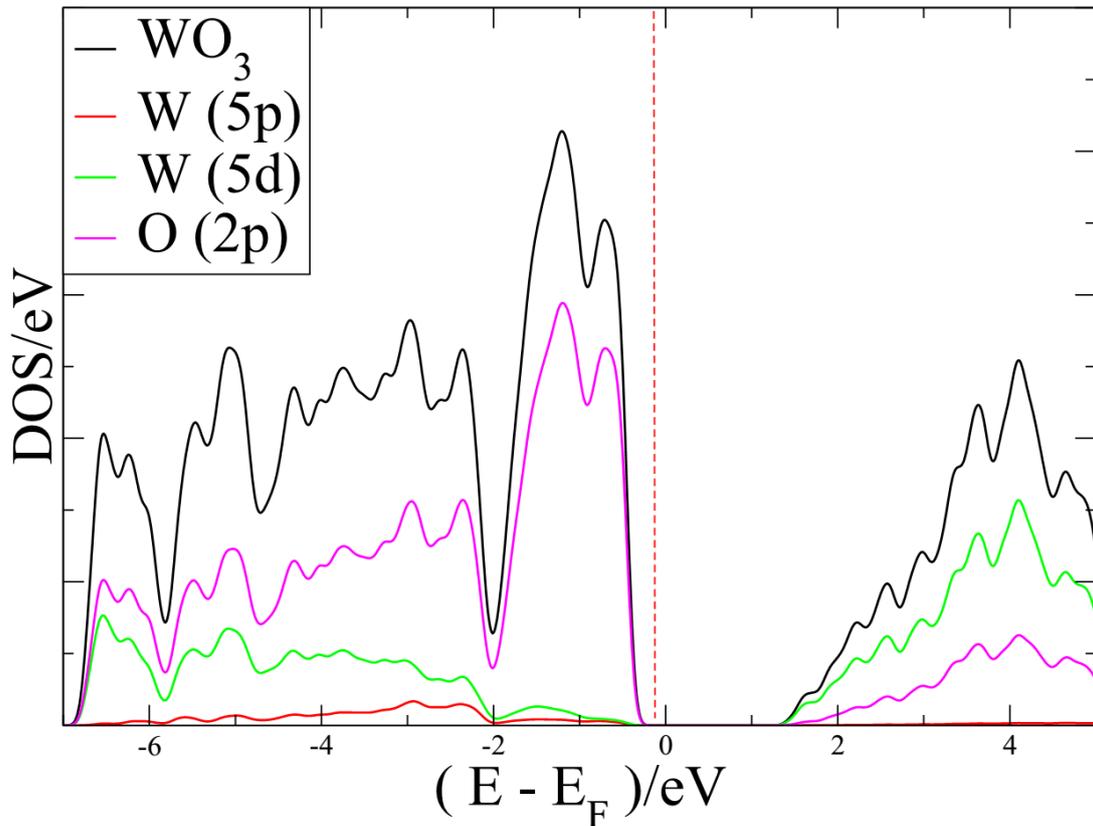


Figura 6.8: Densidade de estados total e parcial para o óxido de tungstênio em regiões desde -8 até 6 eV . A energia foi zerada e normalizada com o nível de Fermi. Fonte: Autor.

A DOS mostrou um band gap subestimado de 1.73 eV . Além disso, podemos ressaltar uma maior população dos orbitais do $O/2p$ na banda de valência em regiões desde -0.25 até -2 eV . Em regiões de energias desde -2 até -7 eV coexistem na mesma proporção, orbitais do tipo $W/5d$ e $O/2p$. A contribuição dos orbitais

$W/5p$ é mínima. A base da banda de condução é predominantemente constituída por orbitais $W/5d$. Para energias maiores a 1.56 eV observam-se hibridizações de estados $W/5d$ com $O/2p$.

6.1.7 Resultados Teóricos: Bandas

Na Figura 6.9 são mostradas as bandas de energia em função dos pontos K no espaço recíproco referente ao óxido de tungstênio em forma de "bulk".

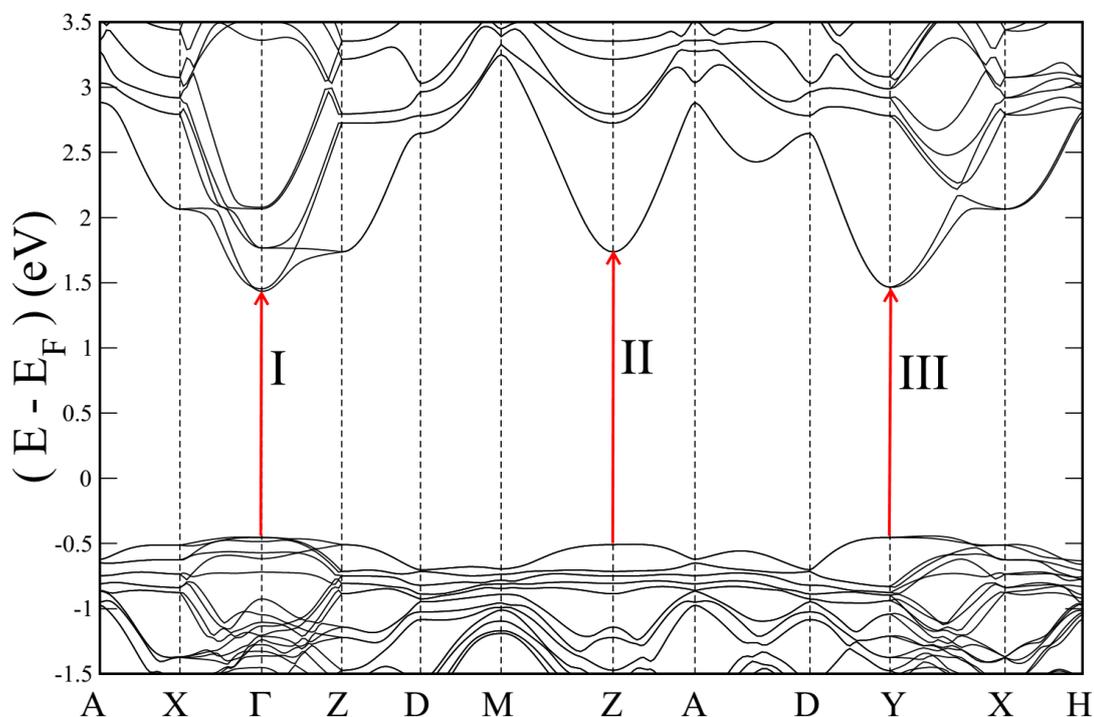


Figura 6.9: Bandas de energia do óxido de tungstênio dividida em três regiões. (I) band gap direto principal, (II) e (III) band gaps diretos secundários. A energia foi zerada e normalizada com o nível de Fermi. Fonte: Autor.

Ao mesmo tempo, observamos que a natureza do band gap é direta, sendo a principal (I) transição no ponto $\Gamma \rightarrow \Gamma$ com uma energia de 1.73 eV . Também podemos ver transições diretas dos pontos $Z-Z$ (II) e $Y-Y$ (III) com energias de 2.1 e 1.85 eV , respectivamente. Para energias de -0.5 eV próximas ao topo da banda de valência percebemos bandas bem estendidas nos pontos $X \rightarrow \Gamma \rightarrow Z$, indicando uma grande massa efetiva dos elétrons/buracos dificultando a sua mobilidade pela

banda até a superfície do semicondutor. Situações opostas são observadas nos caminhos $M \rightarrow Z \rightarrow A$ e $D \rightarrow Y \rightarrow X$.

Situação completamente oposta é observada nas mesmas regiões citadas acima, porém, na banda de condução. Bandas bem estreitas são observadas indicando uma massa efetiva menor e em contrapartida uma grande mobilidade dos portadores de carga caracterizando o óxido de tungstênio como um semicondutor com boa transferência de carga evitando e/ou diminuindo a probabilidade de qualquer tipo de recombinação até a banda de valência dos elétrons. Isto determina uma ótima performance nas curvas fotoeletroquímicas que foram apresentadas na Figura 6.1.

6.1.8 Resultados Teóricos: DOS das vacâncias do WO_3

Na Figura 6.10 apresenta-se a comparação da densidade de estados total e parcial do óxido de tungstênio na sua forma "bulk" e supercélula.

Podemos observar uma constância no valor de energia do band gap. Também nota-se o aparecimento de estados doadores em regiões próximas ao nível de Fermi e à banda de condução, conforme Figura 41(b). Também é observado a existência de estados em regiões com energias de $-8.5 eV$ e $4 eV$. Uma forte separação e localização de estados é observada na região $0.1 eV$ até $4 eV$ na banda de condução.

Na Figura 6.11 é apresentada a densidade de carga do WO_3 supercélula com uma vacância de oxigênio (V_O). A região de cor wine representa a acumulação de carga devido à vacância de oxigênio, notando-se um tendência a esta se redistribuir ao redor dos átomos de tungstênio.

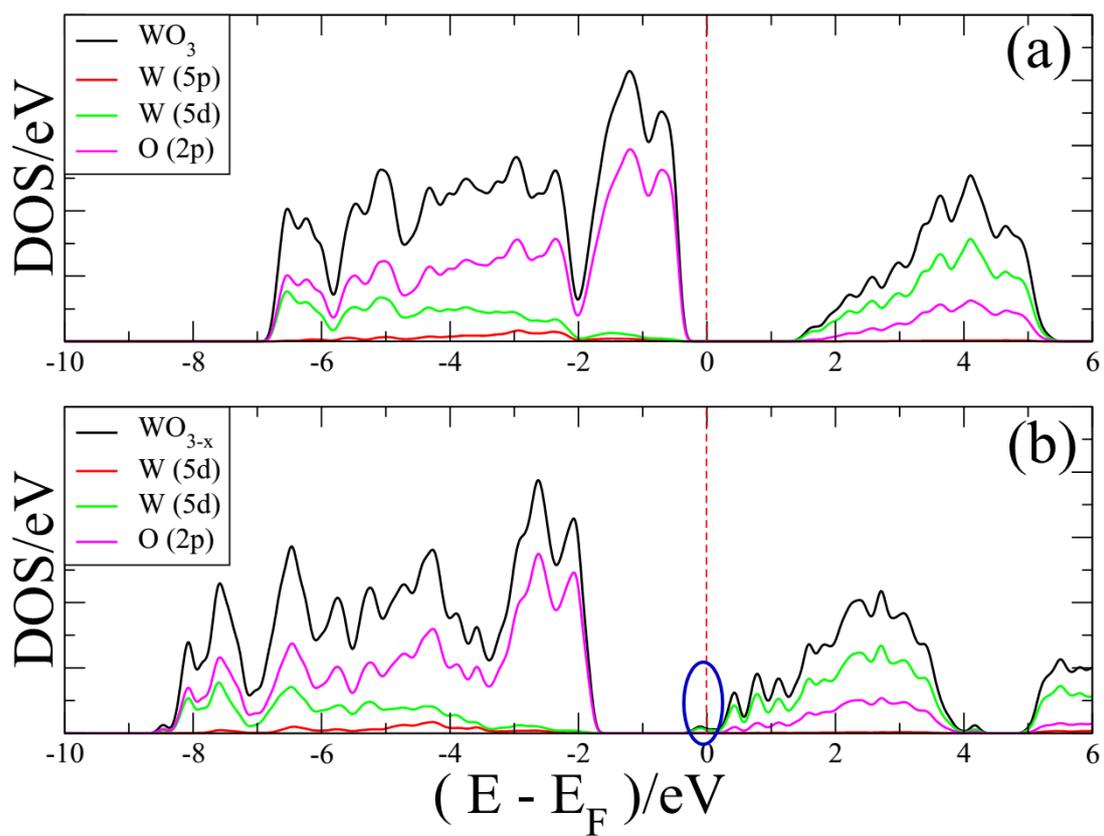


Figura 6.10: Comparação da densidade de estados total e parcial do WO_3 "bulk" (a), e a supercélula do WO_3 (b). A energia foi zerada e normalizada com o nível de Fermi. Fonte: Autor.

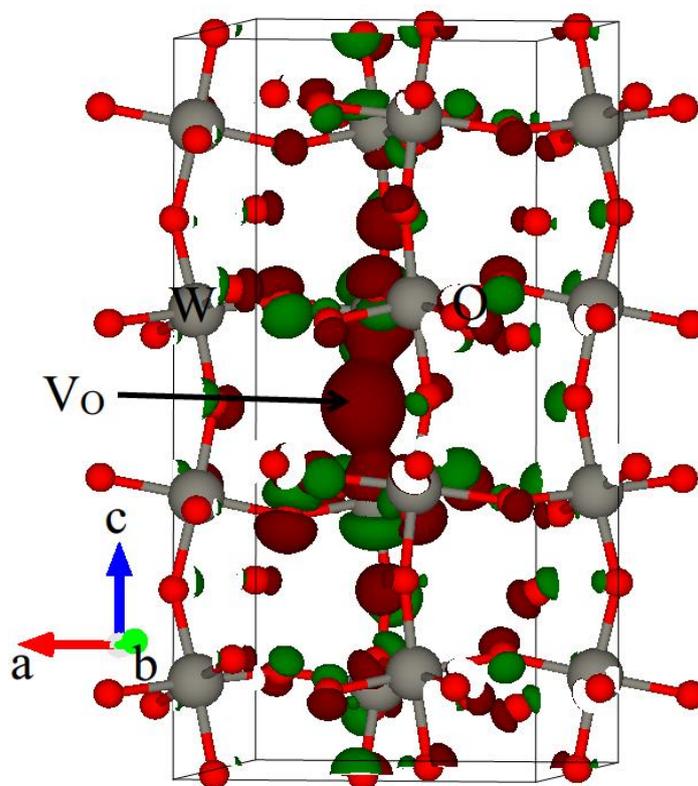


Figura 6.11: Densidade de carga da supercélula do WO_3 com uma vacância de oxigênio. A cor wine indica a zona de acumulação e a cor verde a zona de depleção da carga. Fonte: Autor.

6.1.9 Resultados Teóricos: DOS da Superfície (001) do WO_3

Na Figura 6.12 mostra-se a comparação da densidade de estados total e parcial do "bulk" e da superfície (001) do WO_3 .

Através da Figura 6.12 é possível observar o surgimento de estados localizados próximos à banda de valência, sendo que estes estados estão associados ao orbital $O/2p$, servindo como aprisionadores de carga facilitando a recombinação dos elétrons. Além disso, nas proximidades da banda de condução é notada a presença de estados doadores associados ao orbital $W/5d$, sendo que estes facilitam a mobilidade dos elétrons através da banda de condução ajudando à redução do hidrogênio.

Existe uma "competividade" entre estados localizados aprisionadores de elétrons e estados doadores gerados nas proximidades das bandas de valência e condução, respectivamente. Sendo assim, é importante o estudo particular dos defeitos na superfície dos semicondutores utilizados em processos fotoeletroquímicos.

6.1.10 Resultados Teóricos: Função trabalho

A função trabalho calculada para a superfície 01 do WO_3 observada na Figura 6.13 tem uma forte relação com a corrosão dos materiais. Quanto maior é a função trabalho, mais estável comporta-se o material ao ataque de soluções aquosas com pH ácidos. O resultado dos cálculos mostraram uma função trabalho de 6.8 eV. O valor encontrado é sobrestimado em comparação ao reportado experimentalmente na literatura (Greiner e Lu, 2013).

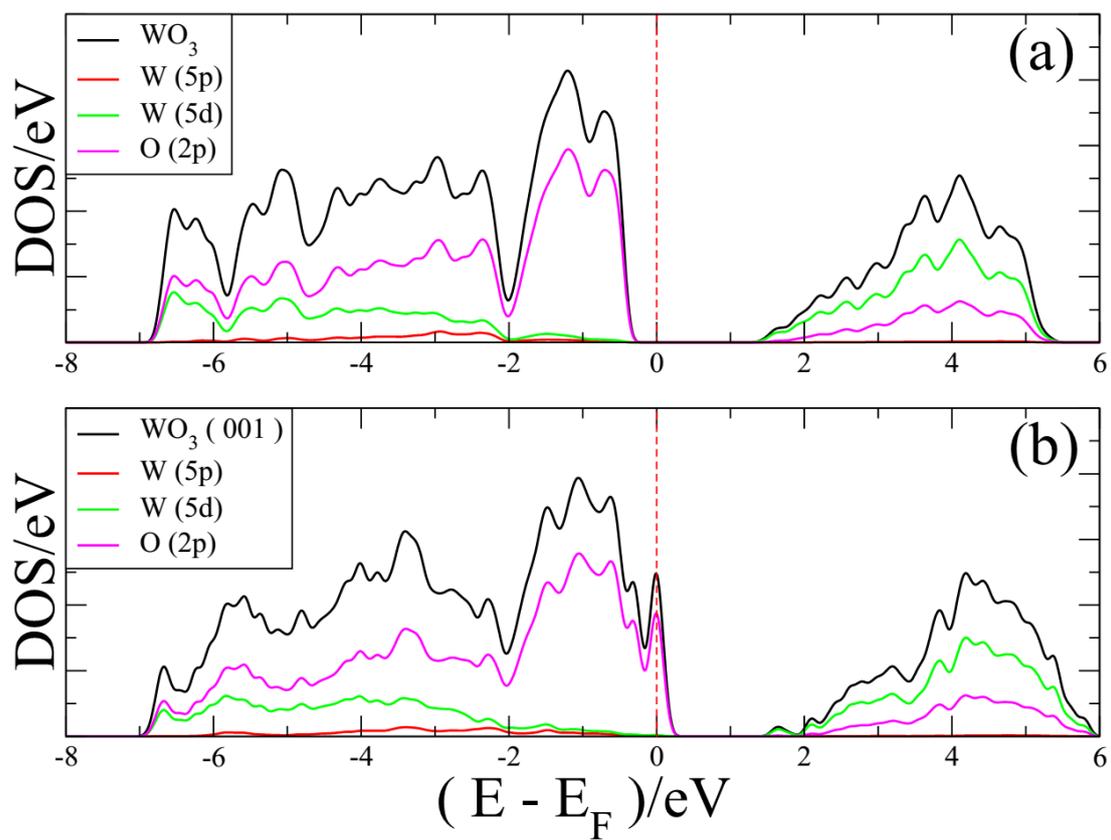


Figura 6.12: Comparação da densidade de estados total e parcial da supercélula do WO_3 (a), e da superfície WO_3 (001) (b). A energia foi zerada e normalizada com o nível de Fermi. Fonte: Autor.

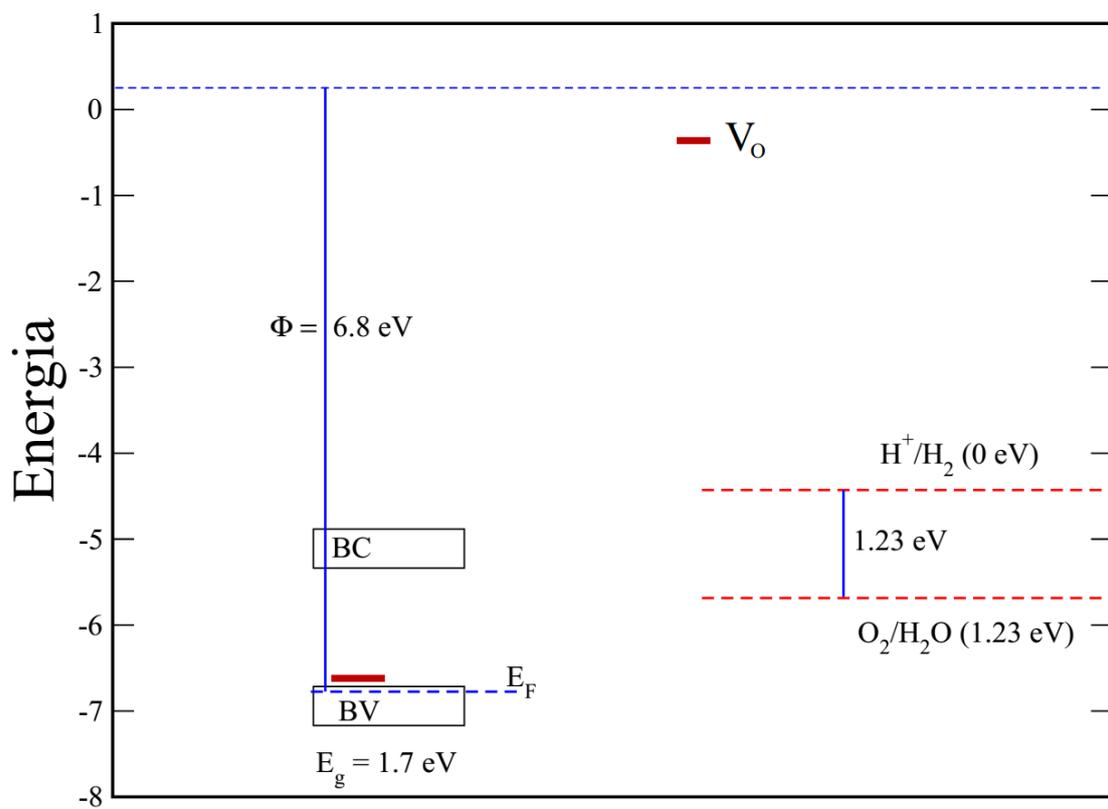


Figura 6.13: Função trabalho e comparação em energias da posição das bandas de valência e condução da superfície (001) do WO_3 com as posições dos potenciais de oxidação/redução da água. Fonte: Autor.

6.2 Monoclínico $BiVO_4$

6.2.1 Resultados LSV

As amostras com 3, 5 e 7 camadas de deposição descritas na Tabela 5.3 do Capítulo 5 foram medidas.

Na Figura 6.14 são apresentadas os resultados da LSV para as amostras $bvo3$, $bvo5$ e $bvo7$. A amostra $bvo3$ apresentou uma densidade de corrente de $3.20 \mu A/cm^2$ para $1.23 V_{RHE}$. As amostras $bvo5$ e $bvo7$ mostraram uma densidade de corrente de $34.0 \mu A/cm^2$ e $14.0 \mu A/cm^2$, respectivamente. Além disto, o formato da curva como no indicado pelo ponto A indica uma alta recombinação dos elétrons fotoexcitados da banda de condução até a banda de valência.

Também é observado um potencial limiar onde a densidade de corrente é zerada para potenciais externos de $0.8 V_{RHE}$. Para potenciais menores a $0.8 V_{RHE}$ como mostrado no ponto B, densidades de corrente negativas são observadas, indicando um comportamento catódico ou tipo "p". Devido a isto não foi possível estudarmos as regiões de banda plana como feito para o óxido de tungstênio (Figura 6.2). Estes resultados permitem concluir que a amostra $bvo5$ é a de melhor resposta.

6.2.2 Resultados EIS

A resposta referente à resistência a passagem dos elétrons do eletrólito para os filmes de $bvo3$, $bvo5$ e $bvo7$ foi medida utilizando a EIS. O resultado é apresentado na Figura 6.15.

Percebe-se, uma tendência à resistência para as amostras $bvo3$ e $bvo7$ como assinalado no ponto A. Levemente menos resistiva, mostrou-se a amostra $bvo5$ como indicado no ponto B. Sendo assim, confirma-se a "melhor" densidade de corrente observada na Figura 6.14.

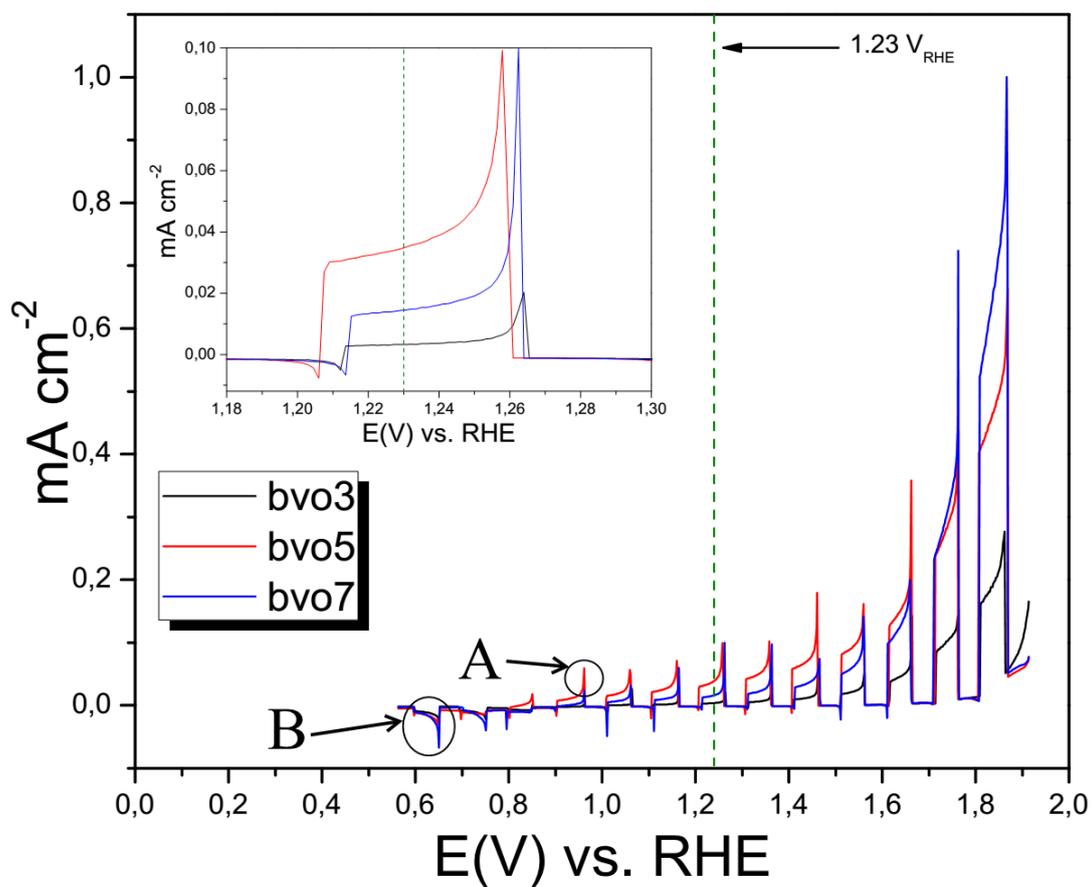


Figura 6.14: Medidas fotoeletroquímicas do vanadato de bismuto para diferentes espessuras (*bvo3*, *bvo5* e *bvo7*) utilizando 1.0 M de *KOH* como eletrólito com um *pH* de 13. Fonte: Autor.

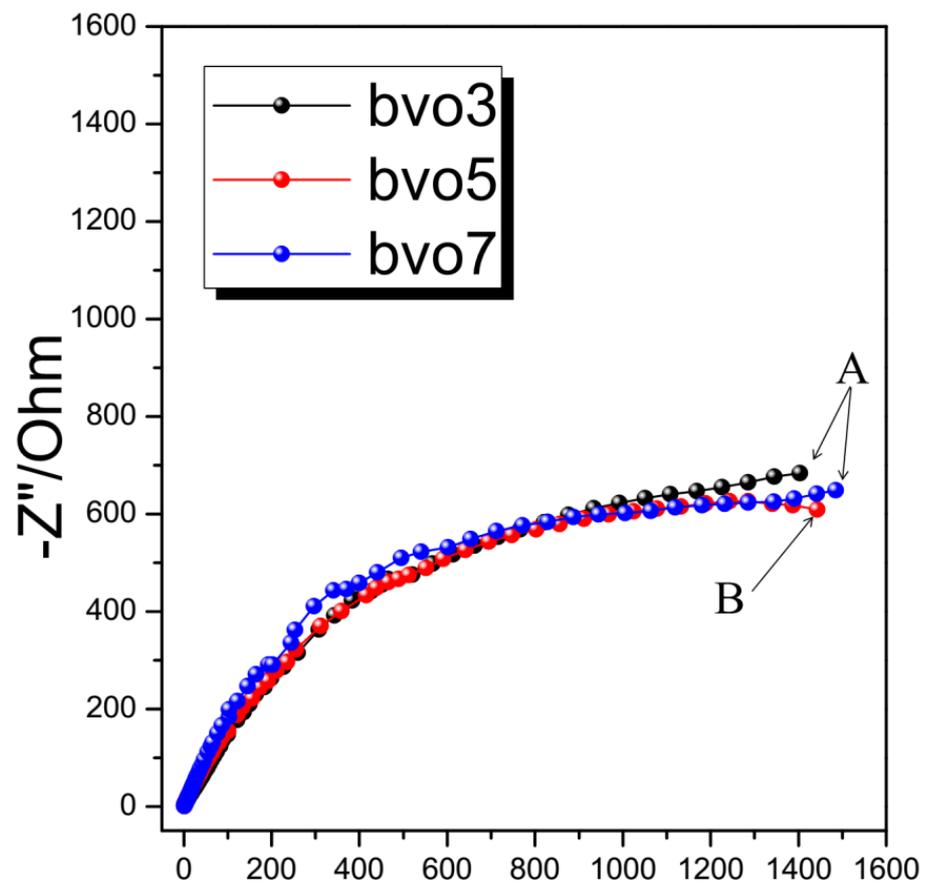


Figura 6.15: Medidas de impedância fotoeletroquímica dos fotoânodos para todas as espessuras feitas num eletrólito de 1.0 M de KOH com pH 13. Fonte: Autor.

6.2.3 Resultados SEM

Na Figura 6.16 podemos observar a morfologia dos filmes de vanadato de bismuto para as diferentes camadas de deposição obtidos utilizando o spin coating como método de deposição.

Para um aumento de 15000 vezes ($1\mu m$) observa-se uma morfologia similar para todas as amostras. Um aumento na magnificação de 50000 vezes (200nm) mostrou diferentes graus de porosidade. A amostra *bvo3* e *bvo7* mostraram-se mais porosas que a amostra *bvo5*. Com isto, podemos afirmar que apesar de termos áreas superficiais maiores (*bvo7* e *bvo3*), não necessariamente observaremos melhores respostas. De fato, uma análise da estrutura eletrônica é necessária para compreendermos essas diferenças.

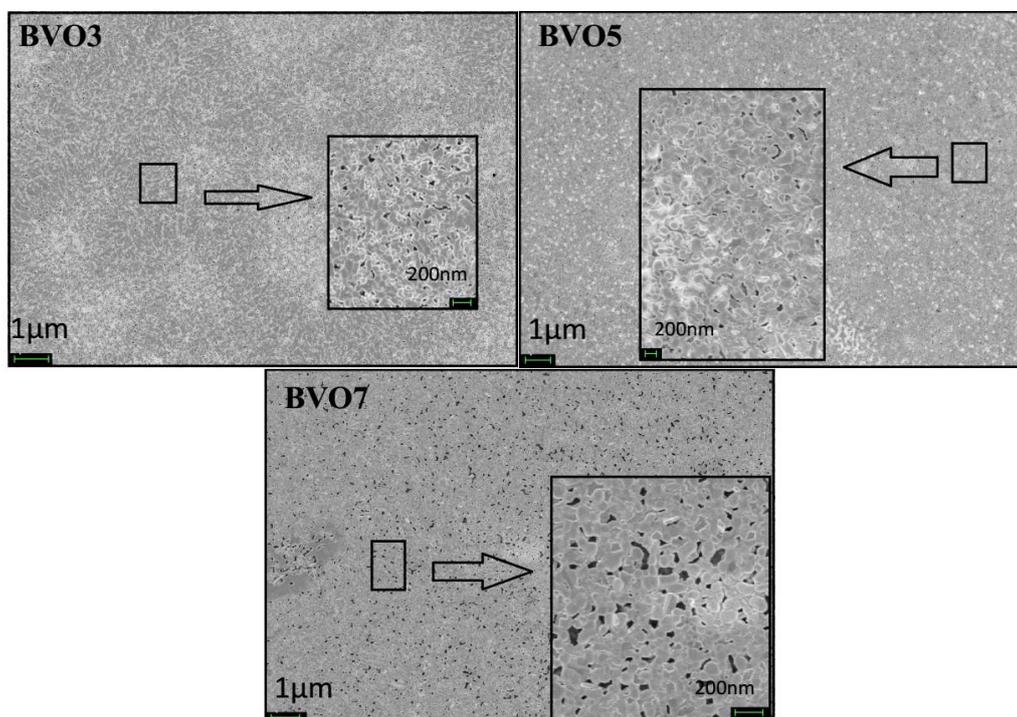


Figura 6.16: Imagens utilizando FEG-MEV da superfície dos fotoânodos para as diferentes espessuras estudadas. Fonte: Autor.

6.2.4 Resultados UV-Vis

A absorção total dos filmes de vanadato de bismuto para todas as camadas mostrou-se dependente da espessura como mostra a Figura 6.17. Com isto, energia de absorção para a amostra *bvo3* de 2.35 eV foram observadas. Para as amostras *bvo5* e *bvo7* foram registradas absorções com energias de 2.25 eV e 1.96 eV, respectivamente.

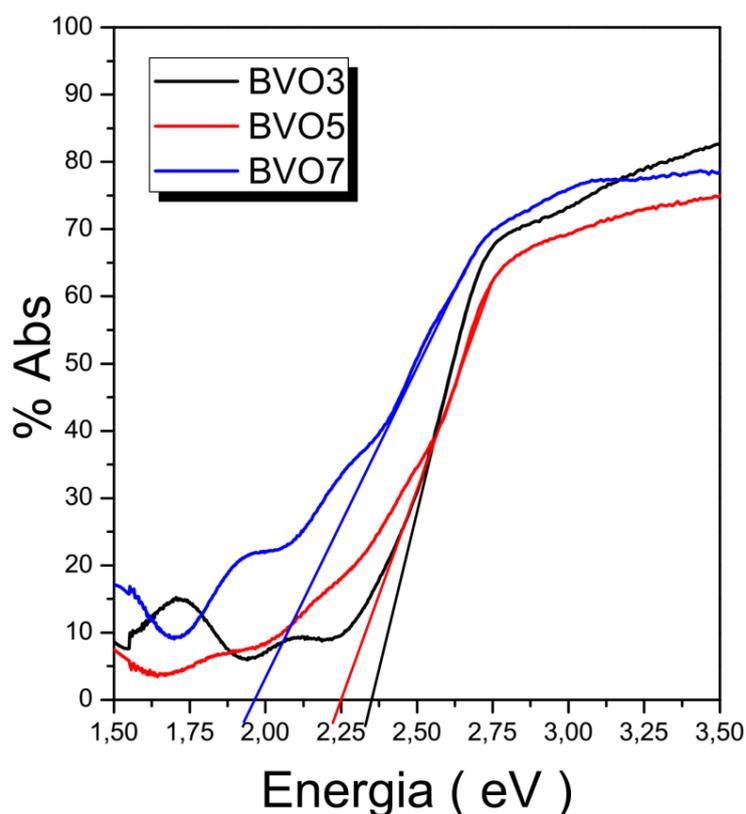


Figura 6.17: Curvas de UV-Vis para determinação da absorção óptica dos fotoânodos para todas as espessuras. Fonte: Autor.

6.2.5 Resultados XRD-Método Rietveld

Na Figura 6.18 são apresentadas os análises dos perfis de XRD usando o método Rietveld. Podemos confirmar a existência da fase monoclínica com grupo espacial $I2/a$ correspondente ao vanadato de bismuto, com ficha cristalográfica JCPDS 14-0688, para todas as amostras e uma fase secundária associada ao *FTO* descrita na seção 5.1.5. Adicionalmente, uma terceira fase é observada somente para a amostra

bvo7 (Figura 6.18c) associada ao óxido de vanádio V_2O_5 . Os cálculos mediante o método Rietveld revelam que entre as amostras existe apenas uma diferença de 0.02 % entre seus respectivos parâmetros de rede. Tais parâmetros possuem similitude aos da rede cristalina do *FTO* permitindo que os cristais de vanadato de bismuto dos filmes preparados se acoplem facilmente sem originar tensões entre eles.

Além disso, foi calculado o tamanho médio dos cristalitos para todas as amostras, sendo estes da ordem de 87.44, 79.51 e 71.06 nm para *bvo3*, *bvo5* e *bvo7*, respectivamente. Também foi observado uma tendência a se originarem vacâncias de bismuto (sítio 4e) e oxigênio (sítio 8f) para todas as amostras.

A amostra *bvo3* apresentou, a partir dos refinamentos, vacâncias atômicas de bismuto de 0.090 % e de oxigênio ao 0.079 %. Para a amostra *bvo5*, vacâncias de bismuto de 0.18 % e oxigênio de 2.79 % foram encontradas. Por último, a amostra *bvo7* revelou também vacâncias atômicas de bismuto de 0.038 % e oxigênio de 0.25 %. O incremento das vacâncias de bismuto observados nas amostras *bvo3* → *bvo5* levaria ao aparecimento da fase adicional associada ao óxido de vanádio na amostra *bvo7*.

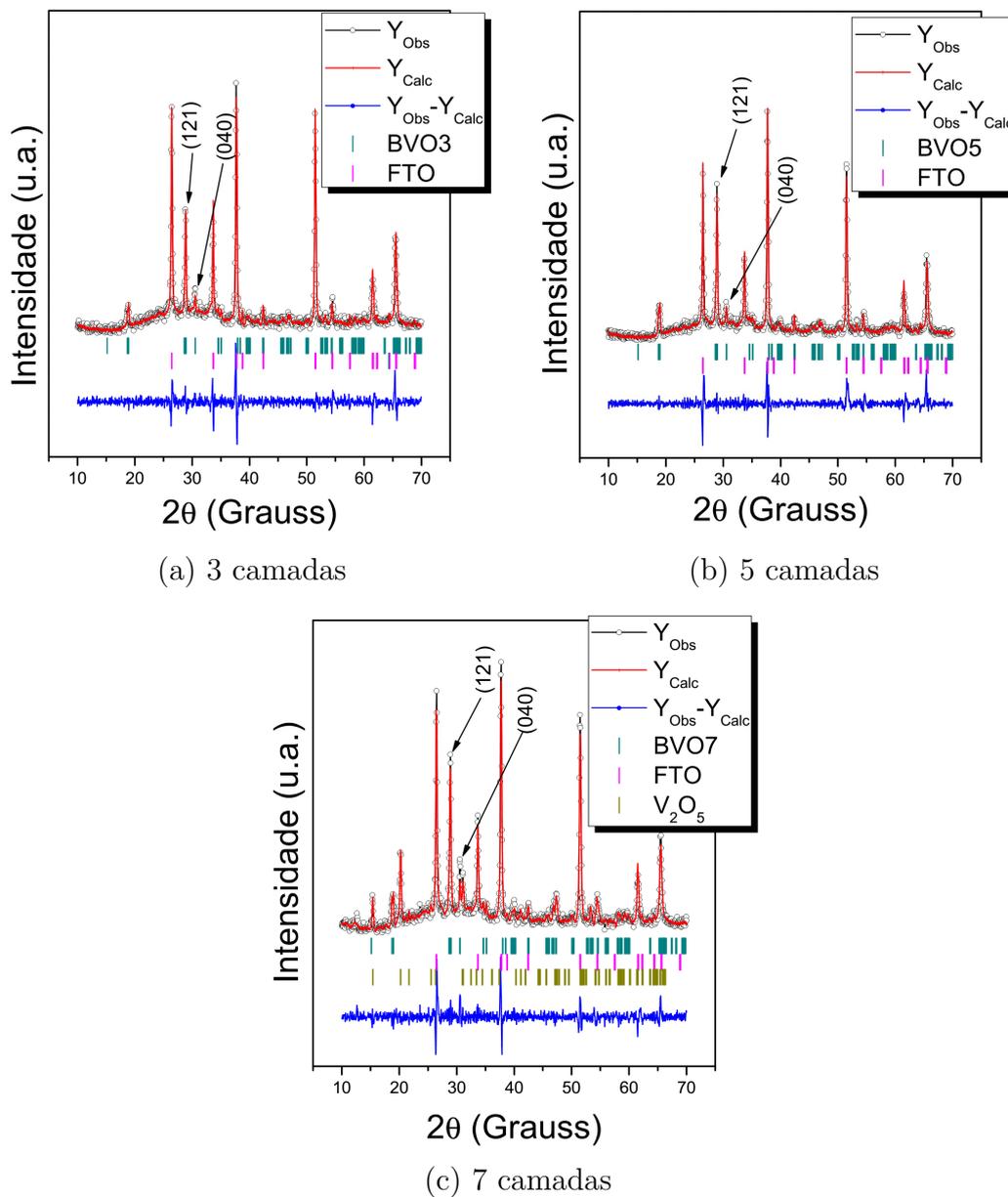


Figura 6.18: Medidas de XRD e ajustadas usando o Método Rietveld para as amostras. $bvo3$. $bvo5$. $bvo7$. Para todos os casos Y_{Obs} = Intensidades observados, Y_{Calc} = Intensidades calculados, $Y_{Obs}-Y_{Calc}$ = Diferença entre os intensidades observados e calculados. Fonte: Autor.

6.2.6 Resultados Teóricos: Bandas

Na Figura 6.19 são apresentados os resultados para as bandas de energia correspondente ao sistema monoclínico do vanadato de bismuto com parâmetros de rede otimizados. É observada a natureza indireta do band gap principal (I) com energia de 2.13 eV no ponto $N|H \rightarrow M$. É observado um indireto band gap de energia 2.15 eV (II) no ponto $\Gamma|I \rightarrow I$ e um band gap direto de 2.23 eV (III) no ponto $M \rightarrow M$.

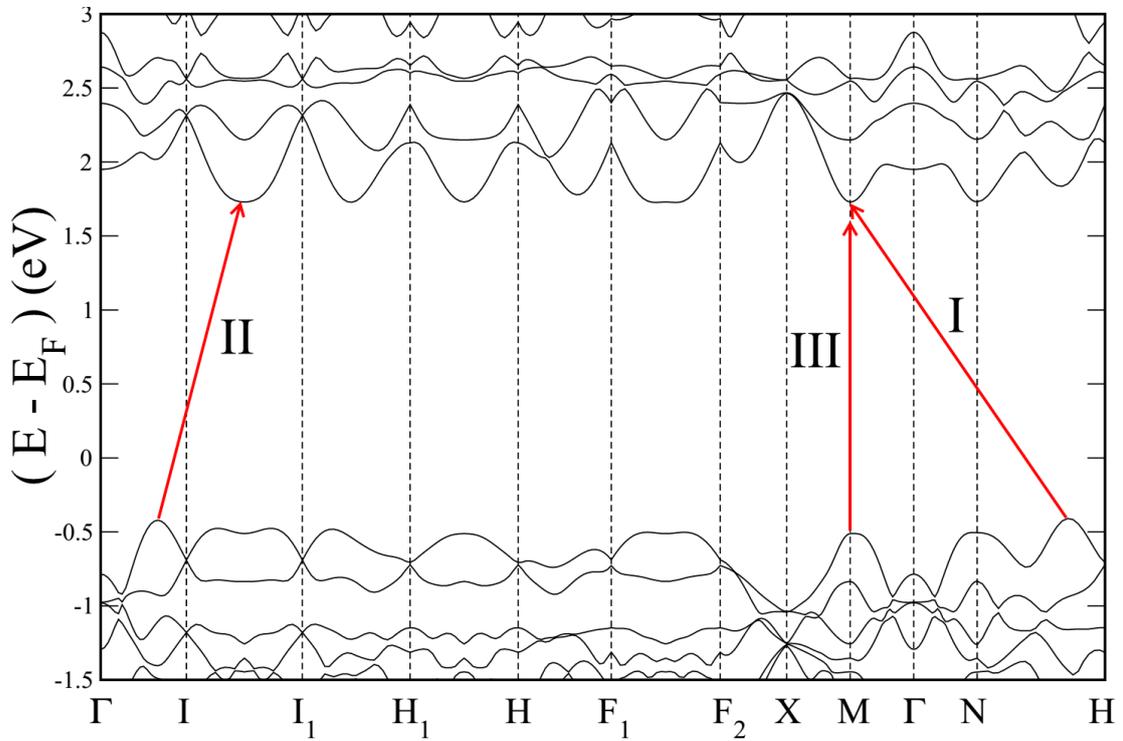


Figura 6.19: Bandas de energia do vanadato de bismuto com destaque em três pontos. (I) band gap indireto principal, (II) band gap direto e (III) indireto secundários. A energia foi zerada e normalizada com o nível de Fermi. Fonte: Autor.

Percebe-se também que em regiões próximas ao topo da banda de valência com energias de -0.5 eV as bandas mostram-se levemente estendidas no caminho $I \rightarrow I_1$ e $F_1 \rightarrow F_2$ em comparação com o observado nos pontos $\Gamma \rightarrow I$, $X \rightarrow M \rightarrow \Gamma$ mostrando uma diferença na massa efetiva dos portadores de carga dependendo das direções dentro do cristal. Por outro lado, na base da banda de

condução, com energias próximas a 1.75 eV as bandas mostram-se o suficientemente estreitas indicando uma maior mobilidade dos portadores de carga nestas regiões.

6.2.7 Resultados Teóricos: DOS

Na Figura 6.20 a densidade de estados local e parcial do vanadato de bismuto é apresentada. Para energias próximas aos -10 eV são observadas hibridizações dos estados $Bi/6s$, $O/2s$ e $V/3d$, sendo a predominante as do orbital $Bi/6s$.

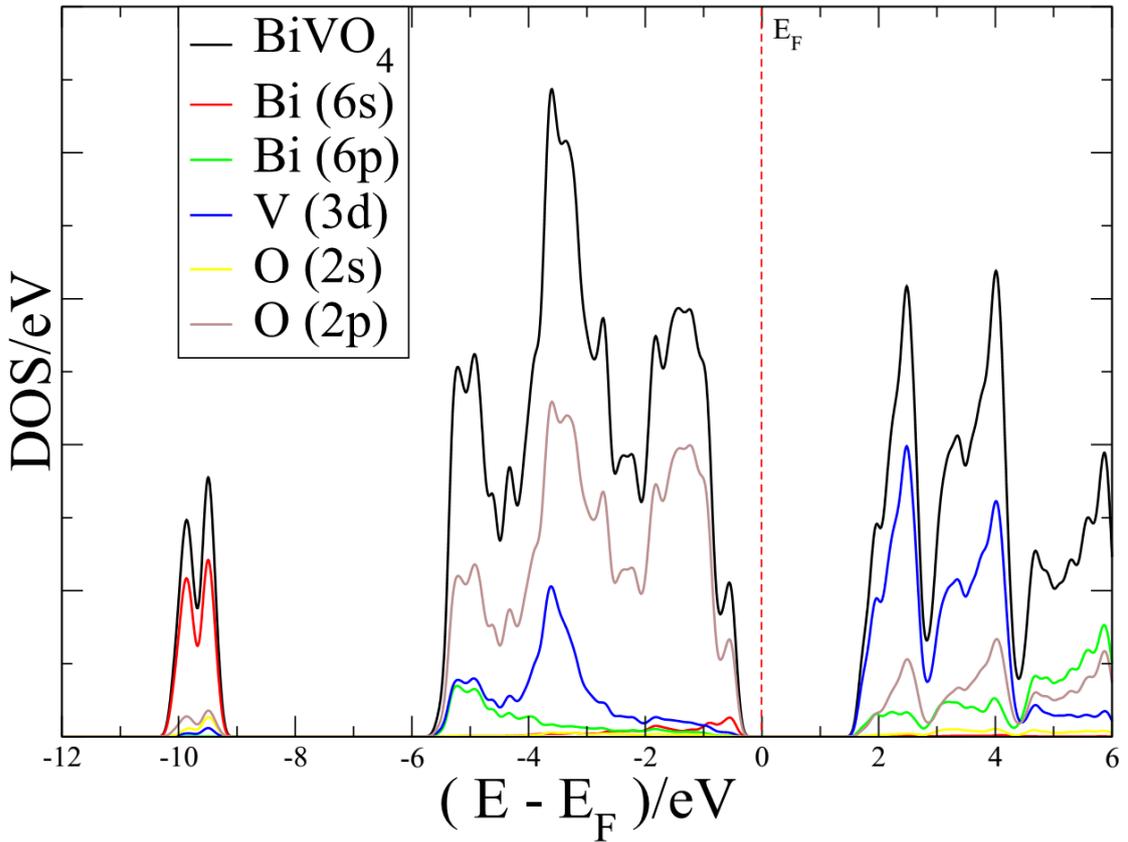


Figura 6.20: Densidade de estados total e parcial para o vanadato de bismuto em regiões desde -12 até 6 eV . A energia foi zerada e normalizada com o nível de Fermi. Fonte: Autor.

Para o intervalo entre energias desde -6 eV até -0.5 eV observa-se hibridizações dos orbitais $Bi/6p$, $V/3d$, $Bi/6s$ e $O/2p$ sendo esta última a de maior participação. Destaquemos a existência de hibridizações dos orbitais $Bi/6s$ e $O/2p$

no topo da banda de valência. Na base da banda de condução é principalmente ocupada por estados localizados do $V/3d$, sendo estes os responsáveis pela localização dos elétrons produzindo acúmulo de carga e facilitando à recombinação destes até a banda de condução. Existem também hibridizações dos orbitais $O/2p$ e $Bi/6p$ para energias maiores na banda de condução.

6.2.8 Resultados Teóricos: DOS das vacâncias do $BiVO_4$

Na Figura 6.21 mostram-se as densidade de estados, total e parcial, das vacâncias arbitrárias geradas no vanadato de bismuto.

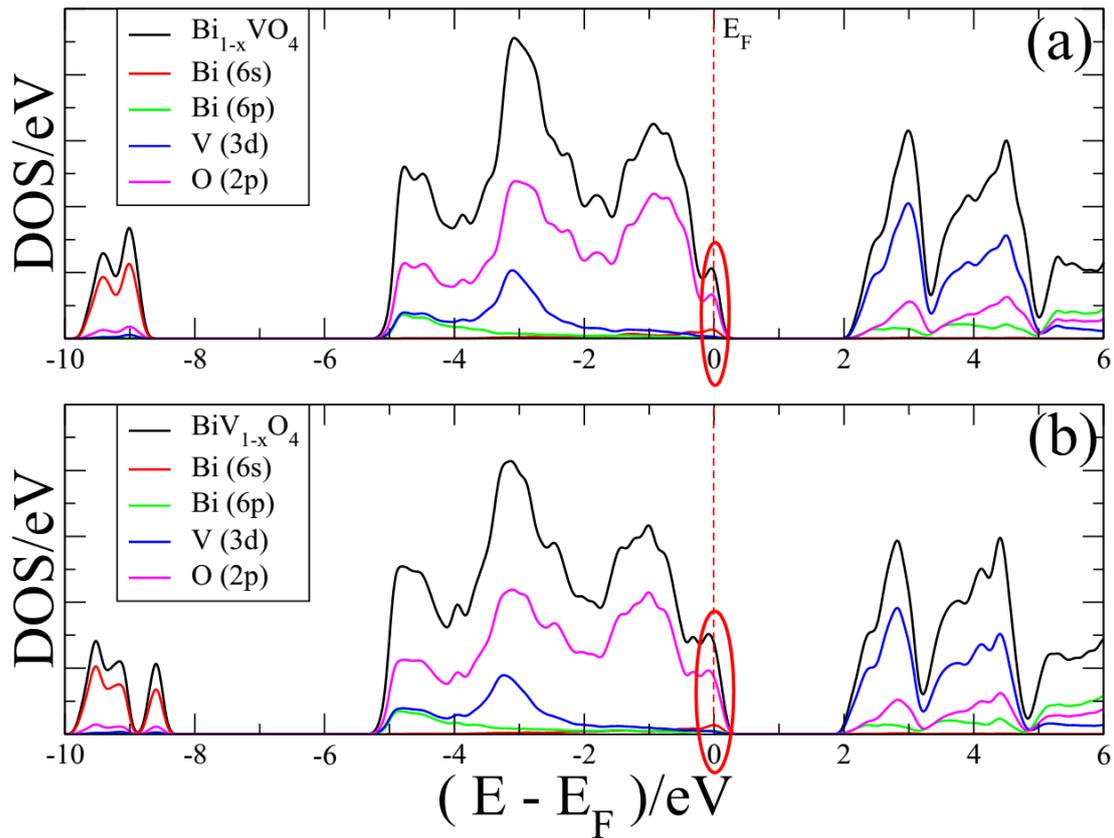


Figura 6.21: Comparação da densidade de estados total e parcial do $BiVO_4$ "bulk" com uma vacância de bismuto (a), e uma vacância de vanádio (b). A energia foi zerada e normalizada com o nível de Fermi. Fonte: Autor.

Para ambos casos ocorrem uma redução do band gap. Na Figura 6.21(a) um band gap de 1.84 eV foi observada para o vanadato de bismuto com uma vacân-

cia de bismuto. Além disto, o nível de Fermi deslocou-se para energias negativas em comparação com o observado na Figura 6.20 correspondente à DOS do sistema puramente estequiométrico, indicando a possibilidade da aparição de estados aceptores.

Na Figura 6.21(b) um band gap de 1.7 eV é mostrado para o vanadato de bismuto com uma vacância de vanádio. Além disso, em energias -9 eV novos estados são gerados com participações do $Bi/6s$ e $O/2p$, sendo a contribuição do bismuto, predominante. No topo da banda de valência estados aceptores são gerados. Para ambos casos, uma tendência a comportamentos tipo "p" são induzidos pela falta destes átomos, entrando em concordância com os resultados experimentais obtidos neste trabalho expostos na Figura 6.14 (medidas LSV eletroquímicas), assim como, pelas resultados obtidos utilizando o método Rietveld a partir dos dados experimentais de difração de raios-X das amostras.

Na Figura 6.22 a densidade de estados total e parcial do vanadato de bismuto com vacâncias de oxigênio é apresentado. Diferenças imperceptíveis são observadas. Estados localizados são gerados pelas vacâncias de oxigênio geradas na estrutura mostrando um comportamento tipo "n" do semiconductor. Estes estados localizados estão associados aos orbitais $V/3d$, $Bi/6p$ e $O/2p$.

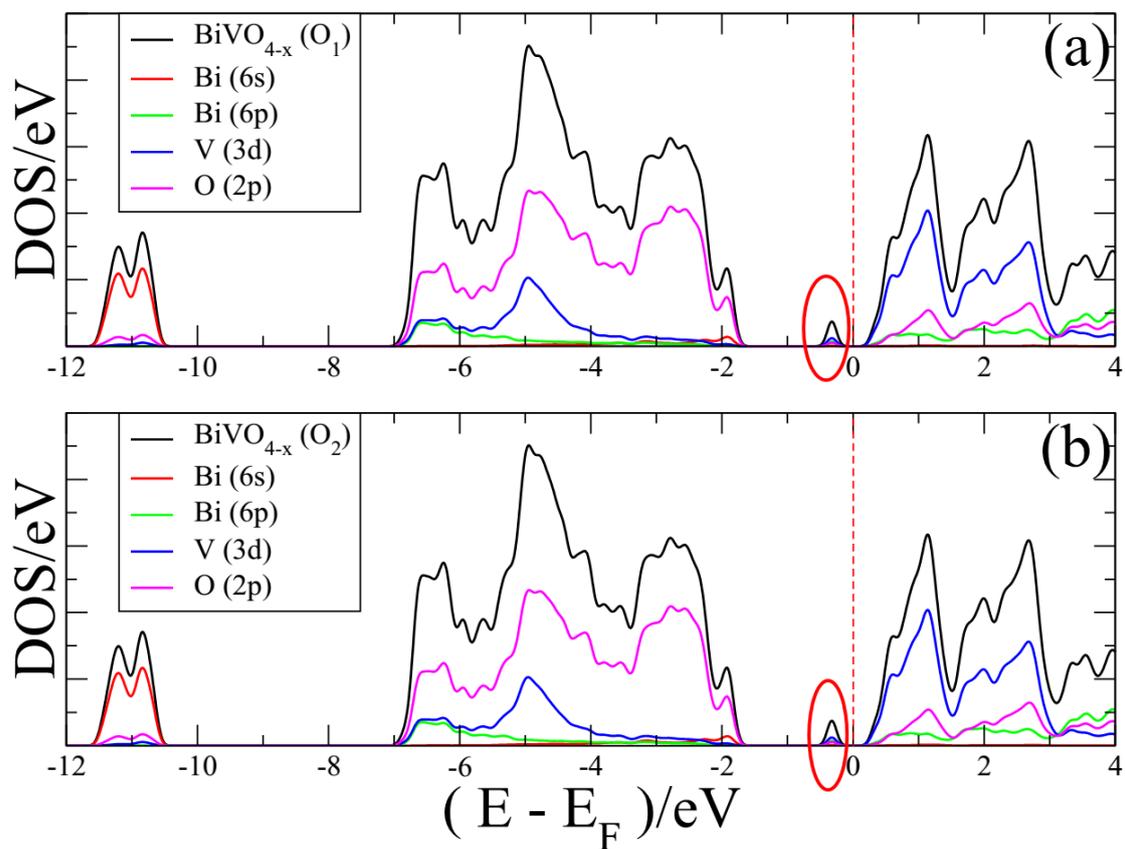


Figura 6.22: Comparação da densidade de estados total e parcial do $BiVO_4$ "bulk" com uma vacância de oxigênio (O_1) (a), e uma vacância de oxigênio (O_2) (b). A energia foi zerada e normalizada com o nível de Fermi. Fonte: Autor.

6.2.9 Resultados Teóricos: DOS da Superfície (010) do $BiVO_4$

Na Figura 6.23 são apresentados as densidades de estados local e parcial da comparação do "bulk" com a superfície (010) do vanadato de bismuto. Podemos observar que para energias próximas a -10 eV existe um alargamento e/ou desdobramento dos estados associados ao $Bi/6s$ e $O/2p$. Também, em regiões próximas ao topo da banda de valência são gerados estados aceptores devido ao enfraquecimento das ligações atômicas na superfície do material, assim como também as distorções dos átomos geradas na superfície do semiconductor devido à falta de simetria existente nestas regiões. Uma redução do band gap também é observada. Estes estados gerados nas proximidades da banda de valência estão particularmente associados aos orbitais $O/2p$. Além disso, percebemos também, uma diminuição na quantidade de estados $V/3d$ e a quase completa ausência de orbitais $Bi/6s$ nas imediações da banda de valência.

Uma redistribuição de estados também é observada na base da banda de condução em comparação com o material em "bulk". Estados $V/3d$ hibridizando com $O/2p$ e $Bi/6p$ são observados para energias maiores a 2 eV até o fundo da banda de condução.

Em seguida, foram realizados cálculos com vacâncias arbitrárias de oxigênio na superfície do vanadato de bismuto (010). O primeiro caso, tratou-se de uma vacâncias do O_1 a qual encontra-se em posições próximas ao átomo de bismuto, sendo assim, podemos observar na Figura 6.24(a) que a densidade de estados mostrou uma redução do band gap para 1.5 eV mantendo certa similitude com o band gap observado na densidade de estados para a superfície (010), sem vacâncias. Além disso, na Figura 6.24(b) ocorre um acoplamento e/ou mistura dos estados. O caráter principal destes estados são principalmente dos orbitais $O/2p$. É importante

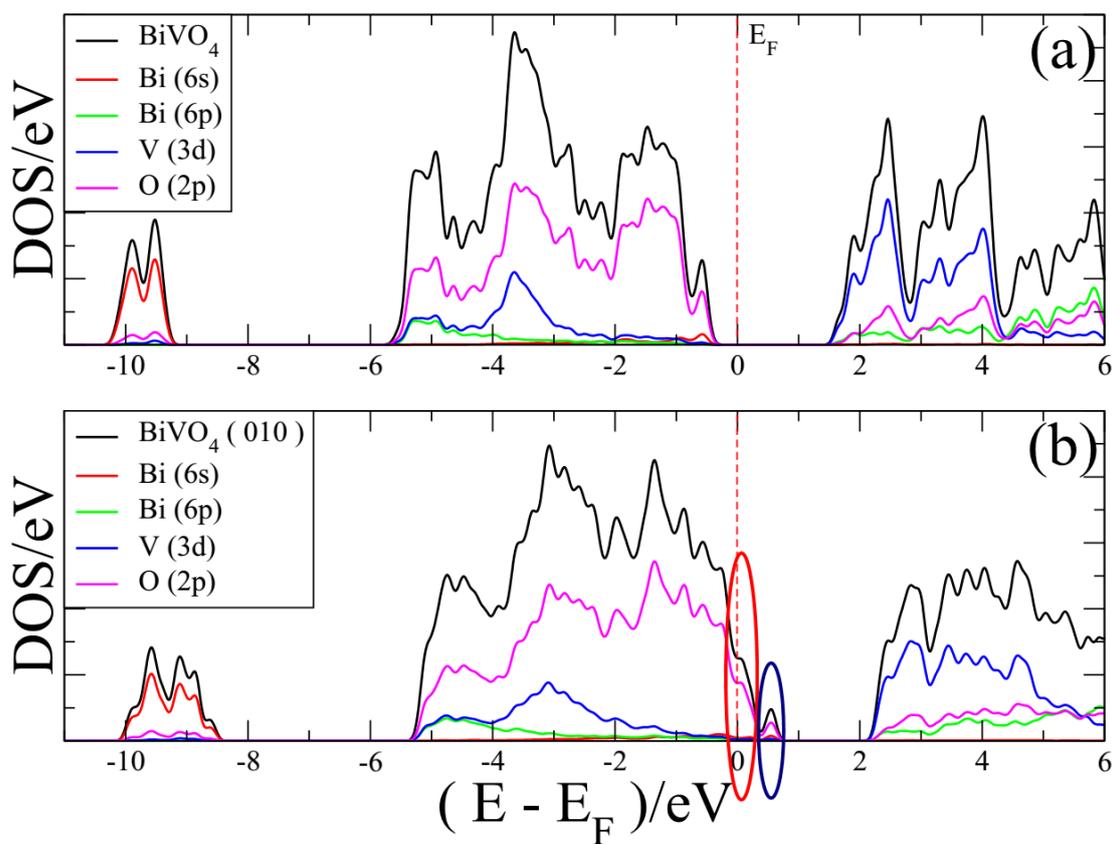


Figura 6.23: Comparação da densidade de estados total e parcial super celda do $BiVO_4$ (a), e da superfície $BiVO_4$ (010)(b). A energia foi zerada e normalizada com o nível de Fermi. Fonte: Autor.

ressaltar a quase extinção dos orbitais $Bi/6s$ presentes no topo da banda de valência para a superfície nesta direção.

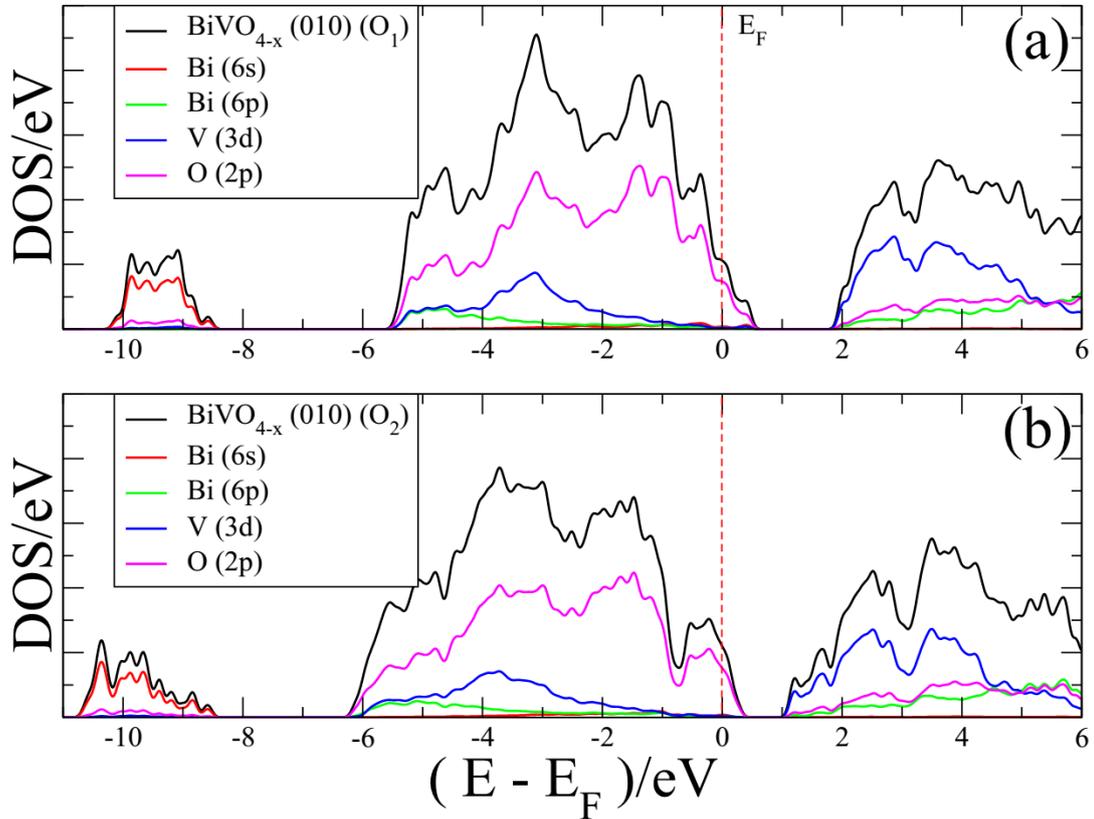


Figura 6.24: Densidade de estados total e parcial da superfície (010) do $BiVO_4$ com uma vacância de oxigênio em proximidades do bismuto(a) e com uma vacância de oxigênio em proximidades do vanádio(b). A energia foi zerada e normalizada com o nível de Fermi. Fonte: Autor.

Foi calculado também para uma vacância de oxigênio na vizinhança do vanádio. Os resultados mostrados na Figura 6.24(b) indicam um aumento na largura dos estados em cercanias à região do nível de Fermi. Isto nos faz pensar na possibilidade de uma grande distorção atômica nestas regiões em comparação com o observado na Figura 6.24(a). Podemos concluir que, vacâncias de oxigênio na superfície relacionadas ao vanádio tornam-se instáveis em comparação com as associadas ao bismuto.

Na Figura 6.25 e Figura 6.26 são comparadas as densidades de carga obtidas

após o cálculo. Podemos observamos o efeito na distribuição da carga para as vacâncias geradas (V_O). A região cor wine é associada com o acúmulo de carga, e a verde com a depleção da carga.

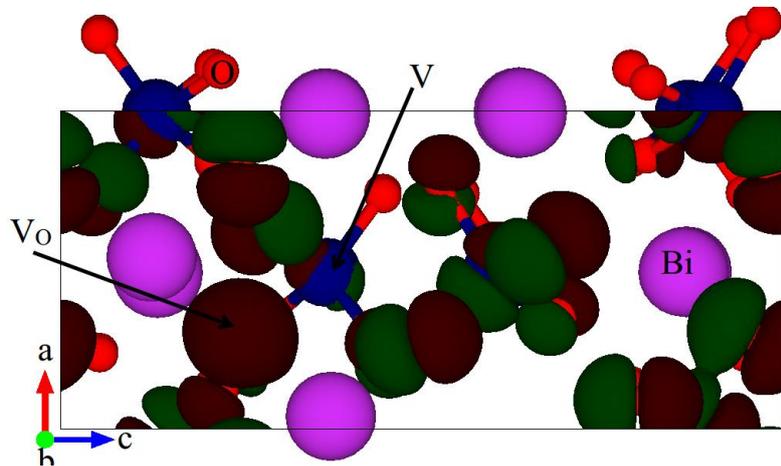


Figura 6.25: Densidade de carga da superfície (010) do $BiVO_4$ com uma vacância de oxigênio em proximidades do bismuto. A cor wine indica a zona de acumulação e a cor verde a zona de depleção da carga. Fonte: Autor.

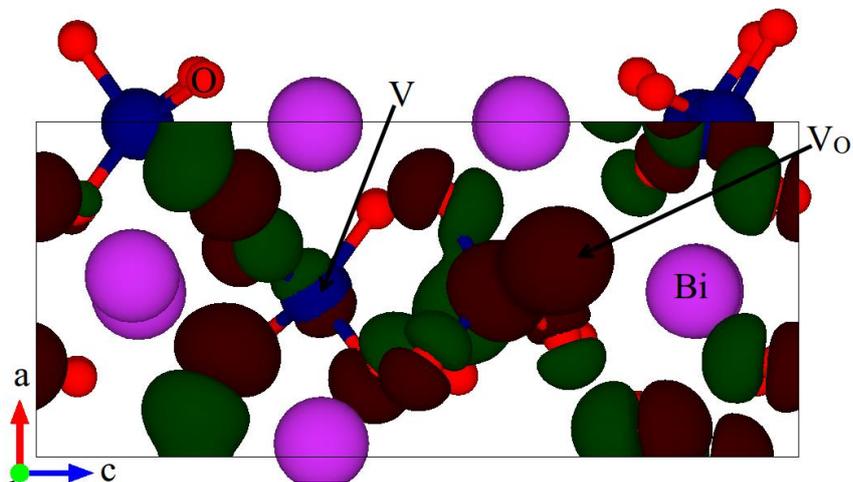


Figura 6.26: Densidade de carga da superfície (010) do $BiVO_4$ com uma vacância de oxigênio em proximidades do vanádio. A cor wine indica a zona de acumulação e a cor verde a zona de depleção da carga. Fonte: Autor.

6.2.10 Resultados Teóricos: Função trabalho

Por fim, é apresentado na Figura 6.27 a comparação dos resultados obtidos referentes aos valores da função trabalho teórico, assim como, às suas respectivas posições de bandas para cada caso em referência ao potencial oxidação/redução da água. Deve-se notar que para a superfície fechada obtivemos um valor de $\Phi_1 = 5.13 \text{ eV}$ com posições de bandas muito acima do requerido.

Quando as vacâncias são geradas, nota-se uma forte tendência ao deslocamento das bandas do vanadato de bismuto para potenciais mais negativos, favorecendo deste modo uma melhor redução do hidrogênio.

Podemos notar também a forte tendência de formar estados vazios nas proximidades do nível de Fermi, atuando como possíveis centros de recombinação. Deve-se salientar que estes cálculos são realizados a 0 K e fora de meios aquosos.

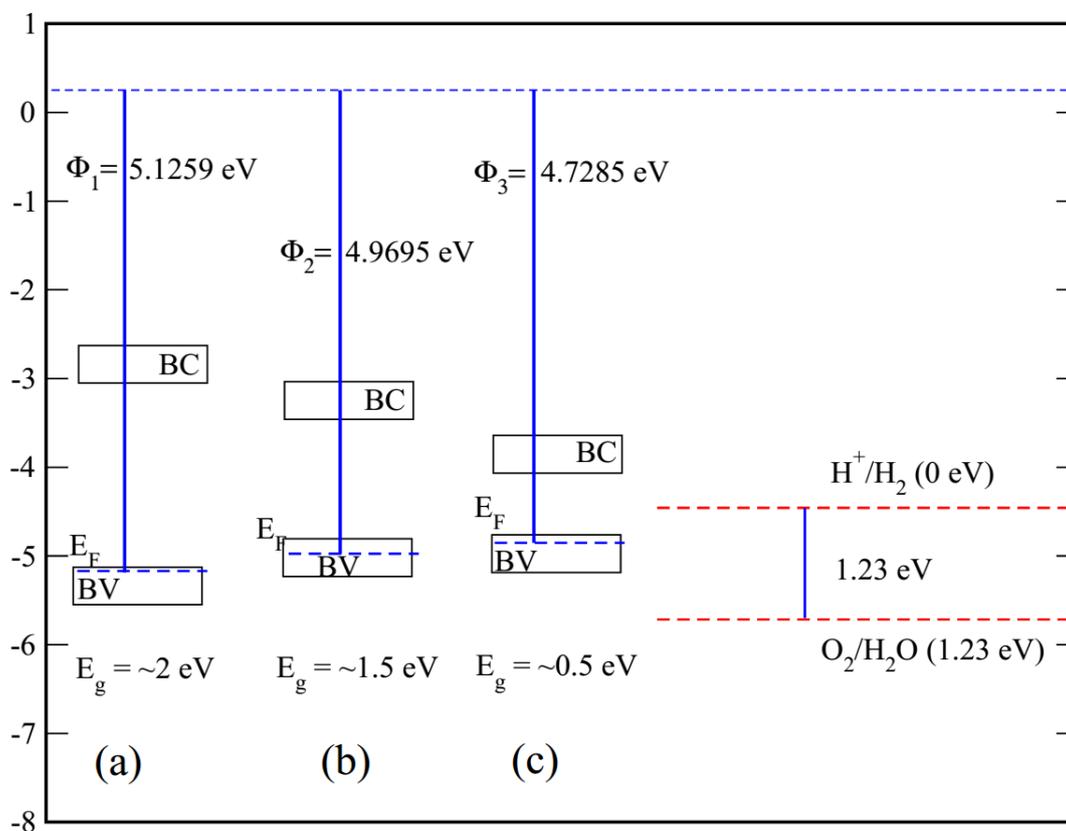


Figura 6.27: Função trabalho e comparação em energias da posição de bandas da superfície (010) do $BiVO_4$ estequiométrica(a), vacâncias de oxigênio O_1 em proximidades do bismuto(b) e vacâncias de oxigênio O_2 em proximidades do vanádio(c) com as posições dos potenciais de oxidação/redução da água. Fonte: Autor.

6.3 Triclínico $CuWO_4$

6.3.1 Resultados LSV

Na Figura 6.28 é apresentado um gráfico da LSV das amostras de tungstato de cobre preparadas por sputtering reativo. Observa-se que a fotocorrente produzida é quase nula para as amostras *cwo10* e *cwo15*. Não foi possível realizarmos as medidas para a amostra *cwo5*. Os semicondutores não apresentaram praticamente nenhuma atividade fotocatalítica com a exposição à luz Solar, como esperado.

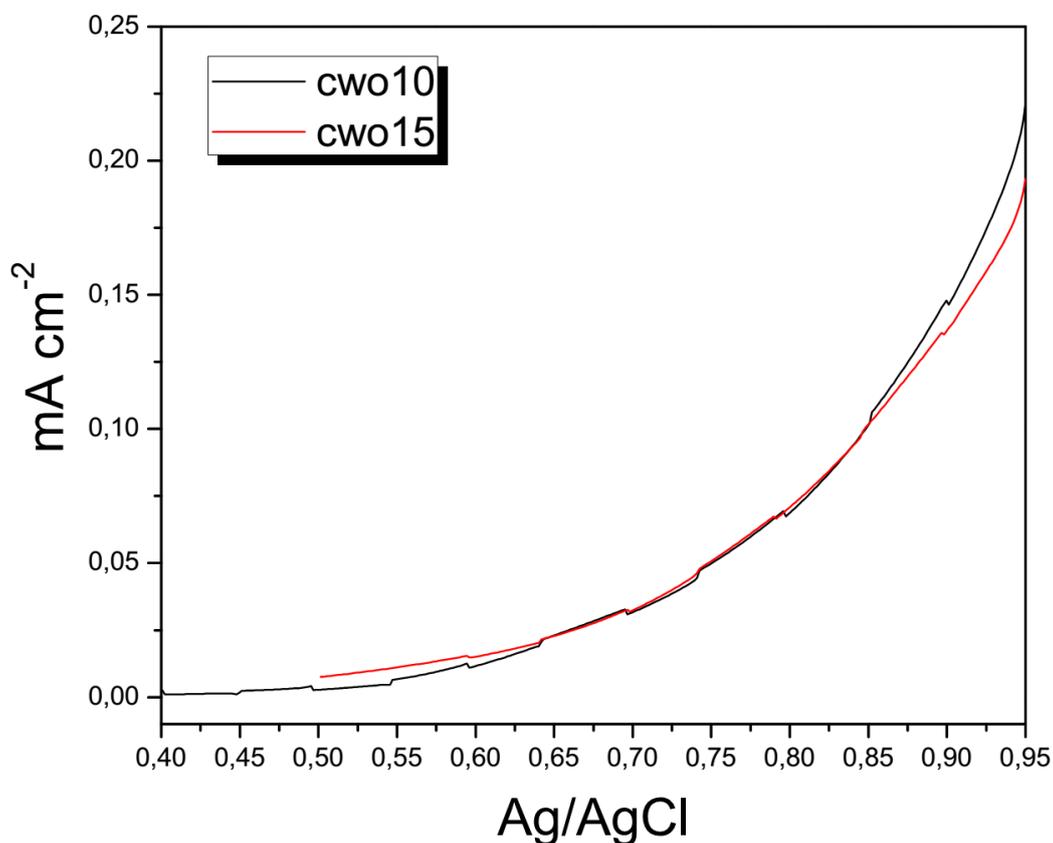


Figura 6.28: Medidas fotoeletroquímicas do tungstato de cobre para diferentes espessuras (*cwo5*, *cwo10*, *cwo15*) utilizando 1.0 M de KOH como eletrólito com um pH de 13. Fonte: Autor.

Por tanto, com esta atividade fotocatalítica pouco significativa não existe razão para realizar medidas de banda plana e EIS.

6.3.2 Resultados UV-Vis

Na Figura 6.29 são apresentadas as curvas de UV-Vis medidas para as amostras *cwo5*, *cwo10* e *cwo15*. A amostra *cwo5* mostrou uma absorção de 1.50 eV. As amostras *cwo10* e *cwo15* uma absorção de 1.30 eV é observada.

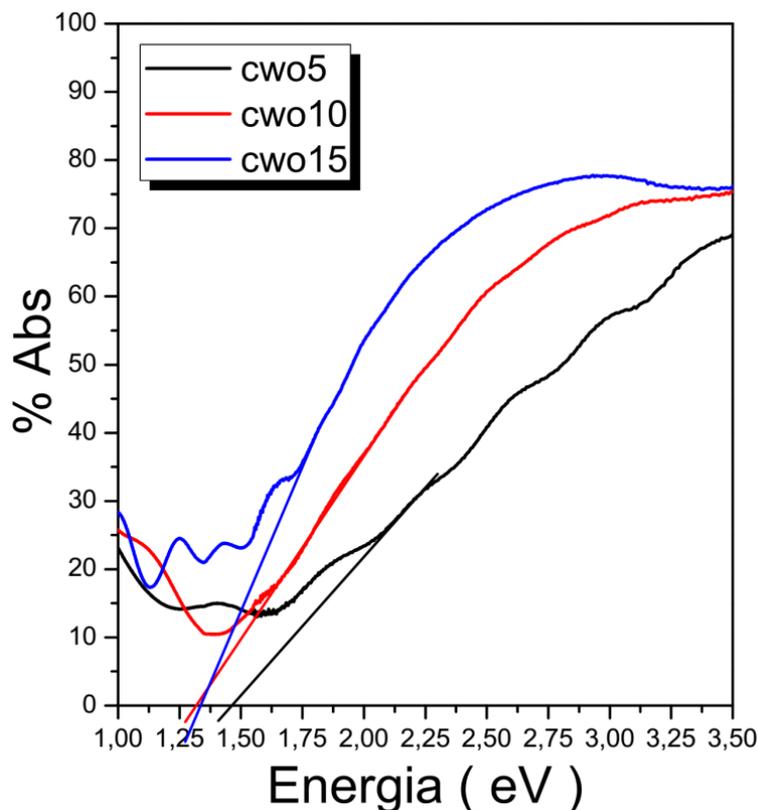


Figura 6.29: Curvas de UV-Vis para determinação da absorção óptica dos fotoânodos para todas as espessuras. Fonte: Autor.

É descartada a possibilidade de existir a fase associada ao óxido de tungstênio com energias de absorção na ordem dos 2.5 eV como observado na Figura 6.5. Portanto, posições não favoráveis aos potenciais de oxidação/redução são presumidas.

6.3.3 Resultados SEM

Na Figura 6.30 é apresentada uma imagem da morfologia da amostra *cwo15*. A imagem tem um aumento de 40000 vezes (200 nm) podemos notar uma compacta

superfície trazendo como consequência uma baixa área superficial de contato com o eletrólito diminuindo a probabilidade de existir algum processo foto eletrocatalítico.

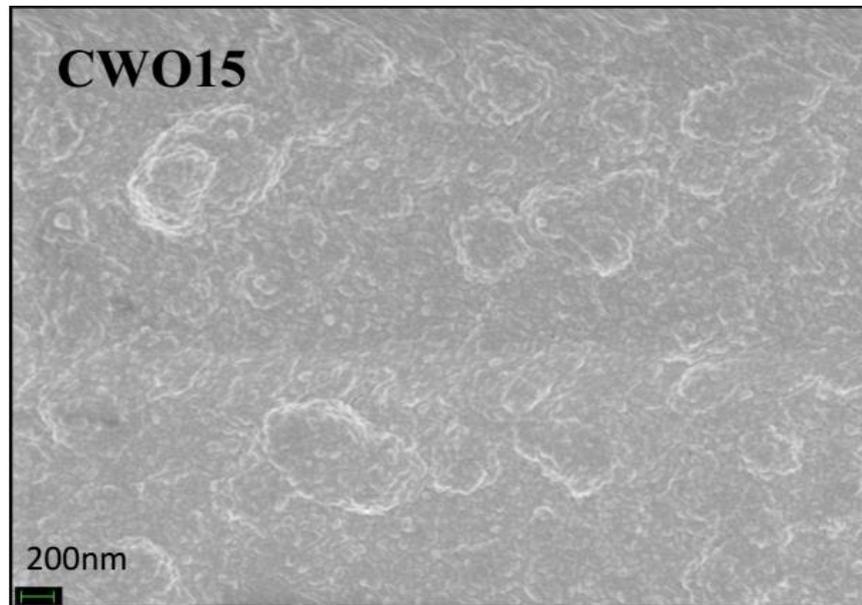


Figura 6.30: Imagens de SEM da superfície do *cwo15*. Fonte: Autor.

6.3.4 Resultados XRD

As análises de difração de raios-X (Figura 6.31) confirmaram a presença da fase triclínica com grupo espacial $P-1$ associada ao tungstato de cobre para a amostra *cwo15*. Além disto, a identificação das fases das amostras *cwo5* e *cwo10* pode ser induzida a partir da amostra *cwo15*. Pode-se ainda notar a presença da fase associada ao substrato *FTO*.

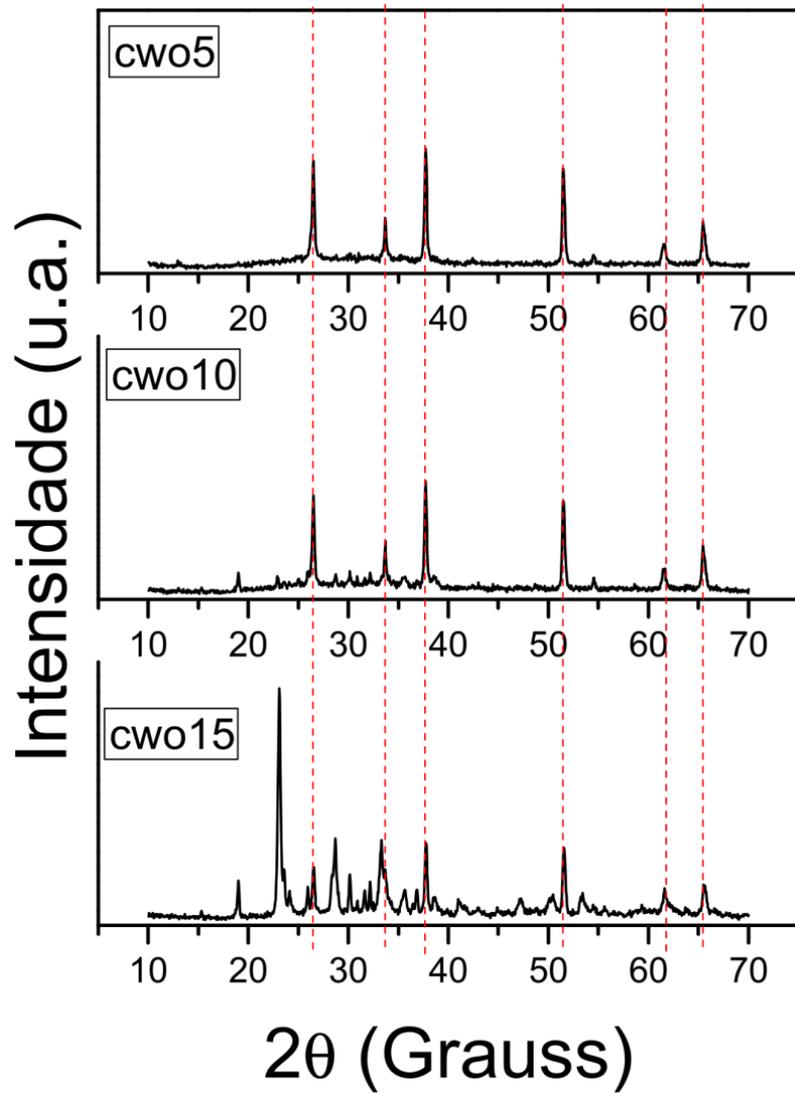


Figura 6.31: XRD das amostras de tungstato de cobre para todas as espessuras.
Fonte: Autor.

6.3.5 Resultados Teóricos: Estrutura de bandas

Na Figura 6.32 é apresentada a estrutura de bandas correspondente ao sistema triclínico otimizado do tungstato de cobre com parâmetros de rede:

$$a = 4.69 \text{ \AA}, b = 5.82 \text{ \AA}, c = 4.87 \text{ \AA}, \alpha = 91.63^\circ, \beta = 92.44^\circ, \gamma = 82.79^\circ.$$

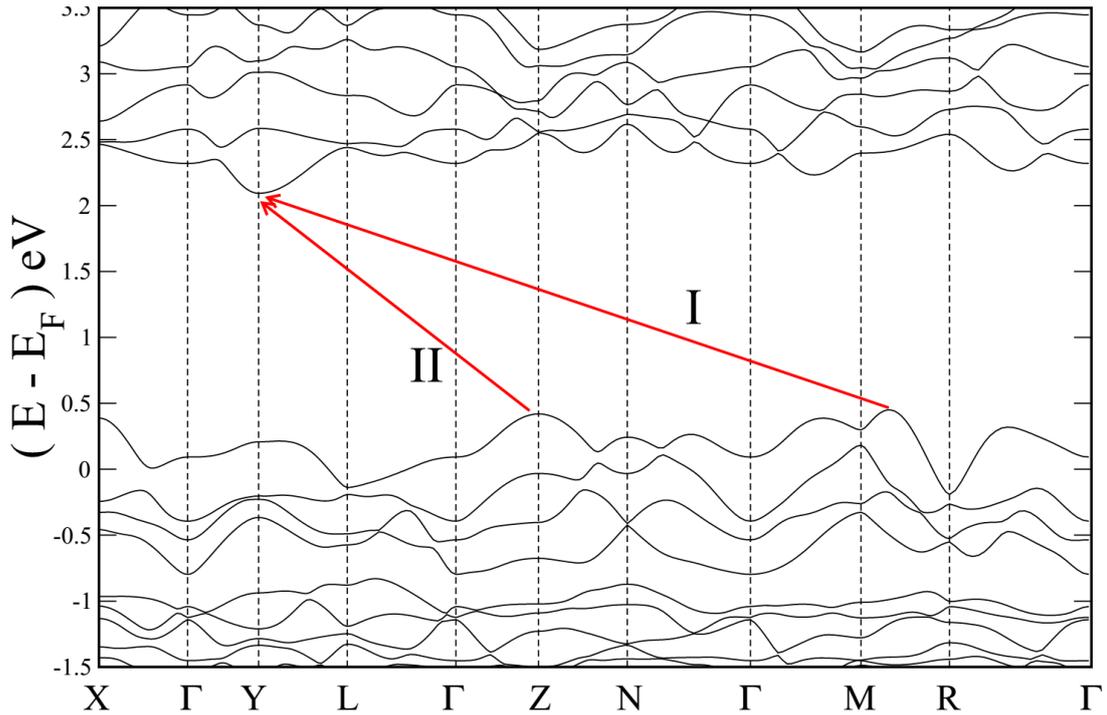


Figura 6.32: Bandas de energia do tungstato de cobre com destaque em dois pontos. (I) band gap indireto principal, (II) indireto secundários. A energia foi zerada e normalizada com o nível de Fermi. Fonte: Autor.

O band gap tem uma natureza indireta e com uma energia de 1.67 eV no ponto $M|R \rightarrow Y$ (I) e um band gap secundário indireto e próximo de 1.65 eV no ponto $Z \rightarrow Y$ (II). Estes valores de absorção corroboram com os resultados mostrados na Figura 6.29. Além disto, podemos observar em energias próximas aos 0.5 eV , bandas levemente estendidas, indicando uma tendência a apresentar uma boa mobilidade dos portadores de carga na banda de valência.

6.3.6 Resultados Teóricos: DOS

Na Figura 6.33, é apresentada a densidade de estados total e parcial do tungstato de cobre é apresentada. Em regiões próximas ao topo da banda de valência estados localizados $V/3d$ são observados, os quais apresentam uma leve hibridização com os orbitais $O/2p$. Para energias menores a $-2 eV$ é observada uma predominante participação dos orbitais $O/2p$ hibridizando levemente com orbitais $V/3d$ e $W/5d$.

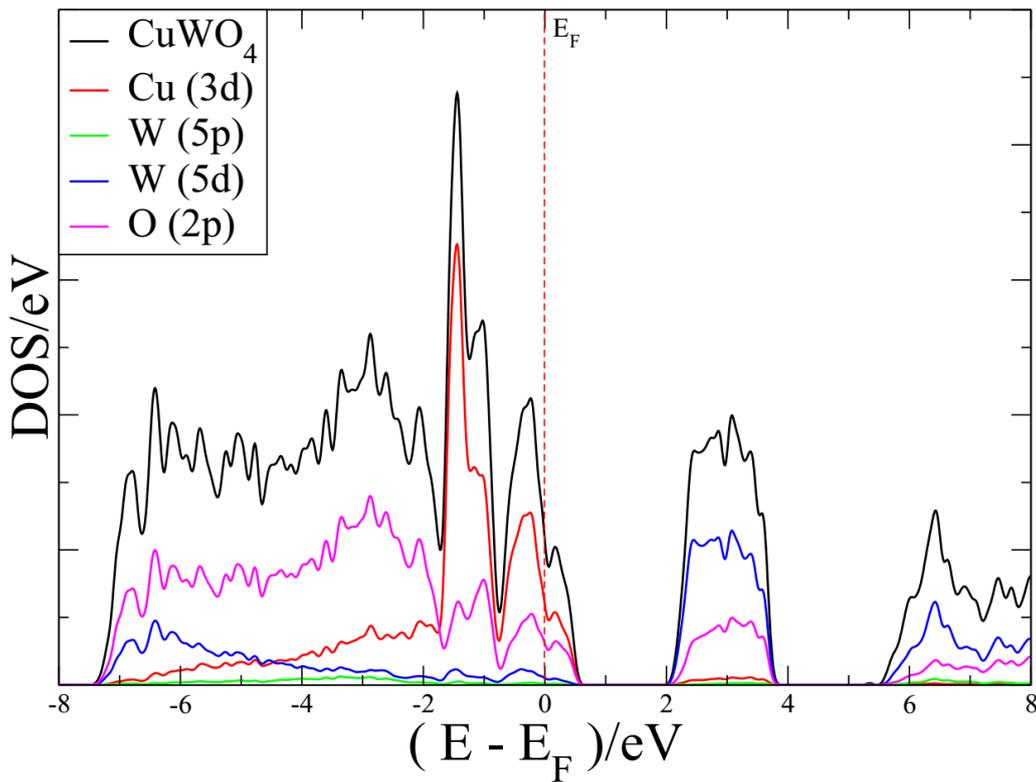


Figura 6.33: Densidade de estados total e parcial do tungstato de cobre em regiões desde -8 até $8 eV$. A energia foi zerada e normalizada com o nível de Fermi. Fonte: Autor.

Na banda de condução, para energias maiores que $2 eV$ são observados estados hibridizados dos orbitais $W/5d$ com $O/2p$, orbitais do $V/3d$ está presente, mas é minoritária. Com isto, localização dos portadores de carga devido aos orbitais tipo "d" são contemplados, fixando assim os elétrons e buracos, não sendo permitido migrarem até a superfície do semiconductor.

6.4 Junção binária de $WO_3/BiVO_4$

6.4.1 Resultados LSV

A junção $WO_3/BiVO_4$ foi estudada mantendo fixa a espessura do vanadato de bismuto para 5 camadas (*bvo5*) e foram variadas as espessuras dos filmes do óxido de tungstênio (*w50*, *w100*, *w150* e *w200*).

Na Figura 6.34 são apresentadas as curvas LSV. Para um potencial externo de $1.23 V_{RHE}$ a amostra *w50/bvo5* apresentou uma densidade de corrente na ordem dos $0.94 mA/cm^2$ sendo esta quase 2 vezes maior que a amostra *w50* e aproximadamente 27 vezes maior que a amostra *bvo5*. A amostra *w100/bvo5* mostra uma densidade de corrente de $0.89 mA/cm^2$ sendo também quase 2 vezes maior à amostra *w100* e aproximadamente 26 vezes maior do que a amostra *bvo5*. Para a amostra *w150/bvo5* é obtida uma densidade de corrente de $0.43 mA/cm^2$ sendo esta 1.8 vezes maior do que a amostra *w150* e 12 vezes maior do que a amostra *bvo5*.

Por último foi medida, para a amostra *w200/bvo5* uma densidade de corrente de $2.35 mA/cm^2$, sendo que ela é 7 vezes maior do que a amostra *w200* e 69 vezes maior do que a amostra *bvo5*. É importante notar que o potencial limiar onde a densidade de corrente é zerada, permanece constante em comparação com as amostras de óxido de tungstênio. Além disso, para potenciais menores a $0.8 V_{RHE}$ é possível ainda observar comportamentos catódicos, fortemente associados à vacâncias existentes nas amostras de vanadato de bismuto, sendo estas precedidas pelos cálculos de *DFT*.

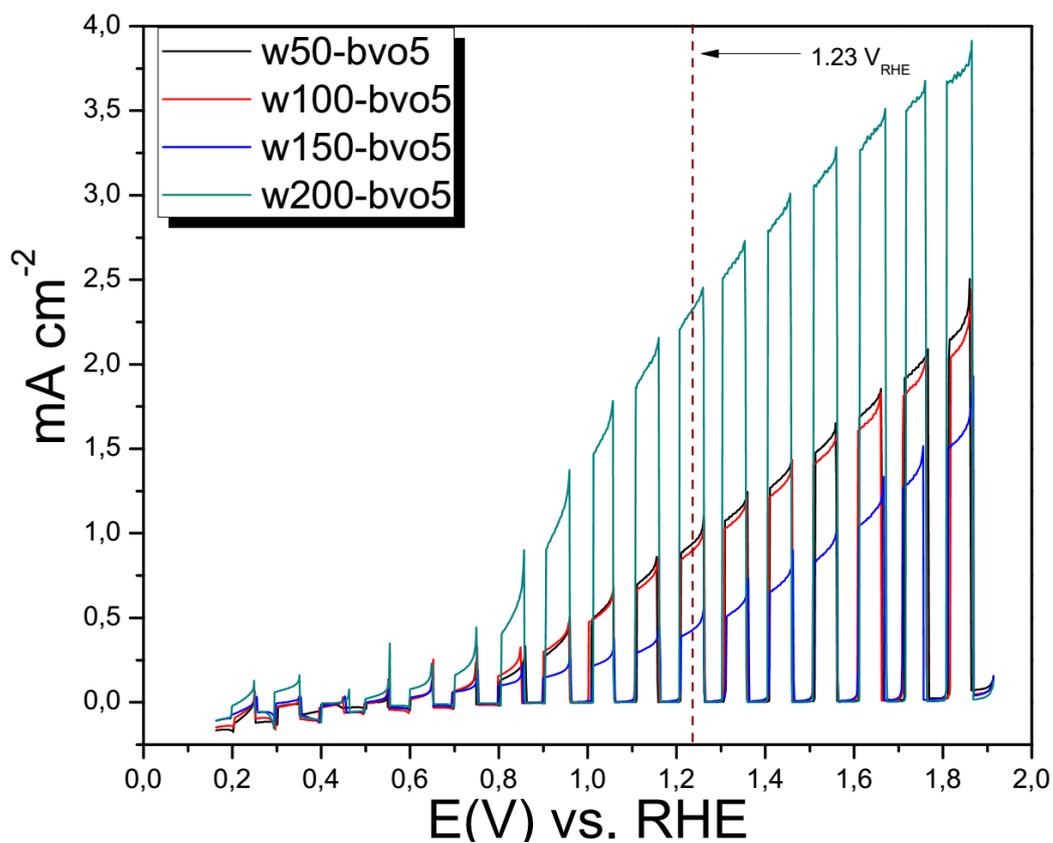


Figura 6.34: Medidas fotoeletroquímicas da junção $WO_3/BiVO_4$ para diferentes espessuras ($w50$, $w100$, $w150$, $w200$) utilizando 1.0 M de KOH como eletrólito com um pH de 13. Fonte: Autor.

6.4.2 Resultados EIS

Na Figura 6.35 são apresentadas as curvas de EIS. É claramente notado uma menor resistência fotoeletroquímica pelo menor semicírculo formado para a junção $w200/bvo5$ em comparação às outras junções. Isto reforça o observado nas curvas LSV da Figura 6.34, pois, ao apresentarmos uma menor resistência ao passo dos elétrons, uma melhor eficácia na fotoresposta é obtida. Entende-se também que o efeito gerado pelo aumento da espessura do óxido de tungstênio cumpre um papel importante.

A razão entre a espessura dos mesmos determina o comportamento da junção. Percebe-se que para espessuras mais finas do óxido de tungstênio, aparente comportamento tendendo ao vanadato de bismuto é observado. Contrariamente, quanto maior o óxido de tungstênio, a junção passa a ter características mais parecidas à este.

Também podemos dizer que pelo fato do vanadato de bismuto possuir um band gap menor em comparação com o óxido de tungstênio, um número maior de fótons são capturados. Porém, por ele possuir estados $V/3d$ fortemente localizados, há um carregamento de elétrons na banda de condução o que facilita a recombinação.

Quando se forma a junção com o óxido de tungstênio, elétrons da banda de condução do vanadato de bismuto, migram diretamente para a banda de condução do óxido de tungstênio, que devido às suas boas propriedades de transporte, conduz rapidamente estes elétrons até o contato elétrico formado pelo *FTO*.

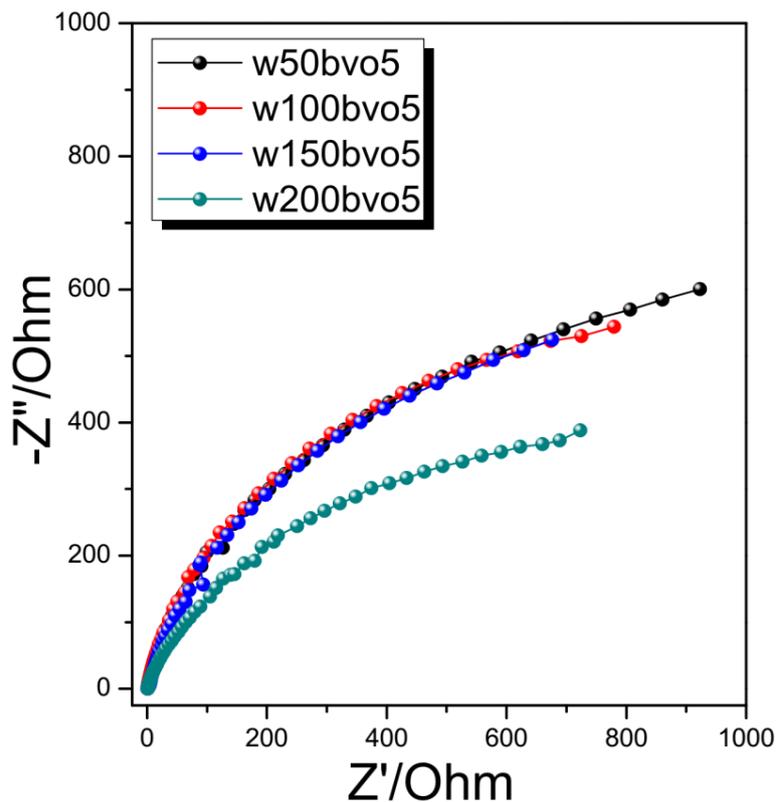


Figura 6.35: Medidas de impedância fotoeletroquímica das junções $WO_3/BiVO_4$ feitas num eletrólito de 1.0 M de KOH com pH 13. Fonte: Autor.

6.4.3 Resultados UV-Vis

Na Figura 6.36 é mostrada a absorvância total em função da energia de absorção para as amostras em estudo. Não observa-se uma dependência da absorção com a espessura das amostras. Para a amostra w50bvo5 um band gap ótico de 2.27 eV é mostrado. Para as amostras de w100/bvo5 e w150/bvo5 são observadas band gaps óticos de 2.35 eV e de 2.12 eV, respectivamente. Finalmente, para a amostras w200/bvo5 obteve-se um band gap ótico de 2.30 eV.

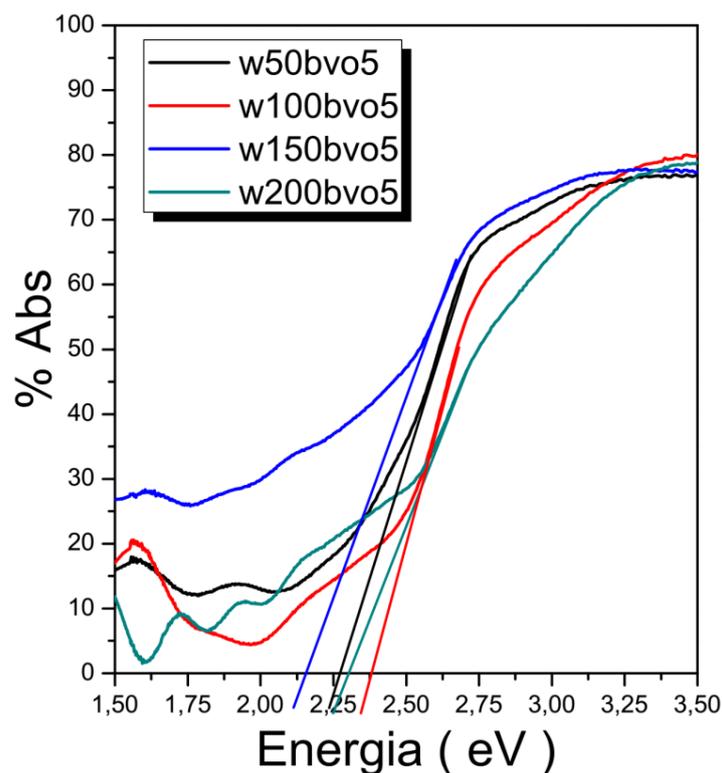


Figura 6.36: Curvas de UV-Vis para determinação da absorção óptica dos fotoânodos das junções $WO_3/BiVO_4$ para todas as espessuras. Fonte: Autor.

6.4.4 Resultados SEM

Na Figura 6.37 é mostrada uma imagem da morfologia das junções. A amostra w200/bvo5 apresentou uma maior porosidade em comparação com as demais superfícies. Além disto, nota-se pelo brilho da imagem um aparente carregamento para as amostras w100/bvo5 e w150/bvo5. Situação esta não observada para a amostra w50/bvo5. Também notamos que o substrato com o óxido de tungstênio mais espesso induz a formação de uma maior porosidade.

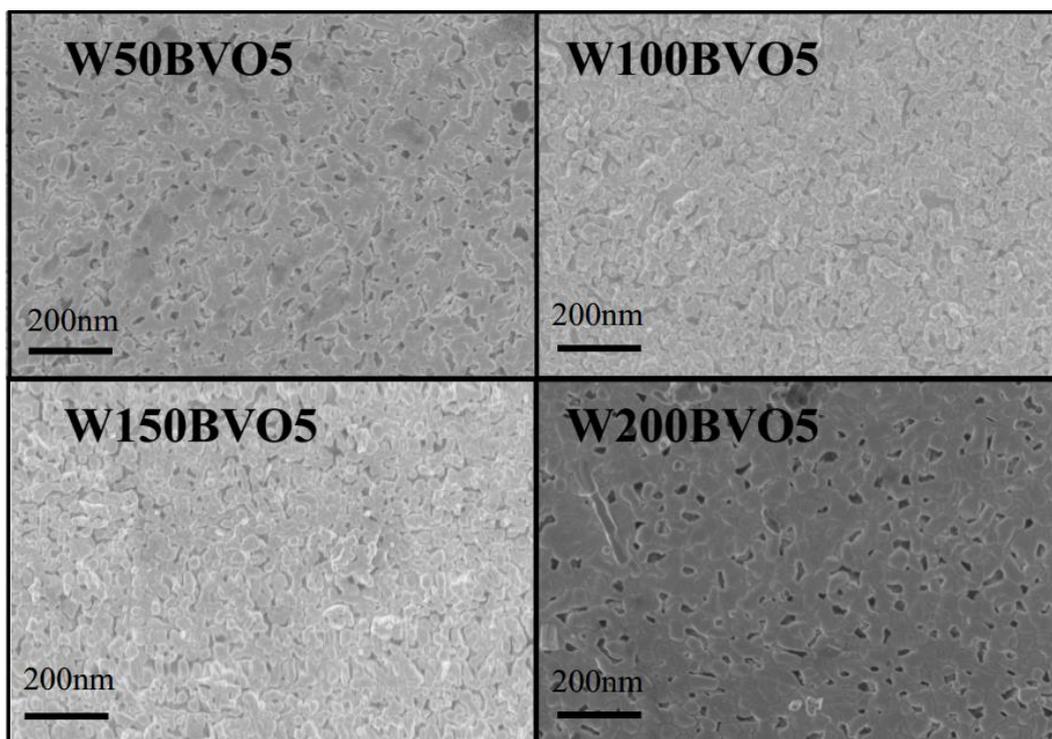


Figura 6.37: Imagens de *SEM* da superfície dos fotoânodos das junções $WO_3/BiVO_4$ para todas as espessuras. Fonte: Autor.

6.4.5 Resultados XRD

Medidas de difração de raios-X foram feitas às amostras (Figura 6.38). Observa-se que o óxido de tungstênio não modifica nem influencia a formação dos cristalitos do vanadato de bismuto. Também é observada uma maior presença da direção orientada (002) do óxido de tungstênio com o aumento da espessura do substrato. Para o caso do vanadato de bismuto, continua apresentando na mesma relação de intensidades para a direção (121) e (040) sem ter nenhum tipo de alteração em comparação com as amostras depositadas diretamente no substrato. Não se observa o alargamento dos picos que sejam realmente significativos, por tanto, supõe-se que os cristalitos mantêm as mesmas dimensões para todos os casos.

Torna-se impossível realizarmos qualquer tipo de análises referentes algum estresse e/ou deformação existente entre ambas superfícies em contato nos semicondutores, precisam ser feitas melhores medidas.

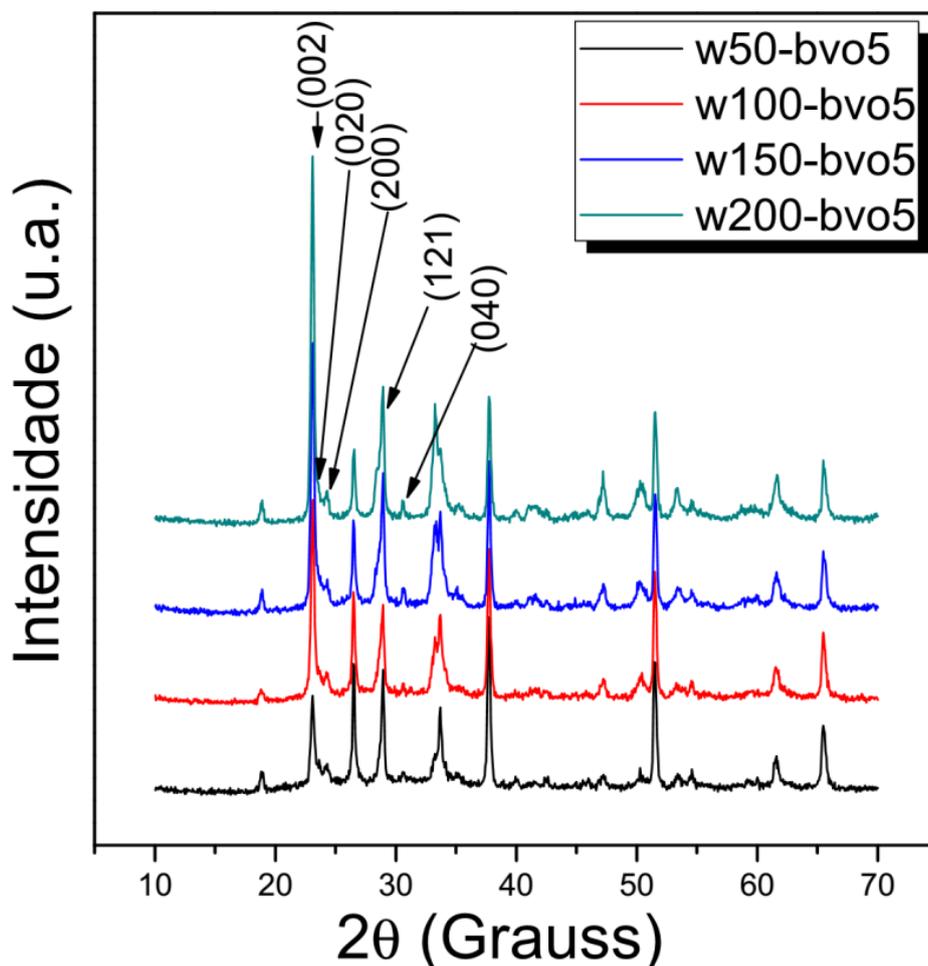


Figura 6.38: XRD das junções $WO_3/BiVO_4$ para todas as espessuras. Fonte: Autor.

6.5 Junção binaria de $WO_3/CuWO_4$

6.5.1 Resultados LSV

Da seção anterior, foi observado que a junção $w200/bvo5$ mostrou uma ótima performance nas medidas *LSV* fotoeletroquímicas. Agora, será analisado o efeito da espessura do filme de tungstato de cobre ($cwo5$, $cwo10$, $cwo15$) sobre o $w200$. Os resultados das curvas *LSV* são mostradas na Figura 6.39. Para a amostra $w200 - cwo5$ é observada uma densidade de corrente de 0.015 mA/cm^2 . Já para amostras mais espessas, tais como, a amostra $w200 - cwo10$ e $w200 - cwo15$ são observadas densidades de corrente da ordem dos 0.005 mA/cm^2 e 0.002 mA/cm^2 ,

respectivamente. Para as amostras $w200 - cwo10$ e $w200 - cwo15$ também foram observados comportamentos catódicos, assim como para as amostras de vanadato de bismuto.

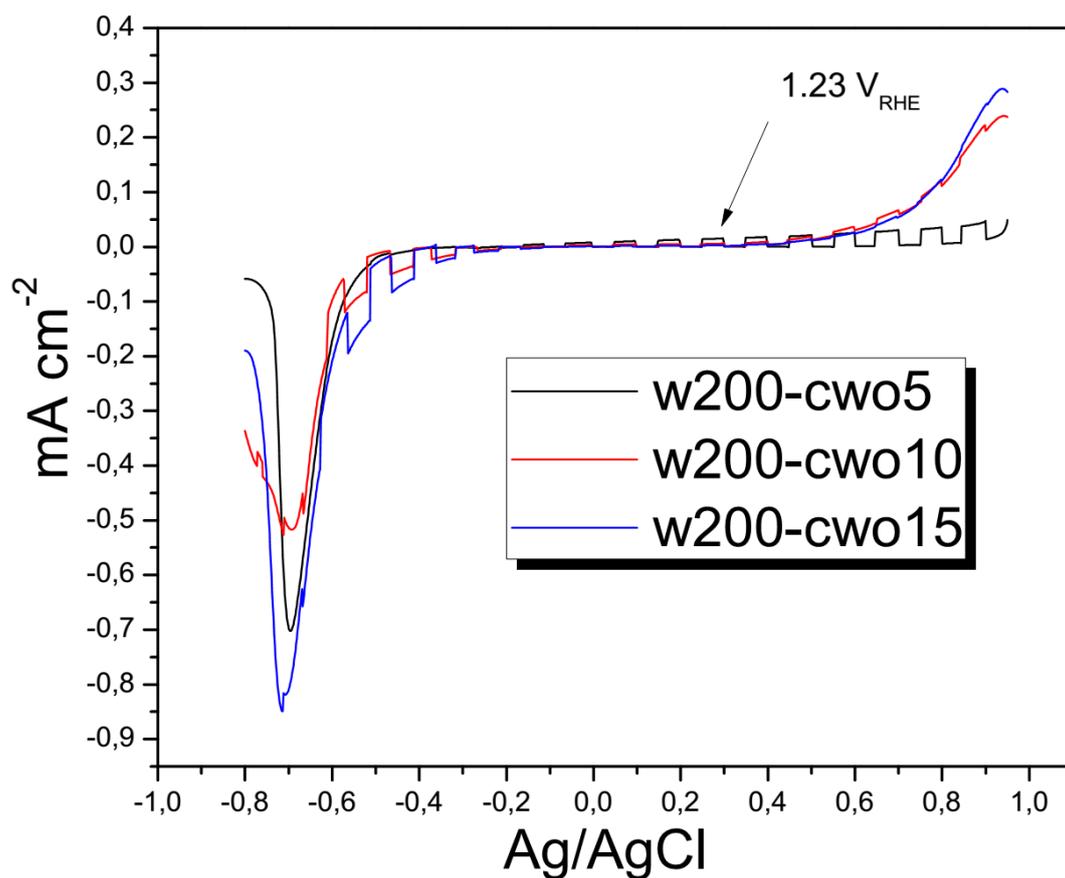


Figura 6.39: Medidas fotoeletroquímicas do tungstato de cobre depositado sobre o óxido de tungstênio utilizando 1.0 M de KOH como eletrólito com um pH de 13. Fonte: Autor.

Pelos cálculos de DFT , podemos inferir que o comportamento catódico, típico de semicondutores tipo "p" deve-se à existência de vacâncias na estrutura do tungstato de cobre. Também podemos notar que tais vacâncias são diretamente proporcionais com a espessura do material.

6.6 Junção binária de $CuWO_4/BiVO_4$

6.6.1 Resultados LSV

Na Figura 6.40 são apresentadas as curvas LSV fotoeletroquímicas das amostras de tungstato de cobre para diferentes espessuras, mantendo fixa a espessura do vanadato de bismuto. Podemos observar um potencial limiar de $0.6 V_{RHE}$, como visto anteriormente para os filmes de vanadato de bismuto, assim como, também, uma alta recombinação para potencias menores ao citado acima. Nota-se também um comportamento catódico.

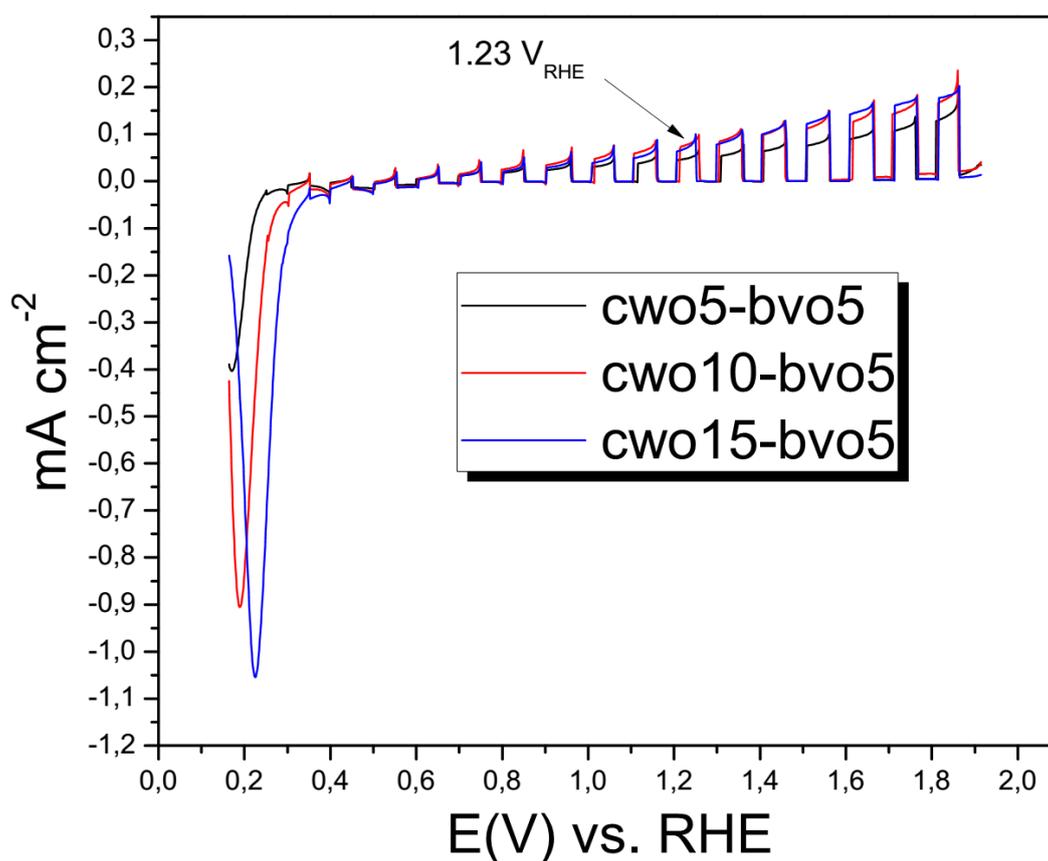


Figura 6.40: Medidas fotoeletroquímicas do vanadato de bismuto depositado sobre o tungstato de cobre utilizando 1.0 M de KOH como eletrólito com um pH de 13. Fonte: Autor.

A amostra $cwo5 - bvo5$ mostrou uma densidade de corrente de $0.05 mA/cm^2$.

Com o aumento da espessura do tungstato de cobre, percebe-se um leve aumento da densidade de corrente, porém uma rápida saturação, sendo que para a amostra $cwo10 - bvo5$ obteve 0.082 mA/cm^2 e $cwo15 - bvo5$ mostrou uma densidade de corrente de 0.076 mA/cm^2 .

6.7 Fotoânodo de $WO_3/CuWO_4/BiVO_4$

6.7.1 Resultados LSV

Na Figura 6.41 são apresentados os resultados obtidos da resposta fotoeletroquímica referente as junções ternárias compostas pelo vanadato de bismuto ($bvo5$), tungstato de cobre (cwo) e o óxido de tungstênio ($w200$).

Podemos observar que a amostra $w200 - cwo5 - bvo5$ mostrou uma densidade de corrente de 0.46 mA/cm^2 associada a uma alta recombinação dos portadores de carga. A densidade de corrente para a amostra $w200 - cwo10 - bvo5$ foi de 0.19 mA/cm^2 , enquanto que a amostra $w200 - cwo15 - bvo5$ obteve uma densidade de corrente de 0.16 mA/cm^2 , todas elas observadas para $1.23 V_{RHE}$.

Podemos observar também que o potencial limiar não mudou em comparação com a junção binária $WO_3/BiVO_4$, assim como uma grande diminuição da densidade de corrente em comparação com a citada junção. Também notamos que o aumento na recombinação dos portadores de carga é inversamente proporcional à espessura do tungstato de cobre.

6.7.2 Resultados UV-Vis

A absorção ótica da multi heterojunção apresentou-se similar ao já observado para os sistemas mostrados no capítulo anterior. Para a amostra $w200 - cwo5 - bvo5$ observa-se uma absorção ótica com energia de 2.01 eV . As amostras $w200 - cwo10 -$

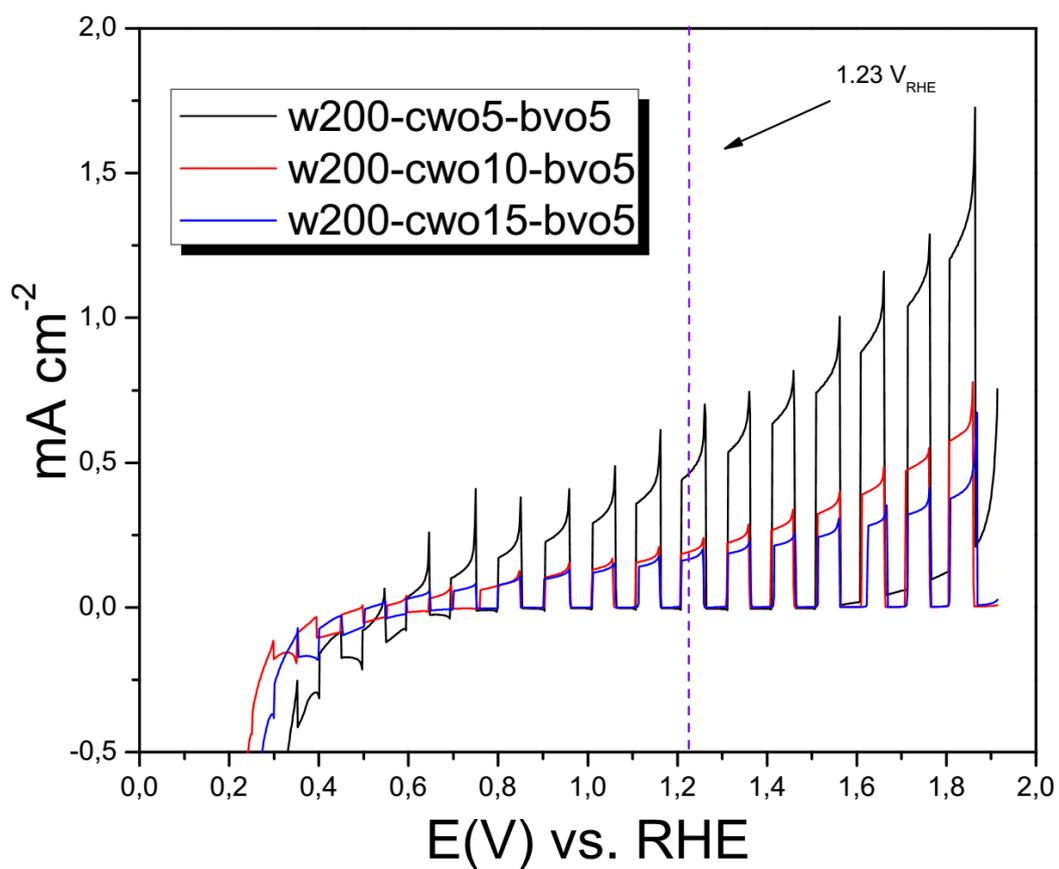


Figura 6.41: Medidas fotoeletroquímicas da multi heterojunção conformada pelo $WO_3/CuWO_4/BiVO_4$ utilizando 1.0 M de KOH como eletrólito com um pH de 13. Fonte: Autor.

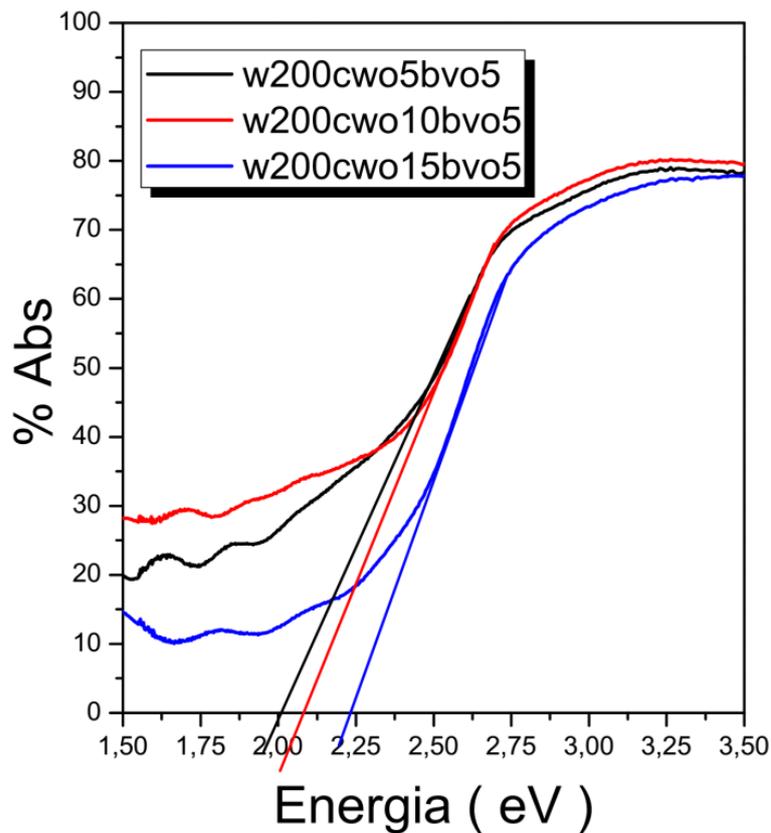


Figura 6.42: Curvas de $UV - Vis$ para determinação da absorção óptica dos fotoânodos das multi heterojunções $WO_3/CuWO_4/BiVO_4$ para todas as espessuras. Fonte: Autor.

$bvo5$ e $w200 - cwo15 - bvo5$ mostraram absorções na ordem de 2.09 e 2.23 eV, respectivamente, tal como observado na Figura 6.42.

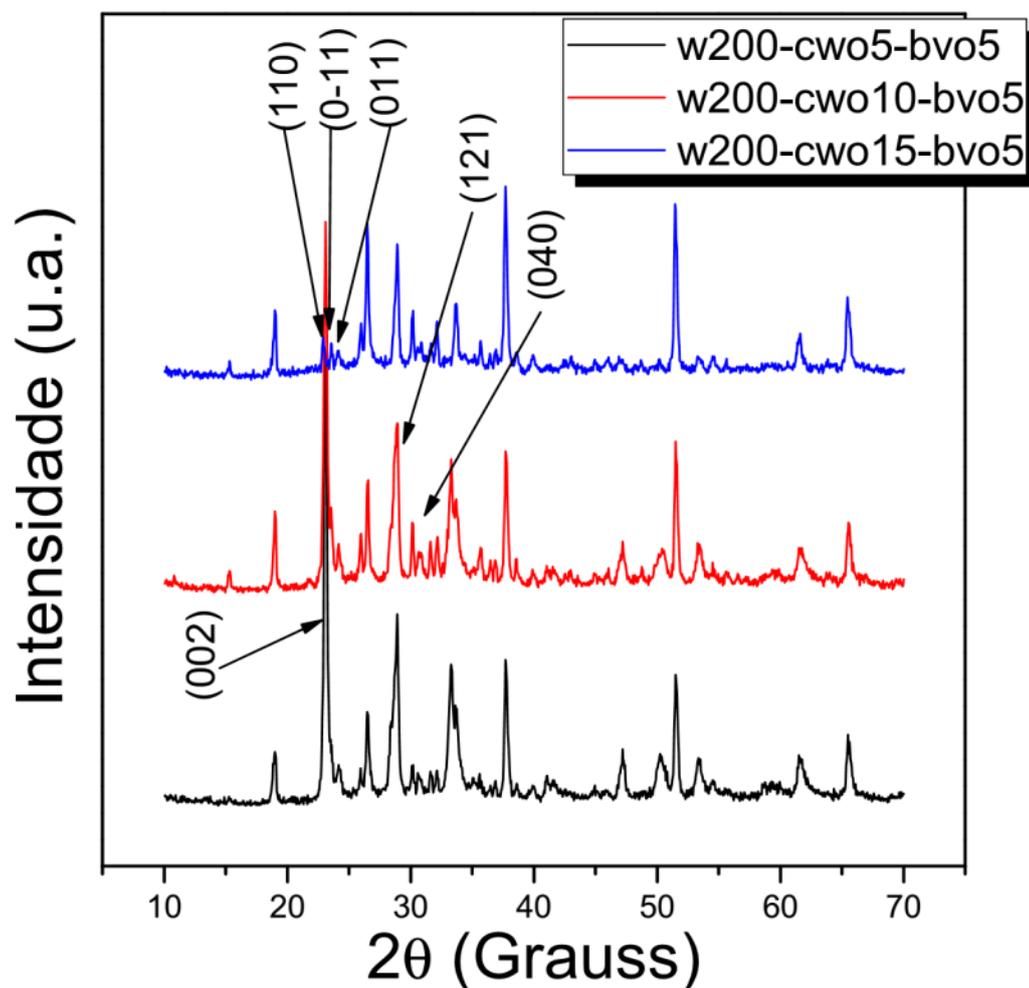


Figura 6.43: XRD das multi heterojunções $WO_3/CuWO_4/BiVO_4$ para todas as espessuras. Fonte: Autor.

6.7.3 Resultados XRD

Com o intuito de corroborar as fases existentes na multi heterojunção preparada, foi realizada uma medida de difração de raios-X que é apresentada na Figura 6.43.

São confirmadas as fases observadas para os sistemas isolados. Algumas diferenças nas intensidades relativas (121) e (040) associadas ao vanadato de bismuto são observadas. Com isto, o tungstato de cobre com o aumento da sua espessura induz algum tipo de orientação preferencial nas direções cristalinas do vanadato de bismuto, sendo este um dos motivos pela pobre resposta fotoeletroquímica. Nota-se

claramente que para a amostra $w200 - cw05 - bv05$, onde o tungstato de cobre é mais fino, que a resposta fotoeletroquímica é melhor, já no perfil de difração não é observada nenhuma mudança nos picos associados ao vanadato de bismuto. Assim, a face (040) do vanadato de bismuto apresenta-se como desfavorável para processos de oxidação/redução, diminuindo significativamente as fotorespostas.

Por outro lado, podemos observar uma grande superposição de picos entre o tungstato de cobre e o óxido de tungstênio em regiões de 20-25 °.

6.8 Propriedades eletrônicas e estruturais do Ta_3N_5

6.8.1 Resultados Teóricos: Ta_3N_5 - Bulk

Na Figura 6.44 é apresentada a densidade de estados total e parcial do Ta_3N_5 otimizado em uma estrutura ortorrômbica com parâmetros de rede:

$$a = 3.8851 \text{ \AA}, b = 10.21118 \text{ \AA}, c = 10.2623 \text{ \AA}.$$

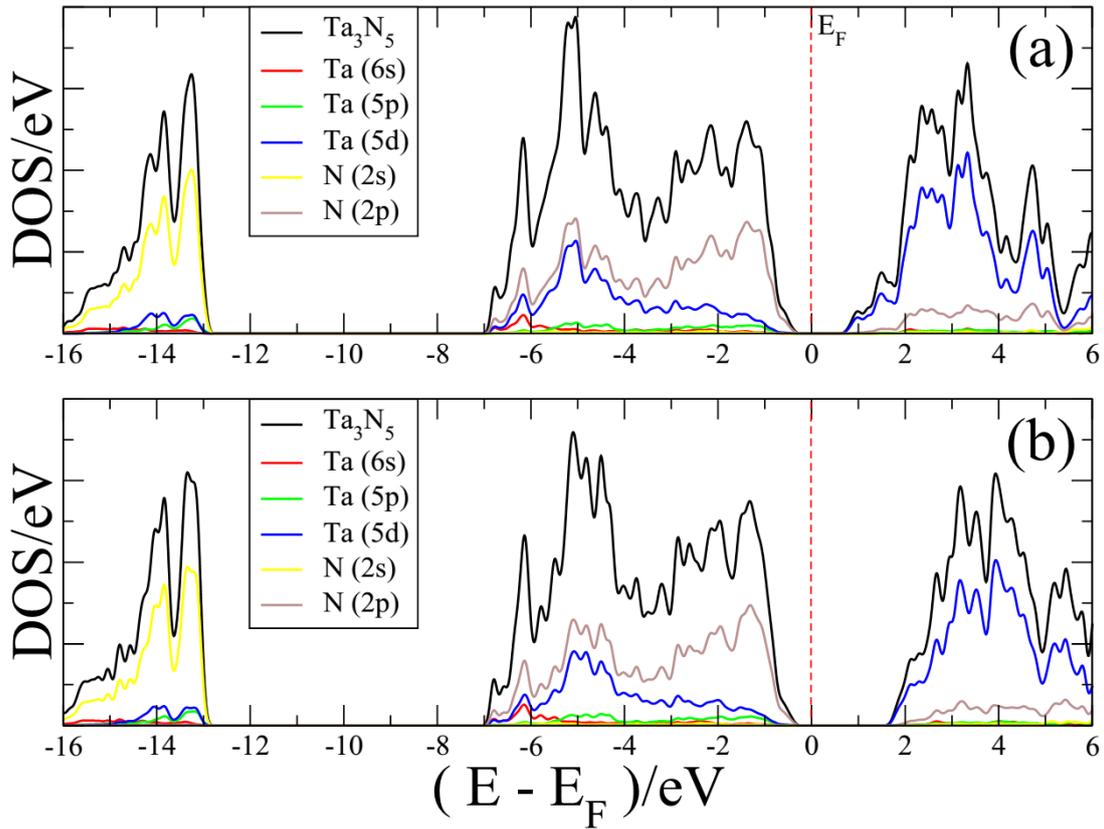


Figura 6.44: Comparação da densidade de estados total e parcial da célula unitária do Ta_3N_5 (a), e incluindo a correção de Hubbard ($U_{eff} = 6 \text{ eV}$)(b). Fonte: Autor.

Na Figura 6.44(a) é observado um band gap subestimado de 1.5 eV , discordando assim do band gap óptico apresentado na literatura (Khan et al., 2015a). Orbitais associados ao $O/2p$ são majoritários em regiões próximas ao topo da banda de valência. Para energias -0.5 eV até -7 eV um aumento dos orbitais $Ta/5d$

hibridizando com $O/2p$ é observado. Pouca participação dos orbitais $Ta/5p$ e $Ta/6s$ é notada. Para energias entre $-13 eV$ e $-16 eV$ são fortemente governadas por orbitais $N/2s$. A banda de condução é conformada principalmente por orbitais $Ta/5d$ em regiões bem próximas à base da banda. Para energias maiores a $1 eV$, o $Ta/5d$ é levemente hibridizado com orbitais $O/2p$. Com o objetivo de corrigir a subestimação do band gap calculado, foi necessário adicionar ao cálculo o parâmetro de Hubbard ($U_{eff} = U - J = 7 - 1 = 6 eV$), com isto, observou-se um aumento no band gap para $2.1 eV$, esses resultados são mostrados na Figura 6.44(b). São observadas diferenças notáveis na banda de condução, principalmente nos orbitais $Ta/5d$.

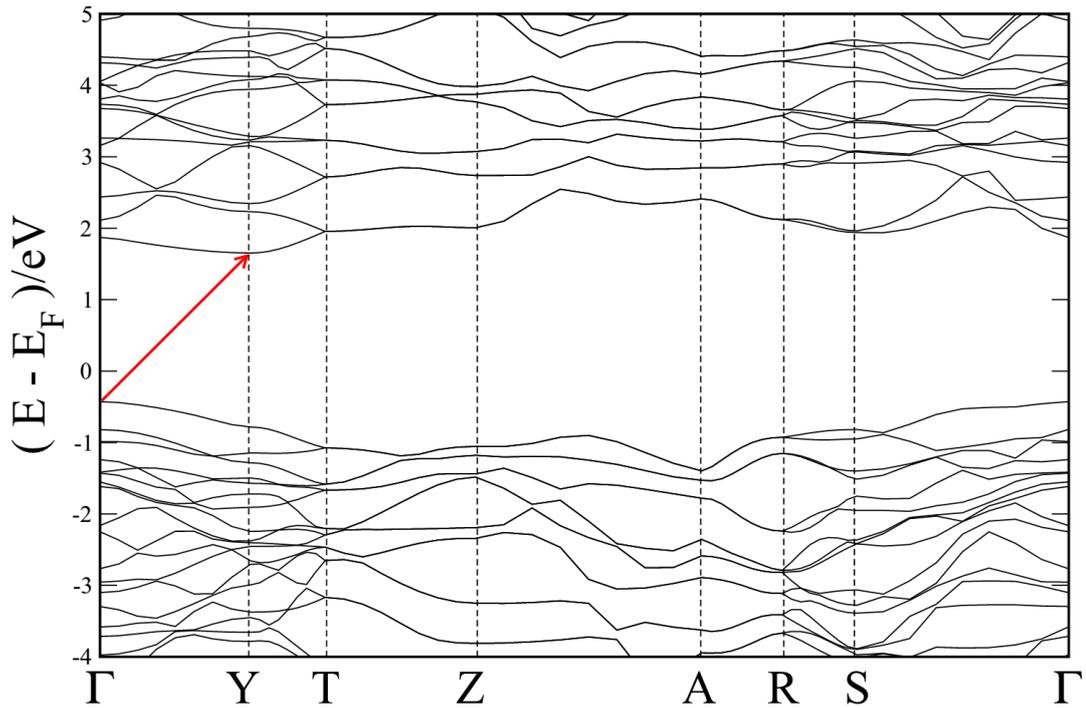


Figura 6.45: Bandas de energia do Ta_3N_5 incluindo a aproximação de Hubbard ($U_{eff} = 6 eV$). Fonte: Autor.

Na Figura 6.45 observa-se a estrutura de bandas do Ta_3N_5 com a correção de Hubbard. As bandas são calculadas sob os pontos especiais de simetria na zona de Brillouin. Um band gap indireto sob o ponto $\Gamma \rightarrow Y$ de $2.1 eV$ é observado. Na banda de condução são mostradas, ao longo de $T \rightarrow Z$, bandas muito estendidas

indicando uma alta massa efetiva dos portadores de carga nessas regiões. Por outro lado, bandas menos estendidas ao longo de $\Gamma \rightarrow Y$ e $Y \rightarrow T$ são observadas indicando assim uma maior mobilidade dos portadores de carga. Ao longo de $Z \rightarrow A$ na banda de valência é a única região com bandas menos estendidas em comparação com os demais pontos de simetria. Notam-se variados valores da massa efetiva dos portadores de carga tanto na banda de valência assim como na banda de condução, os quais são fortemente dependentes dos pontos de simetria na zona de Brillouin. Com isto, podemos indicar que algumas direções cristalográficas dentro do próprio cristalito (faces) teriam diferentes atividades fotoeletrocatalíticas para oxidação e/ou redução da água.

6.8.2 Resultados Teóricos: Ta_3N_5 vacâncias e substituições

Lembrando que a síntese experimental da fase ortorrômbica do Ta_3N_5 (nanotubos, nanopartículas, filmes, entre outros) traz consigo defeitos intrínsecos e extrínsecos (vacâncias de nitrogênio e dopantes de oxigênio) dependentes diretamente dos métodos experimentais de preparação de amostras. Estes defeitos produzem mudanças significativas nas propriedades eletrônicas e estruturais do semicondutor. Na Figura 6.46 a densidade de estados, total e parcial, da célula unitária e da supercélula ($2axbxc$) do Ta_3N_5 são apresentadas. Nestes cálculos é utilizada a aproximação de Hubbard com $U_{eff} = 6 \text{ eV}$ para ambos casos. Observa-se uma total equivalência para os dois sistemas. Vale a pena salientar que não foi realizada uma relaxação estrutural para a supercélula.

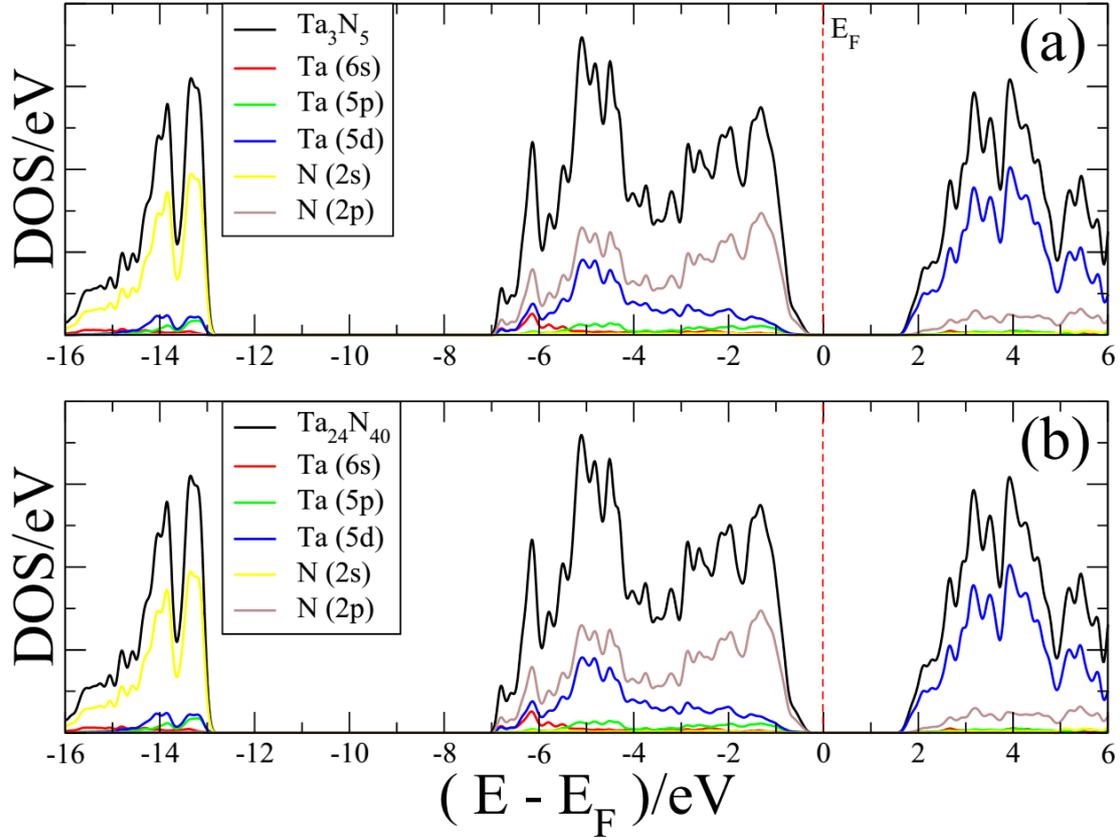


Figura 6.46: Comparação da densidade de estados total e parcial incluindo a aproximação de Hubbard ($U_{eff} = 6 \text{ eV}$) da celda unitária Ta_3N_5 (a), e da supercelda do Ta_3N_5 ($Ta_{24}N_{40}$)(b). A energia foi zerada e normalizada com o nível de Fermi. Fonte: Autor.

Na Figura 6.47 é apresentada uma comparação direta entre as densidades de estados total e parcial do $Ta_{24}N_{40}$, $Ta_{24}N_{39}$ e $Ta_{24}N_{39}O_1$ com band gaps de 2.1 eV, 2.09 eV e 1.81 eV. Os defeitos associados à vacâncias de nitrogênio ($Ta_{24}N_{39}$) observados na Figura 6.47 induzem o surgimento de estados localizados profundos no band gap. Estes estados localizados seriam os prováveis centros de aprisionamento dos elétrons, aumentando a probabilidade dos processos de recombinação limitando e diminuindo a atividade fotoeletrocatalítica do semicondutor. Adicionalmente é observada a presença de estados doadores nas proximidades da banda de condução.

Os defeitos gerados pela substituição de oxigênio ($Ta_{24}N_{39}O_1$) em sítios de nitrogênio são mostrados na Figura 6.47(c), este defeito induz o surgimento de estados doadores rasos não localizados, na base da banda de condução, também reduz a quantidade de estados aceptores no topo da banda de valência facilitando a rápida migração de elétrons na banda de condução e inibindo a recombinação de carga.

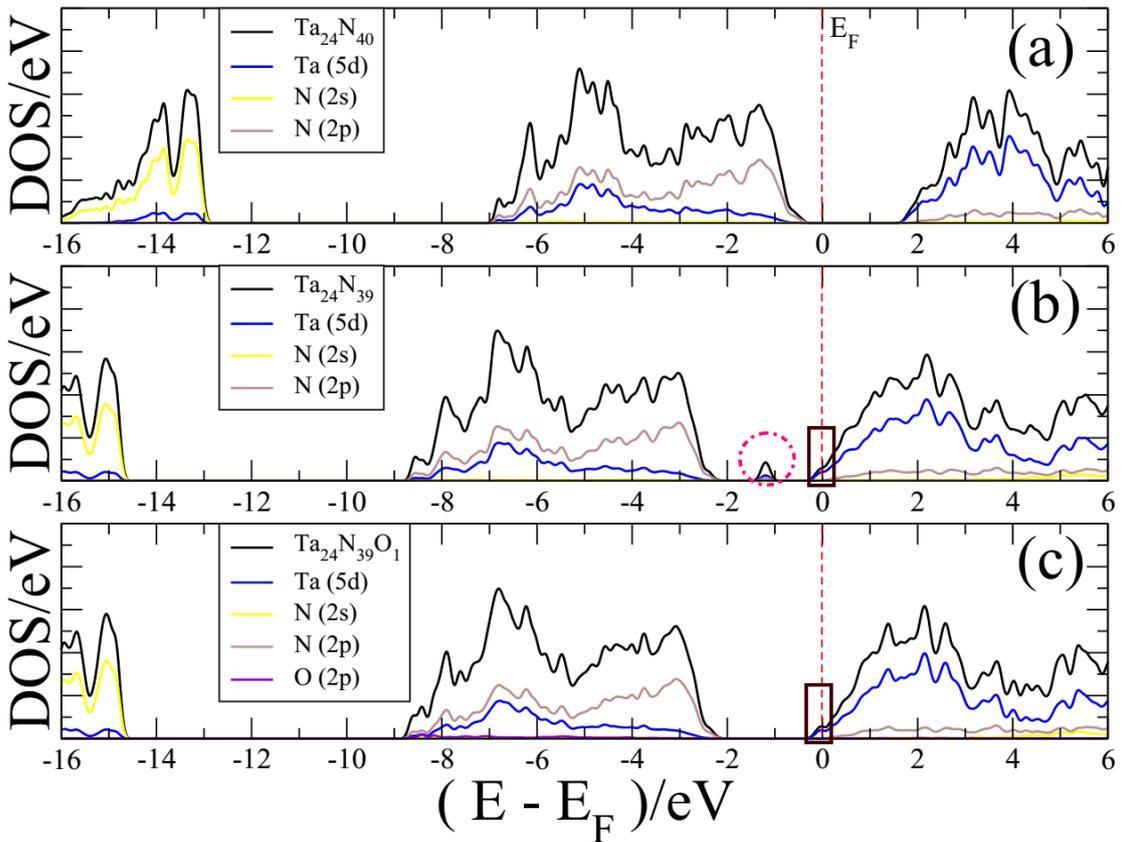


Figura 6.47: Comparação da densidade de estados total e parcial incluindo a aproximação de Hubbard ($U_{eff} = 6 \text{ eV}$) da super celda do Ta_3N_5 ($Ta_{24}N_{40}$)(a), Ta_3N_{5-x} ($Ta_{24}N_{39}$) com vacâncias de Nitrogênio(b), e $Ta_3N_{5-x}O_x$ ($Ta_{24}N_{39}O_1$) com substituição de Oxigênio(c). A energia foi zerada e normalizada com o nível de Fermi. Fonte: Autor.

Na Figura 6.48 e Figura 6.49 observam-se as densidades da supercelda do Ta_3N_5 com vacância de nitrogênio (V_N) e substituição de oxigênio (S_O), respectivamente. Para os dois casos, nota-se uma acumulação de carga nas proximidades do tântalo sendo que para a substituição com oxigênio a carga encontram-se mais localizada.

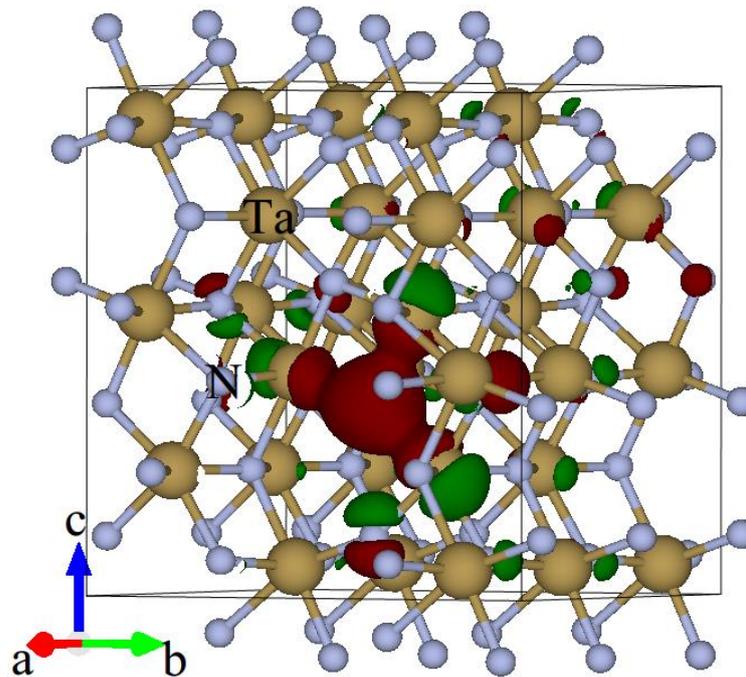


Figura 6.48: Densidade de carga da supercelda do Ta_3N_5 com uma vacância de nitrogênio ($Ta_{24}N_{39}$). A cor wine indica a zona de acumulação e a cor verde a zona de depleção da carga. Fonte: Autor.

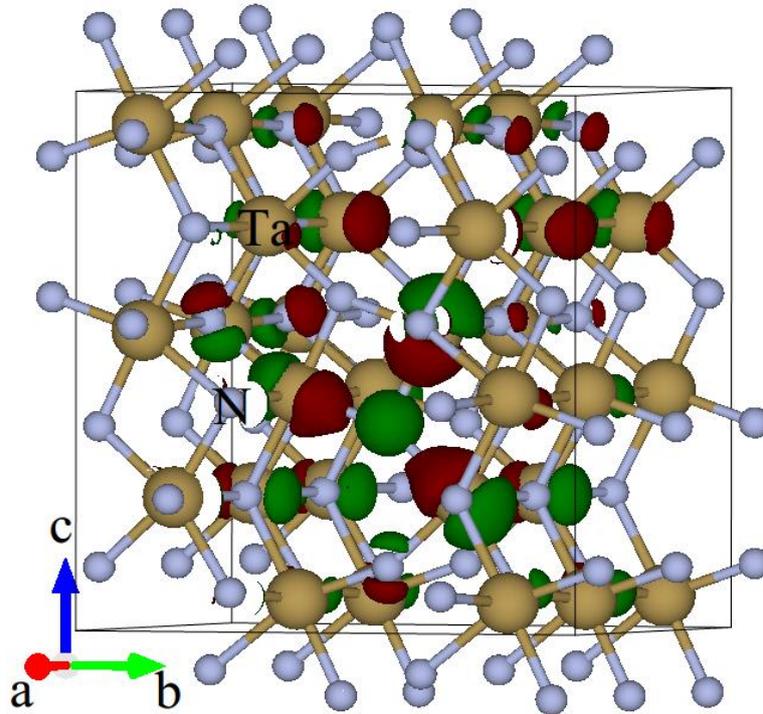


Figura 6.49: Densidade de carga da supercélula do Ta_3N_5 com uma substituição de oxigênio ($Ta_{24}N_{39}O_1$). A cor wine indica a zona de acumulação e a cor verde de zona de depleção da carga. Fonte: Autor.

6.8.3 Resultados Teóricos: Ta_3N_5 superfície (110)

Na Figura 6.50 é mostrada a comparação da densidade de estados total e parcial da supercélula $Ta_{24}N_{40}$ com a superfície (110) do Ta_3N_5 . Adicionalmente, uma diminuição de 0.37 eV no band gap e o surgimento de estados localizados são observados nas proximidades da banda de condução, assim como em regiões intermediárias do band gap associadas ao $N/2p$ é observada na Figura 6.50(b). Estes estados aparecem devido às distorções dos átomos na última camada da superfície. São observados, estados em regiões de energia -12 eV são observados correspondentes aos orbitais $N/2s$. Também podemos notar a presença de estados não localizados nas proximidades da banda de condução sendo principalmente associados ao $Ta/5d$.

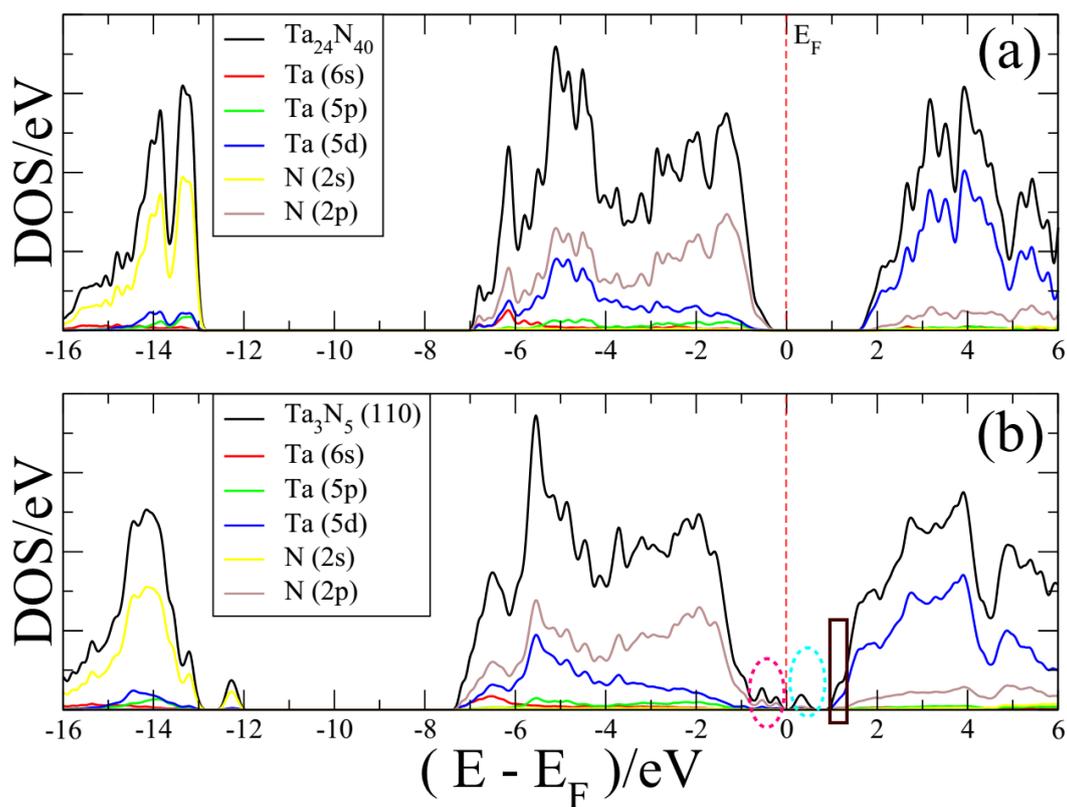


Figura 6.50: Comparação da densidade de estados total e parcial incluindo a aproximação de Hubbard ($U_{eff} = 6 \text{ eV}$) da super celda do Ta_3N_5 ($Ta_{24}N_{40}$)(a), e a superfície Ta_3N_5 (110)(b). A energia foi zerada e normalizada com o nível de Fermi. Fonte: Autor.

Na Figura 6.51 são apresentadas as densidade de estados total e parcial das superfícies do Ta_3N_5 (110) nas quais foram consideradas uma vacância de nitrogênio (a) na camada externa da superfície assim como uma substituição de oxigênio (b).

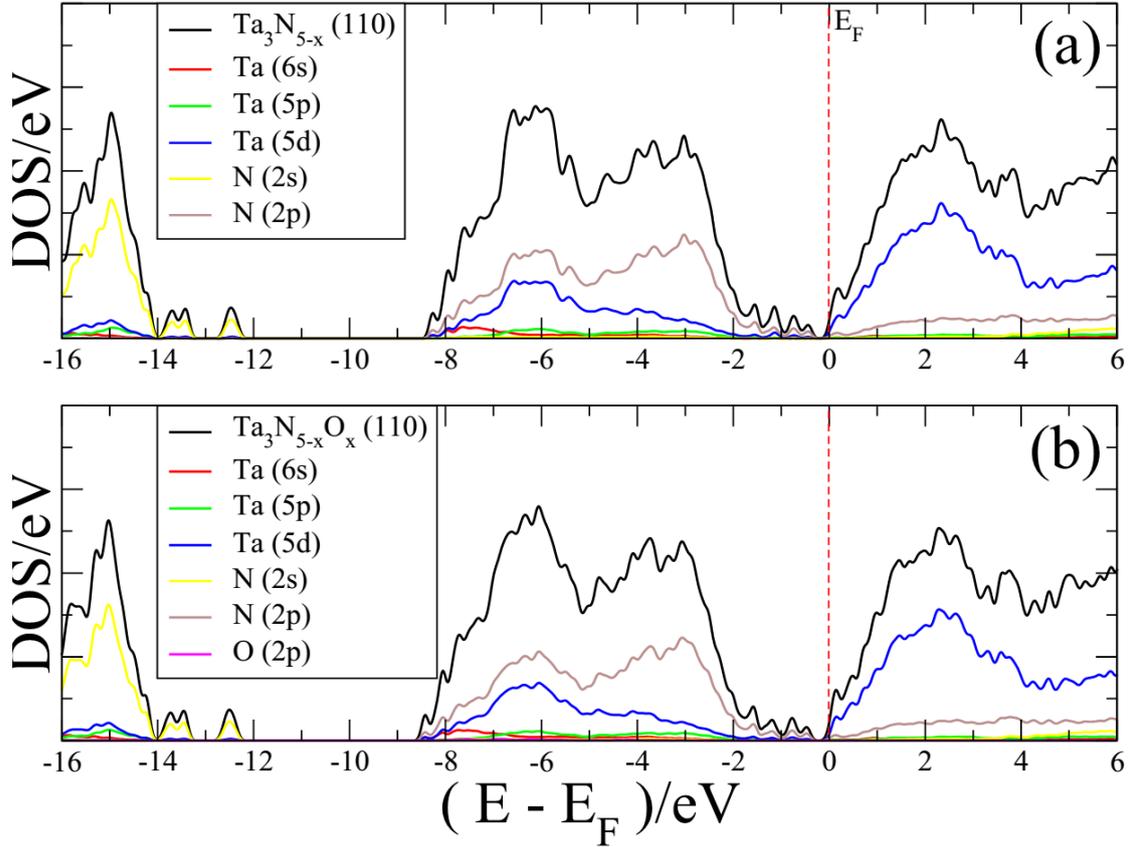


Figura 6.51: Comparação da densidade de estados total e parcial incluindo a aproximação de Hubbard ($U_{eff} = 6 eV$) da superfície do Ta_3N_{5-x} (110)(a), e a superfície $Ta_3N_{5-x}O_x$ (110)(b). A energia foi zerada e normalizada com o nível de Fermi. Fonte: Autor.

Percebe-se claramente uma maior tendência a comportamento tipo "n" do semicondutor, assim como também foi mostrado na Figura 6.47(a) e Figura 6.47(c) para o Ta_3N_5 , na sua forma de "bulk". Também é possível notar a presença de mais estados localizados em comparação com o mostrado na Figura 6.47(b). Mais, uma vez podemos afirmar que a presença destes estados deve-se ao possível enfraquecimento e distorções das ligações dos átomos na superfície ocorrido pela quebra de simetria apresentado pelas mesmas.

6.8.4 Resultados Teóricos: Função trabalho

Na Figura 6.52 é mostrada a função trabalho do Ta_3N_5 (110) sendo esta de 4.76 eV, valor semelhante ao verificado na literatura. Também podemos observar a posição favorável da banda de condução (BC) com o potencial de redução para formação de hidrogênio, assim como a posição da banda de valência (BV) favorável para oxidação da água, concordante com o reportado. Além disso, nota-se a presença de estados localizados em posições intermediárias do band gap conforme também mostra a Figura 6.50(b), denotadas pelo símbolo (V_N), indicando uma relação com o orbital $N/2p$. Logo, podemos concluir que os fenômenos de recombinação observados experimentalmente devem-se à estados localizados criados pela quebra de simetria existente na superfície do semiconductor, permitindo assim que os portadores de carga fotoexcitados experimentem a tendência de serem promovidos novamente até as regiões da banda de valência, fenômeno comumente conhecido como recombinação.

Uma possível estratégia para evitar os fenômenos de recombinação intrínsecos na superfície dos semicondutores seria a inserção controlada de oxigênio para o caso do Ta_3N_5 , já que, segundo o observado na Figura 6.51 os oxigênios na superfície criariam estados móveis na banda de condução, permitindo uma maior população de portadores carga.

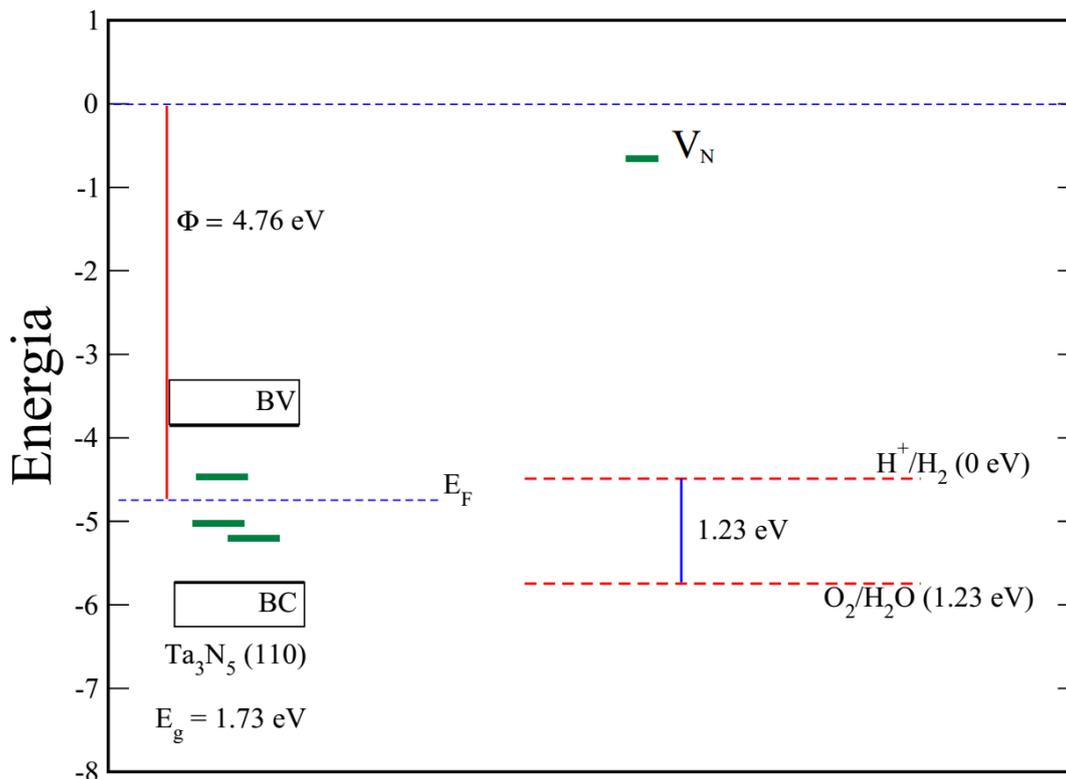


Figura 6.52: Comparação da densidade de estados total e parcial incluindo a aproximação de Hubbard ($U_{eff} = 6 \text{ eV}$) da superfície do Ta_3N_{5-x} (110)(a), e a superfície $Ta_3N_{5-x}O_x$ (110)(b). A energia foi zerada e normalizada com o nível de Fermi. Fonte: Autor.

Na Figura 6.53 e Figura 6.54 observam-se as densidades de carga da superfície (110) do Ta_3N_5 com vacância de nitrogênio (V_N) e substituição de oxigênio (S_O), respectivamente. Para os dois casos, nota-se uma acumulação de carga nas proximidades do tântalo. Porém, existem muitas mas zonas de depleção para a superfície com vacâncias de nitrogênio em comparação com àquela que possui substituições de oxigênio.

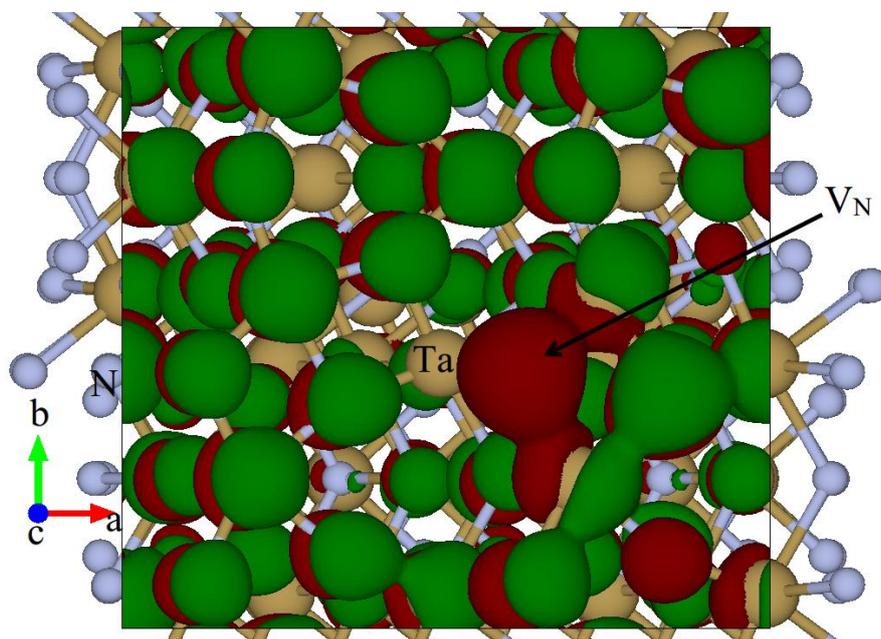


Figura 6.53: Densidade de carga da superfície Ta_3N_5 (110) com uma vacância de nitrogênio vista desde acima (eixo c). A cor wine indica a zona de acumulação e a cor verde a zona de depleção da carga. Fonte: Autor.

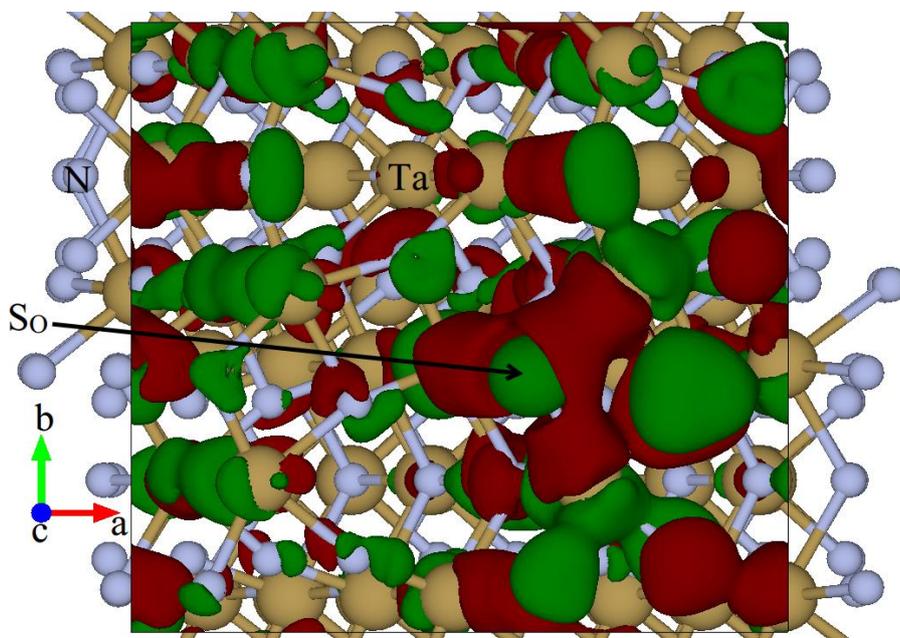


Figura 6.54: Densidade de carga da superfície Ta_3N_5 (110) com uma substituição de oxigênio vista desde acima (eixo c). A cor wine indica a zona de acumulação e a cor verde a zona de depleção da carga. Fonte: Autor.

6.9 Propriedades eletrônicas e estruturais do

$CuBiW_2O_8$

6.9.1 Resultados XRD

Na Figura 6.55 são mostrados os perfis de difração de raios-X ajustados mediante o método Rietveld, para as amostras *cbwo1* e *cbwo2*, preparadas com as mesmas condições experimentais.

As análises microestruturais pelo método Rietveld confirmaram a presença da fase cristalina do $CuBiW_2O_8$ sendo esta uma triclinica com grupo espacial $P1$ (1). Adicionalmente, encontrou-se a presença das fases ortorrômbricas associadas ao Bi_2WO_6 com grupo espacial $Pca21$ (29) e $Bi_2W_2O_9$ com grupo espacial $Pbn21$ (33).

Para a amostra *cbwo1*, apresentada na Figura 6.55a foram calculados a partir dos dados experimentais, os parâmetros de rede do $CuBiW_2O_8$, sendo: $a = 6.07937$ Å, $b = 6.08995$ Å, $c = 5.02534$ Å, $\alpha = 112.44^\circ$, $\beta = 91.97^\circ$, $\gamma = 110.27^\circ$. Além disso, foi observado um tamanho de grão de 78.59 nm. Para a fase Bi_2WO_6 os parâmetros de rede foram: $a = 5.37527$ Å, $b = 16.53024$ Å, $c = 5.43266$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ e um tamanho de grão de 35.47 nm. Por último, para a fase $Bi_2W_2O_9$ os parâmetros de rede encontrados foram: $a = 5.42524$ Å, $b = 5.44738$ Å, $c = 23.68556$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ e um tamanho de grão de 21.90 nm.

Para a amostra *cbwo2*, na Figura 6.55b a fase $CuBiW_2O_8$ apresentou os parâmetros de rede $a = 6.08344$ Å, $b = 6.09178$ Å, $c = 5.02727$ Å, $\alpha = 112.56^\circ$, $\beta = 91.83^\circ$, $\gamma = 110.29^\circ$ e um tamanho médio do grão de 43.48 nm. Para a fase Bi_2WO_6 os parâmetros de rede foram: $a = 5.36153$ Å, $b = 16.52753$ Å, $c = 5.42604$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ e um tamanho de grão de 14.50 nm. Por último, para a fase

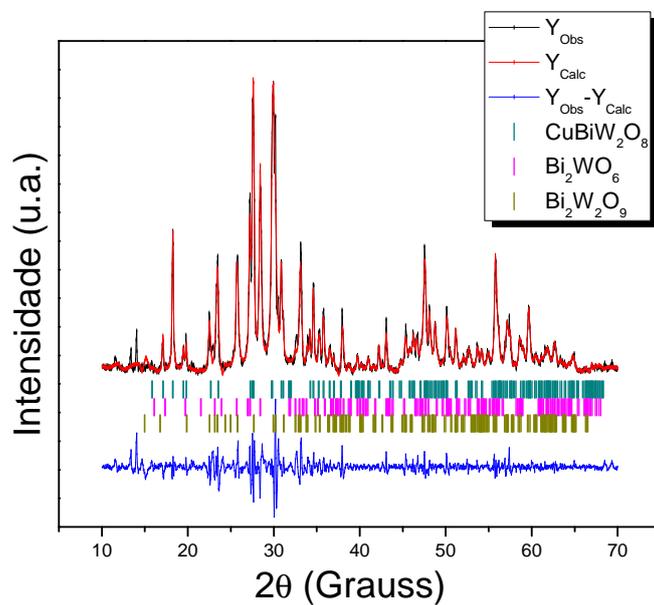
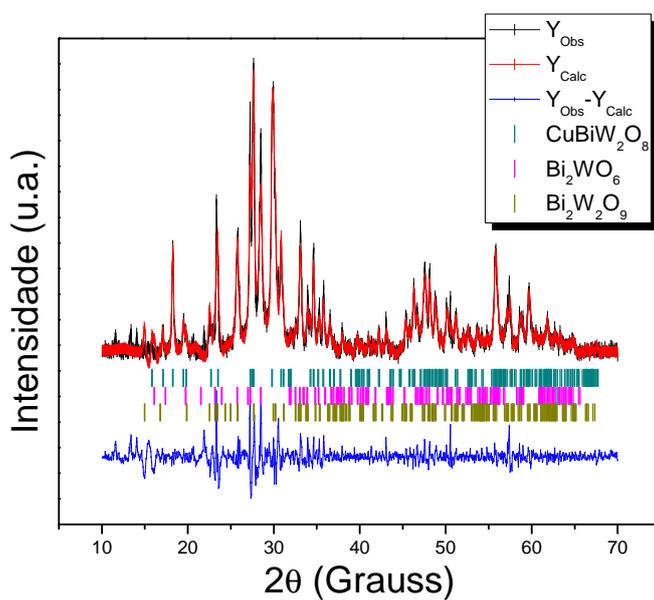
(a) *cbwo1*(b) *cbwo2*

Figura 6.55: Medidas de XRD e ajustadas usando o Método Rietveld para as amostras nominalmente chamadas (a) *cbwo1*. (b) *cbwo2*. Para todos os casos Y_{Obs} = Intensidades observados, Y_{Calc} = Intensidades calculados, $Y_{Obs} - Y_{Calc}$ = Diferença entre os intensidades observados e calculados. Fonte: Autor.

$Bi_2W_2O_9$ os parâmetros de rede encontrados foram $a = 5.41959 \text{ \AA}$, $b = 5.44879 \text{ \AA}$, $c = 23.68970 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ e um tamanho de grão de 21.90 nm.

As análises feitas pelo método Rietveld apresentaram diferenças notáveis, associadas tanto aos parâmetros da rede das fases presentes em cada amostra, assim como também mudanças associadas às dimensões dos cristalitos ou grãos. Assim, é confirmada uma grande instabilidade estrutural desta família de compostos.

6.9.2 Resultados UV-Vis

A absorção ótica das amostras *cbwo1* e *cbwo2* é apresentada na Figura 6.56. É observada uma primeira absorção no ponto (I) com energias de 1.44 eV. Segundo o reportado na literatura, esta absorção pode ser associada à fase $CuBiW_2O_8$. Por tanto, confirma-se experimentalmente a energia do band gap teórico proposto pelo Prof. Pranab Sarker ([Sarker et al., 2013](#)). Também são observadas nos pontos (II) e (III) transições óticas com energias de entre 2.2 e 2.3 eV estando associadas ao Bi_2WO_6 e $Bi_2W_2O_9$, respectivamente.

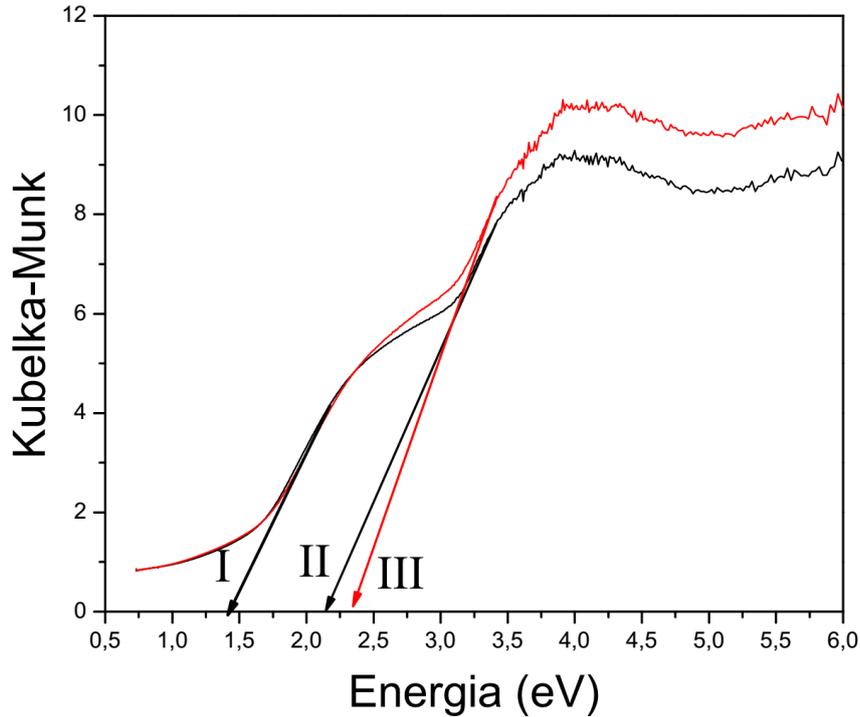


Figura 6.56: Refletância difusa das amostras *cbwo1* e *cbwo2*. Fonte: Autor.

6.9.3 Resultados Teóricos: Estrutura de bandas

Na Figura 6.57 observamos a estrutura de bandas otimizada numa estrutura triclínica para o $CuBiW_2O_8$, calculadas sob os pontos especiais de simetria na zona de Brillouin.

É observado principalmente um band gap com natureza indireta no ponto $R \rightarrow Y|R$ (I) com energia de 1.46 eV entrando em concordância com o valor obtido experimentalmente neste trabalho e também proposto pelo prof. Sarker (Sarker et al., 2013), demonstrando assim que os cálculos realizados são bastante coerentes. Além disto, são observados band gaps com diferenças pouco significativas com relação ao principal. No ponto R (II=IV) nota-se a presença de um band gap direto de 1.60 eV . Também é observado um band gap indireto de 1.63 eV no ponto $N \rightarrow N|$ (III).

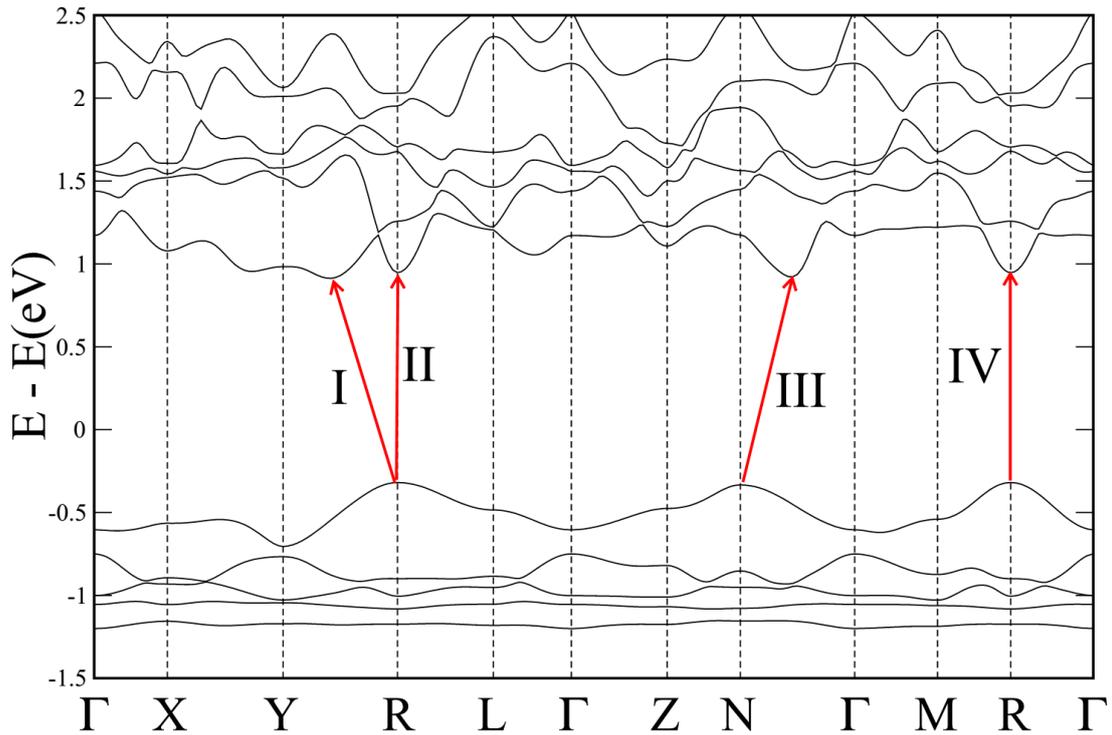


Figura 6.57: Bandas de energia do $CuBiW_2O_8$ "bulk" apresentando um band gap indireto principal (I) de $1.46 eV$ no ponto $R \rightarrow Y|R$. Fonte: Autor.

Na banda de valência para energias próximas de $-0.5 eV$ são observadas bandas levemente estendidas correspondentes à hibridização dos orbitais $Cu/3d$ e $O/2p$ indicando uma alta massa efetiva dos portadores de carga. Já nas proximidades de $-1.0 eV$ as bandas mostraram-se altamente estendidas devido a uma maior contribuição dos orbitais $Cu/3d$ em comparação aos do $O/2p$ localizando carga nesta região. Na banda de condução, encontra-se principalmente conformada pela hibridização dos orbitais $W/5d$ e $O/2p$, são observadas bandas menos estendidas devido à fraca localização dos orbitais $W/5d$. Com isto, a mobilidade dos portadores de carga seria maior em comparação ao observado na banda de valência.

6.9.4 Resultados Teóricos: DOS

A densidade de estados apresentada na Figura 6.58 confirma o citado anteriormente. Na Figura 6.58(a) estados hibridizados correspondentes ao $Cu/3d$ e $O/2p$ são os principais constituintes em regiões próximas ao topo da banda de valência. Sendo

que o $Cu/3d$ tem participação maioritária. É observada para energias menores a $-1.5 eV$ até $-8 eV$ uma maior participação do orbital $O/2p$. Orbitais associados ao $Bi/6s$ (em energias próximas a $-12 eV$) não tem nenhuma participação importante como foi observado no $BiVO_4$. Na banda de condução existe uma participação principal dos orbitais $W/5d$ levemente hibridizados com $O/2p$. Também notamos uma pequena presença de orbitais associados ao $Bi/6p$ nesta região.

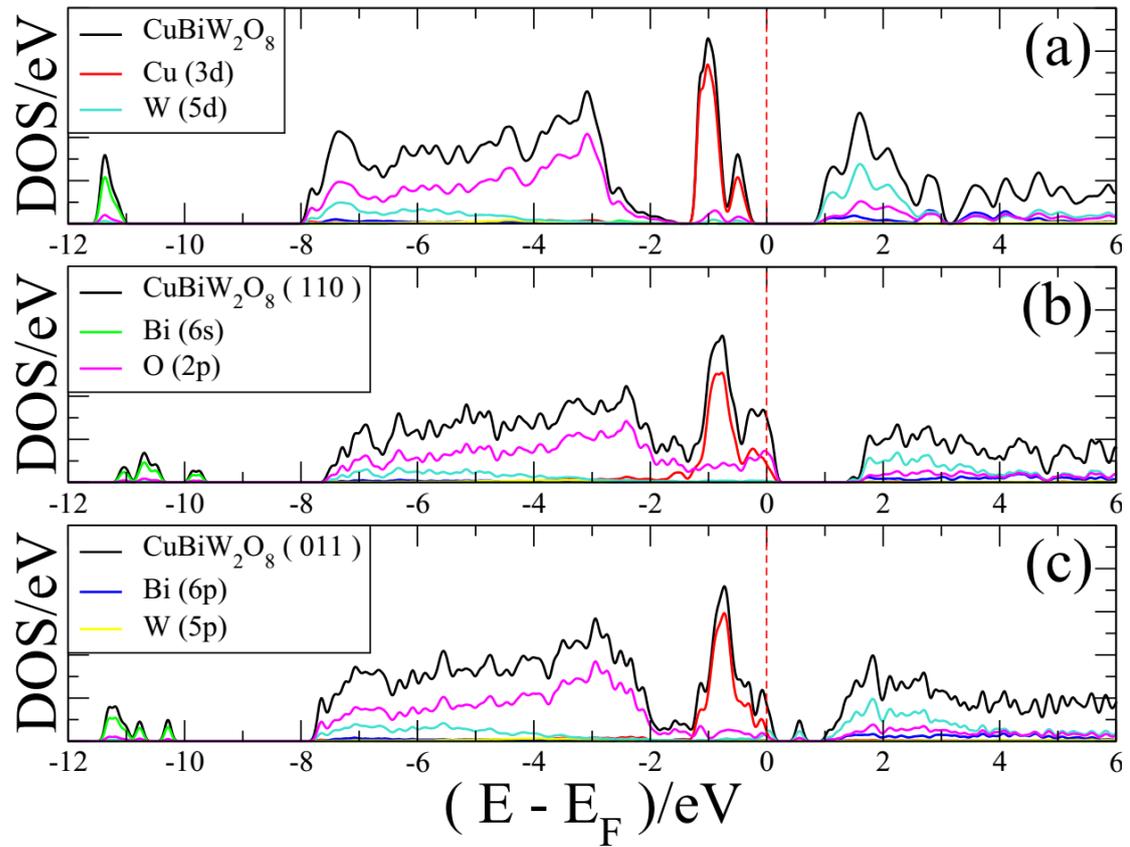


Figura 6.58: Comparação da densidade de estados total e parcial do $CuBiW_2O_8$ "bulk"(a), e a superfície $CuBiW_2O_8$ (110)(b), e a superfície $CuBiW_2O_8$ (011). A energia foi zerada e normalizada com o nível de Fermi. Fonte: Autor.

Na Figura 6.58(b) a densidades de estados total e parcial associados à superfície (110) são observadas. Em comparação com o bulk, existe uma diminuição do band gap de $0.17 eV$. Além disto, uma maior presença dos orbitais $O/2p$ hibridiza com o $Cu/3d$ diminuindo assim, a forte localização dos portadores de carga influenciadas pelo orbital do $Cu/3d$. Na Figura 6.58(c) são apresentadas as densidades

de estados total e parcial da superfície (011). Observa-se uma diminuição de 0.48 eV no band gap. Estados de superfície associados a $W/5d$ e $O/2p$ são fortemente observados para esta direção. Em comparação com o observado na Figura 6.58(a) uma diminuição dos orbitais $O/2p$ ocorre de forma pronunciada. Com isto, um aumento da localização dos portadores de carga é predita.

6.9.5 Resultados Teóricos: Função Trabalho

A função trabalho para as direções (110) e (011) do $CuBiW_2O_8$ foram calculadas, isto é mostrado na Figura 6.59 assim como também as posições das bandas de valência e condução com respeito ao potencial de oxidação/redução da água.

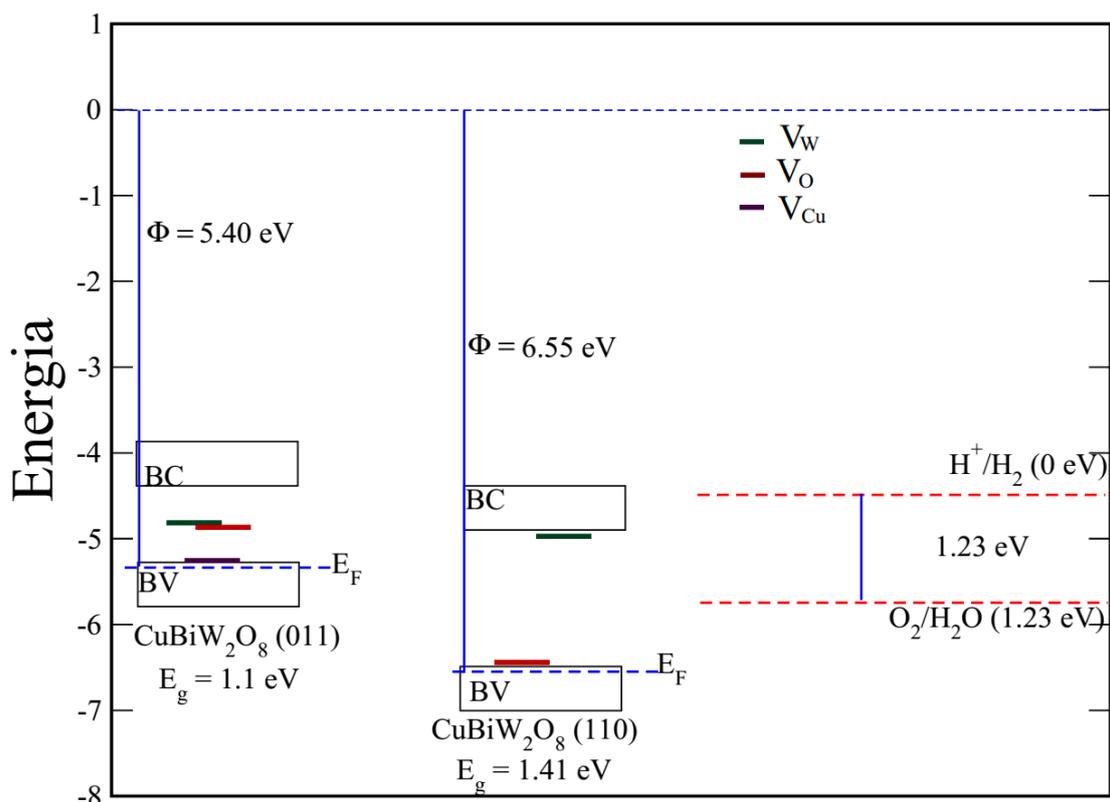


Figura 6.59: Função trabalho e comparação em energias da posição de bandas da superfície (011) e (110) do $CuBiW_2O_8$ as posições dos potenciais de oxidação/redução da água. Fonte: Autor.

A função trabalho do $CuBiW_2O_8$ para a direção (011) foi de 5.40 eV e 6.55 eV para a direção (110). Com base nisso, observa-se um favorável alinhamento da banda de condução do $CuBiW_2O_8$ (011) com o potencial de redução para a formação de hidrogênio, assim como também um valor da energia do gap de 1.1 eV sendo este insuficiente para realizarmos a oxidação da água. Também nota-se a presença de estados localizados em regiões médias do band gap associadas ao $O/2p$, denotadas pelo símbolo (V_O), e ao $W/5d$ denotadas pelo símbolo (V_W), favorecendo assim possíveis recombinações dos portadores de carga.

Por outro lado o $CuBiW_2O_8$ (110) apresentou um alinhamento da banda de valência mais favorável para a oxidação da água e um desalinhamento da banda de condução com o potencial de redução para formação de hidrogênio. Além disso, observamos a presença de estados doadores em regiões próximas à banda de condução (BC) associadas ao $W/5p$ denotadas pelo símbolo (V_W). Logo, podemos pensar na possibilidade de construir uma homo junção 011/110 do $CuBiW_2O_8$, como foi observado para o $WO_3/BiVO_4$, existindo a probabilidade de obtermos respostas mais eficientes. Também, possíveis combinações $BiVO_4/CuBiW_2O_8(011)$ tornar-se-iam interessantes.

Parte IV

Conclusões do Trabalho e Considerações Sobre o Futuro da Área

Capítulo 7

Conclusões do Trabalho

1. A combinação de diferentes técnicas e procedimentos experimentais para a preparação de fotoeletrodos resultou em sistemas interessantes, reproduzíveis e confiáveis para serem utilizados em células fotoeletroquímicas, visando a produção de corrente, hidrogênio e oxigênio com o uso de luz solar.
2. Foi comprovada a ótima estabilidade química do WO_3 , sendo esta a melhor, comparando com o $BiVO_4$ e o $CuWO_4$.
3. Isoladamente, os óxidos semicondutores estudados não apresentaram uma boa performance, porém, a junção entre eles, destacando a $WO_3/BiVO_4$, multiplicou a sua resposta em aproximadamente 7 vezes em comparação com o WO_3 e quase 50 vezes comparando-a com o $BiVO_4$.
4. A multijunção composta pelos três semicondutores $WO_3/CuWO_4/BiVO_4$ apresentou uma baixa produção na densidade de corrente, e observou-se também uma relação inversa da densidade de corrente com a espessura do $CuWO_4$.
5. O Ta_3N_5 dopado com oxigênio substitucional mostrou-se mais estável e com adicionais portadores de carga nas proximidades da banda de condução. Possíveis dopantes que inibam e/ou controlem a quantidade de oxigênio

no Ta_3N_5 poderiam apresentar uma diminuição dos estados de superfície observados.

6. O óxido quaternário $CuBiW_2O_8$ mostrou teoricamente posições de banda relativamente favoráveis e interessantes para serem usados em células fotoeletroquímicas. Algumas direções cristalográficas, tais como (110) poderiam ter um maior desempenho em comparação com (011), pelo fato de não apresentarem estados localizados nas regiões intermedias do band gap. Porém, esta maior potencialidade necessita um estudo mais profundo deste material.
7. O $CuBiW_2O_8$ apresenta-se como um forte candidato para ser utilizado individual ou em junções com outros semicondutores para um aumento na performance fotoeletroquímico.
8. Uma engenharia de controle aplicada à quantificação de defeitos nos semicondutores se faz necessária, como observado pelos cálculos de DFT.
9. Como vacâncias aniônicas e catiônicas produzem comportamentos tipo "n" e tipo "p" nos semicondutores, isto sugere que homojunções poderiam ser preparadas visando uma provável melhora na performance dos fotoeletrodos.

Capítulo 8

Considerações sobre o futuro da área

1. Sistemas com o tipo estrutural do óxido de tungstênio merecem ser melhor estudados, modificações tanto na forma estrutural (dopantes), assim como também na morfologia (nanotubos) poderiam apresentar mudanças nas posições das bandas com respeito aos potenciais de oxidação/redução da água, convertendo-o em um melhor fotocatalisador.
2. A utilização de cocatalizadores para uma diminuição dos estados de superfície observados pelos cálculos poderia oferecer uma melhor performance na oxidação e redução da água.
3. O estudo de multi junções com camadas intermediárias finas (menores a 50nm) pode ser realizada com o objetivo de melhorar o efeito cascata, diminuir a recombinação e melhorar a fotoresposta.
4. Estudos bem detalhados utilizando a teoria do funcional da densidade sobre os mecanismos de transferência dos portadores de carga podem aportar importantes resultados sobre os mesmos e, por via de consequência propor novos materiais para aplicações em células fotoeletroquímicas.

5. Alguns dos possíveis materiais a serem propostos, baseados no óxido quaternário estudado neste trabalho, aqueles na forma

- X-Bi-W-O, onde X= Cr, Ti, Sc, Fe.

Também podem ser estudados óxidos na forma

- Cu-Y-W-O, onde Y=Pb, Sb, P, Ca, Mg.

Finalmente, óxidos na forma

Cu-Bi-Z-O, onde Z= Ta, Cr, Mo, Hf.

Referências Bibliográficas

- Bi, J., Liu, Y., Liang, S., Wu, W., Yuan, R., e Wu, L. (2013). Novel hierarchical architectures of sb₂wo₆: template-free hydrothermal synthesis and photocatalytic reduction property for azo compound. *Journal of nanoparticle research*, 15(6):1661.
- Biswas, S. K. e Baeg, J.-O. (2013). A facile one-step synthesis of single crystalline hierarchical wo₃ with enhanced activity for photoelectrochemical solar water oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(8):3177 – 3188.
- Biswas, S. K., Baeg, J.-O., Moon, S.-J., Kong, K.-j., e So, W.-W. (2012). Morphologically different wo₃ nanocrystals in photoelectrochemical water oxidation. *Journal of Nanoparticle Research*, 14(1):667.
- Bludman, S. e Daitch, P. B. (1954). Validity of the born-oppenheimer approximation. *Phys. Rev.*, 95:823–830.
- Chang, Y., Braun, A., Deangelis, A., Kaneshiro, J., e Gaillard, N. (2011). Effect of thermal treatment on the crystallographic, surface energetics, and photoelectrochemical properties of reactively cosputtered copper tungstate for water splitting. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(51):25490–25495.
- Chappanda, K. N., Smith, Y. R., Rieth, L. W., Tathireddy, P., Misra, M., e Mohanty, S. K. (2014). Tio₂/wo₃ composite nanotubes from co-sputtered thin films on si substrate for enhanced photoelectrochemical water splitting. *Journal of The Electrochemical Society*, 161(9):H431–H437.

- Chatchai, P., Murakami, Y., Kishioka, S.-y., Nosaka, A. Y., e Nosaka, Y. (2009). Efficient photocatalytic activity of water oxidation over $\text{wo}_3/\text{bivo}_4$ composite under visible light irradiation. *Electrochimica Acta*, 54(3):1147–1152.
- Chatten, R., Chadwick, A. V., Rougier, A., e Lindan, P. J. (2005). The oxygen vacancy in crystal phases of wo_3 . *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(8):3146–3156.
- Chen, L., Toma, F. M., Cooper, J. K., Lyon, A., Lin, Y., Sharp, I. D., e Ager, J. W. (2015). Mo-doped bivo_4 photoanodes synthesized by reactive sputtering. *ChemSusChem*, 8(6):1066–1071.
- Chen, Q., Li, J., Zhou, B., Long, M., Chen, H., Liu, Y., Cai, W., e Shangguan, W. (2012). Preparation of well-aligned wo_3 nanoflake arrays vertically grown on tungsten substrate as photoanode for photoelectrochemical water splitting. *Electrochemistry Communications*, 20:153 – 156.
- Chun, W.-J., Ishikawa, A., Fujisawa, H., Takata, T., Kondo, J. N., Hara, M., Kawai, M., Matsumoto, Y., e Domen, K. (2003). Conduction and valence band positions of ta_2o_5 , taon , and ta_3n_5 by ups and electrochemical methods. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(8):1798–1803.
- Cooper, J. K., Gul, S., Toma, F. M., Chen, L., Glans, P.-A., Guo, J., Ager, J. W., Yano, J., e Sharp, I. D. (2014). Electronic structure of monoclinic bivo_4 . *Chemistry of Materials*, 26(18):5365–5373.
- Cristino, V., Caramori, S., Argazzi, R., Meda, L., Marra, G. L., e Bignozzi, C. A. (2011). Efficient photoelectrochemical water splitting by anodically grown wo_3 electrodes. *Langmuir*, 27(11):7276–7284. PMID: 21542603.
- Ding, K., Chen, B., Fang, Z., Zhang, Y., e Chen, Z. (2014). Why the photocatalytic activity of mo-doped bivo_4 is enhanced: a comprehensive density functional study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16:13465–13476.

- Dong, P., Hou, G., Xi, X., Shao, R., e Dong, F. (2017). Wo_3 -based photocatalysts: morphology control, activity enhancement and multifunctional applications. *Environmental Science: Nano*.
- Fang, C., Orhan, E., De Wijs, G., Hintzen, H., De Groot, R., Marchand, R., Saillard, J.-Y., et al. (2001). The electronic structure of tantalum (oxy) nitrides taon and ta_3n_5 . *Journal of Materials Chemistry*, 11(4):1248–1252.
- Fernandes, J. A., Migowski, P., Fabrim, Z., Feil, A. F., Rosa, G., Khan, S., Machado, G. J., Fichtner, P. F., Teixeira, S. R., Santos, M. J., et al. (2014). Tio_2 nanotubes sensitized with cdse via rf magnetron sputtering for photoelectrochemical applications under visible light irradiation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(19):9148–9153.
- Frost, R. L., Henry, D. A., Weier, M. L., e Martens, W. (2006). Raman spectroscopy of three polymorphs of bivo_4 : clinobisvanite, dreyerite and pucherite, with comparisons to $(\text{vo}_4)^{3-}$ -bearing minerals: namibite, pottsite and schumacherite. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37(7):722–732.
- Fujimoto, I., Wang, N., Saito, R., Miseki, Y., Gunji, T., e Sayama, K. (2014). $\text{Wo}_3/\text{bivo}_4$ composite photoelectrode prepared by improved auto-combustion method for highly efficient water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(6):2454–2461.
- Fujishima, A. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *nature*, 238:37–38.
- Ghamri, J., Baussart, H., le Bras, M., e Leroy, J.-M. (1989). Spectroscopic study of $\text{bixeu}_{1-x}\text{vo}_4$ and $\text{biygd}_1\text{-yvo}_4$ mixed oxides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 50(12):1237–1244.

- Greiner, M. T. e Lu, Z.-H. (2013). Thin-film metal oxides in organic semiconductor devices: their electronic structures, work functions and interfaces. *NPG Asia Materials*, 5(7):e55.
- Grigioni, I., Stampelcoskie, K. G., Selli, E., e Kamat, P. V. (2015). Dynamics of photogenerated charge carriers in $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ heterojunction photoanodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(36):20792–20800.
- Grimes, C. A., Varghese, O. K., e Ranjan, S. (2008). Photoelectrolysis. Em *Light, Water, Hydrogen*, pgs. 115–190. Springer.
- Hara, M., Hitoki, G., Takata, T., Kondo, J. N., Kobayashi, H., e Domen, K. (2003). Taon and Ta_3N_5 as new visible light driven photocatalysts. *Catalysis Today*, 78(1):555–560.
- Harb, M., Sautet, P., Nurlaela, E., Raybaud, P., Cavallo, L., Domen, K., Basset, J.-M., e Takanabe, K. (2014). Tuning the properties of visible-light-responsive tantalum (oxy) nitride photocatalysts by non-stoichiometric compositions: a first-principles viewpoint. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(38):20548–20560.
- Hernández, S., Thalluri, S. M., Sacco, A., Bensaid, S., Saracco, G., e Russo, N. (2015). Photo-catalytic activity of BiVO_4 thin-film electrodes for solar-driven water splitting. *Applied Catalysis A: General*, 504:266–271.
- Hitoki, G., Ishikawa, A., Takata, T., Kondo, J. N., Hara, M., e Domen, K. (2002). Ta_3N_5 as a novel visible light-driven photocatalyst ($\lambda < 600$ nm). *Chemistry letters*, 31(7):736–737.
- Hjelm, A., Granqvist, C. G., e Wills, J. M. (1996). Electronic structure and optical properties of WO_3 , LiWO_3 , NaWO_3 , and HfWO_3 . *Physical Review B*, 54(4):2436.

- Hodes, G., Cahen, D., e Manassen, J. (1976). Tungsten trioxide as a photoanode for a photoelectrochemical cell (pec). *Nature*, 260:312 – 313.
- Hohenberg, P. e Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B):B864.
- Hong, S. J., Lee, S., Jang, J. S., e Lee, J. S. (2011). Heterojunction bivo₄/wo₃ electrodes for enhanced photoactivity of water oxidation. *Energy & Environmental Science*, 4(5):1781–1787.
- Hsiao, P.-T., Chen, L.-C., Li, T.-L., e Teng, H. (2011). Vapor treatment of nanocrystalline wo₃ photoanodes for enhanced photoelectrochemical performance in the decomposition of water. *Journal of Materials Chemistry*, 21(48):19402–19409.
- HUANG, Y., LIU, Y.-Y., LI, W.-Z., e CHEN, Q.-Y. (2012). Effects of calcination temperature on morphologies and photoelectrochemical properties of anodized wo₃ nanoporous films. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 28(4):865–870.
- Ishikawa, A., Takata, T., Kondo, J. N., Hara, M., e Domen, K. (2004). Electrochemical behavior of thin ta₃n₅ semiconductor film. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(30):11049–11053.
- Jain, I. (2009). Hydrogen the fuel for 21st century. *International journal of hydrogen energy*, 34(17):7368–7378.
- Jecko, T. (2014). On the mathematical treatment of the born-oppenheimer approximation. *Journal of Mathematical Physics*, 55(5):053504.
- Kallmann, H. e Pope, M. (1960). Decomposition of water by light. *Nature*, 188:935–936.
- Kennedy, J. H. e Frese, K. W. (1978). Photooxidation of water at α -fe₂o₃ electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 125(5):709–714.

- Khan, S., Zapata, M. J., Baptista, D. L., Goncalves, R. V., Fernandes, J. A., Dupont, J., Santos, M. J., e Teixeira, S. R. (2015a). Effect of oxygen content on the photoelectrochemical activity of crystallographically preferred oriented porous Ta_3N_5 nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(34):19906–19914.
- Khan, S., Zapata, M. J., Pereira, M. B., Gonçalves, R. V., Strizik, L., Dupont, J., Santos, M. J., e Teixeira, S. R. (2015b). Structural, optical and photoelectrochemical characterizations of monoclinic Ta_3N_5 thin films. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(37):23952–23962.
- Kihlberg, L. e Gebert, E. (1970). CuWO_4 , a distorted wolframite-type structure. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 26(7):1020–1026.
- Kohn, W. e Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138.
- Kresse, G. e Furthmüller, J. (1996). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical review B*, 54(16):11169.
- Kresse, G. e Hafner, J. (1994). Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium. *Physical Review B*, 49(20):14251.
- Krüger, T. (1992). The $\text{b-cu}_2\text{W}_2\text{O}_8$, $\text{b-li-ybw}_2\text{O}_8$ and copper and bismuth oxotungstate cubi_2O_8 . *J Alloys Compd*, 190:L1–3.
- Kudo, A., Omori, K., e Kato, H. (1999). A novel aqueous process for preparation of crystal form-controlled and highly crystalline BiVO_4 powder from layered vanadates at room temperature and its photocatalytic and photophysical properties. *Journal of the American Chemical Society*, 121(49):11459–11467.

- Kudo, A., Ueda, K., Kato, H., e Mikami, I. (1998). Photocatalytic o₂ evolution under visible light irradiation on bivo₄ in aqueous agno₃ solution. *Catalysis Letters*, 53(3):229–230.
- Kuzmin, A., Kalinko, A., e Evarestov, R. (2013). Ab initio lcao study of the atomic, electronic and magnetic structures and the lattice dynamics of triclinic cuwo₄. *Acta Materialia*, 61(1):371–378.
- Kweon, K. E., Hwang, G. S., Kim, J., Kim, S., e Kim, S. (2015). Electron small polarons and their transport in bismuth vanadate: a first principles study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17:256–260.
- Kwong, W., Savvides, N., e Sorrell, C. (2012). Electrodeposited nanostructured wo₃ thin films for photoelectrochemical applications. *Electrochimica Acta*, 75:371–380.
- Lai, K., Zhu, Y., Lu, J., Dai, Y., e Huang, B. (2013). Synergistic effects of codopants on photocatalytic o₂ evolution in bivo₄. *Solid State Sciences*, 24:79 – 84.
- Lee, W., Kim, D., Lee, K., Roy, P., e Schmuki, P. (2010). Direct anodic growth of thick wo₃ mesosponge layers and characterization of their photoelectrochemical response. *Electrochimica Acta*, 56(2):828–833.
- Leland, J. K. e Bard, A. J. (1987). Electrochemical investigation of the electron-transfer kinetics and energetics of illuminated tungsten oxide colloids. *Journal of Physical Chemistry*, 91(19):5083–5087.
- Li, W., Li, J., Wang, X., Luo, S., Xiao, J., e Chen, Q. (2010a). Visible light photoelectrochemical responsiveness of self-organized nanoporous wo₃ films. *Electrochimica Acta*, 56(1):620–625.

- Li, W., Li, J., Wang, X., Ma, J., e Chen, Q. (2010b). Photoelectrochemical and physical properties of WO_3 films obtained by the polymeric precursor method. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(24):13137–13145.
- Li, Y., Takata, T., Cha, D., Takanabe, K., Minegishi, T., Kubota, J., e Domen, K. (2013). Vertically aligned Ta_3N_5 nanorod arrays for solar-driven photoelectrochemical water splitting. *Advanced materials*, 25(1):125–131.
- Liu, G., Han, J., Zhou, X., Huang, L., Zhang, F., Wang, X., Ding, C., Zheng, X., Han, H., e Li, C. (2013). Enhancement of visible-light-driven O_2 evolution from water oxidation on WO_3 treated with hydrogen. *Journal of catalysis*, 307:148–152.
- Liu, X., Wang, F., e Wang, Q. (2012). Nanostructure-based WO_3 photoanodes for photoelectrochemical water splitting. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(22):7894–7911.
- Long, M., Cai, W., e Kisch, H. (2008). Visible light induced photoelectrochemical properties of n- BiVO_4 and n- $\text{BiVO}_4/\text{p-Co}_3\text{O}_4$. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(2):548–554.
- Loopstra, B. O. e Rietveld, H. M. (1969). Further refinement of the structure of WO_3 . *Acta Crystallographica Section B*, 25(7):1420–1421.
- Luo, H., Mueller, A. H., McCleskey, T. M., Burrell, A. K., Bauer, E., e Jia, Q. (2008). Structural and photoelectrochemical properties of BiVO_4 thin films. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(15):6099–6102.
- Monfort, O., Pop, L.-C., Sfaelou, S., Plecenik, T., Roch, T., Dracopoulos, V., Stathatos, E., Plesch, G., e Lianos, P. (2016). Photoelectrocatalytic hydrogen production by water splitting using BiVO_4 photoanodes. *Chemical Engineering Journal*, 286:91–97.

- Morbec, J. M. e Galli, G. (2016). Charge transport properties of bulk ta₃n₅ from first principles. *Physical Review B*, 93(3):035201.
- Morbec, J. M., Narkeviciute, I., Jaramillo, T. F., e Galli, G. (2014). Optoelectronic properties of ta₃n₅: A joint theoretical and experimental study. *Physical Review B*, 90(15):155204.
- Ng, C., Ng, Y. H., Iwase, A., e Amal, R. (2013). Influence of annealing temperature of wo₃ in photoelectrochemical conversion and energy storage for water splitting. *ACS applied materials & interfaces*, 5(11):5269–5275.
- Pilli, S. K., Deutsch, T. G., Furtak, T. E., Brown, L. D., Turner, J. A., e Herring, A. M. (2013). Bivo₄/cuwo₄ heterojunction photoanodes for efficient solar driven water oxidation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(9):3273–3278.
- Popescu, M.-M., Minculete, G., et al. (2008). End of the petroleum supply. possible consequences. *Impact Strategic*, (4):28–35.
- Qin, D.-D., Tao, C.-L., Friesen, S. A., Wang, T.-H., Varghese, O. K., Bao, N.-Z., Yang, Z.-Y., Mallouk, T. E., e Grimes, C. A. (2012). Dense layers of vertically oriented wo₃ crystals as anodes for photoelectrochemical water oxidation. *Chemical Communications*, 48(5):729–731.
- Qiu, M., Zhu, D., Bao, X., Wang, J., Wang, X., e Yang, R. (2016). Wo₃ with surface oxygen vacancies as an anode buffer layer for high performance polymer solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(3):894–900.
- Rodríguez-Pérez, M., Chacón, C., Palacios-González, E., Rodríguez-Gattorno, G., e Oskam, G. (2014). Photoelectrochemical water oxidation at electrophoretically deposited wo₃ films as a function of crystal structure and morphology. *Electrochimica Acta*, 140:320–331.

- Rossell, M. D., Agrawal, P., Borgschulte, A., Hébert, C., Passerone, D., e Erni, R. (2015). Direct evidence of surface reduction in monoclinic BiVO_4 . *Chemistry of Materials*, 27(10):3593–3600.
- Sakurai, J. J. e Napolitano, J. J. (2014). *Modern quantum mechanics*. Pearson Higher Ed.
- Santato, C., Odziemkowski, M., Ulmann, M., e Augustynski, J. (2001a). Crystallographically oriented mesoporous WO_3 films: synthesis, characterization, and applications. *Journal of the American Chemical Society*, 123(43):10639–10649.
- Santato, C., Ulmann, M., e Augustynski, J. (2001b). Photoelectrochemical properties of nanostructured tungsten trioxide films. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(5):936–940.
- Sarker, P., Prasher, D., Gaillard, N., e Huda, M. N. (2013). Predicting a new photocatalyst and its electronic properties by density functional theory. *Journal of Applied Physics*, 114(13):133508.
- Sayama, K., Nomura, A., Arai, T., Sugita, T., Abe, R., Yanagida, M., Oi, T., Iwasaki, Y., Abe, Y., e Sugihara, H. (2006). Photoelectrochemical decomposition of water into H_2 and O_2 on porous BiVO_4 thin-film electrodes under visible light and significant effect of Ag^+ ion treatment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(23):11352–11360.
- Sayama, K., Nomura, A., Zou, Z., Abe, R., Abe, Y., e Arakawa, H. (2003). Photoelectrochemical decomposition of water on nanocrystalline BiVO_4 film electrodes under visible light. *Chemical Communications*, (23):2908–2909.
- Shan, L.-w., Wang, G.-l., Suriyaprakash, J., Li, D., Liu, L.-z., e Dong, L.-m. (2015). Solar light driven pure water splitting of b-doped BiVO_4 synthesized via a sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, 636:131–137.

- Sholl, D. e Steckel, J. A. (2011). *Density functional theory: a practical introduction*. John Wiley & Sons.
- Singh, A. K., Tiwari, J., Yadav, A., e Jha, R. K. (2015). Matlab user interface for simulation of silicon germanium solar cell. *Journal of Materials*, 2015.
- Singh, D. J. e Nordstrom, L. (2006). *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method*. Springer Science & Business Media.
- Singh-Miller, N. E. e Marzari, N. (2009). Surface energies, work functions, and surface relaxations of low-index metallic surfaces from first principles. *Physical Review B*, 80(23):235407.
- Sivula, K. e Van De Krol, R. (2016). Semiconducting materials for photoelectrochemical energy conversion. *Nature Reviews Materials*, 1:15010.
- Sleight, A., Chen, H.-Y., Ferretti, A., e Cox, D. (1979). Crystal growth and structure of bivo₄. *Materials Research Bulletin*, 14(12):1571–1581.
- Staroverov, V. N. (2012). Density-functional approximations for exchange and correlation. *A Matter of Density*, pgs. 125–156.
- Su, J., Guo, L., Bao, N., e Grimes, C. A. (2011). Nanostructured wo₃/bivo₄ heterojunction films for efficient photoelectrochemical water splitting. *Nano letters*, 11(5):1928–1933.
- Suarez, C. M., Hernández, S., e Russo, N. (2015). Bivo₄ as photocatalyst for solar fuels production through water splitting: A short review. *Applied Catalysis A: General*, 504:158–170.
- Thalluri, S. M., Hernández, S., Bensaid, S., Saracco, G., e Russo, N. (2016). Green-synthesized w-and mo-doped bivo₄ oriented along the {040} facet with enhanced activity for the sun-driven water oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 180:630–636.

- Vidyarthi, V. S., Hofmann, M., Savan, A., Sliozberg, K., König, D., Beranek, R., Schuhmann, W., e Ludwig, A. (2011). Enhanced photoelectrochemical properties of wo_3 thin films fabricated by reactive magnetron sputtering. *international journal of hydrogen energy*, 36(8):4724–4731.
- Vinke, I., Diepgrond, J., Boukamp, B., De Vries, K., e Burggraaf, A. (1992). Bulk and electrochemical properties of bivo_4 . *Solid State Ionics*, 57(1-2):83–89.
- Wadnerkar, N. e English, N. J. (2013). Density functional theory investigations of bismuth vanadate: Effect of hybrid functionals. *Computational Materials Science*, 74:33 – 39.
- Walsh, A., Yan, Y., Huda, M. N., Al-Jassim, M. M., e Wei, S.-H. (2009). Band edge electronic structure of bivo_4 : elucidating the role of the bi s and v d orbitals. *Chemistry of Materials*, 21(3):547–551.
- Wang, F., Di Valentin, C., e Pacchioni, G. (2011). Electronic and structural properties of wo_3 : A systematic hybrid dft study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(16):8345–8353.
- Wang, F., Di Valentin, C., e Pacchioni, G. (2012). Dft study of hydrogen adsorption on the monoclinic wo_3 (001) surface. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(19):10672–10679.
- Wang, J., Fang, T., Zhang, L., Feng, J., Li, Z., e Zou, Z. (2014). Effects of oxygen doping on optical band gap and band edge positions of ta_3n_5 photocatalyst: A gga+u calculation. *Journal of Catalysis*, 309:291–299.
- Wang, J., Luo, W., Feng, J., Zhang, L., Li, Z., e Zou, Z. (2013). Theoretical study of water adsorption and dissociation on ta_3n_5 (100) surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(38):16054–16064.

- Xie, Y., Wang, Y., Chen, Z., e Xu, X. (2016). Role of oxygen defects on the photocatalytic properties of mg-doped mesoporous ta₃n₅. *ChemSusChem*, 9(12):1403–1412.
- Yang, J., Wang, D., Zhou, X., e Li, C. (2013). A theoretical study on the mechanism of photocatalytic oxygen evolution on bivo₄ in aqueous solution. *Chemistry – A European Journal*, 19(4):1320–1326.
- Yin, W.-J., Wei, S.-H., Al-Jassim, M. M., Turner, J., e Yan, Y. (2011). Doping properties of monoclinic bivo₄ studied by first-principles density-functional theory. *Phys. Rev. B*, 83:155102.
- Yoon, H., Mali, M. G., Choi, J. Y., Kim, M.-w., Choi, S. K., Park, H., Al-Deyab, S. S., Swihart, M. T., Yarin, A. L., e Yoon, S. S. (2015). Nanotextured pillars of electrospayed bismuth vanadate for efficient photoelectrochemical water splitting. *Langmuir*, 31(12):3727–3737.
- Zhao, Z., Li, Z., e Zou, Z. (2011a). Electronic structure and optical properties of monoclinic clinobisvanite bivo₄. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13:4746–4753.
- Zhao, Z., Li, Z., e Zou, Z. (2011b). Structure and energetics of low-index stoichiometric monoclinic clinobisvanite bivo₄ surfaces. *RSC Adv.*, 1:874–883.

Apêndice A

Lista de publicações obtidas no período de doutoramento.

A.1 Artigos Publicados

1. Emerson C. Kohlrausch, **Maximiliano J.M. Zapata**, Renato V. Gonçalves, Sherdil Khan, Mauricio de O. Vaz, Jairton Dupont, Sérgio R. Teixeira, Marcos J. Leite Santos. **Polymorphic phase study on nitrogen-doped TiO_2 nanoparticles: effect on oxygen site occupancy, dye sensitized solar cells Efficiency and Hydrogen Production**. RSC Adv., 2015, 5, 101276-101286.
2. Sherdil Khan, **Maximiliano J.M. Zapata**, Marcelo B. Pereira, Renato V. Gonçalves, Lukas Strizik, Jairton Dupont, Marcos J. L. Santos, Sérgio R. Teixeira. **Structural, optical and Photoelectrochemical characterizations of monoclinic Ta_3N_5 thin films**. Phys. Chem. Chem. Phys., 2015, 17, 23952- 23962.
3. Sherdil Khan, **Maximiliano J.M. Zapata**, Daniel L. Baptista, Renato V. Gonçalves, Jesum A. Fernandes, Jairton Dupont, Marcos J. L. Santos, Sérgio R. Teixeira. **Effect of oxygen content on the Photoelectrochemical**

- activity of crystallographically preferred oriented porous Ta_3N_5 nanotubes.** Journal of Physical Chemistry C 119, 2015, 19906-19914.
4. Faheem K. Butt, Chuanbao Cao, Qi Wan, Ping Li, Faryal Idrees, Muhammad Tahir, Waheed S. Khan, Zulfiqar Ali, **Maximiliano J.M. Zapata**, Muhammad Safdar, Xuanhui Qu. **Synthesis, evolution and hydrogen storage properties of ZnV_2O_4 glomerulus nano/microspheres: A prospective material for energy storage.** International Journal of Hydrogen Energy 39, 2014, 7842-7851.
 5. Renato V. Gonçalves, Pedro Migowski, Heberton Wender, Adriano F. Feil, **Maximiliano J. M. Zapata**, Sherdil Khan, Fabiano Bernardi, Gustavo M. Azevedo and Sergio R. Teixeira. **On the crystallization of Ta_2O_5 nanotubes: structural and local atomic properties investigated by EXAFS and XRD.** CrystEngComm, 2014,16, 797-804.
 6. G. D. Webler, **M. J. M. Zapata**, L.C. Agra, E. Barreto, A.O.S. Silva, J.M. Hickmann, E.J.S. Fonseca. **Characterization and evaluation of cytotoxicity of biphasic calcium phosphate synthesized by a solid state reaction route.** Current Applied Physics 14, 2014, 876-880.
 7. Webler, G. D., **Zapata, M. J. M.**; Maciel, G. S., Patra, A., Hickmann, J. M., Alencar, M. A. R. C. **Influence of Impurities on the Luminescence of Er^{3+} Doped $BaTiO_3$ Nanophosphors.** Journal of Nanomaterials 2014, 2014, 708719.
 8. Dagoberto O. Silva; Leandro Luza, Aitor Gual, Daniel L. Baptista, Fabiano Bernardi, **Maximiliano J. M. Zapata**, Jonder Moraes, Jairton Dupont. **Straightforward Synthesis of Bimetallic Co/Pt Nanoparticles in Ionic Liquid: Atomic Rearrangement Driven by Reduction-Sulfidation Processes and Fischer-Tropsch Catalysis.** Nanoscale 2014, 6, 9085-9092.

9. Heberton Wender, Renato V. Gonçalves, Carlos Sato B. Dias, **Maximiliano J. M. Zapata**, Luiz F. Zagonel, Edielma C. Mendonça, Sérgio R. Teixeira and Flávio Garcia. **Photocatalytic hydrogen production of $Co(OH)_2$ nanoparticle-coated $\alpha-Fe_2O_3$ nanorings**. *Nanoscale* 2013, 5, 9310-9316.
10. Roberta Bussamara, Wellington W. M. Melo, Jackson D. Scholten, Pedro Migowski, Graciane Marin, **Maximiliano J. M. Zapata**, Giovanna Machado, Sérgio R. Teixeira, Miguel A. Novak and Jairton Dupont. **Controlled synthesis of Mn_3O_4 nanoparticles in ionic liquids**. *Dalton Trans.*, 2013, 42, 14473-14479.
11. Renato V. Gonçalves, Pedro Migowski, Heberton Wender, Dario Eberhardt, Daniel E. Weibel, Flávia C. Sonaglio, **Maximiliano J. M. Zapata**, Jairton Dupont, Adriano F. Feil, Sergio R. Teixeira. **Ta_2O_5 Nanotubes Obtained by Anodization: Effect of Thermal Treatment on the Photocatalytic Activity for Hydrogen Production**. *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116 (26), 14022–14030.

A.2 Artigos Submetidos

1. Andreas Weilhard, Gabriel A. Abarca, Martin Prechtel, **Maximiliano Zapata**, Jackson D. Scholten, Fabiano Bernardi, Daniel Baptista, and Jairton Dupont. **Bimetallic $Ru@Pt$ Nanoparticles in Ionic Liquids: Towards the Partial Catalytic Hydrogenation of Benzene to 1,3-Cyclohexadiene**.

A.3 Artigos em Preparação

1. **Maximiliano Zapata**, Lívio Amaral, Sérgio R. Teixeira. **The role of size and distribution of NiO decorated $BiVO_4$ for PEC applications: A DFT study**.

2. **Maximiliano Zapata**, Lívio Amaral, Sérgio R. Teixeira. **Understand the transport properties in the Heterojunction $WO_3/BiVO_4$ from DFT+U calculations.**
3. Adriano F. Feil, Jesum A. Fernandes, Pedro Migowski, Ricardo M. Papaléo, Guilherme J. Machado, **Maximiliano Zapata**, Lívio Amaral, Daniel L. Baptista and Sergio R. Teixeira. **Increasing the photocatalytic properties of TiO_2 NTs by Au NPs decoration: A comparison between ion implantation and sputtering technique.**
4. **Maximiliano Zapata** et al. **Mechanochemical reaction: Synthesis, characterization and cytotoxicity evaluation of silicon doped hydroxyapatite.**