



Universidade Federal do ABC  
Programa de Pós-Graduação em Nanociências e  
Materiais Avançados



Enésio Marinho da Silva Junior

# MODULAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE ÓXIDOS METÁLICOS PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS FOTOELETROQUÍMICAS

Santo André/SP

2016

Enésio Marinho da Silva Junior

**MODULAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS  
DE ÓXIDOS METÁLICOS PARA APLICAÇÃO EM  
CÉLULAS FOTOELETROQUÍMICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados da Universidade Federal do ABC como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Nanociências e Materiais Avançados.

**Orientador:** Prof. Dr. Cedric Rocha Leão

Santo André/SP

2016

**SISTEMA DE BIBLIOTECAS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC**

Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Silva Junior, Enesio Marinho da

Modulação das propriedades eletrônicas de óxidos metálicos  
para aplicação em células fotoeletroquímicas / Enesio Marinho  
da Silva Junior - Santo André: UFABC, 2016.

70f. : il.

Orientador: Cedric Rocha Leão

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC,  
Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados,  
Santo André, 2016.

1. Célula fotoeletroquímica
2. Vanadato de bismuto
3. Óxidos metálicos
4. Teoria do funcional da densidade

I. Silva Jr, Enesio Marinho da. II. Programa de Pós-Graduação  
em Nanociências e Materiais Avançados, 2016. III. Título.

*Aos meus pais Enésio e Cristina, ao meu irmão William e à minha futura esposa Nayara.*

# AGRADECIMENTOS

À minha família: Enésio, Cristina, William, pelo amor incondicional e pelo apoio e incentivo durante esta jornada ainda inacabada.

À minha noiva, Nayara, pelo amor, carinho, paciência, parceria e total apoio para o meu desempenho e dedicação a este trabalho. Amo você!

Ao meu orientador, Prof. Cedric, por permitir a minha inserção no grupo de pesquisa, pelos ensinamentos profissionais e pessoais, pela amizade, e pela dedicação incansável aos nossos trabalhos.

Aos colegas do ABCSim: Álvaro, Juan Camilo, Cláudio, Douglas, Fábio, Jimena e Gabriel pela amizade, parceria nos estudos e pela descontração. Em especial, agradeço ao Cláudio, Álvaro e Camilo por fornecerem ferramentas computacionais e dicas valiosas que otimizaram meu tempo de estudos.

Aos amigos da UFABC: Rafael, Juliene, Vitor, Rafaela, Leonardo (Hype), Leonardo (Rep), Karen, Eric, Larissa, Alex, Shinzato, Maycon, Alejandro, Tarso, Camila, Diego, Agnes, e outros, pela amizade duradoura e participação fraterna desde 2008 na minha história acadêmica e na minha vida pessoal.

Ao CENAPAD/UNICAMP e HPC-UFABC pela disponibilidade computacional.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro para a realização do presente trabalho.

*“The clear and present danger of climate change means we cannot burn our way to prosperity. We already rely too heavily on fossil fuels. We need to find a new, sustainable path to the future we want. We need a clean industrial revolution.”*

Ban Ki-moon

# RESUMO

Células fotoeletroquímicas (PECs) são dispositivos optoeletrônicos que convertem a energia solar em energia química através da fotoeletrólise da água. O vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ) é um semicondutor com propriedades fotocatalíticas promissoras para aplicação em PECs, apresentando uma das maiores eficiências teóricas na transformação da energia luminosa em energia química. Contudo, o  $\text{BiVO}_4$  pristino apresenta alguns fatores limitantes para sua eficiência, tais como baixa condutividade intrínseca e a curta duração das fotoexcitações. Resultados experimentais indicam que a incorporação de Mo ou W ao  $\text{BiVO}_4$  aumenta a geração de fotocorrente. Porém, esta incorporação apresenta resultados ótimos para as seguintes concentração dos dopantes: 10 at.% (percentual atômico) para o Mo e 8 at.% para o W. No presente trabalho, busca-se investigar por cálculos *ab initio* baseados na teoria do funcional da densidade como a variação na concentração de Mo em matriz de  $\text{BiVO}_4$  altera as propriedades eletrônicas do semicondutor. Para tanto, a adição destes metais de transição foi abordada de dois modos: dopagem por Mo e formação de ligas quaternárias por Mo ou W. Os resultados de energia de formação de defeitos intrínsecos indicam que a síntese do  $\text{BiVO}_4$  em atmosfera pobre em oxigênio maximiza a formação de defeitos doadores rasos, otimizando a geração de fotocorrente no dispositivo. Os defeitos substitucionais de Mo em sítio de V são doadores rasos e apresentaram baixa energia de formação, contudo o aumento na concentração destes átomos promove o surgimento de níveis profundos que atuam como armadilhas de portadores de carga. As análises de densidade de estados projetada mostraram que os estados eletrônicos do Mo nas ligas quaternárias hibridizam-se sobretudo na banda de condução. Foram verificadas alterações nas massas efetivas de elétrons e buracos, bem como no gap de energia devido à adição dos elementos de liga. Potencialmente, a incorporação destes átomos pode propiciar a formação de ligas quaternárias com alteração também no alinhamento da banda de condução com o potencial de redução da água e no acoplamento elétron-fônon.

**Palavras-chave:** Célula fotoeletroquímica. Vanadato de bismuto. Fotoanodo. DFT.

# ABSTRACT

Photoelectrochemical cells (PECs) are optoelectronic devices that convert light energy into chemical energy through water splitting process. Bismuth vanadate ( $\text{BiVO}_4$ ) presents promising photocatalytic properties for application in PECs. However, there are some limitant factors for the pristine  $\text{BiVO}_4$ , such poor charge transport and excessive electron-hole recombination. Previous experimental results show that the addition of Mo or W into  $\text{BiVO}_4$  increases the photocurrent generation. Nevertheless, these additions promote optimal photocurrent generation for 10 at.% (atomic percent) of Mo. and 8 at.% of W. In the present work, we propose to investigate using *ab initio* calculations based on density functional theory how the increment of Mo concentration into the  $\text{BiVO}_4$  can change its electronic properties. We approach this issue in two ways: doping using Mo and alloying by Mo or W. Results of thermodynamic studies to determine theoretically the conditions for nucleation and growth of  $\text{BiVO}_4$  pristine and doped suggest that the synthesis of  $\text{BiVO}_4$  in an oxygen poor atmosphere enhances the concentration of shallow donors, optimizing the photocurrent generation by the photoanode. Substitutional defects containing Mo into the V site are shallow donors that present low formation energy, however the enhancement in the alloy element concentration promotes the arising of deep levels which acts as trap for charge carriers. Analysis of projected density of states shows that the electronic states of Mo in quaternary alloys hybridize mainly in the conduction band. Our results indicate that this alloying changes the effective masses of electrons and holes, as well as the bandgap. Potentially, the alloying using Mo or W can change other properties, such as band edge alignment and electron-phonon coupling which will affect the device performance.

**Keywords:** Photoelectrochemical cell. Bismuth vanadate. Photoanode. DFT.



# Sumário

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introdução</b>  | <b>2</b>  |
| 1.1      | Proposta de Trabalho . . . . .   | 6         |
| <b>2</b> | <b>Métodos Teóricos e Implementações Computacionais</b>                                      | <b>8</b>  |
| 2.1      | Sistemas de Muitos Corps . . . . .   | 8         |
| 2.2      | Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .  | 9         |
| 2.3      | Teoria do Funcional da Densidade . . . . .   | 10        |
| 2.3.1    | Termo de Troca e Correlação . . . . .  | 14        |
| 2.3.2    | O método do Pseudopotencial . . . . .  | 16        |
| <b>3</b> | <b>Propriedades Eletrônicas e Estruturais do <math>\text{BiVO}_4</math></b>                  | <b>17</b> |
| 3.1      | Introdução . . . . .   | 17        |
| 3.2      | Estrutura Cristalina e Estrutura de Bandas . . . . .   | 17        |
| <b>4</b> | <b>Regimes Estequiométricos de Formação de <math>\text{BiVO}_4</math></b>                    | <b>21</b> |
| 4.1      | Introdução . . . . .   | 21        |
| 4.2      | Regimes Estequiométricos de Crescimento do $\text{BiVO}_4$ . . . . .                         | 22        |
| 4.2.1    | Potenciais Químicos . . . . .  | 24        |
| 4.3      | Termodinâmica da Formação de Defeitos . . . . .  | 29        |
| 4.3.1    | Energia de Formação de Vacâncias . . . . .   | 31        |
| <b>5</b> | <b>Estudo do <math>\text{BiVO}_4</math> Contendo Mo ou W: Dopagem e Formação de Ligas</b>    | <b>34</b> |
| 5.1      | Introdução . . . . .   | 34        |
| 5.2      | Estruturas Cristalinas de $\text{BiVO}_4$ com Incorporação de Mo/W . . . . .                 | 35        |
| 5.3      | Potenciais químicos . . . . .  | 37        |
| 5.4      | $\text{BiVO}_4$ Dopado com Mo: Energia de Formação dos Defeitos . . . . .                    | 42        |
| 5.5      | Formação de ligas quaternárias $\text{BiV}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$<br>(M=Mo, W) . . . . . | 46        |
| <b>6</b> | <b>Conclusões e Perspectivas</b>   | <b>56</b> |
|          | <b>Referências Bibliográficas</b>  | <b>59</b> |

# Introdução

As alterações climáticas vêm sendo ocasionadas principalmente pela intensificação do efeito estufa, processo bastante afetado pela ação humana que vem agravando a emissão excessiva de gases do efeito estufa (GEE). Estes gases são oriundos principalmente da queima de combustíveis fósseis, principal fonte de energia primária utilizada para as atividades econômicas. Apesar do crescimento em políticas ambientais na busca de mitigação das mudanças climáticas, a emissão média de GEE cresceu para 1,0 gigatoneladas equivalentes de dióxido de carbono ( $\text{GtCO}_2$ ) por ano, de 2000 a 2010, comparado a 0,4  $\text{GtCO}_2$  por ano, de 1970 a 2000. A emissão antropogênica de GEE foi a mais elevada em toda a história da humanidade de 2000 a 2010, alcançando um pico de 49  $\text{GtCO}_2$  em 2010. Neste contexto, as energias renováveis desempenham papel fundamental para suprir a demanda energética crescente da população mundial de modo sustentável, minimizando a emissão de GEE tais como o dióxido de carbono [1].

O Sol é uma fonte inesgotável de energia limpa e renovável com grande potencial de conversão e uso. O potencial técnico da energia solar varia entre 1575 e 49837 hexajoule (EJ). Comparando-se com a utilização de energia primária em 2008 em todo o planeta (492 EJ), tal capacidade energética supera a demanda energética em 3,2 vezes a 101 vezes [2].

As células fotovoltaicas são utilizadas na conversão de energia solar em energia elétrica. Contudo, existem evidentes limitações quanto à produção de energia solar à noite bem como em dias nublados. A inexistência de tecnologias que permitam o armazenamento em larga escala da energia produzida por via solar em situações favoráveis para seu uso posterior é portanto um grande fator limitador.



e está descrita na eq. 1.1.



Os elétrons fotoexcitados, por sua vez, são transportados através do circuito externo para o contra-eletrodo onde atuam na redução da molécula de água e geração de hidrogênio gasoso. Tal reação química é denominada reação de evolução de hidrogênio (HER) (eq. 1.2).



O potencial padrão redox  $\Delta E^0$  do processo de photoeletrólise da água é igual a 1,23 eV em relação ao eletrodo-padrão de hidrogênio (eV *vs* NHE) a pH = 0,0 [4]. Idealmente, para que o fotocatalisador forneça um sobrepotencial adequado para promover a photoeletrólise da água, o estado de borda da banda de valência (VBM) deve estar posicionado negativamente com relação ao potencial de redução da água. Ainda, o estado de borda da banda de condução (CBM) deve estar posicionado positivamente com relação ao potencial de redução da água. Na Figura 1.2 está apresentado esquematicamente o alinhamento ideal dos estados de borda de um fotocatalisador com relação ao potencial de oxirredução da água em pH = 0.

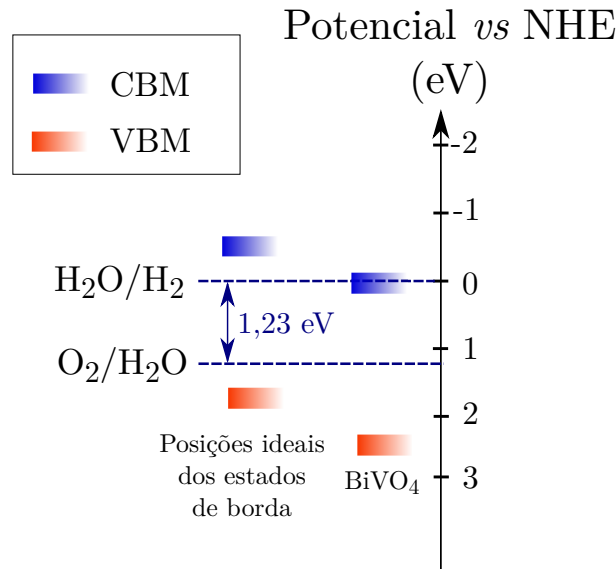


Figura 1.2: Alinhamento dos estados de borda da banda de valência (VBM) e banda de condução (CBM) de um fotocatalisador ideal e do vanadato de bismuto (BiVO<sub>4</sub>) com relação ao potencial de oxirredução da água em pH = 0 (Adaptado da Ref. [4]).

A escolha adequada do fotoanodo é crucial para otimizar a eficiência da PEC e envolve alguns critérios, tais como gap de energia apropriado para maximizar absorção de luz visível (1.6–2.3 eV); alinhamento de estados de borda com os potenciais de oxirredução da água (Figura 1.2); resistência à fotocorrosão; excitações de longa duração (minimização da recombinação dos portadores de carga); e baixo custo de produção do dispositivo [5].

O óxido metálico vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ) vem sendo amplamente investigado para aplicações em PECs [6]-[7]. O uso do ( $\text{BiVO}_4$ ) como material fotocatalítico foi proposto primeiramente por Kudo *et al.* em 1999 [8].

Este é um semicondutor de estrutura cristalina monoclinica (clinobisvanita) e promissor como fotocatalisador por apresentar características como bandgap direto de 2,4–2,5 eV, uma das mais altas eficiências teóricas na conversão de energia solar a hidrogênio (*solar-to-hydrogen efficiency* = 9,1 % [9]) estado de borda da banda de valência (VB) em  $\sim 2.45$  eV *vs* NHE em pH = 0 [10]. Este estado de borda da VB fornece um potencial suficiente para que os buracos promovam a foto-oxidação da água.

Contudo, o  $\text{BiVO}_4$  apresenta alguns fatores limitantes para o desempenho das PECs. O estado de borda da banda de condução está localizado em  $\sim 0,02$  eV *vs.* NHE (pH= 0) [11]. Em condições termodinâmicas ideais, este estado de borda deveria apresentar valores negativos em relação ao eletrodo reversível de hidrogênio (Figura 1.1). Com isto, há a necessidade de se aplicar uma diferença de potencial de modo que este desalinhamento seja superado. Além deste fator limitante para a reação de evolução de hidrogênio (eq. 1.2), outros fatores como a baixa condutividade intrínseca e a curta duração das fotoexcitações também restringem o desempenho fotocatalítico do  $\text{BiVO}_4$  [6].

A incorporação de molibdênio (Mo) ou tungstênio (W) vem sendo utilizada como estratégia para melhorar as propriedades fotoeletroquímicas do  $\text{BiVO}_4$  [7, 12, 13]. A adição de  $\text{Mo}^{6+}$  ou  $\text{W}^{6+}$  ocorre preferencialmente no sítio de  $\text{V}^{5+}$  e aumenta a concentração de elétrons livres no sistema, melhorando com isto o transporte de carga e a eficiência fotocatalítica do material. A Figura 1.3 foi apresentada no trabalho de Jeong *et al.* [13] e mostra o efeito da variação na concentração de dopantes molibdênio, tungstênio e cromo na geração de fotocorrente pelo  $\text{BiVO}_4$ . Os resultados indicam que a adição de Mo ou W aumenta a eficiência de geração de fotocorrente, enquanto que a adição de cromo promove efeito contrário.

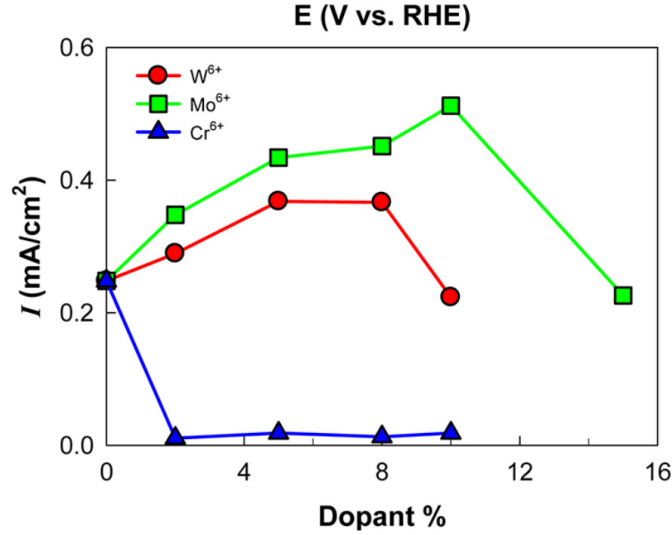


Figura 1.3: Efeito da concentração de dopante na geração de fotocorrente do BiVO<sub>4</sub> (retirado da Ref. [13])

Também é possível verificar que o Mo hexavalente é o dopante que promove o aumento mais significativo na geração de fotocorrente, obtendo resultado cerca de 2 vezes maior que do material pristino. Mais interessante, esta incorporação de Mo ou W apresenta resultados ótimos para as seguintes concentração dos dopantes: 10% (percentual atômico) para o Mo e 8% para o W, isto é, os maiores valores de fotocorrentes foram obtidos para estas concentrações de dopantes e acima destas concentrações ótimas há uma diminuição drástica na geração de fotocorrente [13].

## 1.1 Proposta de Trabalho

Diante do exposto, o presente trabalho tem como intuito analisar por cálculos de primeiros princípios como a variação na concentração Mo ou W incorporados em BiVO<sub>4</sub> altera as propriedades eletrônicas e estabilidade termodinâmica do material pristino.

A incorporação de Mo/W ao BiVO<sub>4</sub> foi abordada de dois modos. No primeiro, foram estudadas as energias de formação e propriedades eletrônicas de defeitos de Mo em sítios substitucionais de V. De acordo com dados previamente publicados [14], em baixa concentração estes defeitos comportam-se como doadores rasos, introduzindo elétrons livres na banda

de condução do material, o que favorece seu desempenho fotocatalítico. Neste trabalho, verificamos como o aumento na concentração destes defeitos atua quanto à introdução de níveis profundos na estrutura eletrônica, que poderiam atuar como armadilhas de portadores de carga. Buscamos com esta análise racionalizar o resultado experimental apresentado por Jeong *et al.* [13] segundo o qual a performance da PEC baseada em  $\text{BiVO}_4$  apresenta um ponto de máximo para a concentração em torno de 10 at.%.

Foram investigadas também as propriedades de ligas quaternárias do tipo  $\text{BiV}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ ). A hipótese de formação de ligas quaternárias surge do fato de que nos estudos experimentais investigados os autores alcançaram concentrações acima de 10 at.% (percentual atômico). Para as ligas, investigamos as alterações nas densidades de estados, massas efetivas, probabilidades de recombinação de portadores de carga, gap de energia e energia de formação da liga em função da concentração de Mo/W. Espera-se com estes estudos que os dados experimentais [13] possam ser correlacionados com alterações teóricas nestas propriedades.

No Capítulo 2 será apresentada a metodologia teórica empregada nos cálculos de *ab initio*, que foram realizados utilizando o método do pseudopotencial aplicado à Teoria do Funcional da Densidade (DFT), conforme implementado no código computacional VASP [15].

No Capítulo 3 serão mostradas propriedades eletrônicas e estruturais do  $\text{BiVO}_4$  pristino.

No Capítulo 4 constam os estudos termodinâmicos dos regimes de formação de  $\text{BiVO}_4$ . Serão abordadas a fundamentação teórica para cálculo de potencial químico das espécies atômicas constituintes do óxido metálico investigado. Neste capítulo também será introduzida a teoria utilizada para os cálculos de energia de formação de defeitos pontuais, sendo apresentado no final os resultados de energia de formação de vacâncias no  $\text{BiVO}_4$ .

No Capítulo 5 serão apresentados os resultados dos cálculos de potenciais químicos referentes aos átomos de Mo e W. Em seguida são mostrados os resultados de energia de formação de defeitos substitucionais contendo Mo em sítio de V, referentes às análises da dopagem do  $\text{BiVO}_4$ . Também há neste capítulo os resultados dos estudos de propriedades das ligas quaternárias do tipo  $\text{BiV}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ ). Foram calculadas as variações em densidades de estados, massas efetivas, gap de energia, energia de formação de defeitos, bem como probabilidade de recombinação de portadores de carga.

Por fim, no Capítulo 6 apresentaremos as conclusões finais e as perspectivas.

# Métodos Teóricos e Implementações Computacionais

## 2.1 Sistemas de Muitos Corpos

No formalismo da mecânica quântica, o estado de um dado sistema pode ser descrito por sua função de onda  $\Psi$ . Em condições não-relativísticas, tal função de onda é calculada pela equação de Schrödinger:

$$\left[ \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = \epsilon \Psi(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

A eq. 2.1 representa um sistema contendo um único elétron movendo-se sob ação de um potencial  $v(\mathbf{r})$ . Se o sistema contém  $N$  elétrons, a hamiltoniana deste sistema será

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} \quad (2.2)$$

de modo que tais operadores serão definidos conforme a seguir:

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \quad \hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2M_j} \sum_j \nabla_j^2 \quad (2.3)$$

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{j \neq j'} \frac{Z_j Z_{j'}}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}|} \quad \hat{V}_{eN} = - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \quad \hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} \quad (2.4)$$

onde  $\mathbf{r}_i$  são os vetores posição dos elétrons de massa  $m$  e carga elementar  $e$ ,  $\mathbf{R}_j$  são os vetores posição dos núcleos de massa  $M_j$  e número atômico  $Z_j$ . Os operadores  $\hat{T}_i$  e  $\hat{T}_j$  são energia cinética dos elétrons e núcleos, respectivamente;  $\hat{V}_{ee}$ ,  $\hat{V}_{eN}$  e  $\hat{V}_{NN}$  são os potenciais de interação elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo, respectivamente. Utilizando esta



hamiltoniana, eq. de Schrödinger que descreve o sistema de  $N$  corpos será:

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.5)$$

onde  $\Psi(\mathbf{r}, (\mathbf{R}))$  é a função de onda do sistema,  $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  e  $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$  são as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente.

A equação de Schrödinger para sistemas de muitos corpos (eq. 2.5) é extremamente difícil de ser resolvida analiticamente. Há, contudo, algumas aproximações e métodos que foram desenvolvidos para se obter soluções numéricas para esta equação.

## 2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A separação de Born-Oppenheimer considera a desigualdade entre as massas dos elétrons e dos núcleos, de cerca de 2.000 vezes, e com isto o tempo de resposta dos núcleos à reconfiguração dos campos atuantes no sistema é muito maior que a dos elétrons. Neste caso podemos tratar os elétrons como interagentes entre si sob ação de um campo estático gerado pelos núcleos atômicos. Com isto, a hamiltoniana  $\hat{\mathcal{H}}$  pode ser separada em uma parte nuclear e outra eletrônica,

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{ele} + \hat{\mathcal{H}}_N \quad (2.6)$$

onde

$$\hat{\mathcal{H}}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} \quad \hat{\mathcal{H}}_N = \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} \quad (2.7)$$

A aproximação de Born-Oppenheimer sugere desacoplar as equações que governam o comportamento destas partículas, separando assim a função de onda do sistema em uma parte eletrônica e outra nuclear, podendo então ser descrita por um produto simples:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \phi(\mathbf{R})\chi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.8)$$

onde  $\mathbf{r}$  são as coordenadas eletrônicas e  $\mathbf{R}$  as nucleares. A função de onda eletrônica incorpora a posição dos núcleos como parâmetros constantes ao invés de variáveis dinâmicas.

Deste modo, as equações tipo Schrödinger das partes eletrônica e nuclear serão, respecti-

vamente:

$$\left[ \hat{\mathcal{H}}_{ele} + \hat{V}_{NN} \right] \chi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \epsilon_m(\mathbf{R}) \chi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.9)$$

$$\left[ \hat{\mathcal{H}}_N \right] \phi(\mathbf{R}) = \epsilon \phi(\mathbf{R}) \quad (2.10)$$

Portanto, a separação de variáveis proposta por Born-Oppenheimer permite-nos resolver a parte eletrônica do sistema separadamente de sua parte nuclear. Podemos então, a partir da configuração de equilíbrio da núvem eletrônica assim obtida, calcular as forças atuando sobre os núcleos. Neste trabalho, o pacote de simulações utilizados efetua cálculos destas forças pelo método de Hellmann–Feynman [15, 16].

O método dos gradientes conjugados é um método iterativo utilizado para explorar a superfície potencial (*superfície de Born-Oppenheimer*). Este algoritmo, que está implementado no código VASP [15], é amplamente utilizado na obtenção de soluções numéricas de grandes sistemas lineares da forma  $\mathbf{A}x = \mathbf{b}$ , onde  $x$  é um vetor desconhecido,  $\mathbf{b}$  é um vetor conhecido e  $\mathbf{A}$  é uma matriz conhecida, quadrada, simétrica, positiva e determinada. Para tanto, devem ser consideradas formas quadráticas do tipo  $f(x) = \frac{1}{2}x^T \mathbf{A}x - \mathbf{b}^T x + c$ , onde  $c$  é uma constante escalar. Dado que o mínimo desta função quadrática será obtido para vetores tornam nulo o gradiente da função,  $\nabla f = 0$ , então os pontos de mínimo da superfície descrita pela função  $f$  serão soluções do sistema linear  $\mathbf{A}x = \mathbf{b}$ . Maiores detalhes sobre o método dos gradientes conjugados podem ser obtidos na referência [17].

### 2.3 Teoria do Funcional da Densidade

A teoria do funcional da densidade (DFT) é uma das mais populares e bem sucedidas abordagens da mecânica quântica para a matéria. Seus alicerces são dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn em artigo seminal publicado em 1964 [18]. O primeiro teorema propõe a utilização da densidade eletrônica do sistema,  $n(\mathbf{r})$ , como variável fundamental na descrição de sistemas quânticos. Segundo os autores, a densidade eletrônica do estado fundamental de um dado sistema  $n_0(\mathbf{r})$  descreve univocamente este sistema do mesmo modo

que seu conjunto de funções de onda  $\Psi_0(\mathbf{r})$  o faria, indicando que ambas as abordagens são equivalentes e contêm exatamente as mesmas informações do sistema quântico.

A aplicação da densidade eletrônica facilita a descrição dos sistemas de muitos corpos. Para um sistema com  $N$  elétrons, a função de onda  $\Psi$  é uma função de  $3N$  coordenadas. Caso  $\Psi$  seja representada no espaço real em uma rede contendo 20 pontos para cada coordenada,  $20^{3N}$  valores serão necessários para descrever  $\Psi$ . Por outro lado, a densidade eletrônica do sistema  $n(\mathbf{r})$  é uma função de 3 coordenadas e, neste caso, seriam necessários  $20^3$  valores para descrever o mesmo sistema de muitos corpos [19].

O segundo teorema apresentado por Hohenberg e Kohn no mesmo artigo seminal [18] prova utilizando o princípio variacional que a energia do estado fundamental do sistema, que é um funcional da densidade eletrônica ( $E_0[n(\mathbf{r})]$ ), é mínima para a densidade eletrônica correta. Isto significa que, em princípio, partindo de uma densidade eletrônica tentativa, pode-se desenvolver métodos iterativos de minimização da energia total do sistema, aproximando-se a densidade tentativa ao valor esperado com precisão arbitrária.

Porém, a metodologia para se encontrar a densidade eletrônica correta não é algo trivial. Kohn e Sham propuseram em outro artigo seminal da DFT um método autoconsistente para obter a densidade eletrônica de um sistema não-homogêneo de gás de elétrons interagentes aplicando-se o formalismo da DFT [20]. Este sistema auxiliar foi proposto pelos autores para representar um sistema de muitos corpos e facilitar a abordagem do problema. O hamiltoniano que descreve o sistema é  $\hat{\mathcal{H}} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U}$ , onde  $\hat{T}$  é a energia cinética,  $\hat{V}$  é o potencial externo e  $\hat{U}$  é o potencial coulombiano de interação elétron-elétron.

Com isto, a energia do estado fundamental do sistema  $E_0$  pode ser escrita como

$$E_0[n] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} | \psi \rangle \quad (2.11)$$

onde  $\psi$  descreve o estado fundamental do sistema. Daí temos,

$$E_0[n] = T[n] + V[n] + U[n] \quad (2.12)$$

de modo que  $T[n]$  e  $U[n]$  são funcionais universais que descrevem os valores esperados de  $\hat{T}$

e  $\hat{U}$ , respectivamente, e ainda

$$V_0[n] = \int d^3r v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \quad (2.13)$$

tal que  $v(\mathbf{r})$  é o potencial externo estático com o qual o gás de elétrons não homogêneo interage.

O operador energia cinética  $T[n]$  é representado por dois termos:

$$T[n] = T_s[n] + T_c[n] \quad (2.14)$$

o termo  $T_s[n]$  representa a energia cinética de um sistema de partículas não-interagentes de densidade  $n(\mathbf{r})$ , e o termo  $T_c[n]$  é a contribuição à energia cinética do sistema interagente.

Analogamente, o termo  $U[n]$  também pode ser descrito por dois termos:

$$U[n] = U_H[n] + U_{xc}[n] \quad (2.15)$$

onde  $U_H[n]$  é um termo relacionado à interação coulombiana dentro do formalismo da DFT. Este termo é denominado *termo de Hartree*, e é descrito conforme a seguir:

$$U_H[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \quad (2.16)$$

O termo  $U_{xc}[n]$  contém a energia de troca e parte da energia de correlação do sistema.

Os termos  $T_c[n]$  e  $U_{xc}[n]$  não possuem soluções analíticas. É conveniente então definirmos o funcional universal  $E[n]$  tal que

$$E_{xc}[n] \equiv T_c[n] + U_{xc}[n] \quad (2.17)$$

Portanto,  $E_{xc}[n]$  é o funcional que contém a energia de troca (*exchange*) e a energia de correlação de um sistema interagente com densidade  $n(\mathbf{r})$ .

Consideremos então o funcional de energia do sistema:

$$E[n] = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + T_s[n] + \int n(\mathbf{r})E_{xc}(\mathbf{r})d^3r \quad (2.18)$$

Pelo princípio variacional, levando-se em consideração a condição de que o número total de elétrons  $N$  seja fixo:

$$\int n(\mathbf{r}) d^3r = N \quad (2.19)$$

Da condição de extremo:

$$\delta \left( E[n] - \mu \left[ \int n(\mathbf{r}) d^3r - N \right] \right) = 0 \quad (2.20)$$

onde  $\mu$  é um multiplicador de Lagrange.

Então, a partir da eq. 2.20 obtemos

$$\int d^3r \delta n(\mathbf{r}) \left( \frac{\delta T_s}{\delta n} + v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + \mu_{xc} - \mu \right) = 0 \quad (2.21)$$

onde  $\mu_{xc}$  é o potencial de correlação e troca:

$$\mu_{xc}[n] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \quad (2.22)$$

Definindo-se o potencial de Kohn-Sham  $v^{KS}$  na eq. 2.21 tal que:

$$v^{KS} = v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + \mu_{xc}(n) \quad (2.23)$$

podemos finalmente obter a densidade eletrônica  $n(\mathbf{r})$  que satisfaz a condição 2.21 resolvendo-se a equação tipo Schrödinger:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}[n] \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2.24)$$

onde a densidade de carga é dada por:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.25)$$

As equações 2.23, 2.24 e 2.25 são denominadas *equações de Kohn-Sham*.

Estas equações tem a forma da eq. de Schrödinger para partículas independentes sob ação

de um potencial médio que precisa ser determinado por método autoconsistente, conforme verificado no fluxograma da Figura 2.1. Este método inicia-se com uma escolha de um valor inicial para a densidade eletrônica ( $n^I(\mathbf{r})$ ). Com isto, pode-se obter o potencial efetivo ( $v^{KS}(\mathbf{r})$ ) associado à densidade eletrônica e utilizá-lo para resolver a eq. 2.24. As funções de onda obtidas como resultado são utilizadas para calcular uma nova densidade eletrônica ( $n^{I+1}(\mathbf{r})$ ) pela eq. 2.25. Este processo é repetido até se obter autoconsistência entre as densidades eletrônicas de entrada e de saída [16].

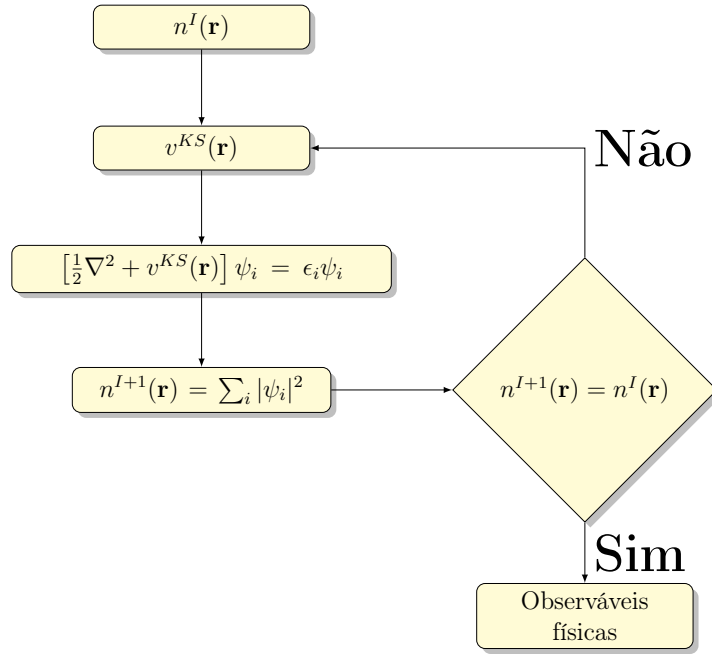


Figura 2.1: Fluxograma do esquema de solução autoconsistente das equações de Kohn-Sham (Ref. [16]).

### 2.3.1 Termo de Troca e Correlação

Para resolvermos as equações de Kohn-Sham é necessário especificar o termo de correlação e troca  $E_{xc}[n]$ . Porém, a forma analítica deste funcional ainda não é conhecida. Há, contudo, um caso em que o potencial de correlação e troca pode ser obtido exatamente: o gás de elétrons uniforme. Este caso é utilizado para a obtenção de soluções aproximadas do potencial de correlação e troca de sistemas mais complexos. Na primeira aproximação, denominada *Aproximação de Densidade Local* (LDA), o sistema não-homogêneo de muitos corpos é tratado como um sistema homogêneo de gás de elétrons uniforme e interagentes. O

funcional  $E_{xc}[n]$  é calculado por:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3r \, n(\mathbf{r}) \, \epsilon_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r})) \quad (2.26)$$

onde  $\epsilon_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r}))$  representa a energia de correlação e troca por elétron de um gás homogêneo de elétrons cuja densidade é  $n(\mathbf{r})$ .

Para a aproximação LDA, a energia de troca  $E_x[n]$  é conhecida e dada por:

$$E_x^{LDA}[n] = -\frac{3q^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int n(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} \quad (2.27)$$

O termo de troca é mais difícil de ser obtido já que este termo não é conhecido exatamente. A determinação da energia de correlação para um sistema homogêneo de elétrons interagentes (líquido de elétrons) foi realizada por Ceperley & Alder [21] utilizando método de Monte Carlo Quântico. Os cálculos de DFT utilizando a aproximação LDA fornecem resultados muito bons para diversos sistemas, porém há limitações importantes como superestimar a energia de ligação, subestimar a distância de ligação entre os átomos e subestimar a energia de bandgap [22].

Uma outra aproximação para o termo de correlação e troca leva em consideração a densidade eletrônica e seu gradiente. Esta é denominada *Aproximação de Gradientes Generalizados* (GGA).

O funcional  $E_{xc}^{GGA}[n]$  é calculado por:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3r \, n(\mathbf{r}) \, \epsilon_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r})) \, F_{xc}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) \quad (2.28)$$

onde  $F_{xc}$  é uma quantidade adimensional escrita em função de gradientes da densidade eletrônica.

Esta aproximação, em princípio, é mais refinada por levar em consideração o gradiente da densidade eletrônica, de maneira que a taxa de variação da densidade eletrônica possa também ser incluída no funcional.

No presente trabalho, foram utilizados os funcionais  $E_{xc}^{GGA}[n]$  propostos por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [23].

### 2.3.2 O método do Pseudopotencial

Um outro fator a ser considerado na implementação computacional da DFT é a interação entre elétrons e núcleos atômicos. Devido à intensidade do potencial eletrônico gerado pelos núcleos, as funções de onda são suaves em pontos distantes dos núcleos e oscilam rapidamente em regiões próximas aos núcleos. Estas oscilações em pontos próximos aos núcleos fazem com que haja nós nas regiões nucleares, aumentando o custo computacional de descrição por expansão de ondas planas destas funções de onda.

O método dos pseudopotenciais é uma aproximação importante que reduz o custo computacional da descrição das funções de onda. Este método é baseado no método de ondas planas ortogonalizadas (OPW) em que os átomos são divididos em duas partes: **elétrons de valência** – normalmente aqueles que preenchem as camadas eletrônicas mais externas e que geralmente são os responsáveis pelas ligações químicas, e portanto são os que mais influenciam nas propriedades do material; **caroço iônico** – constituído pelo núcleo atômico e pelos elétrons de níveis eletrônicos profundos, não considerados como elétrons de valência.

O método dos pseudopotenciais trata especificamente dos elétrons de valência, não descrevendo os estados de caroço, e aproximando os estados de valência por funções suaves e sem nós, diminuindo significativamente o tamanho da base de ondas planas.

O método de projeção de ondas aumentadas (PAW) [24] é uma reformulação do método OPW e é utilizado em códigos que implementam a DFT como o VASP [15], utilizado no presente trabalho. No método PAW é realizada uma transformação linear que mapeia as funções de onda verdadeiras (*all-electron*) transformando-as em pseudo-funções que descrevem oscilações próximas ao núcleo por funções auxiliares suaves. Esta transformação correlaciona o espaço de Hilbert descrito pelas funções de onda verdadeiras, que pela presença de fortes oscilações próximo ao núcleo implicam alto custo computacional para a sua descrição, com o pseudo-espaço de Hilbert expandido pelas pseudo-funções de onda, cujo custo computacional é significativamente menor [24].



# Propriedades Eletrônicas e Estruturais do $\text{BiVO}_4$

## 3.1 Introdução

Vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ) é um composto inorgânico reconhecidamente promissor para produção de fotoanodo de células fotoeletroquímicas. Este óxido metálico ocorre na natureza como o mineral pucherita com estrutura cristalina ortorrômbica. Porém, o  $\text{BiVO}_4$  sintetizado em laboratório apresenta três diferentes estruturas cristalinas, a saber: tetragonal tipo zircônia (tz- $\text{BiVO}_4$ ), tetragonal tipo esquelita (ts- $\text{BiVO}_4$ ) e monoclinica esquelita (ms- $\text{BiVO}_4$ ). A transição de fase de monoclinica esquelita para tetragonal esquelita ocorre de maneira reversível em 528 °C, enquanto que a transição irreversível de tetragonal zircônia para monoclinica esquelita ocorre após tratamento térmico em 670–770 °C seguido de resfriamento até a temperatura ambiente. Ou seja, após tratamento término obtém-se a fase monoclinica esquelita (ms- $\text{BiVO}_4$ ) à temperatura ambiente, e esta fase cristalina é a que apresenta maior atividade catalítica quando submetida a radiação no espectro do visível [8, 25].

No presente capítulo fazemos um estudo das propriedades eletrônicas e estruturais do vanadato de bismuto ms- $\text{BiVO}_4$ .

## 3.2 Estrutura Cristalina e Estrutura de Bandas

As propriedades estruturais e eletrônicas do (ms- $\text{BiVO}_4$ ) foram estudadas por cálculos *ab initio* baseados na Teoria do Funcional da Densidade, com a aproximação de Gradientes

### 3. Propriedades Eletrônicas e Estruturais do $\text{BiVO}_4$

Generalizados (GGA) para o termo de troca e correlação da energia. Todos os calculos foram realizados usando o software Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP) [15]. Este software emprega o método de ondas projetadas aumentadas (PAW). Para descrever os elementos constituintes do  $\text{BiVO}_4$  foram utilizados explicitamente 15 elétrons para o pseudopotencial do átomo de bismuto com incorporação do subnível  $d$  denominados **estados de semi-carço** (PBE Bi –  $5d^{10}6s^26p^3$ ), 5 elétrons para o pseudopotencial do vanádio (PBE V –  $3d^34s^2$ ) e 6 elétrons de valência para o pseudopotencial do átomo de oxigênio (PBE O –  $2s^22p^4$ ).

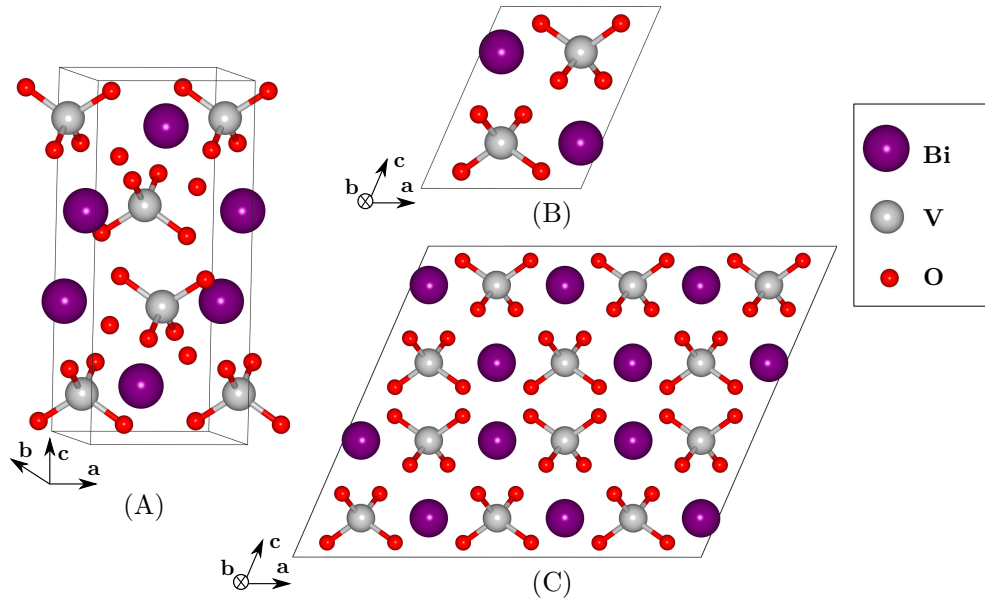


Figura 3.1: Estrutura cristalina do  $\text{BiVO}_4$  monoclinico: (A) célula unitária convencional, (B) célula primitiva e (C) supercélula contendo 216 átomos ao todo.

A simetria da estrutura cristalina monoclinica esquelita do  $\text{BiVO}_4$  é descrita pelo grupo espacial  $C2/c$  (#15). A célula unitária convencional do  $\text{BiVO}_4$  e a célula primitiva estão representadas na Figura 3.1-A e 3.1-B, respectivamente. A célula primitiva contém 12 átomos ao todo. Para a construção da supercélula de  $\text{BiVO}_4$  (Figura 3.1-C), a célula primitiva foi projetada 3 vezes ao longo do eixo  $a$ , 3 vezes ao longo do eixo  $b$  e 2 vezes ao longo do eixo  $c$ . A supercélula obtida contém 216 átomos ao todo. Para os cálculos autoconsistentes utilizando esta supercélula, a malha de pontos- $k$  foi reduzida para  $3 \times 3 \times 4$ , proporcionalmente em relação à célula primitiva.

Com base nos resultados preliminares de otimização de malha de pontos- $k$ , energia de corte e relaxação estrutural, foi utilizada uma malha de pontos- $k$  de  $8 \times 8 \times 8$ , centrada no

### 3. Propriedades Eletrônicas e Estruturais do BiVO<sub>4</sub>

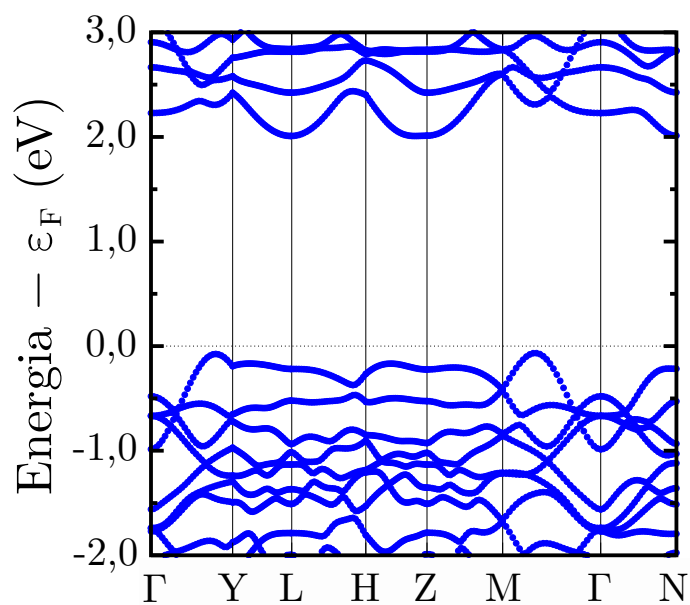
ponto  $\Gamma$ , para o cálculo autoconsistente de relaxação estrutural. A energia de corte para expansão das ondas planas utilizada foi de 500 eV. O critério de convergência definido para a minimização das forças foi de 25 meV/Å. Estes valores de energia de corte e critério de convergência para minimização das forças foram utilizados em todos os demais cálculos apresentados no presente trabalho, com o intuito de se manter a coerência e a consistência das análises.

Tabela 3.1: Parâmetros cristalográficos do BiVO<sub>4</sub> monoclinico esquelita. Os valores entre parênteses representam os erros percentuais em relação aos valores obtidos no presente trabalho.

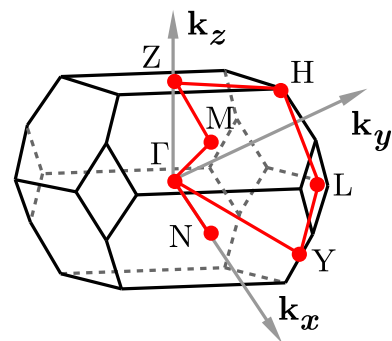
| Método       | $a$ (Å)       | $b$ (Å)        | $c$ (Å)       | $\beta$ (°)    | Referência        |
|--------------|---------------|----------------|---------------|----------------|-------------------|
| PAW (GGA)    | 7,328         | 11,769         | 5,180         | 135,02         | Presente Trabalho |
| PAW (GGA)    | 7,323 (0,07%) | 11,786 (0,14%) | 5,173 (0,14%) | 134,85 (0,13%) | Ref. [6]          |
| Experimental | 7,253 (1,03%) | 11,702 (0,57%) | 5,096 (1,65%) | 134,23 (0,59%) | Ref. [26]         |

Os parâmetros cristalográficos do BiVO<sub>4</sub> monoclinico esquelita estão apresentados na tabela 3.1. Pode-se verificar que estes parâmetros, quando comparados com outros estudo sobre este material, apresentam erros percentuais abaixo de 1,7% e por isso foram considerados de acordo com valores teóricos e experimentais previamente publicados [6, 27].

A Figura 3.2-A apresenta a estrutura de bandas do BiVO<sub>4</sub> obtida a partir da célula primitiva relaxada. Na Figura 3.2-B está representada a zona de Brillouin do BiVO<sub>4</sub> com os pontos de alta simetria utilizados nos cálculos da estrutura de bandas. A partir da estrutura de bandas foi obtida uma energia de gap de 2,07 eV, o que está de acordo com outros trabalhos teóricos publicados [14]. Esta energia de gap é 0,43 eV menor que o resultado experimental, correspondendo a um erro percentual de 17,2%. Este erro é esperado pela aplicação da GGA, que subestima os valores de bandgap.



(A)



(B)

Figura 3.2: (A) Estrutura de bandas do  $\text{BiVO}_4$ . O nível de Fermi foi deslocado para o zero da abscissa. (B) Zona de Brillouin do  $\text{BiVO}_4$ .

# Regimes Estequiométricos de Formação de $\text{BiVO}_4$ : Fases Competidoras e Defeitos Intrínsecos

## 4.1 Introdução

A formação de compostos de dois ou mais elementos é regida por condições de equilíbrio termodinâmico dos átomos envolvidos e das fases que estes podem nuclear por si só e misturando-se entre si de diferentes maneiras. Estes regimes estequiométricos são de importância fundamental para a análise da geração de defeitos intrínsecos e extrínsecos no material resultante.

Defeitos pontuais afetam profundamente as propriedades físicas e têm impacto decisivo no desempenho final dos dispositivos. Nos semicondutores, a análise termodinâmica dos defeitos pontuais é fundamental para estudo do processo de dopagem e suas alterações nas propriedades do material.

Cálculos de primeiros princípios representam uma ferramenta poderosa para analisar as diferenças entre estes diferentes regimes, auxiliando o processo experimental de otimização do material para o uso pretendido.

Desta forma, pode-se determinar a energia de formação dos defeitos pontuais em diferentes regimes estequiométricos. Esta propriedade é utilizada para prever qual será a concentração

de defeitos no material, conforme a eq. 4.1.

$$\frac{N_d}{N_{total}} = \exp\left(\frac{-E_f}{k_B T}\right) \quad (4.1)$$

onde  $N_d$  é a densidade de um determinado defeito pontual,  $N_{total}$  é a densidade total de sítios no cristal,  $E_f$  é a energia de formação do defeito pontual,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura.

No presente capítulo fazemos um estudo termodinâmico da energia de formação de defeitos pontuais intrínsecos na matriz de BiVO<sub>4</sub> que pode, por sua vez, apresentar características muito distintas dependendo do regime estequiométrico sob o qual foi nucleada. Nas seções seguintes, descreveremos estas análises em detalhe.

## 4.2 Regimes Estequiométricos de Crescimento do BiVO<sub>4</sub>

O potencial químico de uma espécie atômica pode ser definido termodinamicamente pela expressão:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} \quad (4.2)$$

o que significa que o potencial químico é a variação da energia livre de Gibbs  $G$  em função do número de átomos  $n$ , mantendo-se a temperatura e a pressão constantes.

O valor do potencial químico atômico nos sólidos depende do regime estequiométrico em que o sistema se encontra, i.e, se o material estiver sendo crescido em uma atmosfera rica (com excesso) ou pobre (com escassez) em uma determinada espécie atômica. O conceito “rico” em uma espécie atômica indica que a abundância de um determinado elemento é tal que a formação do composto está em equilíbrio com formação de fase *bulk* do elemento em questão. Por outro lado, “pobre” em um determinado elemento indica que este elemento é, em relação aos demais elementos, o fator limitante na nucleação do composto, ou seja, há apenas a quantidade mínima deste elemento necessária para reagir com os demais e formar o composto. Assim, para assegurarmos que o composto desejado será de fato formado, há algumas condições que devem ser consideradas [6, 28]:

- i.* O potencial químico do átomo disponível para formar o composto desejado deve ser menor

ou igual ao potencial químico do *bulk* deste átomo:  $\mu \leq \mu^B$ , para evitar a precipitação de fase cristalina do elemento. O potencial químico do *bulk* de uma substância pura  $\mu^B$  pode ser obtido por cálculos de primeiros princípios utilizando-se a definição:

$$\mu^B \equiv E_{tot}/n_{formulas} \quad (4.3)$$

onde  $E_{tot}$  representa a energia total do sistema convergido e  $n_{formulas}$  é o número de átomos ou moléculas que se repetem na célula. O termo  $\Delta\mu$  representa a diferença entre o potencial químico atômico durante o processo e o potencial químico do elemento no estado *bulk*:  $\Delta\mu \equiv \mu - \mu^B$  e, por consequência,  $\Delta\mu \leq 0$ .

- ii. A soma dos valores de  $\Delta\mu$  referente a cada elemento constituinte deve ser igual à entalpia de formação do composto, i.e., para um composto arbitrário  $XY_3W_2$  então  $\Delta H_{XY_3W_2} \equiv \Delta\mu_X + 3\Delta\mu_Y + 2\Delta\mu_W$ .
- iii. Para que a formação do composto desejado seja termodinamicamente favorável em relação à formação de outros compostos formados pelos elementos químicos constituintes do sistema, é necessário que os potenciais químicos tenham valores adequados, levando-se em consideração que  $\Delta H_{XY_3W_2} \equiv \mu_{XY_3W_2}^B - (\mu_X^B + 3\mu_Y^B + 2\mu_W^B)$ .
- iv. O valor do potencial químico deve ser obtido de modo que seja prevenida a formação de fases competidoras. Por exemplo, se  $X$  e  $Y$  podem também formar a fase  $X_3Y_4$ , então a condição para evitar a formação deve ser aplicada:  $\Delta H_{X_3Y_4} \geq 3\Delta\mu_X + 4\Delta\mu_Y$ .
- v. Restrições adicionais devem ser impostas para a formação de compostos entre átomos de dopantes adicionados à rede (tomando como exemplo um átomo qualquer  $M$ ) e átomos constituintes (e.g., átomo  $W$  do composto  $XY_3W_2$ ). Caso exista a fase arbitrária  $M_2W_2$ , então devemos aplicar a condição que evita a formação desta fase:  $\Delta H_{M_2W_2} \geq 2\Delta\mu_M + 2\Delta\mu_W$ .

Para os cálculos de potenciais químicos dos elementos constituintes do BiVO<sub>4</sub>, foram utilizadas as estruturas cristalinas Bismuto *bulk* (Bi<sub>2</sub> romboédrico – grupo espacial R-3m #166), Vanádio *bulk* (V<sub>1</sub> cúbico – grupo espacial Im-3m #299) e dímero de Oxigênio (O<sub>2</sub> -

caixa com aresta de  $10\text{\AA}$  e distância de ligação de  $1,2\text{\AA}$ ). Após cálculos prévios de convergência energética e minimização do tempo computacional, a amostragem da zona de Brillouin foi feita utilizando uma malha otimizada de  $20 \times 20 \times 20$  pontos-k centrada no ponto  $\Gamma$  tanto para o cristal de bismuto quanto para o de vanádio, enquanto que para o dímero de oxigênio utilizou-se somente 1 ponto-k ( $\Gamma$ ). Por consistência, utilizamos sempre a mesma energia de corte para expansão de ondas planas (500 eV).

As fases competidoras consideradas para o  $\text{BiVO}_4$  foram os compostos  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$ , de acordo com a ref. [14], e estes apresentam estruturas cristalinas monoclinica (grupo espacial  $\text{P2}_1/\text{c}$  (#14)), tetragonal (grupo espacial  $\text{P4}/\text{ncc}$  (#130)) e ortorrômbica (grupo espacial  $\text{Pmmn}$  (#59)), respectivamente. As malhas de pontos-k utilizadas, definidas após otimização, foram de  $20 \times 18 \times 18$ ,  $16 \times 20 \times 22$  e  $16 \times 20 \times 22$ , centradas em  $\Gamma$ , para o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$ , respectivamente.

#### 4.2.1 Potenciais Químicos

A entalpia de formação do  $\text{BiVO}_4$  foi calculada utilizando a eq. 4.4

$$\Delta H_{\text{BiVO}_4} = \mu_{\text{BiVO}_4}^B - (\mu_{\text{Bi}}^B + \mu_{\text{V}}^B + 4\mu_{\text{O}}^B) \quad (4.4)$$

Os valores dos potenciais químicos calculados pelas células primitivas dos *bulks* foram  $\mu_{\text{BiVO}_4}^B = -44,34$  eV,  $\mu_{\text{Bi}}^B = -4,04$  eV,  $\mu_{\text{V}}^B = -8,91$  eV e  $\mu_{\text{O}}^B = -4,93$  eV. Com isto, o valor obtido para o  $\Delta H_{\text{BiVO}_4}$  foi de -11,67 eV.

Com relação às fases competidoras  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$ , os valores dos potenciais químicos dos *bulks* foram  $\mu_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^B = -28,44$  eV,  $\mu_{\text{VO}_2}^B = -25,61$  eV e  $\mu_{\text{V}_2\text{O}_5}^B = -57,91$  eV. As entalpias de formação calculadas de modo análogo ao apresentado na eq. 4.4 foram de -5,57 eV, -6,84 eV e -15,45 eV, respectivamente.

A eq. 4.5 determina os possíveis regimes estequiométricos para crescimento de  $\text{BiVO}_4$ . A partir destes regimes serão obtidos os potenciais químicos atômicos dos constituintes deste óxido metálico.

$$\Delta H_{\text{BiVO}_4} = \Delta\mu_{\text{Bi}} + \Delta\mu_{\text{V}} + 4\Delta\mu_{\text{O}} \quad (4.5)$$



#### 4. Regimes Estequiométricos de Formação de BiVO<sub>4</sub>

O limite que corresponde a um ambiente **rico em um determinado elemento** é obtido quando o potencial químico do elemento é igual ao potencial químico do *bulk*, e neste caso  $\Delta\mu_{Bi,V,O} = 0$ . Isto significa que a concentração do elemento no ambiente de crescimento do material é tão alta que o sistema está em equilíbrio termodinâmico com o respectivo *bulk*.

Já no extremo oposto, o limite que corresponde a um ambiente **pobre em um determinado elemento** é caracterizado pelo potencial químico do elemento apresentando o menor valor possível tal que as condições termodinâmicas de formação do BiVO<sub>4</sub> ainda sejam satisfeitas (eq. 4.5) e, portanto, o  $\Delta\mu_{Bi,V,O}$  corresponderá ao menor valor possível dentro do domínio de potencial químico permitido (lembrando que  $\Delta\mu_{Bi,V,O} < 0$ ).

A Tabela 4.1 apresenta os potenciais químicos nos limites de  $\Delta\mu$  para o BiVO<sub>4</sub>, levando-se em consideração a equação 4.5.

Tabela 4.1: Limites dos potenciais químicos para o BiVO<sub>4</sub>.

|                 | <b>Pobre em Bi</b>              | <b>Pobre em V</b>                   | <b>Pobre em O</b>                   |
|-----------------|---------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
|                 | Rico em V ( $\Delta\mu_V = 0$ ) | Rico em Bi ( $\Delta\mu_{Bi} = 0$ ) | Rico em Bi ( $\Delta\mu_{Bi} = 0$ ) |
|                 | Rico em O ( $\Delta\mu_O = 0$ ) | Rico em O ( $\Delta\mu_O = 0$ )     | Rico em V ( $\Delta\mu_V = 0$ )     |
| $\mu_{Bi}$ (eV) | <b>-15,71</b>                   | -4,04                               | -4,04                               |
| $\mu_V$ (eV)    | -8,91                           | <b>-20,58</b>                       | -8,91                               |
| $\mu_O$ (eV)    | -4,93                           | -4,93                               | <b>-16,60</b>                       |

A Figura 4.1 apresenta o diagrama inicial contendo o domínio de potencial químico permitido para o BiVO<sub>4</sub>, cuja construção também foi realizada a partir da equação 4.5.

Fases competidoras são compostos que podem ser formados com proporções diferentes dos elementos que formam o composto de interesse. A formação destas fases deve portanto ser evitada para maximizar o rendimento da síntese. As fases competidoras consideradas para análise do domínio de potencial químico do BiVO<sub>4</sub> foram o Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, VO<sub>2</sub> e o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Para evitar a nucleação e crescimento da fase competidora Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é necessário que a condição apresentada na eq. 4.6 seja satisfeita:

$$\Delta H_{Bi_2O_3} \geq 2\Delta\mu_{Bi} + 3\Delta\mu_O \quad (4.6)$$

Considerando inicialmente o limite rico em oxigênio ( $\Delta\mu_O = 0$ ), obtém-se  $\Delta\mu_{Bi} = -2,78$  eV, resultando em um valor de  $\mu_{Bi}$  mínimo possível tal que  $\mu_{Bi} = -6,83$  eV. Substituindo-se estes valores de  $\Delta\mu_O$  e  $\Delta\mu_{Bi}$  na eq. 4.5, que determina os regimes estequiométricos possíveis para o BiVO<sub>4</sub>, obtemos o valor de  $\mu_V = -17,79$  eV.

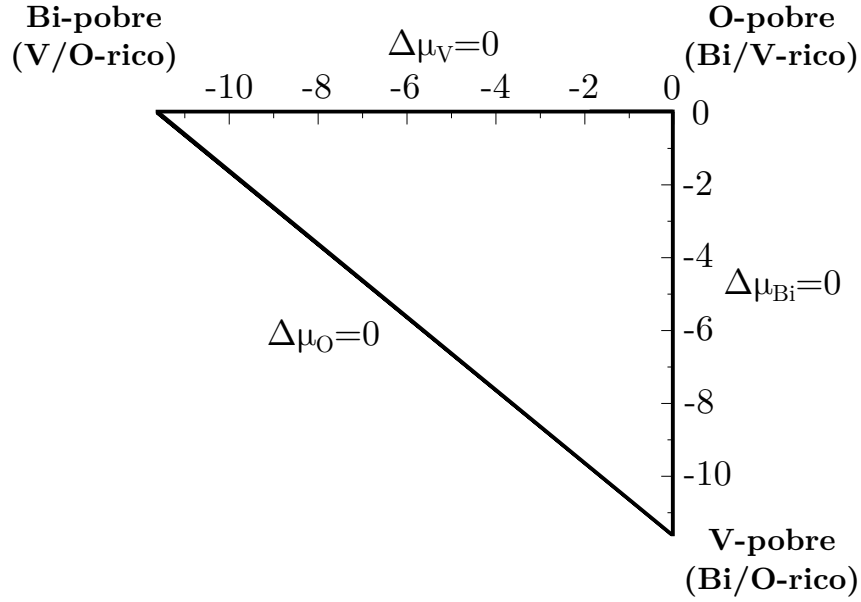


Figura 4.1: Diagrama inicial contendo o domínio de potencial químico permitido para o  $\text{BiVO}_4$ .

Ainda com relação à fase competidora  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , podemos considerar o extremo oposto que corresponde ao limite rico em bismuto ( $\Delta\mu_{\text{Bi}} = 0$ ). Neste caso,  $\Delta\mu_{\text{O}}$  obtido pela eq. 4.6 tem valor mínimo de -1,86 eV e, portanto,  $\mu_{\text{O}} = -6,79$  eV. Substituindo-se estes valores de  $\Delta\mu_{\text{Bi}}$  e  $\Delta\mu_{\text{O}}$  na eq. 4.5, obtemos então  $\mu_{\text{V}} = -13,15$  eV.

Desta forma, são determinadas novas restrições termodinâmicas para a nucleação e crescimento do  $\text{BiVO}_4$ . Esta condição de restrição está indicada na Figura 4.2 (linha verde), e conceitualmente indica que abaixo deste limite, a formação do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  é mais favorável termodinamicamente que a formação do  $\text{BiVO}_4$ .

Conforme citado anteriormente, além do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  há outras fases competidoras na formação de  $\text{BiVO}_4$ . Os limites que os potenciais químicos podem assumir são calculados de maneira completamente análoga à descrita acima para a fase  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Para evitar o surgimento da fase competidora  $\text{V}_2\text{O}_5$ , foi considerado inicialmente o limite rico em oxigênio ( $\Delta\mu_{\text{O}} = 0$ ) na eq. 4.7

$$\Delta H_{\text{V}_2\text{O}_5} \geq 2\Delta\mu_{\text{V}} + 5\Delta\mu_{\text{O}} \quad (4.7)$$

e com isto foi obtido o valor mínimo de  $\Delta\mu_{\text{V}} = -7,73$  eV e, portanto,  $\mu_{\text{V}} = -16,63$  eV.

Substituindo-se  $\Delta\mu_V$  e  $\Delta\mu_O$  na eq. 4.5, temos que  $\mu_{Bi} = -7,99$  eV.

Considerando agora o limite rico em bismuto ( $\Delta\mu_{Bi} = 0$ ) na eq. 4.5 chega-se à seguinte expressão:

$$\Delta H_{BiVO_4} = \Delta\mu_V + 4\Delta\mu_O \quad (4.8)$$

Resolvendo-se então o sistema constituído pelas equações 4.7, considerando o limite máximo de  $\Delta\mu$  que impede a formação desta fase competidora, e 4.8, conforme apresentado em 4.9:

$$\begin{cases} \Delta H_{V_2O_5} = 2\Delta\mu_V + 5\Delta\mu_O \\ \Delta H_{BiVO_4} = \Delta\mu_V + 4\Delta\mu_O \end{cases} \quad (4.9)$$

são obtidos  $\Delta\mu_O = -2,63$  eV ( $\mu_O = -7,56$  eV) e  $\Delta\mu_V = -1,15$  eV ( $\mu_V = -10,05$  eV).

Finalmente, para evitar a fase competidora  $\text{VO}_2$ , considerando o limite rico em oxigênio ( $\Delta\mu_O = 0$ ) na eq. 4.10

$$\Delta H_{VO_2} \geq \Delta\mu_V + 2\Delta\mu_O \quad (4.10)$$

chega-se ao valor mínimo de  $\Delta\mu_V = -6,84$  eV e, portanto,  $\mu_V = -15,75$  eV. Para tais  $\Delta\mu_V$  e  $\Delta\mu_O$  na eq. 4.5, obtemos  $\mu_{Bi} = -8,87$  eV. Em contrapartida, para o limite rico em bismuto  $\Delta\mu_{Bi} = 0$  na eq. 4.5, chegamos novamente à eq. 4.8. Então resolvendo-se o sistema constituído pelas equações 4.10, considerando o limite máximo de  $\Delta\mu$  que impede a formação desta fase competidora, e 4.8 conforme apresentado em 4.11:

$$\begin{cases} \Delta H_{VO_2} = \Delta\mu_V + 2\Delta\mu_O \\ \Delta H_{BiVO_4} = \Delta\mu_V + 4\Delta\mu_O \end{cases} \quad (4.11)$$

são obtidos os valores de  $\Delta\mu_O = -2,41$  eV ( $\mu_O = -7,34$  eV) e  $\Delta\mu_V = -2,01$  eV ( $\mu_V = -10,92$  eV).

Tais resultados determinam as duas últimas restrições termodinâmicas à nucleação do  $\text{BiVO}_4$ . A restrição que surge por considerarmos a fase  $\text{V}_2\text{O}_5$  está representada na Figura 4.2 pela linha vermelha, enquanto que a restrição devido à fase  $\text{VO}_2$  é representada nesta Figura pela linha azul.

#### 4. Regimes Estequiométricos de Formação de $\text{BiVO}_4$

Portanto, a Figura 4.2 mostra o diagrama contendo os domínios de potenciais químicos que favorecem a formação de  $\text{BiVO}_4$  em relação às fases competidoras  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  e  $\text{VO}_2$ .

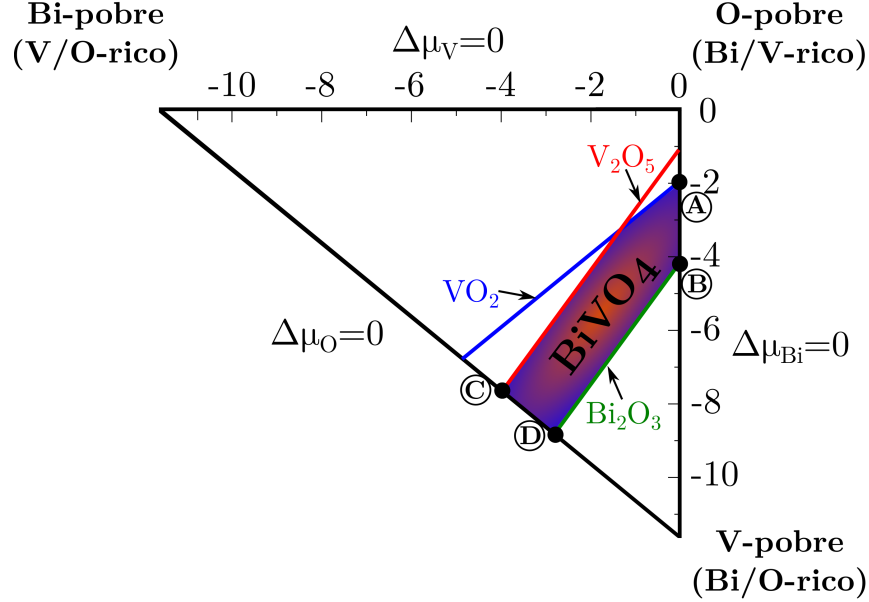


Figura 4.2: Diagrama contendo domínio de potencial químico permitido para o  $\text{BiVO}_4$ , considerando-se as fases competidoras  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  e  $\text{VO}_2$ .

O gráfico indica que a região delimitada pelos pontos A, B, C e D corresponde ao domínio de potenciais químicos possíveis termodinamicamente para o crescimento do  $\text{BiVO}_4$ . Além disso, indica também que para potenciais químicos no regime indicado abaixo da linha verde que delimita equilíbrio entre  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , haverá condições termodinâmicas para formar esta fase competidora. Analogamente, caso sejam utilizados potenciais químicos acima dos limites de  $\text{VO}_2$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$  (linhas azul e vermelha, respectivamente), as condições termodinâmicas serão favoráveis para o crescimento destas fases competidoras.

Os potenciais químicos dos átomos de Bi, V e O serão considerados nos quatro limites destacados na Figura 4.2: pontos A, B, C e D. A Tabela 4.2 sumariza os cálculos previamente apresentados nesta seção e mostra os potenciais químicos destes átomos nos limites A, B, C e D.

Tabela 4.2: Potenciais químicos dos átomos de Bi, V e O para o diagrama de potencial permitido de BiVO<sub>4</sub>.

|                 | Ponto A | Ponto B | Ponto C | Ponto D |
|-----------------|---------|---------|---------|---------|
| $\mu_{Bi}$ (eV) | -4,04   | -4,04   | -7,99   | -6,83   |
| $\mu_V$ (eV)    | -10,92  | -13,15  | -16,63  | -17,79  |
| $\mu_O$ (eV)    | -7,34   | -6,79   | -4,93   | -4,93   |

### 4.3 Termodinâmica da Formação de Defeitos

A formação de defeitos pode ser analisada como um processo em que átomos e elétrons são trocados entre uma supercélula contendo defeitos pontuais e uma matriz do material pristino (livre de defeitos). A análise termodinâmica da formação de defeitos é fundamental para o controle das propriedades físicas de semicondutores, tais como controle de portadores majoritários de carga, recombinação de portadores, propriedades ópticas.

A energia de formação de defeitos pontuais fornece informações importantes sobre a frequência relativa destes defeitos no material, bem como seu comportamento eletrônico. É fundamental também na análise de incorporação de dopantes. Utilizando a energia de formação, pode-se também analisar se um determinado defeito tem propensão para doar elétrons ao sistema, aceitar elétrons ou manter-se neutro.

A energia de formação de um defeito constituído por espécies atômicas  $\alpha$  quaisquer com estado de carga  $q$  pode ser calculada utilizando a equação 4.12 [28]:

$$E_f(\alpha, q) = E_d(\alpha) - E_p(bulk) - \sum_{i=1} n_i \mu_i + q(\mu_e + E_{VBM}) \quad (4.12)$$

onde  $E_d(\alpha)$  e  $E_p(bulk)$  são as energias totais da supercélula contendo o defeito  $\alpha$ , e do *bulk* do material pristino, respectivamente. O número inteiro  $n_i$  indica o número de átomos do tipo  $i$  foram adicionados ( $n_i > 0$ ) ou removidos ( $n_i < 0$ ) da supercélula, o termo  $\mu_i$  corresponde ao potencial químico de cada espécie  $i$ ,  $q$  representa o estado de carga considerado para o defeito  $\alpha$ ,  $\mu_e$  representa o nível de Fermi, i.e., o potencial químico do reservatório de elétrons e  $E_{VBM}$  é a energia do topo da banda de valência do material pristino.

Pela eq. 4.12, vemos que a energia de formação varia com relação ao  $\mu_e$  apenas para defeitos eletricamente carregados ( $q \neq 0$ ). Este  $\mu_e$  está relacionado com o nível de Fermi da

matriz que contém o defeito.

As análises termodinâmicas de formação de defeitos são realizadas teoricamente variando-se o estado de carga do defeito pontual de valores positivos ( $q > 0$ ), passando pelo estado de carga neutro ( $q = 0$ ), até estados de carga negativos ( $q < 0$ ). A Figura 4.3, adaptada da referência [29], ilustra esquematicamente como são obtidas as curvas de energia de formação de defeitos. Na Figura 4.3-A são representadas as curvas de energia de formação (eq. 4.12) para um defeito arbitrário cujos estados de carga analisados foram  $q = +1$  (curva em azul),  $q = 0$  (curva em vermelho) e  $q = -1$  (curva em verde). O estado de carga mais estável termodinamicamente, para um dado  $\mu_e$ , será aquele cuja energia de formação apresenta menores valores [29]. A partir desta curva resultante de energia de formação, pode-se estimar a concentração do defeito arbitrário no material, uma vez que a concentração de defeitos varia exponencialmente com relação à energia de formação. A Figura 4.3-B apresenta a curva de energia de formação resultante das análises termodinâmicas apresentadas na Figura 4.3-A.

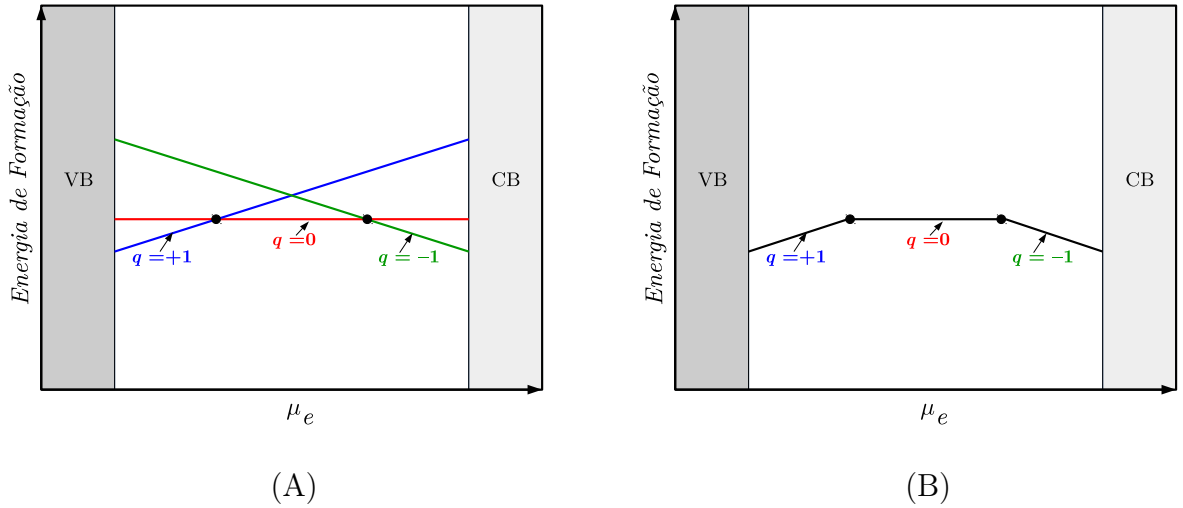


Figura 4.3: Ilustração esquemática da energia de formação de defeitos em função do potencial químico eletrônico ( $\mu_e$ ), variando dentre o topo da banda de valência (VB) e a base da banda de condução (CB). São apresentados três estados de carga:  $q = +1$ ,  $q = 0$  e  $q = -1$ . (Adaptado da Ref. [29]).

Verifica-se que para valores de  $\mu_e$  próximos ao topo da banda de valência (VB) o estado de carga mais estável é  $q = +1$ . Existe uma transição de estado de carga  $+1$  para  $0$  antes da metade do gap a partir da qual o estado de carga neutro passa a ser o mais frequente. Finalmente, para valores de  $\mu_e$  próximos à base da banda de condução (CB), há uma nova

transição do estado de carga neutro para  $q = -1$ .

Estas transições de estados de carga ocorrem devido à aceitação ou doação de elétrons livres entre o defeito e a matriz semicondutora. Quando estas transições ocorrem longe dos estados de borda (VB ou CB), temos **níveis profundos**, ou seja, é necessário fornecer energia muito além da energia térmica ( $k_B T$ , cujo valor é  $\sim 25$  meV) para promover esta transição de carga. Por outro lado, defeitos carregados (inclinação não-nula da reta) que apresentam estas transições próximas aos estados de borda, ou até mesmo não apresentam nenhum ponto de cruzamento entre os estados de carga (ionizados), são denominados **níveis rasos**.

A curva resultante apresentada na Figura 4.3-B representa a energia de formação deste defeito pontual arbitrário contendo três estados de carga e dois níveis de transição de estados de carga.

##### 4.3.1 Energia de Formação de Vacâncias

A partir dos potenciais químicos atômicos do Bi, V e O e da eq. 4.12, foram determinadas as energias de formação dos seguintes defeitos intrínsecos : Vacâncias de bismuto ( $\text{Bi}_{\text{vac}}$ ), de vanádio ( $\text{V}_{\text{vac}}$ ) e de oxigênio ( $\text{O}_{\text{vac}}$ ). Os estudos foram focados nas vacâncias pois os dopantes posteriormente analisados são defeitos substitucionais.

A Figura 4.4 apresenta as curvas de energias de formação em função do nível de Fermi ( $\mu_e$ ) destes defeitos nos pontos limites A, B, C e D do diagrama de potenciais químicos permitidos. As curvas de energia de formação mostram que dos defeitos intrínsecos considerados, as vacâncias de bismuto ( $\text{Bi}_{\text{vac}}$ ) e de vanádio ( $\text{V}_{\text{vac}}$ ) são carregadas negativamente, apresentando estados de carga  $-3$  e  $-5$ , respectivamente. Além disso, não são verificados nas curvas nenhum ponto de inflexão para todos os valores de  $\mu_e$  entre o topo da banda de valência e a base da banda de condução, indicando que estes defeitos pontuais são aceitadores rasos de elétrons no cristal. Em contrapartida a vacância de oxigênio ( $\text{O}_{\text{vac}}$ ), apresenta estado de carga mais favorável igual a  $+2$ , sem apresentar pontos de inflexão para qualquer valor de nível de Fermi contido entre os estados de borda, indicando que este defeito é doador raso de elétrons para o cristal.

Doadores rasos podem favorecer o desempenho do semicondutor em fotoanodos de células fotoeletroquímicas, já que aumentam a concentração de elétrons na banda de condução e

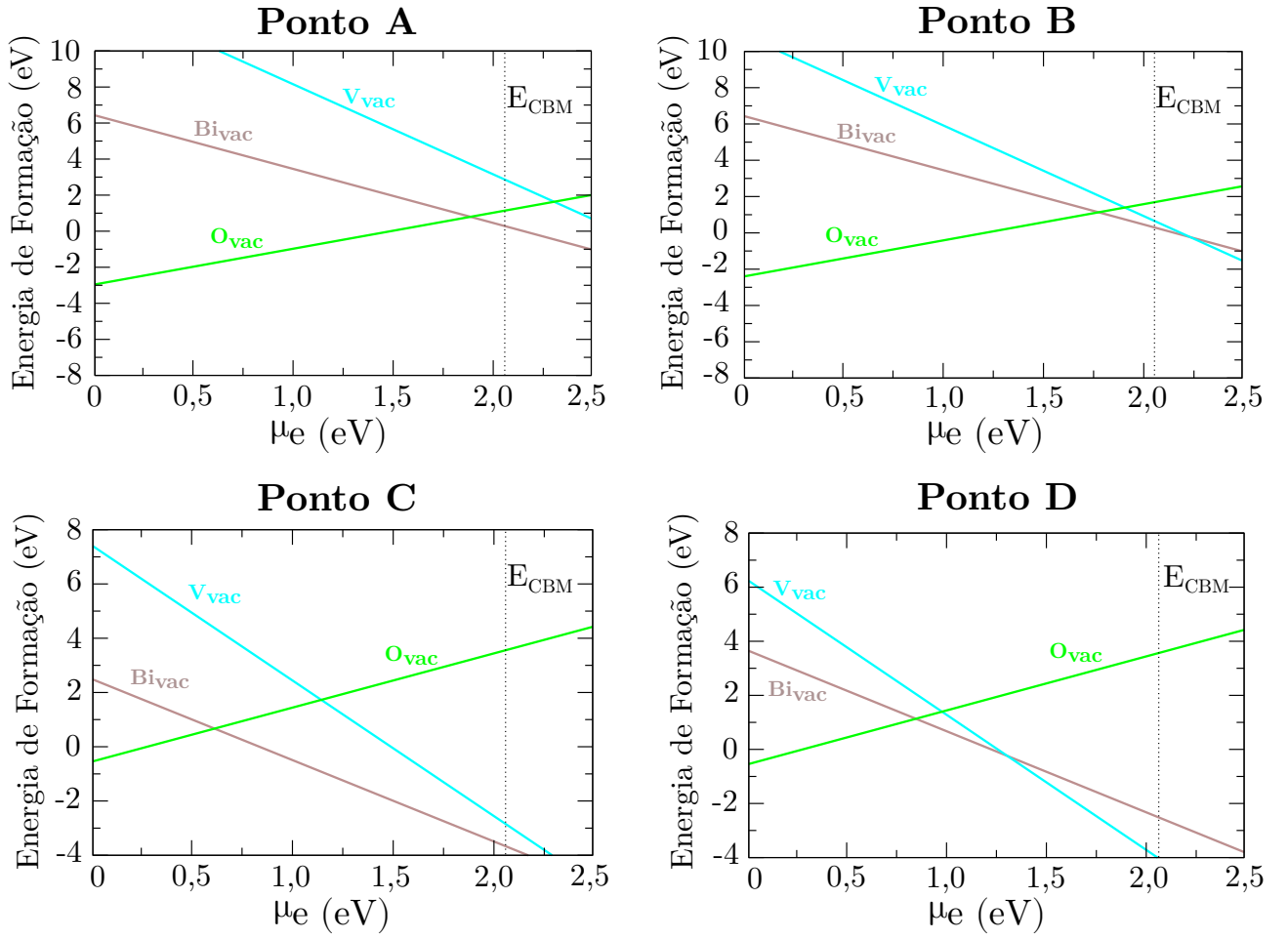


Figura 4.4: Energias de formação de defeitos em função do nível de Fermi para as vacâncias de Bi, V e O. As curvas foram obtidas com base nos potenciais químicos em A, B, C e D do diagrama de potenciais químicos permitidos. A linha tracejada indica a energia mínima da banda de condução ( $E_{\text{CBM}}$ ).

portanto otimizam a geração de fotocorrente pelo dispositivo. Já os defeitos aceitadores promovem efeitos deletérios nas propriedades do semicondutor para esta aplicação, por promover diminuição na concentração dos elétrons na banda de condução [6].

Nota-se que nas condições de crescimento do óxido metálico em atmosfera contendo baixa concentração de oxigênio (Figura 4.2 – condições A e B) as energias de formação de vacância de Bi ( $\text{Bi}_{\text{vac}}$ ) e de vanádio ( $\text{V}_{\text{vac}}$ ) apresentam maiores valores ao longo de todo o bandgap, quando comparados com as condições em que há excesso de oxigênio (Figura 4.2 – condições C e D), indicando que nas condições em que há baixa concentração de oxigênio, a formação de defeitos aceitadores será menos provável, o que tende a otimizar o transporte de carreadores



#### 4. Regimes Estequiométricos de Formação de $\text{BiVO}_4$

---

e portanto estas condições são as mais indicadas para o crescimento do  $\text{BiVO}_4$  para aplicação em fotoanodos de PECs.

# Estudo do $\text{BiVO}_4$ Contendo Mo ou W: Dopagem e Formação de Ligas

## 5.1 Introdução

A incorporação de átomos de molibdênio (Mo) ou de tungstênio (W) em matriz de vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ) promove aumentos significativos na eficiência da atividade fotocatalítica deste semicondutor em fotoanodos de células fotoeletroquímicas [7, 12, 13, 30].

Luo *et al.* [30] realizaram um estudo experimental sistemático para verificar as propriedades fotoeletroquímicas do  $\text{BiVO}_4$  dopado com 3 at.% (percentual atômico) de  $\text{W}^{6+}$  ou  $\text{Mo}^{6+}$ . Neste estudo, os autores mostraram por análises de espectros de difração de raios-X que a dopagem do  $\text{BiVO}_4$  com estes metais não promoveu alterações na cristalinidade do semicondutor, e portanto o óxido metálico dopado manteve a estrutura cristalina monoclinica esquelita descrita pelo grupo espacial  $C2/c$  (#15).

Neste mesmo estudo [30], os autores analisaram por espectroscopia Raman a amostra de  $\text{BiVO}_4$  dopado com Mo ou W. Os resultados indicaram um deslocamento de  $\sim 7 \text{ cm}^{-1}$  de um pico localizado a  $829 \text{ cm}^{-1}$  no espectro. Visto que este pico é associado ao estiramento da ligação V-O e esta foi a alteração mais significativa na comparação entre espectros do material pristino e dopado, infere-se que a incorporação de átomos de Mo ou W na matriz de  $\text{BiVO}_4$  ocorre em sítios de vanádio [30].

Tanto o Mo como o W apresentam estados de oxidação +6 estáveis, enquanto que o V apresenta estado de oxidação +5. Por isso, prediz-se que a incorporação de Mo ou W no sítio de V fornece um elétron livre por átomo adicionado à rede [7].

No presente capítulo fazemos um estudo das propriedades eletrônicas e energia de formação dos defeitos substitucionais relacionados com a incorporação de Mo ou W em  $\text{BiVO}_4$ .

O intuito deste estudo é investigar as alterações na estrutura cristalina, nas propriedades eletrônicas e condições termodinâmicas de formação de defeitos no  $\text{BiVO}_4$ . Espera-se com isto correlacionar as alterações verificadas às concentrações críticas dos dopantes Mo e W, obtidas experimentalmente [13], que otimizam a atividade fotocatalítica destes semicondutores aplicados em células fotoeletroquímicas.

### 5.2 Estruturas Cristalinas de $\text{BiVO}_4$ com Incorporação de Mo/W

A incorporação dos átomos de Mo ou W foi feita em sítios de vanádio na supercélula de 216 átomos. A concentração de átomos incorporados foi calculada com base no número de sítios de vanádio na supercélula (36 sítios ao todo). A adição destes metais de transição no  $\text{BiVO}_4$  foi abordada de dois modos: dopagem e formação de liga.

No estudo de dopagem, há a introdução de níveis localizados da impureza, fornecendo portadores de carga nos níveis energéticos próximos ao estado de borda. Os dopantes podem perder ou receber elétrons do sistema cristalino ou mesmo permanecerem neutros.

Quanto aos estudos de formação de ligas, outras espécies atômicas são adicionadas dando origem a um novo material com propriedades que podem ser muito distintas do sistema original. Os átomos incorporados para a formação das ligas não estão ionizados. Em estudos preliminares, verificou-se que variações na distância de sítios de incorporação dos elementos de liga não influenciam significativamente nas propriedades eletrônicas e na energia de formação da liga. Isto permite-nos inferir que a modelagem das ligas em estado cristalino ou amorfo resultará uma descrição de propriedades eletrônicas e energia de formação equivalentes. Portanto, no presente trabalho estas ligas serão estudadas somente em estado cristalino.

Efetuamos estudo de dopagem considerando apenas o molibdênio como dopante. As concentrações de dopantes utilizadas foram 2,78 at.% (1 átomo de Mo incorporado), 5,56 at.% (2 átomos de Mo incorporados) e 8,33 at.% (3 átomos de Mo incorporados).

Com o intuito de analisar o efeito da repulsão eletrostática entre os dopantes ionizados,

variámos os sítios para sua incorporação. Para a concentração 5,56 at.% (2 dopantes por célula), os átomos de Mo ficaram distantes entre si por 3,93 Å (**2Mo<sub>V</sub>-prox.**) ou em sítios a 10,10 Å de distância entre si (**2Mo<sub>V</sub>-dist.**).

Analogamente, para a concentração de dopante 8,33 at.% (3 dopantes por célula), os átomos de Mo foram inseridos em sítios distantes entre si 3,92 Å e 3,95 Å (**3Mo<sub>V</sub>-prox.**); ou em sítios distantes entre si 10,09 Å e 6,52 Å (**3Mo<sub>V</sub>-dist.**). Levamos em consideração as imagens periódicas da supercélula para estimar estas distâncias. Na Figura 5.1 são apresentadas as supercélulas e os sítios de incorporação do Mo descritos acima.

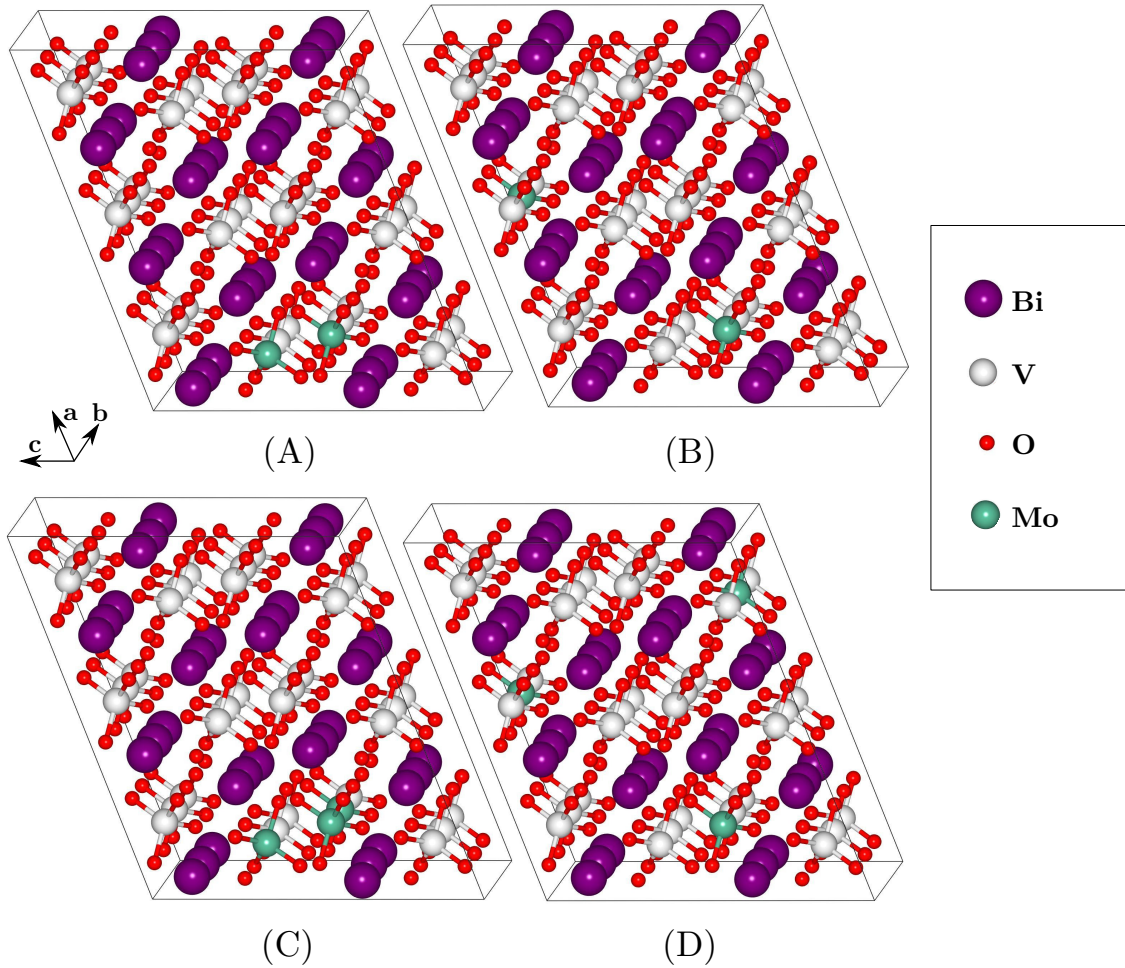


Figura 5.1: Supercélulas de  $\text{BiVO}_4$  dopado com Mo. Os sítios de incorporação dos átomos dopantes estão representados em azul. (A) Supercélula contendo 2 Mo distantes 3,93 Å (**2Mo<sub>V</sub>-prox**) e (B) distantes por 10,10 Å (**2Mo<sub>V</sub>-dist**). (C) Supercélula contendo 3 Mo distantes 3,92 Å e 3,95 Å (**3Mo<sub>V</sub>-prox**) e (B) distantes 10,09 Å e 6,52 Å (**3Mo<sub>V</sub>-dist**).

Com relação ao estudo de formação de ligas, foram utilizadas as seguintes concentrações

elementos de liga (Mo ou W): 2,78 at.% (1 átomo incorporado), 5,56 at.% (2 átomos incorporados), 8,33 at.% (3 átomos incorporados), 11,11 at.% (4 átomos incorporados) e 13,89 at.% (5 átomos incorporados). Os elementos foram adicionados em sítios adjacentes de vanádio.

Para os cálculos de primeiros princípios com as supercélulas dos óxidos metálicos, foram utilizados o pseudopotencial do átomo de Mo contendo 14 elétrons de valência com incorporação de estados de semi-carço (PBE Mo –  $4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$ ) e o pseudopotencial de W contendo 12 elétrons de valência também considerando subníveis adicionais (PBE W –  $5p^6 5d^4 6s^2$ ).

Com relação aos átomos de Mo e W, os respectivos cristais têm ambas estruturas cristalinas do tipo cúbica de corpo centrado (grupo espacial  $\text{Im-}3m \# 299$ ). A amostragem da zona de Brillouin foi realizada com uma malha otimizada de pontos-k de  $20 \times 20 \times 20$  (centrada em  $\Gamma$ ) para ambos os compostos.

As fases competidoras formadas com os átomos de Mo ou W consideradas no presente trabalho foram  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_2$  e  $\text{WO}_3$ . As estruturas cristalinas destes compostos são monoclinicas (grupo espacial  $\text{P}2_1/c \# 14$ ) para o  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{WO}_2$  e  $\text{WO}_3$ , e ortorrômbica (grupo espacial  $\text{Pbnm} \# 62$ ) para o  $\text{MoO}_3$ . As respectivas malhas otimizadas de pontos-k foram de  $15 \times 14 \times 14$ ,  $15 \times 14 \times 3$ ,  $10 \times 10 \times 10$  e  $10 \times 10 \times 10$ , centradas em  $\Gamma$ , para o  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_2$  e  $\text{WO}_3$ .

### 5.3 Potenciais químicos

Nesta seção estão apresentados os procedimentos para cálculo dos potenciais químicos do molibdênio e do tungstênio, que serão utilizados nos estudos de dopagem e formação de ligas baseadas em  $\text{BiVO}_4$ . Os resultados de potenciais químicos serão utilizados posteriormente para os estudos de estabilidade termodinâmica destes compostos.

O potencial químico atômico do molibdênio ( $\mu_{\text{Mo}}$ ) foi calculado levando-se em consideração as fases competidoras relacionadas à presença deste átomo como dopante no  $\text{BiVO}_4$ . No presente trabalho, foram consideradas as fases competidoras  $\text{MoO}_2$  e  $\text{MoO}_3$ .

Para evitarmos o surgimento da fase competidora  $\text{MoO}_2$  durante o processo de nucleação e crescimento do  $\text{BiVO}_4$  dopado com Mo, é necessário que a condição apresentada na eq. 5.1

seja satisfeita:

$$\Delta H_{MoO_2} \geq \Delta \mu_{Mo} + 2\Delta \mu_O \quad (5.1)$$

Ainda com relação à fase competidora MoO<sub>2</sub>, temos que por definição:

$$\Delta H_{MoO_2} \equiv \mu_{MoO_2}^B - (\mu_{Mo}^B + 2\mu_O^B) \quad (5.2)$$

Os valores dos potenciais químicos calculados pelas células primitivas dos respectivos *bulks* foram  $\mu_{MoO_2}^B = -25,63$  eV,  $\mu_{Mo}^B = -10,83$  eV e  $\mu_O^B = -4,93$  eV. O resultado obtido a partir da eq. 5.2 para o  $\Delta H$  da fase MoO<sub>2</sub> foi de -4,93 eV.

O valor máximo de  $\Delta \mu_{Mo}$  ( $\Delta \mu_{Mo_{max}}$ ) da fase competidora MoO<sub>2</sub> indica o limite a partir do qual a formação deste composto será evitada. Tal valor foi obtido pela eq. 5.3, que surge a partir da condição imposta na eq. 5.1:

$$\Delta \mu_{Mo_{max}} = \Delta H_{MoO_2} - 2\Delta \mu_O \quad (5.3)$$

Lembrando que, por definição,  $\Delta \mu_O = \mu_O - \mu_O^B$ , portanto o valor de  $\Delta \mu_O$  pode ser calculado utilizando-se os valores de  $\mu_O$  para cada um dos pontos limites A, B, C e D definidos na Figura 4.2. A Tabela 5.1 apresenta tais valores de  $\mu_O$ , bem como os valores obtidos para  $\Delta \mu_O$  e, em destaque, os valores de  $\Delta \mu_{Mo_{max}}$  calculados pela eq. 5.3.

Tabela 5.1: Valores críticos de potencial químico para evitar a formação da fase competidora MoO<sub>2</sub>:  $\mu$  e  $\Delta \mu$  do oxigênio e  $\Delta \mu$  máximo do Mo nos limites A, B, C e D do diagrama de potencial permitido de BiVO<sub>4</sub>.

|                              | Ponto A       | Ponto B      | Ponto C      | Ponto D      |
|------------------------------|---------------|--------------|--------------|--------------|
| $\mu_O$ (eV)                 | -7,34         | -6,79        | -4,93        | -4,93        |
| $\Delta \mu_O$ (eV)          | -2,41         | -1,86        | 0            | 0            |
| $\Delta \mu_{Mo_{max}}$ (eV) | <b>-0,105</b> | <b>-1,22</b> | <b>-4,93</b> | <b>-4,93</b> |

Estes resultados satisfazem a condição termodinâmica de crescimento do cristal de BiVO<sub>4</sub> dopado com Mo, evitando a formação da fase competidora MoO<sub>2</sub>, conforme apresentado na eq. 5.1.

Agora com relação à fase competidora MoO<sub>3</sub>, para evitarmos a formação deste composto durante a síntese do BiVO<sub>4</sub> dopado com Mo, a condição apresentada na eq. 5.4 deve ser

satisfeita.

$$\Delta H_{MoO_3} \geq \Delta \mu_{Mo} + 3\Delta \mu_O \quad (5.4)$$

Considerando-se ainda que, por definição:

$$\Delta H_{MoO_3} \equiv \mu_{MoO_3}^B - (\mu_{Mo}^B + 3\mu_O^B) \quad (5.5)$$

dado que os potenciais químicos calculados para os respectivos *bulks* foram  $\mu_{MoO_3}^B = -33,55$  eV,  $\mu_{Mo}^B = -10,83$  eV e  $\mu_O^B = -4,93$  eV, temos que o valor de  $\Delta H_{MoO_3} = -7,92$  eV.

O valor máximo de  $\Delta \mu_{Mo_{max}}$  considerando agora a fase competidora MoO<sub>3</sub> representa o limite a partir do qual o crescimento deste composto será evitado durante a síntese de BiVO<sub>4</sub> dopado com Mo. Este valor foi obtido pela eq. 5.6, definida a partir da condição imposta na eq. 5.4:

$$\Delta \mu_{Mo_{max}} = \Delta H_{MoO_3} - 3\Delta \mu_O \quad (5.6)$$

Então o valor de  $\Delta \mu_O$  foi calculado utilizando-se os valores de  $\mu_O$  para cada um dos pontos limites A, B, C e D definidos na Figura 4.2. Os valores de  $\mu_O$  e  $\Delta \mu_O$  para estes pontos limites estão expostos na Tabela 5.2. Ainda, nesta Tabela são apresentados em destaque os valores de  $\Delta \mu_{Mo_{max}}$  calculados pela eq. 5.6.

Tabela 5.2: Valores críticos de potencial químico para evitar a formação da fase competidora MoO<sub>3</sub>:  $\mu$  e  $\Delta \mu$  do oxigênio e  $\Delta \mu$  máximo do Mo nos limites A, B, C e D do diagrama de potencial permitido de BiVO<sub>4</sub>.

|                              | Ponto A       | Ponto B      | Ponto C      | Ponto D      |
|------------------------------|---------------|--------------|--------------|--------------|
| $\mu_O$ (eV)                 | -7,34         | -6,79        | -4,93        | -4,93        |
| $\Delta \mu_O$ (eV)          | -2,41         | -1,86        | 0            | 0            |
| $\Delta \mu_{Mo_{max}}$ (eV) | <b>-0,679</b> | <b>-2,35</b> | <b>-7,92</b> | <b>-7,92</b> |

Estes resultados satisfazem a condição termodinâmica de crescimento do BiVO<sub>4</sub> dopado com Mo, evitando a formação da fase competidora MoO<sub>3</sub> de acordo com a condição apresentada na eq. 5.4.

No entanto, para obtermos o potencial químico atômico do Mo  $\mu_{Mo}$ , devemos levar em consideração um único valor de  $\Delta \mu_{Mo_{max}}$ , já que por definição  $\Delta \mu_{Mo} = \mu_{Mo} - \mu_{Mo}^B$ . Este  $\Delta \mu_{Mo_{max}}$  deve, portanto, satisfazer simultaneamente as condições para se evitar tanto a

formação de MoO<sub>2</sub> como de MoO<sub>3</sub>. Tais condições foram apresentadas nas eq. 5.1 e 5.4.

Para tanto, devemos escolher para cada ponto limite A, B, C e D, o menor valor de  $\Delta\mu_{Mo_{max}}$ . Então considerando-se os valores de  $\Delta\mu_{Mo_{max}}$  apresentados nas Tabelas 5.1 e 5.2, obtemos  $\Delta\mu_{Mo_{max}}$  que satisfaz ambas as condições de crescimento das fases competidoras MoO<sub>2</sub> e MoO<sub>3</sub>. Na Tabela 5.3 são apresentados tais valores de  $\Delta\mu_{Mo_{max}}$ , bem como os valores finais de potenciais químicos atômicos do molibdênio, obtidos pela definição  $\Delta\mu_{Mo} = \mu_{Mo} - \mu_{Mo}^B$  para  $\mu_{Mo}^B = -10,83$  eV.

Tabela 5.3: Potenciais químicos finais do molibdênio para o diagrama de potencial permitido de BiVO<sub>4</sub>.

|                             | Ponto A       | Ponto B       | Ponto C       | Ponto D       |
|-----------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| $\Delta\mu_{Mo_{max}}$ (eV) | -0,679        | -2,35         | -7,92         | -7,92         |
| $\mu_{Mo}$ (eV)             | <b>-11,51</b> | <b>-13,19</b> | <b>-18,76</b> | <b>-18,76</b> |

O potencial químico atômico do tungstênio ( $\mu_W$ ) foi calculado levando-se em consideração as fases competidoras WO<sub>2</sub> e WO<sub>3</sub>.

Para evitarmos o crescimento da fase competidora WO<sub>2</sub>, é necessário que a condição apresentada na eq. 5.7 seja satisfeita:

$$\Delta H_{WO_2} \geq \Delta\mu_W + 2\Delta\mu_O \quad (5.7)$$

Ainda com relação à fase competidora WO<sub>2</sub>, por definição:

$$\Delta H_{WO_2} \equiv \mu_{WO_2}^B - (\mu_W^B + 2\mu_O^B) \quad (5.8)$$

Os valores dos potenciais químicos calculados pelas células primitivas dos respectivos *bulks* foram  $\mu_{WO_2}^B = -28,52$  eV,  $\mu_W^B = -12,95$  eV e  $\mu_O^B = -4,93$  eV. O resultado obtido a partir da eq. 5.8 para o  $\Delta H$  da fase WO<sub>2</sub> foi de -5,72 eV.

O valor máximo de  $\Delta\mu_W$  ( $\Delta\mu_{W_{max}}$ ) da fase competidora WO<sub>2</sub> indica o limite a partir do qual a formação deste composto será evitada. Este valor foi obtido pela eq. 5.9, que surge a partir da condição imposta na eq. 5.7:

$$\Delta\mu_{W_{max}} = \Delta H_{WO_2} - 2\Delta\mu_O \quad (5.9)$$



Como  $\Delta\mu_O = \mu_O - \mu_O^B$ , o valor de  $\Delta\mu_O$  foi calculado utilizando-se os valores de  $\mu_O$  para cada um dos pontos limites A, B, C e D definidos na Figura 4.2. A Tabela 5.1 apresenta tais valores de  $\mu_O$ , bem como os valores obtidos para  $\Delta\mu_O$  e em destaque os valores de  $\Delta\mu_{W_{max}}$  calculados pela eq. 5.9.

Tabela 5.4: Valores críticos de potencial químico para evitar a formação da fase competidora WO<sub>2</sub>:  $\mu$  e  $\Delta\mu$  do oxigênio e  $\Delta\mu$  máximo do W nos limites A, B, C e D do diagrama de potencial permitido de BiVO<sub>4</sub>.

|                            | Ponto A       | Ponto B      | Ponto C      | Ponto D      |
|----------------------------|---------------|--------------|--------------|--------------|
| $\mu_O$ (eV)               | -7,34         | -6,79        | -4,93        | -4,93        |
| $\Delta\mu_O$ (eV)         | -2,41         | -1,86        | 0            | 0            |
| $\Delta\mu_{W_{max}}$ (eV) | <b>-0,898</b> | <b>-1,99</b> | <b>-5,72</b> | <b>-5,72</b> |

Estes resultados satisfazem a condição termodinâmica de crescimento do cristal de BiVO<sub>4</sub> com incorporação de W, evitando a formação da fase competidora WO<sub>2</sub>, conforme apresentado na eq. 5.7.

Por fim, quanto à fase competidora WO<sub>3</sub>, para evitarmos a formação deste composto durante a síntese do BiVO<sub>4</sub> devemos impor que

$$\Delta H_{WO_3} \geq \Delta\mu_W + 3\Delta\mu_O \quad (5.10)$$

Sendo que por definição:

$$\Delta H_{WO_3} \equiv \mu_{WO_3}^B - (\mu_W^B + 3\mu_O^B) \quad (5.11)$$

Os potenciais químicos calculados para os respectivos *bulks* foram  $\mu_{WO_3}^B = -36,20$  eV,  $\mu_W^B = -12,95$  eV e  $\mu_O^B = -4,93$  eV, foi obtido o valor de  $\Delta H_{WO_3} = -8,47$  eV.

O valor máximo de  $\Delta\mu_{W_{max}}$  considerando a fase competidora WO<sub>3</sub> foi obtido pela eq. 5.12, definida a partir da condição imposta na eq. 5.10:

$$\Delta\mu_{W_{max}} = \Delta H_{WO_3} - 3\Delta\mu_O \quad (5.12)$$

O valor de  $\Delta\mu_O$  foi calculado utilizando-se os valores de  $\mu_O$  para cada um dos pontos limites A, B, C e D definidos na Figura 4.2. Os valores de  $\mu_O$  e  $\Delta\mu_O$  para estes pontos

limites, bem como os valores de  $\Delta\mu_{W_{max}}$  calculados pela eq. 5.12 estão expostos na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Valores críticos de potencial químico para evitar a formação da fase competidora WO<sub>3</sub>:  $\mu$  e  $\Delta\mu$  do oxigênio e  $\Delta\mu$  máximo do W nos limites A, B, C e D do diagrama de potencial permitido de BiVO<sub>4</sub>.

|                            | Ponto A      | Ponto B      | Ponto C      | Ponto D      |
|----------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| $\mu_O$ (eV)               | -7,34        | -6,79        | -4,93        | -4,93        |
| $\Delta\mu_O$ (eV)         | -2,41        | -1,86        | 0            | 0            |
| $\Delta\mu_{W_{max}}$ (eV) | <b>-1,24</b> | <b>-2,89</b> | <b>-8,47</b> | <b>-8,47</b> |

Finalmente, para satisfazer simultaneamente as condições termodinâmicas para se evitar tanto a formação de WO<sub>2</sub> como de WO<sub>3</sub> (eq. 5.7 e 5.10, respectivamente), devemos escolher para cada ponto limite A, B, C e D, o menor valor de  $\Delta\mu_{W_{max}}$ .

Então considerando-se os valores de  $\Delta\mu_{W_{max}}$  apresentados nas Tabelas 5.4 e 5.5, obtemos  $\Delta\mu_{W_{max}}$  que satisfaz ambas as condições. Na Tabela 5.6 são apresentados tais valores de  $\Delta\mu_{W_{max}}$ , bem como os valores finais de potenciais químicos atômicos do tungstênio, obtidos pela definição  $\Delta\mu_W = \mu_W - \mu_W^B$  para  $\mu_W^B = -12,95$  eV.

Tabela 5.6: Potenciais químicos finais do tungstênio para o diagrama de potencial permitido de BiVO<sub>4</sub>.

|                            | Ponto A       | Ponto B       | Ponto C       | Ponto D       |
|----------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| $\Delta\mu_{W_{max}}$ (eV) | -1,24         | -2,89         | -8,47         | -8,47         |
| $\mu_W$ (eV)               | <b>-14,19</b> | <b>-15,84</b> | <b>-21,42</b> | <b>-21,42</b> |

## 5.4 BiVO<sub>4</sub> Dopado com Mo: Energia de Formação dos Defeitos

A estabilidade termodinâmica do BiVO<sub>4</sub> dopado com Mo/W foi estudada pela energia de formação dos defeitos substitucionais.

Utilizando-se os potenciais químicos atômicos do Bi, V, O e Mo e a eq. 4.12, reescrita a seguir,

$$E_f(\alpha, q) = E_d(\alpha) - E_p(bulk) - \sum_{i=1} n_i \mu_i + q(\mu_e + E_{VBM}) \quad (4.12)$$

foram determinadas as energias de formação dos seguintes defeitos substitucionais: 1 Mo em sítio de V (2,78 at.%) (**1Mo<sub>V</sub>**), 2 Mo em sítios de V (5,56 at.%) distantes entre si 10,10 Å (**2Mo<sub>V</sub>-distantes**) e distantes entre si 3,93 Å (**2Mo<sub>V</sub>-próximos**), 3 Mo em sítios de V (8,33 at.%) distantes entre si 10,10 Å e 6,52 Å (**3Mo<sub>V</sub>-distantes**), e 3 Mo em sítios de V (8,33 at.%) distantes entre si 3,93 Å e 3,95 Å (**3Mo<sub>V</sub>-próximos**).

Para efeito de comparação, a energia de formação dos defeitos intrínsecos vacância de Bi, V e O serão incluídos nos resultados.

Interações eletrostáticas espúrias entre os defeitos carregados e as respectivas imagens periódicas foram avaliadas pela correção de Makov-Payne [31]:

$$E_{MP} = -\frac{q^2\alpha}{2L\epsilon} \quad (5.13)$$

onde  $q$  é o estado de carga do defeito analisado,  $\alpha$  é a constante de Madelung da supercélula,  $L$  é a dimensão da supercélula e  $\epsilon$  é a permissividade dielétrica do BiVO<sub>4</sub>.

Uma vez que a eq. 5.13 foi derivada para sistemas com célula cúbica, a correção equivalente para a célula monoclinica do BiVO<sub>4</sub> foi obtida pelo cálculo da energia de Ewald ( $E_{\text{Ewald}}$ ) de uma carga pontual ( $H^+$ ) colocada na supercélula utilizada nos cálculos, mantendo-se os vetores que descrevem as dimensões desta supercélula. Com isto, temos que

$$E_{\text{Ewald}} = -\frac{\alpha}{2L} \quad (5.14)$$

Das eq. 5.14 e 5.13, vimos que a correção de Makov-Payne irá variar com o estado de carga considerado, levando-se em consideração a permissividade dielétrica do BiVO<sub>4</sub>, conforme apresentado na eq. 5.15 a seguir:

$$E_{MP} = \frac{q^2}{\epsilon} E_{\text{Ewald}} \quad (5.15)$$

A permissividade dielétrica  $\epsilon$  é um tensor. Wang *et al.* [6] calcularam teoricamente o valor desta propriedade para o BiVO<sub>4</sub> e obtiveram 7,48 $\epsilon_0$ , 6,28 $\epsilon_0$ , e 7,48 $\epsilon_0$ , ao longo dos três vetores da rede. No presente trabalho, utilizamos o menor destes valores, 6,28 $\epsilon_0$ , como sendo o valor da permissividade dielétrica do BiVO<sub>4</sub>, maximizando assim a correção de Makov-Payne.

Os resultados obtidos para a energia de Makov-Payne  $E_{MP}$  foram: 0,23 eV, 0,93 eV, 2,08 eV, 3,71 eV e 5,79 eV para os estados de carga 1, 2 e 3, 4 e 5, respectivamente. Esta correção foi incluída na eq. 4.12.

A Figura 5.2 mostra as curvas de energia de formação em função do nível de Fermi ( $\mu_e$ ) destes defeitos pontuais nos limites A, B, C e D definidos no diagrama de potenciais químicos permitidos.

Pode-se verificar pelos gráficos que os defeitos extrínsecos substitucionais contendo Mo (1Mo<sub>V</sub>, 2Mo<sub>V</sub>-dist. e 2Mo<sub>V</sub>-prox.) são positivamente carregados em todo o bandgap do semiconductor, considerando o gap de energia obtido previamente pelos cálculos de primeiros princípios ( $E_g = 2,07$  eV).

Sendo a energia de ionização de elétrons ( $E_i$ ) definida pela diferença entre o mínimo da banda de condução e a energia de transição entre estados de carga [14], temos que para o defeito 1Mo<sub>V</sub> a energia de ionização  $E_i(0/+1) = 100$  meV. Yin *et al.* [14] obtiveram  $E_i(0/+1) = 40$  meV para este mesmo defeito. Esta diferença pode estar associada aos valores de potenciais químicos utilizados. Em ambos os casos, o defeito 1Mo<sub>V</sub> é considerado doador raso.

Considerando os defeitos contendo 2Mo, há duas transições de estado de carga das impurezas. A primeira ocorre em  $E_i(0/+1) = 20$  meV e a segunda  $E_i(+1/+2) = 530$  meV. Esta segunda transição de estado de carga caracteriza um nível profundo que pode atuar como armadilha de portadores livres. Ou seja, complexos de dois ou mais defeitos de Mo em  $\text{BiVO}_4$  continuarão acrescentando elétrons livres à banda de condução da matriz, contudo, também reduzirão o tempo de vida das fotoexcitações por causa deste nível de armadilha.

O mesmo ocorre para os defeitos contendo 3Mo. Há também duas energias de ionização eletrônica, tais que os respectivos valores são  $E_i(0/+1) = -70$  meV e  $E_i(+1/+2) = 690$  meV. Na primeira energia de ionização, o valor negativo indica que a transição de estados de carga ocorre acima do mínimo da banda de condução. Levando-se em consideração o nível profundo referente à transição de carga (+1/+2), infere-se que os defeitos com 3Mo (3Mo<sub>V</sub>-dist e 3Mo<sub>V</sub>-prox) também adicionam elétrons livres à banda de condução mas introduzem níveis de armadilha.

Em suma, a partir das análises acima, que conforme aumenta-se a concentração de átomos

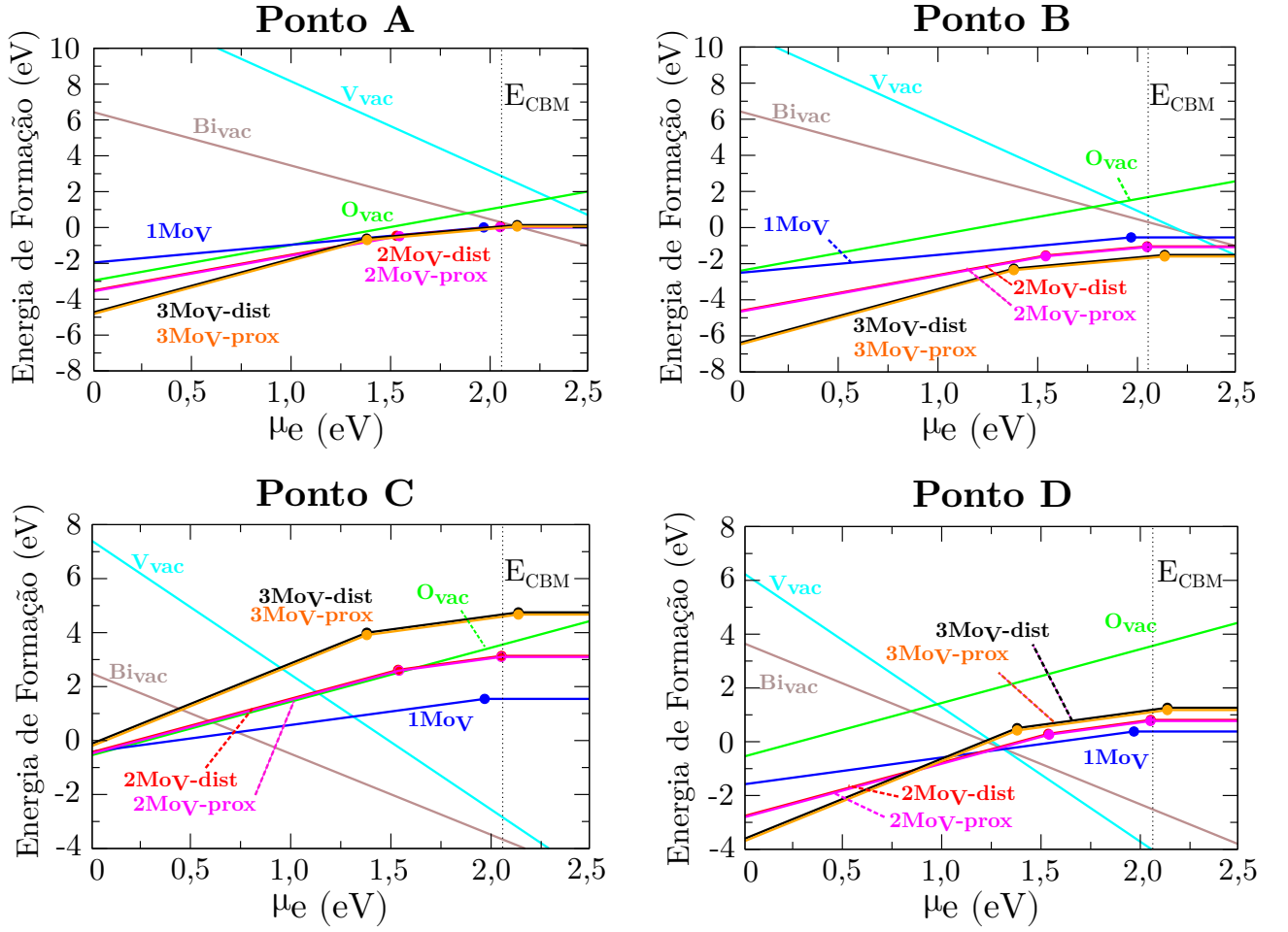


Figura 5.2: Energias de formação de defeitos em função do nível de Fermi para as vacâncias de Bi, V e O e defeitos substitucionais de Mo em sítio de V. As curvas foram obtidas com base nos potenciais químicos em A, B, C e D do diagrama de potenciais químicos permitidos. A linha tracejada indica a energia da base da banda de condução ( $E_{\text{CBM}}$ ).

dopantes de Mo em  $\text{BiVO}_4$ , de 2,78 at. % a 8,33 at.%, a quantidade de elétrons livres na matriz de  $\text{BiVO}_4$  aumenta favorecendo a performance fotocatalítica do material. Contudo, há um aumento na concentração de níveis profundos, o que atua no sentido de reduzir o desempenho da PEC. A questão de como estas características antagônicas resultam no dispositivo final não podem ser trivialmente estimadas, mas indicam a existência de um ponto ótimo conforme observado experimentalmente por Jeong *et al.* [13].

Nas condições A e B do diagrama de potenciais químicos permitidos (Figura 4.2), cujos resultados de energia de formação dos defeitos intrínsecos implicam a otimização da concentração de elétrons livres, a formação dos defeitos substitucionais contendo Mo apresentam

energia de formação baixa em relação aos defeitos intrínsecos, mostrando que a incorporação deste dopante à matriz de  $\text{BiVO}_4$  pode ser obtida sem importantes variações na energia livre do sistema.

Não há diferença significativa na energia de formação dos defeitos contendo 2 átomos de Mo e 3 átomos de Mo, com relação à sua distância de separação entre os dopantes. Este é um resultado surpreendente, dada a repulsão eletrostática prevista entre as espécies atômicas. Isto indica que a estabilidade resultante da hibridização dos estados de impureza do Mo no  $\text{BiVO}_4$  é tal que suplanta a repulsão eletrostática causada pela aproximação destes íons.

### 5.5 Formação de ligas quaternárias $\text{BiV}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M=Mo, W)

Na seção anterior, discutimos as propriedades do  $\text{BiVO}_4$  dopado com Mo. Isto pressupõe baixa concentração deste elemento dopante.

O processo de dopagem, de modo geral, introduz níveis de impurezas localizados. Estes níveis de defeitos podem gerar portadores livres nos estados de borda da estrutura de banda da matriz, contudo não há alterações na magnitude do bandgap. Os dopantes geram centros espalhadores que diminuem a mobilidade de portadores livres no semicondutor [32].

Na formação de ligas, o comportamento destes átomos e sua contribuição para as propriedades ópticas e eletrônicas do sistema resultante são significativamente distintas. Estas propriedades irão variar de acordo com o percentual de elemento de liga incorporado. As ligas apresentam valores de gap de energia e massas efetivas distintas do material pristino. A mobilidade dos portadores de carga será afetada pela interação elétron-fonon [32, 33]. A incorporação dos elementos de liga poderá ainda afetar o alinhamento dos estados de borda da banda de condução e de valência com relação ao potencial de oxirredução da água.

Faremos nesta seção um estudo de propriedades de ligas  $\text{BiV}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$  (M=Mo, W). As análises foram realizadas para sistemas com estado de carga neutro ( $q = 0$ ).

As Figuras 5.3 e 5.4 mostram as densidades de estados projetadas (PDOS) nos orbitais dos átomos constituintes das ligas quaternárias  $\text{BiV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$  e  $\text{BiV}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ , respectivamente. Na Figura 5.3-A são apresentadas as PDOS do  $\text{BiVO}_4$  pristino. Pelo gráfico é possível verificar

que o topo da banda de valência é constituída majoritariamente pelo estado O 2p hibridizado com o estado Bi 6s. A base da banda de condução é constituída predominantemente por estados V 3d. Este resultado está em conformidade com análises das densidades de estados do BiVO<sub>4</sub> previamente realizadas por outros autores [7, 27, 34].

As Figuras 5.3-B a 5.3-F apresentam as PDOS das ligas quaternárias BiV<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>4</sub>, para x=2,75%, 5,56%, 8,33%, 11,11%, 13,89%, respectivamente. Há poucas alterações nos estados próximos ao topo da banda de valência. As alterações mais significativas são notadas na banda de condução, o que está de acordo com os resultados esperados já que o Mo é adicionado à liga em sítios de V. A base da banda de condução (CBM) ainda é predominantemente formada por estados V 3d, porém a adição de um átomo de Mo à liga promoveu o surgimento de estados Mo 4d próximos à base da banda de condução.

Com o aumento na concentração do elemento de liga Mo de 2,78 at.% a 13,89 at.%, há um aumento gradativo da densidade de estados Mo 4d, que se hibridizam na base da banda de condução. Estas alterações podem propiciar modificações no gap de energia e massas efetivas dos portadores de carga, propriedades fundamentais para a aplicação em células fotoeletroquímicas.

As Figuras 5.4 apresentam as densidades de estados projetadas (PDOS) nos orbitais dos átomos constituintes das ligas BiV<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>4</sub>. As características apresentadas pelas densidades de estados destas ligas são semelhantes às das ligas contendo Mo. As alterações nas densidades de estados mais significativas são verificadas na base da banda de condução, onde os estados W 5d estão predominantemente hibridizados. O aumento na concentração do elemento de liga W também ocorre um aumento gradativo da densidade de estados W 5d, o que pode ocasionar alterações no gap de energia e massas efetivas dos portadores de carga.

As alterações verificadas nas PDOS próximo aos estados de borda podem alterar as massas efetivas dos elétrons e buracos. Estas alterações são fundamentais para avaliar o desempenho das ligas quaternárias contendo Mo ou W, pois a massa efetiva dos portadores de carga tem relação direta com a mobilidade destes portadores no semicondutor.

A massa efetiva dos portadores ( $m^*$ ) pode ser calculada para os estados de borda da estrutura de bandas, de modo que a dispersão de energia em função do vetor de onda  $E(\vec{k})$  pode ser aproximado por funções quadráticas. A massa efetiva pode ser obtida derivando-se

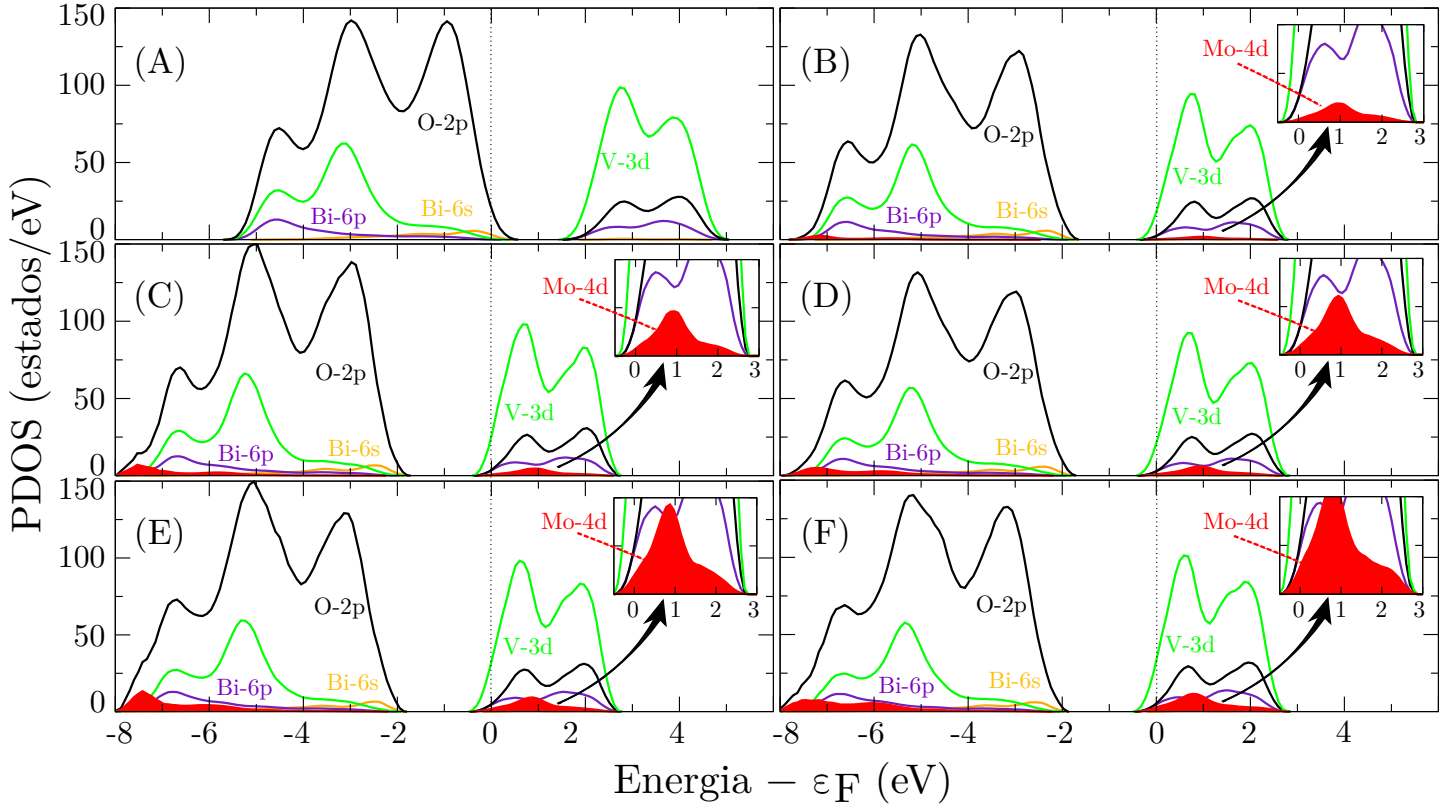


Figura 5.3: Densidades de estados projetadas (PDOS) sobre os orbitais de cada átomo constituinte das ligas  $\text{BiV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ . (A) PDOS do  $\text{BiVO}_4$  pristino, e PDOS das ligas para (B)  $x = 2,78\%$ , (C)  $x = 5,56\%$ , (D)  $x = 8,33\%$ , (E)  $x = 11,11\%$  e (F)  $x = 13,89\%$ , respectivamente. Os gráficos secundários (*inset*) evidenciam as PDOS na região da base da banda de condução. As linhas pontilhadas nos gráficos representam o nível de Fermi, que foi deslocado para o zero.

duas vezes a energia de um elétron livre de Bloch:

$$\begin{aligned} E &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \\ \therefore \frac{1}{m^*} &= \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \end{aligned} \quad (5.16)$$

A eq. 5.16 indica que a massa efetiva é inversamente proporcional à curvatura da dispersão de energia  $E(\vec{k})$ .

Os cálculos de massa efetiva dos portadores foram realizados com base na estrutura de bandas das supercélulas das ligas quaternárias  $\text{BiV}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$  ( $M=\text{Mo}, \text{W}$ ). A Figura 5.5 mostra a estrutura de bandas para a supercélula de  $\text{BiVO}_4$  pristino.

Para a estrutura de bandas da célula primitiva de  $\text{BiVO}_4$  as massas efetivas mínimas



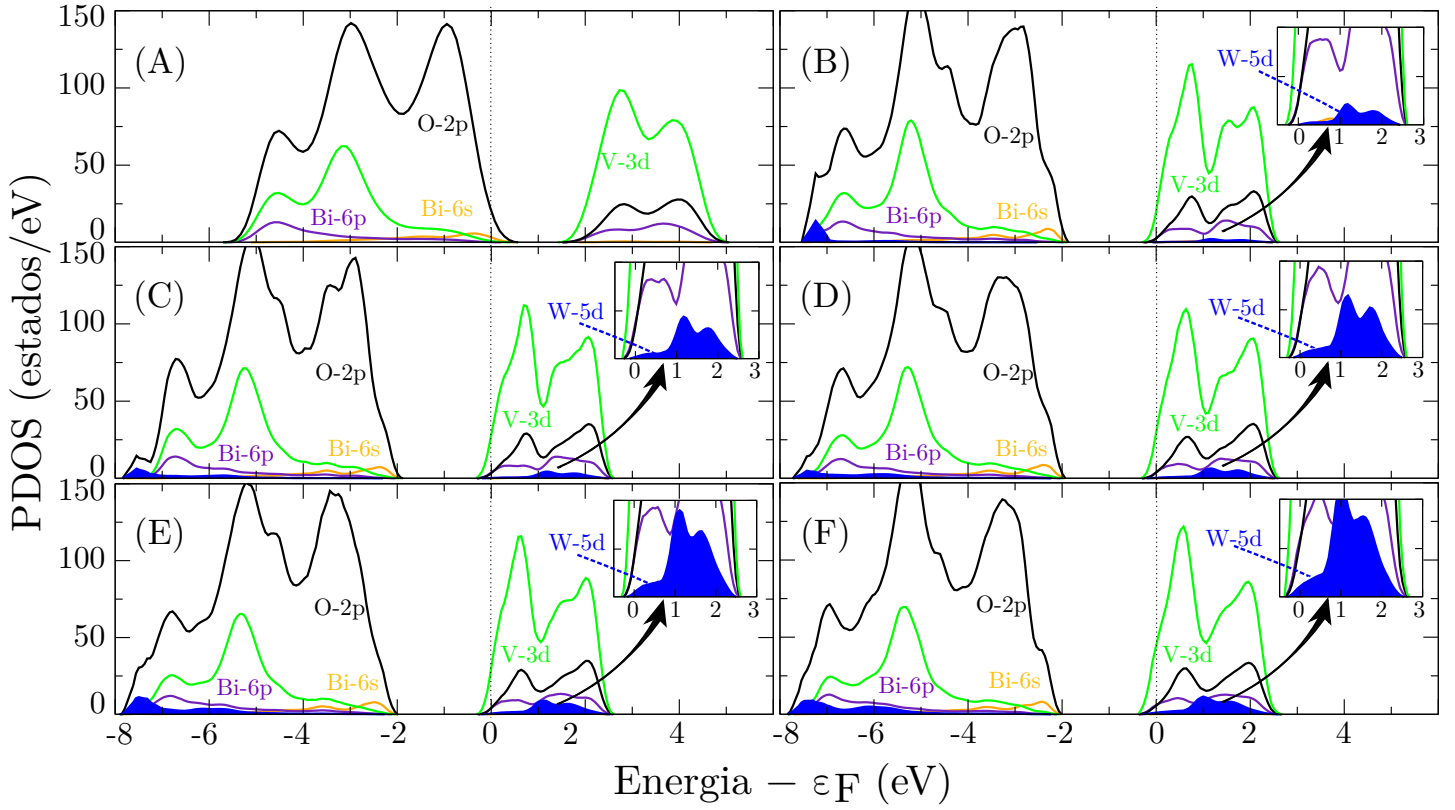


Figura 5.4: Densidades de estados projetadas (PDOS) sobre os orbitais de cada átomo constituinte das ligas  $\text{BiV}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ . (A) PDOS do  $\text{BiVO}_4$  pristino, e PDOS das ligas para (B)  $x= 2,78\%$ , (C)  $x= 5,56\%$ , (D)  $x= 8,33\%$ , (E)  $x= 11,11\%$  e (F)  $x= 13,89\%$ , respectivamente. Os gráficos secundários (*inset*) evidenciam as PDOS na região da base da banda de condução. As linhas pontilhadas nos gráficos representam o nível de Fermi, que foi deslocado para o zero.

dos elétrons e buracos obtidas foram  $0,75m_0$  e  $0,76m_0$ , respectivamente. Zhao *et al.* [34] apresentara massas efetivas de elétrons e buracos iguais a  $0,89m_0$  e  $0,73m_0$ , respectivamente, indicando que com relação aos resultados do presente trabalho, há uma discrepância de 15,7% para a massa efetiva do elétron e 4,11% para a massa efetiva do elétron. Estas variações são esperadas já que os vetores de onda utilizados na estrutura de bandas do trabalho de Zhao *et al.* [34] são diferentes dos utilizados no presente trabalho.

Para a célula primitiva, o menor valor da massa efetiva do elétron ocorre em  $\text{M} \rightarrow \Gamma$ . Ainda para a célula primitiva, A massa efetiva do elétron para a base da banda de condução ( $\text{L} \rightarrow \text{H}$ ) tem valor igual a  $1,85m_0$ .

As Tabelas 5.7 e 5.8 apresentam os resultados para massas efetivas de elétrons ( $m_e^*/m_0$ ) e de buracos ( $m_h^*/m_0$ ) para as ligas contendo Mo ou W, respectivamente. Tais propriedades

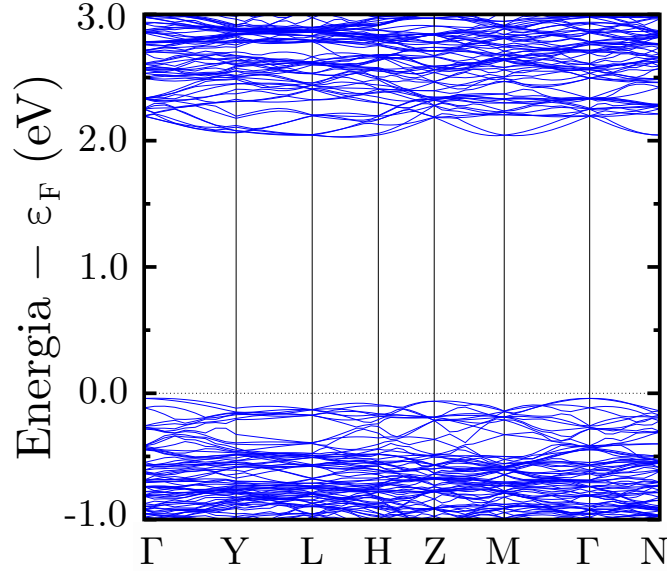


Figura 5.5: Estrutura de bandas da supercélula de  $\text{BiVO}_4$  pristino. O nível de Fermi foi deslocado para o zero da abscissa.

foram calculadas considerando-se a estrutura de bandas da supercélula (Figura 5.5) nos caminhos entre pontos de alta simetria  $L \rightarrow H$ , onde ocorre o mínimo da banda de condução (CBM), e no ponto  $\Gamma$  onde ocorre o máximo da banda de valência (VBM).

Os valores apresentados nas primeiras linhas de dados das Tabelas 5.7 e 5.8 são referentes às massas efetivas obtidas da supercélula de  $\text{BiVO}_4$ . Não há diferença significativa entre os valores mínimos da massa efetiva do elétron calculados para a célula primitiva e para a supercélula do material pristino. Contudo, o ponto onde ocorre este mínimo está deslocada nas zonas de Brillouin: na célula primitiva está em  $M \rightarrow \Gamma$  enquanto que na supercélula está em  $Z \rightarrow M$ .

Isto mostra a ocorrência do dobramento da estrutura de bandas na zona de Brillouin da supercélula, processo que surge do uso prático da DFT quando a simetria de translação da célula primitiva é rompida pela aproximação de supercélula [35]. O dobramento da estrutura de banda também explica as diferenças de massas efetivas de elétron e buraco no VBM e no CBM para a célula primitiva e supercélula.

A variação percentuais nas massas efetivas de elétron e buraco foram calculadas a partir das estruturas de bandas das supercélulas das respectivas ligas quaternárias (Figura 5.6).

Tabela 5.7: Massas efetivas de elétrons e buracos para as ligas quaternárias  $\text{BiV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ . O mínimo da banda de condução (CBM) localiza-se em  $L \rightarrow H$  e o máximo da banda de valência (VBM) no ponto  $\Gamma$ .

| Concentração de<br>Mo (at. %) | $m_e^*/m_0$  | $m_h^*/m_0$  |
|-------------------------------|--------------|--------------|
| 0                             | <b>2,531</b> | <b>1,522</b> |
| 2,78                          | 2,516        | 1,454        |
| 5,56                          | 2,361        | 1,508        |
| 8,33                          | 2,364        | 1,766        |
| 11,11                         | 2,280        | 1,642        |
| 13,89                         | 2,440        | 1,655        |

Tabela 5.8: Massas efetivas de elétrons e buracos para as ligas quaternárias  $\text{BiV}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$ . O mínimo da banda de condução (CBM) localiza-se em  $L \rightarrow H$  e o máximo da banda de valência (VBM) no ponto  $\Gamma$ .

| Concentração de<br>W (at. %) | $m_e^*/m_0$  | $m_h^*/m_0$  |
|------------------------------|--------------|--------------|
| 0                            | <b>2,531</b> | <b>1,522</b> |
| 2,78                         | 2,566        | 1,486        |
| 5,56                         | 2,486        | 1,503        |
| 8,33                         | 2,510        | 1,894        |
| 11,11                        | 2,507        | 1,661        |
| 13,89                        | 2,667        | 1,678        |

Para as ligas quaternárias contendo Mo (Figura 5.6 - linhas verdes), verificam-se diminuições na a massa efetiva do elétron para todas as concentrações analisadas. A maior diminuição de massa efetiva ocorre para a concentração de Mo de 11,11 at.%. A partir desta concentração, há um aumento na massa efetiva do elétron de  $2,28m_0$  a  $2,44m_0$ . Lembrando que segundo Jeong *et al.* [13], a concentração ótima de Mo é em torno de 10 at.%, os resultados apontam coerência com tal observação experimental. Quanto às massas efetivas de buracos (Figura 5.6-B, linha verde), há um aumento importante a partir da concentração 8,33 at.%.

Quanto às ligas quaternárias contendo W (Figura 5.6 - linhas vermelhas), a massa efetiva de elétron aumenta para a concentração de 2,78 at.% e os dados indicam uma diminuição para concentrações de até 11,11 at.%, com o mínimo em torno de 5,56 at. Jeong *et al.* [13] reportaram que a concentração ótima de W é em torno de 8 at.%. Novamente, os resultados

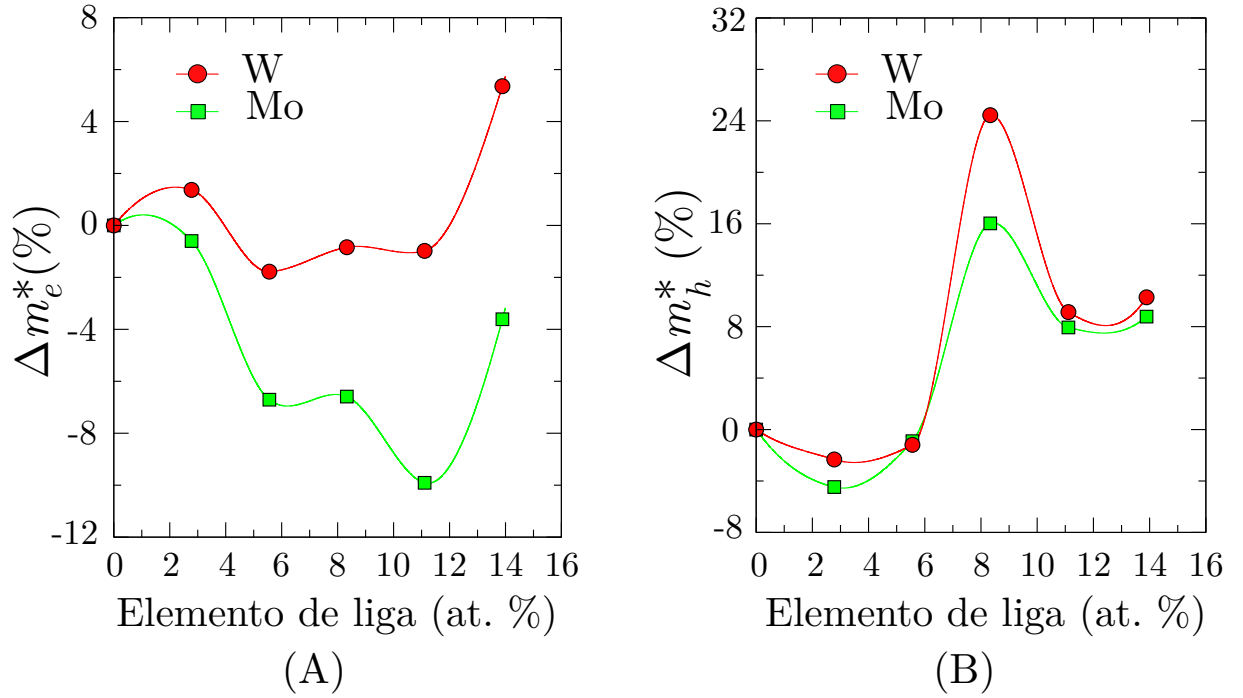


Figura 5.6: Alterações na massa efetiva (A) de elétrons e (B) de buracos devido à adição de Mo ou W nas ligas quaternárias  $\text{BiV}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ ).

apresentados na Tabela 5.8 apontam coerência com tal observação experimental. A massa efetiva de buracos (Figura 5.6-B, linha vermelha) para as ligas com W apresenta um máximo de aumento para a concentração 8,33 at.%.

Os resultados de variações nas massas efetivas, portanto, sugerem que a inserção dos elementos Mo ou W nas ligas quaternárias baseadas em  $\text{BiVO}_4$  promove diminuição na massa efetiva dos elétrons até a concentração 11,11 at.%, a partir da qual há um aumento desta propriedade. Além disso, tais resultados mostram uma diminuição mais significativa na massa efetiva dos elétrons devido à inserção de Mo como elemento de liga, comparando-se com os resultados para o W. A diminuição na massa efetiva dos elétrons implica maior mobilidade destes portadores de carga e, portanto, tende a otimizar a geração de fotocorrente por estas ligas quaternárias, o que indica que tais resultados corroboram os resultados experimentais.

Quanto às variações nas massas efetivas dos buracos, os resultados apresentados mostram que há um aumento percentual significativo para a concentração 8,33 at.%. Além disso, a massa efetiva dos buracos permanece com valores elevados para as demais concentrações analisadas de elementos de liga. Podemos inferir que há um balanço entre o aumento na

mobilidade de elétrons devido à adição de Mo/W e a diminuição na mobilidade de buracos a partir da concentração de 8,33 at.%, sugerindo a existência de uma concentração ótima destes elementos de liga o que está de acordo com o resultado experimental estudado.

A variação no gap de energia devido à inserção de Mo ou W nas ligas quaternárias baseadas em  $\text{BiVO}_4$  estão apresentadas na Figura 5.7. O gap de energia para as ligas quaternárias contendo Mo (Figura 5.7, linha verde) tem um aumento pronunciado na concentração de 8,33 at.%, mantendo-se em 2,10 eV para as maiores concentrações analisadas. A variação total no gap foi de 1,45%. Esta não é uma variação significativa mesmo levando-se em conta que o gap experimental é na ordem de 2,4 eV, indicando que não haverá alteração significativa na absorção de luz visível. Isso indica que as diferenças de desempenho de ligas de  $\text{BiV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$  não se devem às diferenças significativas de absorção de radiação solar. Ainda, o alinhamento dos estados de borda com relação ao potencial de oxirredução da água precisam ser avaliados em um trabalho futuro.

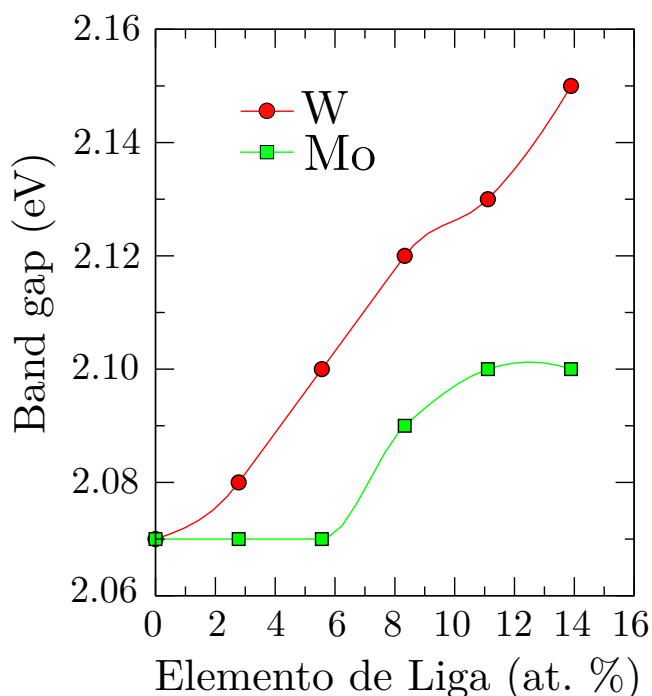


Figura 5.7: Alterações no gap de energia devido à adição dos elementos Mo ou W nas ligas quaternárias  $\text{BiV}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ ).

Já no caso das ligas  $\text{BiV}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$  (Figura 5.7, linha vermelha), as variações no gap de

energia são um pouco mais acentuadas. Contudo, possivelmente ainda implicam pequena diferença quanto à absorção de radiação visível. O gap calculado para a concentração de W de 8,33 at.% chega a 2,12 eV (aumento de 2,42%) e a 2,15 eV (aumento de 3,86%) para a concentração de 13,89 at.%.

Na Figura 5.8 são mostradas as energias de incorporação de átomos de Mo/W em sítios de V para a formação de ligas quaternárias. Os potenciais químicos utilizados nos cálculos foram obtidos nos pontos A, B, C e D do diagrama de potenciais químicos permitidos (Figura 4.2). Análises similares foram realizadas para o estudo comparativo da estabilidade termodinâmica de diferentes ligas bimetálicas contendo prata e paládio [36].

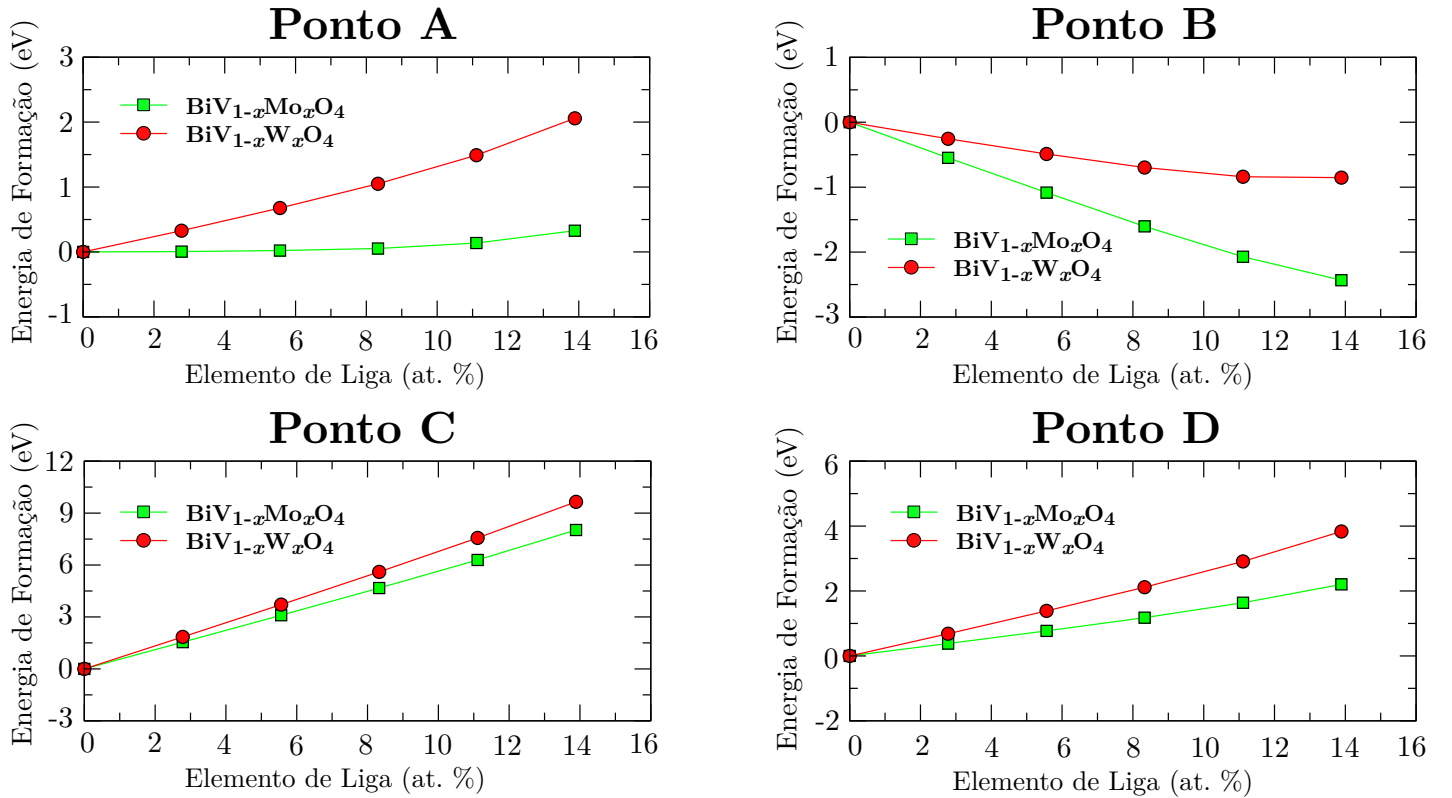


Figura 5.8: Energia de formação das ligas quaternárias  $\text{BiV}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ ) em função da variação na concentração dos respectivos elementos de liga. Os cálculos foram realizados utilizando os potenciais químicos obtidos nos pontos A, B, C e D do diagrama de potenciais químicos permitidos.

Em todas as condições termodinâmicas estudadas, as energias de formação das ligas contendo W são maiores que as obtidas para as ligas contendo Mo. Isto sugere que as ligas quaternárias com Mo apresentam maior estabilidade termodinâmica e então o crescimento

destas ligas será mais favorável energeticamente comparado com o crescimento das ligas com W.

Tal resultado termodinâmico pode estar relacionado com o maior tensionamento na rede cristalina causado pela inserção do W como elemento de liga. O raio atômico do vanádio é de 1,71 Å, enquanto que os raios atômicos do Mo e do W são de 1,90 e 1,93 Å, respectivamente [37]. Ou seja, o raio atômico do Mo é 11,11% maior que o do V, enquanto que o raio atômico do W é 12,87% maior que o do átomo de V. Pelos nossos resultados de relaxação estrutural das ligas quaternárias, o comprimento das ligações V–O é 1,75 Å, enquanto que os comprimentos das ligações Mo–O e W–O são 1,79 Å e 1,81 Å, respectivamente. Isto significa que o comprimento das ligações Mo–O e W–O são 1,71% e 3,43% maiores que o das ligações V–O, sugerindo que o aumento nos comprimentos das ligações tem relação direta com o aumento dos raios atômicos.

Nas condições A e B, em cujas energias de formação indicaram maior concentração de vacâncias de oxigênio que são doadores rasos, o aumento nas concentrações dos elementos de liga Mo/W aumentam ainda mais as diferenças de energias de formação destes defeitos.

Como as fases competidoras utilizadas nos cálculos para os potenciais químicos do Mo e W contêm oxigênio ( $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_2$  e  $\text{WO}_3$ ), os valores mais elevados na energia de formação das ligas contendo Mo/W são esperados para as condições definidas nos pontos C e D, em que a concentração de oxigênio é máxima (rico em oxigênio) e, portanto, a concentração dos elementos de liga é mínima nas atmosferas de crescimento.

Verifica-se que, na Figura 5.8 (referente ao ponto B), a energia de formação de defeitos decresce conforme há o aumento na concentração dos elementos de liga Mo ou W. Se comparada com a condição no ponto A, no ponto B ocorre uma diminuição na concentração de átomos de vanádio (atmosfera de crescimento mais pobre em vanádio). Esta condição termodinâmica facilita a formação preliminar de vacâncias de vanádio, o que tende a diminuir a energia de formação dos defeitos substitucionais nestes sítios, fato que está de acordo com os valores negativos observados no gráfico.

## CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

No presente trabalho foram investigadas por cálculos de primeiros princípios as alterações nas propriedades de  $\text{BiVO}_4$  devido a processo de dopagem com Mo ou formação de ligas quaternárias baseadas neste óxido metálico contendo Mo ou W.

Análises termodinâmicas preliminares dos diferentes regimes estequiométricos possíveis para a nucleação e crescimento do  $\text{BiVO}_4$  pristino e contendo Mo/W indicaram que as condições limites contendo baixa concentração de oxigênio maximizam a presença de elétrons livres na banda de condução. Este excesso de elétrons livres favorece o funcionamento das PECs, pois aumenta a eficiência na redução de radicais  $\text{H}^+$  e formação de  $\text{H}_2$ .

No processo de dopagem do  $\text{BiVO}_4$  com Mo, o defeito substitucional 1 Mo em sítio de V ( $1\text{Mo}_\text{V}$ ) apresentou característica de doador raso. Já os defeitos contendo 2 Mo em sítios de V ( $2\text{Mo}_\text{V}$ ) e 3 Mo ( $2\text{Mo}_\text{V}$ ) apresentaram energias de ionização em níveis distantes da base da banda de condução. Infere-se a partir daí que o aumento na concentração de dopante Mo, apesar da alta concentração de elétrons livres na banda de condução, promove o surgimento de níveis de armadilha de portadores de carga, que favorecem a aniquilação de pares elétron-buraco e promovem diminuição na eficiência fotocatalítica deste semicondutor dopado com Mo. A questão é se o excesso de elétrons livres que os dopantes introduzem é mais significativo para melhorar o desempenho do fotocatalisador do que a presença destes níveis de armadilha será para deteriorá-la. Além disso, existem outras questões envolvidas como o alinhamento dos estados de borda, o espalhamento dos elétrons pelos núcleos ionizados, etc. Análises mais profundas são necessárias para compreender estas questões.

Variações nas distância entre os defeitos substitucionais ionizados não promoveram alte-



rações significativas nas energias de formação tanto para  $2\text{Mo}_V$  como para  $3\text{Mo}_V$ . Isto indica que a hibridização dos orbitais atômicos devido à adição do Mo em  $\text{BiVO}_4$  resulta em uma estabilidade termodinâmica do sistema tal que suplanta a repulsão eletrostática causada pela aproximação destes íons. Este efeito é bastante inesperado e precisa ser melhor compreendido nas suas origens e implicações.

As densidade de estados projetadas das ligas  $\text{BiV}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ ) mostraram que os estados eletrônicos dos metais de transição utilizados como elementos de liga hibridizam-se sobretudo na base da banda de condução. Portanto, pode-se esperar que terão efeitos significativos alterando a massa efetiva de elétrons livres, bem como a forma como interagem com vibrações da rede (fônons) e podendo alterar mesmo o alinhamento desta banda em relação ao potencial de redução dos radicais  $\text{H}^+$ , favorecendo ou não a produção de  $\text{H}_2$ .

Ainda para as ligas quaternárias, alterações significativas nas massas efetivas de elétrons e buracos foram verificadas para concentrações de elementos de liga a partir de 8,33 at.%. Pequenas alterações no gap de energia foram verificadas para ambas as ligas quaternárias, não indicando que haverá grandes variações de absorção de radiação entre as ligas e o material pristino.

As energias de formação de defeitos substitucionais relacionados com a nucleação e crescimento das ligas contendo Mo ou W foram maiores para a incorporação de W na matriz de  $\text{BiVO}_4$ . Tal característica sugere menor estabilidade termodinâmica destas ligas contendo W conforme aumenta-se a concentração de elementos de liga, podendo gerar tensões na rede cristalina que atuam como centros espalhadores de portadores de carga, diminuindo sua mobilidade.

Portanto, pode-se inferir que o resultado experimental proposto por Jeong *et al.* [13], em que os autores indicam haver um limite para a incorporação de Mo ou W no  $\text{BiVO}_4$ , é oriundo de aumento de estados de armadilha na estrutura eletrônica, bem como de aumentos nas massas efetivas de elétrons e buracos, culminando em aumento na probabilidade de ocorrência de recombinação de pares elétron-buraco. As melhorias no desempenho fotocatalítico do  $\text{BiVO}_4$  devido a incorporação de Mo ou W acontece pois os defeitos substitucionais ocorridos devido a estas adições são defeitos doadores, o que aumenta a densidade de elétrons na banda de condução. Além disso, a adição destes metais de transição que fornecem um elétron à

rede cristalina, favorecendo o caráter tipo-n do semicondutor, apresenta alta estabilidade termodinâmica.

Como sugestões para trabalhos futuros, são indicados:

- Estudar a dopagem do  $\text{BiVO}_4$  com W e estudos de  $\text{BiVO}_4$  dopado com 4 Mo e 5 Mo;
- Estudar melhor o fenômeno de agregação dos defeitos substitucionais carregados em  $\text{BiVO}_4$ , buscando compreender como apesar da repulsão eletrostática estes defeitos tendem a se concentrar.
- Análises de massa efetiva dos portadores de carga em supercélulas de  $\text{BiVO}_4$  após cálculo de desdobramento de estruturas de bandas, conforme proposto por Medeiros *et al.* [35]. Isto irá permitir minimizar os erros nas estruturas de banda devido à aproximação de supercélulas, favorecendo a obtenção de melhores resultados de massas efetivas.
- Verificação de alterações no acoplamento elétron-fônon e alinhamento dos estados de borda com relação ao potencial de oxirredução da água.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE, “Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change,” p. 1454, 2014.
- [2] INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE, “Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation – Special Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change,” pp. 333 – 400, 2011.
- [3] C. A. GRIMES, O. K. VARGHESE, and S. RANJAN, *Light, Water, Hydrogen: The Solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [4] X. Li *et al.*, “Engineering Heterogeneous Semiconductors for Solar Water Splitting,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, pp. 2485–2534, 2015.
- [5] M. GRÄTZEL, “Photoelectrochemical Cell,” *Nature*, vol. 414, pp. 338–344, 2001.
- [6] G. WANG *et al.*, “Computational and Photoelectrochemical Study of Hydrogenated Bismuth Vanadate,” *Journal Physical Chemistry C*, vol. 117, p. 10957–10964, 2013.
- [7] H. S. PARK *et al.*, “Factors in the Metal Doping of BiVO<sub>4</sub> for Improved Photoelectrocatalytic Activity as Studied by Scanning Electrochemical Microscopy and First-Principles Density-Functional Calculation,” *Journal Physical Chemistry C*, vol. 115, p. 17870–17879, 2011.
- [8] A. KUDO, K. OMORI, and H. KATO, “A Novel Aqueous Process for Preparation of Crystal Form-Controlled and Highly Crystalline BiVO<sub>4</sub> Powder from Layered Vanadates

- at Room Temperature and its Photocatalytic and Photophysical Properties,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 121, pp. 11459–11467, 1999.
- [9] J. LI and N. WU, “Semiconductor-Based Photocatalysts and Photoelectrochemical Cells for Solar Fuel Generation: a Review,” *Catalysis Science & Technology*, vol. 5, pp. 1360–1384, 2015.
- [10] Y. PARK *et al.*, “Progress in Bismuth Vanadate Photoanodes for Use in Solar Water Oxidation,” *Chemical Society Reviews*, vol. 42, pp. 2321–2337, 2013.
- [11] C. SHIYOU and L. W. WANG, “Thermodynamic Oxidation and Reduction Potentials of Photocatalytic Semiconductors in Aqueous Solution,” *Chemistry of Materials*, vol. 24, no. 18, pp. 3659–3666, 2012.
- [12] A. J. E. RETTIE *et al.*, “Combined Charge Carrier Transport and Photoelectrochemical Characterization of BiVO<sub>4</sub> Single Crystals: Intrinsic Behavior of a Complex Metal Oxide,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, p. 11389–11396, 2013.
- [13] H. W. JEONG *et al.*, “Strategic Modification of BiVO<sub>4</sub> for Improving Photoelectrochemical Water Oxidation Performance,” *Journal Physical Chemistry C*, vol. 117, p. 9104–9112, 2013.
- [14] W. J. YIN *et al.*, “Doping Properties of Monoclinic BiVO<sub>4</sub> Studied by First-Principles Density-Functional Theory,” *Physical Review B*, vol. 83, p. 155102, 2011.
- [15] G. KRESSE and J. FURTHMÜLLER, “Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set,” *Physical Review B*, vol. 54, pp. 11169–11186, 1996.
- [16] J. D. M. VIANNA, A. FAZZIO, and S. CANUTO, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulações Computacionais*. Editora Livraria da Física, 2004.
- [17] J. R. SHEWCHUCK, *An Introduction to the Conjugate Gradient Method Without the Agonizing Pain*. Carnegie Mellon University Pittsburgh, PA, 1994.

- [18] P. HOHENBERG and W. KOHN, “Inhomogeneous Electron Gas,” *Physical Review*, vol. 136, no. 3B, pp. B864–B871, 1964.
- [19] K. CAPELLE, “A Bird’s-Eye View of Density-Functional Theory,” *Brazilian Journal of Physics*, vol. 36, no. 4A, p. 1318–1343, 2006.
- [20] W. KOHN and L. SHAM, “ Self-Consistent Equations Including Exchange And Correlation Effects,” *Physical Review*, vol. 140, no. 4A, pp. A1133–A1138, 1965.
- [21] D. M. CEPERLEY and B. J. ALDER, “Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method,” *Physical Review Letters*, vol. 45, pp. 566–569, 1980.
- [22] R. W. GODBY, M. SCHLÜTER, and L. SHAM, “Accurate Exchange-Correlation Potential for Silicon and Its Discontinuity on Addition of an Electron,” *Physical Review Letters*, vol. 56, pp. 2415–2418, 1986.
- [23] J. PERDEW, K. BURKE, and M. ERNZERHOF, “Generalized Gradient Approximation Made Simple,” *Physical Review Letters*, vol. 77, pp. 3865–3868, 1996.
- [24] P. E. BLÖCHL, “Projector Augmented-Wave Method,” *Physical Review B*, vol. 50, pp. 17953–17979, 1994.
- [25] M. D. BHATT and J. S. LEE, “Recent Theoretical Progress in the Development of Photoanode Materials for Solar Water Splitting Photoelectrochemical Cells,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, p. 10632–10659, 2015.
- [26] L. J. CHENG, C. J. PING, and L. D. YU, “Crystal Structure and Optical Observations of  $\text{BiVO}_4$ ,” *Acta Physica Sinica*, vol. 32, no. 8, pp. 1053–1060, 1983.
- [27] A. WALSH *et al.*, “Band Edge Electronic Structure of  $\text{BiVO}_4$ : Elucidating the Role of the Bi s and V d Orbitals,” *Chemistry of Materials*, vol. 21, no. 3, pp. 547–551, 2009.
- [28] C. PERSSON *et al.*, “N-type Doping of  $\text{CuInSe}_2$  and  $\text{CuGaSe}_2$ ,” *Physical Review B*, vol. 72, p. 035211, 2005.
- [29] C. FREYSOLD *et al.*, “First-Principles Calculations for Point Defects in Solids,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 86, pp. 253–305, 2014.

- [30] W. LUO *et al.*, “Formation Energy and Photoelectrochemical Properties of  $\text{BiVO}_4$  after doping at  $\text{Bi}^{3+}$  or  $\text{V}^{5+}$  sites with higher valence metal ions,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, p. 1006–1013, 2013.
- [31] G. MAKOV and M. C. PAYNE, “Periodic Boundary Conditions in *Ab Initio* Calculations,” *Physical Review B*, vol. 51, no. 7, pp. 4014–4022, 1995.
- [32] A. ROCKETT, *The Materials Science of Semiconductors*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [33] C. G. VAN DE WALLE and M. R. C., “‘Absolute’ Deformation Potentials: Formulation and Ab Initio Calculations for Semiconductors,” *Physical Review Letters*, vol. 62, no. 17, p. 2028–2031, 1989.
- [34] Z. ZHAO, Z. Li, and Z. ZOU, “Electronic Structure and Optical Properties of Monoclinic Clinobisvanite  $\text{BiVO}_4$ ,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, p. 4746–4753, 2011.
- [35] P. V. C. MEDEIROS, S. STAFSTRÖM, and J. BJÖRK, “Effects of Extrinsic and Intrinsic Perturbations on the Electronic Structure of Graphene: Retaining an Effective Primitive Cell Band Structure by Band Unfolding,” *Physical Review B*, vol. 89, p. 041407, 2014.
- [36] L. MANCERA *et al.*, “Structure and Local Reactivity of  $\text{PdAg/Pd}$  (111) Surface Alloys,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, pp. 1497–1508, 2013.
- [37] D. EBBING and S. D. GAMMON, *General Chemistry*. Cengage Learning, 2016.