



Universidade Federal do (UFABC)

Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas

DOUTORADO EM NANOCIÊNCIAS E MATERIAIS AVANÇADOS

Estudos de primeiros princípios de
modificações estratégicas do BiVO_4 para
clivagem fotocatalítica da água

ANÁLISE DE DEFEITOS PONTUAIS, LIGAS SEMICONDUTORAS E
TENSIONAMENTO EPITAXIAL

Enesio Marinho da Silva Junior

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

Santo André – SP

Outubro 2020

Enesio Marinho da Silva Junior

**Estudos de primeiros princípios de modificações estratégicas do BiVO_4
para clivagem fotocatalítica da água: Análise de defeitos pontuais, ligas
semicondutoras e tensionamento epitaxial**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em
Nanociências e Materiais Avançados da Universidade
Federal do ABC como requisito parcial para obten-
ção do título de Doutor em Nanociências e Materiais
Avançados, sob orientação do **Prof. Dr. Cedric
Rocha Leão**.

Santo André – SP

Outubro 2020

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

Estudos de primeiros princípios de modificações estratégicas do BiVO₄ para clivagem fotocatalítica da água: análise de defeitos pontuais, ligas semicondutoras e tensionamento epitaxial / Enesio Marinho da Silva Junior. — 2020.

110 fls. : il.

Orientador: Cedric Rocha Leão

Tese (Doutorado) — Universidade Federal do ABC, Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Santo André, 2020.

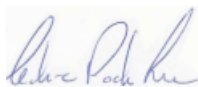
1. Células fotoeletroquímicas. 2. Teoria do funcional da densidade. 3. Defeitos cristalinos. 4. Ligas semicondutoras. 5. Deformação epitaxial. I. Leão, Cedric Rocha. II. Programa de Pós Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, 2020. III. Título.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca examinadora no dia da defesa, sob responsabilidade única do(a) autor(a) e com a anuência do(a) (co)orientador(a).

Santo André , 08 de Dezembro de 2020 .



Nome completo e Assinatura do(a) autor(a)



Nome completo e Assinatura do(a) (co)orientador(a)



SIGAA - Sistema Integrado de Gestão de Atividades Acadêmicas
UFABC - Fundação Universidade Federal do ABC
Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados
CNPJ nº 07.722.779/0001-06
Av. dos Estados, 5001 - Bairro Santa Terezinha - Santo André - SP - Brasil
ppg.nanomat@ufabc.edu.br



FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato ENESIO MARINHO DA SILVA JUNIOR, realizada em 14 de Outubro de 2020:

Dr. CEDRIC ROCHA LEO, UFABC

Presidente - Interno ao Programa

Dra. LÍDIA CARVALHO GOMES, UNESP

Membro Titular - Examinador(a) Externo à Instituição

Dr. CAETANO RODRIGUES MIRANDA, USP

Membro Titular - Examinador(a) Externo ao Programa

Dr. THIAGO BRANQUINHO DE QUEIROZ, UFABC

Membro Titular - Examinador(a) Externo ao Programa

Dr. ANDRE SANTAROSA FERLAUTO, UFABC

Membro Titular - Examinador(a) Interno ao Programa

Dr. ANDRE SARTO POLO, UFABC

Membro Suplente - Examinador(a) Interno ao Programa

UFABC - Fundação Universidade Federal do ABC

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior -Brasil (CAPES) -Código de Financiamento 001.



Life ... is a relationship between molecules.

Linus Pauling

Prefácio

Esta tese abrange todos os esforços que fiz durante os últimos quatro anos como aluno de doutorado no Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados na Universidade Federal do ABC (UFABC). Trabalhei sob a supervisão do Prof. Cedric Rocha Leão, e nesse período tive a oportunidade de ser inserido nas pesquisas de simulação computacional de materiais, o que mudou radicalmente a minha carreira e minha vida. Tive a oportunidade única de alterar o meu rumo profissional em um campo que jamais pensei em atuar: o de física da matéria condensada.

Durante os primeiros anos de graduação, trabalhei com pesquisas na área de engenharia biomédica, atuando em experimentos voltados para o desenvolvimento de biomateriais. Com o crescimento do meu interesse em materiais, optei por estudar engenharia de materiais e foi aí que tive contato com o Prof. Cedric, na disciplina de elementos finitos aplicados em materiais. Ao final da disciplina, iniciamos nossa jornada em pesquisa utilizando simulações computacionais. No primeiro trabalho, estudamos calcificação em pericárdio bovino utilizado em próteses de válvulas cardíacas por cálculos de elementos finitos. Depois deste, todos os demais trabalhos foram realizados por cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade.

Meu doutorado foi baseado no estudo do vanadato de bismuto BiVO_4 , um óxido metálico bastante utilizado em fotocatalise devido às suas propriedades promissoras. O enfoque principal foi o de estudar por cálculos *ab initio* algumas das modificações estratégicas deste material para melhorar seu desempenho fotocatalítico.

Esta mudança clara de ramos de estudo não seria possível sem a contribuição, direta ou indireta, de muitas pessoas importantes. As primeiras pessoas que devo agradecer são as que fazem parte da minha família: meu pai Enesio (sem Jr!) e nossa família Marinho, minha mãe Maria Cristina e nossa família Castro Alves, meu irmão William e sua família querida, minha amada esposa Nayara, meus familiares por parte de minha esposa cujos alicerces são representados pelo sr. Carlos Eduardo e pela sra. Cleide.

Dedico este trabalho aos professores que me guiaram nessa minha trajetória até o doutorado. Primeiramente agradeço ao meu orientador e amigo Prof. Cedric Rocha

Leão. Obrigado, professor, pelos ensinamentos profissionais e pessoais, pela amizade, e pela dedicação incansável ao ofício de ensinar. Serei eternamente grato por tudo. Estendo a dedicatória aos professores Sônia Malmonge, Max Ujevic, German Lugones, Luciano Cruz, Ever Aldo, Breno Marques, Renato Altobelli, Everaldo Venâncio e Pedro Autreto que representam brilhantemente todos os professores, estes que mesmo atuando na área de ensino que atualmente é tão desprestigiada, trabalharam com paixão à profissão e fizeram a diferença na minha vida.

Agradeço também a todos os amigos e colegas que fiz durante minha passagem pela UFABC desde 2008. Os amigos de início de jornada que perduram até hoje: Rafael, Juliene, Vitor, Rafaela, Leonardo Gentile, Patrícia, Leonardo Marques, Karen, Eric, Larissa, Alex, Luisa, Rogério Shinzato, Danielle, Maycon, Lilian, Diego, Agnes, Gustavo, Emilene, e outros. Além destes, agradeço aos amigos do ABCSim: Bruno, Álvaro, Juan Camilo, Gabriel, Douglas, Fábio, Jimena, Cláudio, Carlos, por estarem sempre presentes em momentos importantes dos meus estudos.

Devo também agradecer à CAPES, pelo apoio financeiro para a realização do presente trabalho. Em tempos de descrença na ciência e sucateamento das Universidades e agências de fomento, este agradecimento é profundo e sincero, obrigado por permitir minha permanência no doutorado.

No final dessa jornada do doutorado, tive a maior realização da minha vida: o nascimento da minha filha Bianca. Nasceu um pouco antes do combinado, com quase 36 semanas, mas veio com muita saúde e esplendor para alegrar e encher de amor todos os espaços de nossas vidas. Nosso amor por você não é mensurável e capaz de ser descrito em palavras, filha.

Procurei traduzir e expor neste prefácio a infinita gratidão que tenho e sempre terei à Nayara, aos meus pais e familiares por serem o meu ponto fixo na minha vida, e aos professores e amigos que participaram desta etapa importante na minha carreira.

Enesio Marinho da Silva Junior

Santo André – SP

Outubro 2020

Resumo

No presente trabalho, estudamos por meio de cálculos *ab initio* baseados na teoria do funcional da densidade como algumas modificações estratégicas do vanadato de bismuto monoclinico (BiVO_4) alteram suas propriedades eletrônicas para aplicação em clivagem fotocatalítica da água. Analisamos a tendência de formação de complexos de defeitos doador-doador em BiVO_4 . Os resultados mostraram que quando os pares de defeitos substitucionais de Mo são incorporados em sítios primeiros vizinhos, a hibridização das nuvens eletrônicas entre as impurezas de Mo gera um ganho de entalpia que sobrepuja os efeitos de repulsão eletrostática e deformação local da rede cristalina. Investigamos também as modulações nas propriedades eletrônicas e de transporte das ligas semicondutoras $\text{BiV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$, com o intuito de correlacionarmos estas modulações com a concentração ótima de Mo verificada experimentalmente. Mostramos que, em baixas concentrações de Mo, há um aumento na concentração de elétrons livres, uma melhora na mobilidade dos portadores e no alinhamento dos estados de borda das bandas eletrônicas relativo aos potenciais redox da água, sem alterações importantes no band gap e na energia de ligação dos éxcitons. Por outro lado, para maiores concentrações de Mo, a mobilidade dos buracos nas ligas cai substancialmente pelo aumento no acoplamento elétron-fônon e aumento na massa efetiva dos buracos. Isto mostra, portanto, que o surgimento da concentração ótima de Mo nas ligas deve-se à modulação na condutividade dos portadores de carga. Finalmente, apresentamos um estudo sobre as variações das propriedades eletrônicas do BiVO_4 por engenharia de deformação epitaxial nos planos (001), (010) e (100). Mostramos que sob deformação epitaxial de compressão o BiVO_4 tende a apresentar sutil melhora na eficiência da absorção óptica no espectro visível, na mobilidade dos portadores de carga e na eficiência na separação dos éxcitons fotogerados. O plano (001) mostrou ser levemente mais responsivo à engenharia de deformação que os demais planos analisados. Como conclusão, mesmo com a diminuição sutil no potencial máximo do fotocatalisador para redução de íons H^+ , a aplicação de deformação epitaxial de compressão no BiVO_4 até -1% deverá resultar em melhoras na eficiência do óxido metálico.

Palavras-chave: Células fotoeletroquímicas · Energia Solar · Teoria do funcional da densidade · Defeitos cristalinos · Ligas semicondutoras · Deformação epitaxial.

Abstract

In the present work, we studied through *ab initio* calculations based on the density functional theory how some strategic modifications of monoclinic bismuth vanadate (BiVO_4) can tune its electronic properties for application in photocatalytic water splitting. We analyzed the trend of formation of donor-donor defect complexes in BiVO_4 . The results showed that when pairs of Mo substitutional defects are incorporated on nearest-neighbor sites, the hybridization of electronic clouds between Mo impurities provide an enthalpy gain that overcomes the effects of electrostatic repulsion and local volumetric strain of the lattice. We also investigated the modulations in the electronic and transport properties for the semiconductor alloys $\text{BiV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$, to correlate these modulations with the optimal Mo concentration experimentally verified. We show that, at low concentrations of Mo, there is an increase in concentration of free electrons, an improvement in mobility of the carriers and in alignment of the band edges relative to water redox potentials, without significant changes in the band gap and energy of linkage of the excitons. On the other hand, for higher concentrations of Mo, the mobility of holes in the alloys drops substantially owing to the increase in electron-phonon coupling and in effective mass of the holes. This shows, therefore, that the appearance of the optimum concentration of Mo in the alloys is due to modulation in the conductivity of charge carriers. Finally, we present a study on variations of the electronic properties of BiVO_4 by epitaxial strain engineering in the planes (001), (010) and (100). We show that under epitaxial compressive strain BiVO_4 tends to present a subtle improvement in efficiency of optical absorption in visible range, in mobility of charge carriers, and in dissociation efficiency of photogenerated excitons. The plane (001) proved to be slightly more responsive to strain engineering than the other analyzed crystal planes. As a conclusion, despite compressive strain in BiVO_4 slightly decreases the maximum potential of the photocatalyst to reduce H^+ , the application of epitaxial strain up to -1% should result in efficiency improvements for this metal oxide.

Keywords: Photoelectrochemical cells · Solar energy · Density functional theory · Crystal defects · Semiconductor Alloys · Epitaxial strain.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Propostas deste Trabalho	7
2	BiVO₄: um Fotocatalisador Promissor	8
2.1	Propriedades estruturais e eletrônicas do BiVO ₄	9
3	Complexos de Defeitos Pontuais de Mo em BiVO₄	13
3.1	Introdução	13
3.2	Detalhes Computacionais	14
3.3	Resultados e Discussão	15
3.4	Sumário do Capítulo	31
4	Ligas Semicondutoras BiV_{1-x}Mo_xO₄	33
4.1	Introdução	33
4.2	Detalhes Computacionais	35
4.2.1	Desdobramento de Bandas Eletrônicas	36
4.3	Resultados e Discussão	38
4.4	Sumário do Capítulo	48
5	Deformação Epitaxial no BiVO₄	49
5.1	Introdução	49
5.2	Detalhes Computacionais	50
5.2.1	Acoplamento Spin-Órbita	51
5.3	Resultados e Discussão	52
5.4	Sumário do Capítulo	58
6	Conclusões e Perspectivas	60

Referências	63
Apêndice A Fundamentos da Teoria Quântica de Muitos Corpos	76
A.1 Sistemas de Muitos Corpos	76
A.2 Método autoconsistente de Hartree	78
A.3 Aproximação de Hartree-Fock	80
A.4 O modelo de Thomas-Fermi	82
A.5 Teoria do funcional da densidade	83
A.5.1 Aproximações para o Funcional de Troca e Correlação	88
A.5.2 Pseudopotenciais e Método PAW	89
Apêndice B Artigos Publicados	92
B.1 Molybdenum defect complexes in bismuth vanadate	92
B.2 Tuning hydrogen adsorption and electronic properties from graphene to fluorographone	93
B.3 Characterization of nitrogen doped graphene bilayers synthesized by fast, low temperature microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition	94
B.4 Mechanical behavior of bovine pericardium treated with hyaluronic acid derivative for bioprosthetic aortic valves	95
B.5 Adsorption of $3d$, $4d$, and $5d$ transition metal atoms on β_{12} –Borophene	95
B.6 Comprehensive theoretical and experimental study of electrical trans- port mechanism on BiFeO_3 multiferroic nanoparticles	96
B.7 Trabalhos em elaboração	97
B.7.1 Optimum concentration in Mo-alloyed BiVO_4 for photoelec- trochemical water splitting	97
B.7.2 Enhancing the photocatalytic properties of BiVO_4 by strain engineering	97

CAPÍTULO 1

Introdução

Um dos principais desafios deste século consiste no fornecimento suficiente de energia para suprir a crescente demanda energética sem causar o agravamento da emissão de gases estufa que podem contribuir para o aquecimento global [1]. Atualmente, a matriz energética mundial é 85,5% dependente de combustíveis fósseis, contudo tal cenário é insustentável principalmente pelos efeitos danosos ao meio ambiente [2].

Estamos vivenciando a transição da economia de energia da hegemonia dos combustíveis fósseis para sistemas baseados em fontes de energia renováveis [2, 3]. Na Tabela 1.1, as capacidades globais de geração de energia de algumas importantes fontes de energia sustentável são descritas para uma breve comparação. Embora a infraestrutura tenda a ser composta por uma matriz energética heterogênea contendo diferentes fontes renováveis, a energia solar é a única que tem capacidade de suprir sustentavelmente as demandas atuais [1, 4]. Aproximadamente $3,9 \times 10^{24}$ MJ de energia solar incide na superfície terrestre anualmente, o que é cerca de 10.000 vezes mais que a necessidade global [4].

Até agora, os fotovoltaicos, que convertem a luz solar em energia elétrica, eram dominados por dispositivos de junção de estado sólido, principalmente produzidos com silício [5]. No entanto, fatores limitantes como o custo de fabricação, geração de subprodutos tóxicos durante sua produção e a eficiência de conversão de energia teoricamente limitada em 33% pelo formalismo Shockley-Queisser impulsionaram o progresso em direção a novas tecnologias de dispositivos solares [6].

TABELA 1.1. Visão geral das capacidades globais de geração de energia utilizando fontes renováveis [1].

Fonte de Energia	Capacidade (TW)	Comentários
Ventos	4	10–15% do potencial técnico global para instalações <i>on</i> e <i>off-shore</i> .
Hidrelétricas	1 – 2	Potencial inexplorado restante é de 0,5 TW.
Geotérmica	12	Somente uma pequena fração pode ser explorada.
Nuclear	10	Requer a construção de uma planta com capacidade energética na ordem de GW a cada 35 h pelos próximos 40 anos. A limitação do suprimento de urânio implica necessidade de obtenção de reatores de tório.
Solar	> 20	Requer 0,16% da superfície terrestre sendo recoberta por células solares com eficiência mínima de 10%. A energia solar total incidente na superfície da Terra é de ~ 120.000 TW.

Uma alternativa viável que tem atraído o interesse de pesquisadores ao longo das últimas décadas é a produção de hidrogênio a partir da clivagem fotocatalítica da água em células fotoeletroquímicas (PECs). Realizada experimentalmente em 1972 por Fujishima e Honda [7], a fotoeletrólise da água por PECs tem o potencial de obter combustíveis solares armazenáveis e limpos pela conversão da energia luminosa em uma fonte de energia como o hidrogênio [8]. Essencialmente, a PEC consiste em um reservatório para a conter o eletrólito ou solução eletrolítica, o eletrodo de trabalho (fotoanodo ou fotocatodo) composto pelo fotocatalisador semicondutor e finalmente um contra-eletrodo para que a fotocorrente seja produzida (Fig. 1.1) [9]. Fótons incidentes na superfície do eletrodo de trabalho e cuja energia seja igual ou exceda o band gap do fotocatalisador semicondutor geram pares elétron-buraco denominados excitons, que são posteriormente dissociados devido ao campo elétrico produzido na interface semicondutor-eletrólito (denominada *space-charge layer*). Após a dissociação do éxciton, os buracos na banda de valência (h^+) são conduzidos à superfície do fotocatalisador onde atuam na oxidação de moléculas da

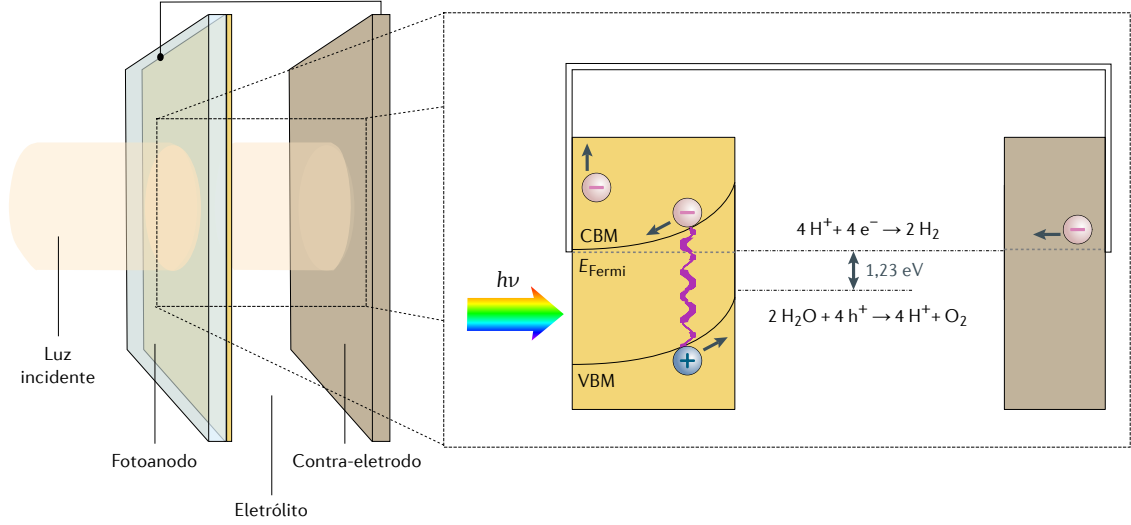
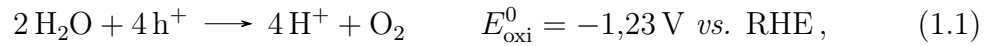


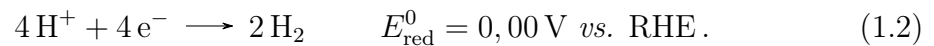
FIG. 1.1. Princípio de funcionamento das células fotoeletroquímicas (PECs). O diagrama de energias nas interfaces com a solução eletrolítica está representado no painel à direita (adaptado da Ref. [10]).

água na semi-reação conhecida como *Oxygen Evolution Reaction* (OER):

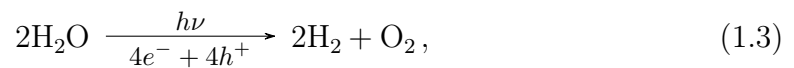


onde RHE é a sigla para eletrodo reversível de hidrogênio: um eletrodo de referência comumente utilizado em eletroquímica que apresenta potencial de eletrodo estável e bem conhecido, possibilitando assim ser utilizado como valor padrão.

Os elétrons na banda de condução (e^-) são injetados no fotocatalisador e são conduzidos ao contra-eletrodo via circuito externo. Na superfície do contra-eletrodo, finalmente, estes elétrons participam da redução de íons H^+ resultando na produção de gás hidrogênio na semi-reação denominada *Hydrogen Evolution Reaction* (HER):



Como resultado, a reação global consiste na clivagem fotocatalítica da água para produção de gases O_2 e H_2 :



que tem uma barreira energética mínima de 1,23 eV para que a reação ocorra em condições padrões. [9, 11].

A eficiência na conversão energética das PECs de fotocatalisadores unitários ainda está bem abaixo de 10%, que é um requisito mínimo necessário para aplicações

comerciais desta tecnologia em larga escala. Tal eficiência é limitada pelos próprios requisitos de estabilidade termodinâmica e absorção de luz visível, necessários para a seleção de semicondutores fotocatalisadores ideais para a aplicação em PECs [12, 13]. O fotocatalisador semiconductor deve ter um band gap entre 1,6 eV e 2,3 eV, para que seja otimizada a absorção de luz no espectro do visível. Deve também ter um alinhamento adequado do máximo da banda de valência (VBM) e do mínimo da banda de condução (CBM) com relação aos potenciais de oxirredução da água. Essencialmente, para que o material apresente um potencial termodinâmico favorável para a fotoeletrólise da água sem a necessidade de aplicação de um *bias* externo, o potencial do CBM deve ser mais negativo que o potencial da HER na interface semiconductor-eletrólito, enquanto que o potencial do VBM deve ser mais positivo que o potencial da OER (ver Fig. 1.1). Além disso, o fotocatalisador deve ter excelente estabilidade em meio aquoso e resistência à fotocorrosão, bem como longo caminho livre médio e longo tempo de vida dos portadores de carga majoritários. Finalmente, o material a ser utilizado na produção das PECs deve ser barato, abundante e sustentável.

Para ultrapassar a barreira de 10% na eficiência das PECs para aplicações em larga escala, algumas arquiteturas de células vêm sendo utilizadas indo além dos fotocatalisadores unitários. Na arquitetura denominada multijunção, o fotoeletrodo é constituído por uma ou mais junções de fotocatalisadores semicondutores. A grande vantagem deste tipo de arquitetura é que as junções individuais absorvem luz em faixas distintas do espectro maximizando assim a absorção da luz solar. Outro tipo de arquitetura é a célula com configuração *tandem*, que consiste também em uma multijunção porém em fotoeletródos diferentes, sendo portanto formada por um fotoanodo e um fotocátodo ligados por um circuito externo [14]. Além de novas arquiteturas de células, semicondutores de diferentes dimensionalidades vêm sendo explorados para otimização da eficiência das PECs. Pontos quânticos, nanopartículas e nanobastões são exemplos de engenharias dimensionais amplamente utilizadas em síntese de fotocatalisadores mais eficientes [15].

Óxidos metálicos semicondutores vêm sendo intensivamente investigados para aplicação como fotocatalisadores em PECs [16]. Estes óxidos metálicos são geralmente resilientes à corrosão em meio aquoso e são materiais de baixo custo, porém

apresentam alguma limitação intrínseca primordial para o bom desempenho da PEC. Por exemplo, TiO_2 é um semicondutor de band gap largo ($\sim 3,2$ eV) e apresenta, por consequência, baixa eficiência na absorção óptica no espectro do visível; Fe_2O_3 apesar do band gap moderado ($\sim 2,0$ eV) apresenta alinhamento do CBM 200 mV abaixo do potencial de redução do H^+ , além de baixa condutividade dos portadores de carga [17, 18].

O vanadato de bismuto (BiVO_4) é um dos óxidos metálicos semicondutores amplamente utilizado como fotoanodo em PECs [19, 20, 21, 22]. É um semicondutor do tipo- n cuja estrutura cristalina monoclinica é a que apresenta maior atividade fotocatalítica. Tem um band gap experimental de $2,4 - 2,5$ eV, potencial do VBM em $\sim 2,4$ eV *vs.* RHE sendo por isso um excelente fotocatalisador para promover a etapa de oxidação das moléculas de água na reação OER (Eq. 1.1), tendo também boa estabilidade em meio aquoso.

Entretanto, o BiVO_4 pristino apresenta alguns fatores limitantes para seu desempenho como fotoanodo de PECs. O potencial do CBM localiza-se em $\sim 0,05$ eV *vs.* RHE [12]. Em condições termodinâmicas ideais, este estado de borda deveria apresentar valores negativos em relação ao potencial da HER. Com isto, há a necessidade de se aplicar um *bias* entre os eletrodos do dispositivo de modo que o potencial de flatband seja superado, o que diminui a eficiência energética global da PEC. Além disso, a baixa mobilidade dos portadores de carga majoritários e a excessiva taxa de recombinação de pares elétron-buraco fazem com que o BiVO_4 apresente eficiência de conversão de energia substancialmente inferior à eficiência estimada teoricamente [23].

Algumas modificações estratégicas vêm sendo utilizadas para otimizar as propriedades fotoeletroquímicas do BiVO_4 . A incorporação de molibdênio (Mo) ou Tungstênio (W) tende a melhorar a atividade fotocatalítica do BiVO_4 [20, 21]. A adição de Mo^{6+} ou W^{6+} ocorre preferencialmente no sítio de V^{5+} e estes atuam como doadores de elétrons livres melhorando a condutividade tipo- n , além de melhorar a separação de cargas tanto no *bulk* como na interface, melhorar o comprimento de difusão dos buracos e diminuir o armadilhamento destes portadores de carga [20, 24, 25, 26, 27, 28].

Uma outra alternativa de modificação estratégica de semicondutores aplicados

em PECs é a modulação das propriedades eletrônicas por meio de deformação epitaxial. Esta é uma rota ainda não explorada experimentalmente para o BiVO_4 . Berger *et al.* [29] mostraram utilizando cálculos *ab initio* que deformações epitaxiais em planos cristalográficos específicos do titanato de estrôncio (SrTiO_3) foram capazes de modular o band gap do material bem como os potenciais do VBM e CBM com relação aos potenciais de oxirredução da água. Em um trabalho experimental, Stoughton *et al.* [30] sintetizaram filmes monofásicos de BiVO_4 em superfície de zircônia estabilizada por ítria (YSZ), por meio da técnica de epitaxia por feixe molecular (MBE, do inglês *Molecular Beam Epitaxy*). Os autores reportaram diferenças entre os parâmetros de rede do BiVO_4 e do substrato de YSZ de $\sim 1\%$, com relação ao plano (001) do óxido metálico. Isto indica que esta é uma rota que pode ser aplicada gerar deformações epitaxiais no BiVO_4 , modulando suas propriedades fotoeletroquímicas.

A física computacional aplicada à ciência dos materiais tem evoluído como ferramenta preditiva essencial nos estudos das propriedades e desempenhos de materiais. Todas as propriedades fundamentais dos sólidos dependem diretamente da estrutura em que seus átomos estão arrançados, e este arranjo dos constituintes é descrito por interações atômicas e moleculares. Neste sentido, as interações em níveis atômicos resultam nas propriedades macroscópicas dos sólidos, que são utilizadas na seleção dos materiais para as diversas aplicações possíveis no intuito de otimizar o desempenho dos dispositivos. Além disso, as tecnologias de processamento de materiais são complexas e frequentemente operam sob ação de diferentes variáveis termodinâmicas e processos físico-químicos. A modelagem e simulação computacional de materiais desempenham papel fundamental neste contexto, possibilitando estudos em escala atômica, bem como em modelos mesoscópicos e contínuos, permitindo uma análise aprofundada dos fatores-chave que afetam as propriedades e desempenho dos materiais. A eficiência das PECs é limitada por um conjunto de fatores, como por exemplo o gap de energia, o alinhamento dos níveis energéticos VBM e CBM com o potencial redox da água, a presença de níveis de armadilha, bem como das características superficiais dos fotoanodos, entre outros. As simulações computacionais por cálculos de primeiros princípios possibilitam o estudo aprofundado e em separado destas diversas propriedades que afetam o desempe-

nho dos materiais em PECs, trazendo resultados que muitas vezes não podem ser verificados por abordagem experimental.

1.1 Propostas deste Trabalho

Na presente tese, propomos analisar por meio de cálculos *ab initio* como as propriedades eletrônicas do BiVO_4 são moduladas quando este óxido metálico é estrategicamente modificado por dopagem com Mo, ou por formação de ligas quaternárias $\text{BiV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$, ou finalmente por engenharia de deformação epitaxial. O texto está organizado da seguinte forma: no capítulo 2 são apresentadas as principais características estruturais e eletrônicas do BiVO_4 fundamentais para seu bom desempenho como fotocatalisador em PECs. No capítulo 3, apresentamos um estudo sobre a formação de complexos de defeitos pontuais de Mo em BiVO_4 . Já no capítulo 4, analisamos as propriedades eletrônicas e fotoeletroquímicas das ligas quaternárias $\text{BiV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ com o intuito de entendermos teoricamente o limite ótimo da concentração deste elemento de liga no BiVO_4 . No capítulo 5, estudamos os efeitos da deformação epitaxial nos planos de baixo índice (001), (010) e (100) do BiVO_4 pristino para verificarmos como a engenharia de deformação epitaxial pode melhorar suas propriedades fotocatalíticas. No capítulo 6 apresentamos as principais conclusões e perspectivas desta tese. Ao final do texto, no apêndice A, estão incluídos os fundamentos da teoria do funcional da densidade; e no apêndice B discutimos brevemente publicações das quais participei durante o doutorado, descrevendo suas principais contribuições em cada trabalho.

CAPÍTULO 2

BiVO₄: um Fotocatalisador Promissor

No presente capítulo, apresentamos as principais características e propriedades estruturais e eletrônicas do BiVO₄ pristino, além de uma breve revisão da literatura sobre este fotocatalisador.

O vanadato de bismuto (BiVO₄) é um composto inorgânico reconhecidamente promissor para produção de fotoanodos de células fotoeletroquímicas, tendo sido utilizado pela primeira vez para a fotoeletrólise da água por Kudo *et al.* em 1998 [31]. Este óxido metálico ocorre na natureza como o mineral puquerita com estrutura cristalina ortorrômbica. Porém, o BiVO₄ sintetizado experimentalmente apresenta três diferentes estruturas cristalinas: tetragonal tipo zircônia (tz-BiVO₄), tetragonal tipo esquelita (ts-BiVO₄) e monoclinica esquelita (ms-BiVO₄). A transição de fase de ms-BiVO₄ para ts-BiVO₄ ocorre de maneira reversível em 528 °C, enquanto que a transição irreversível de tz-BiVO₄ para ms-BiVO₄ ocorre após tratamento térmico em 670–770 °C seguido de resfriamento até a temperatura ambiente [32]. Dentre estes polimorfos, a estrutura ms-BiVO₄ é a que apresenta maior atividade catalítica quando submetida a radiação no espectro do visível [32, 33].

BiVO₄ tem um potencial teórico para absorver até 11% do espectro solar, entregando uma fotocorrente estimada de 7,5 mA cm⁻², com 9% de eficiência de conversão solar em hidrogênio (STH, do termo em inglês) sob iluminação solar simulada de AM 1,5 [34]. Tal capacidade teórica é estimada utilizando o moderado band gap experimental do BiVO₄ de 2,4–2,5 eV [31, 35]. Entretanto, o desempenho

experimental do BiVO₄ pristino como fotoanodo é significativamente limitado por alguns fatores-chave, tais como curtos comprimentos de difusão de portadores de carga e alta taxa de recombinação elétron-buraco [10, 17, 18]. Por isso, várias modificações estratégicas têm sido propostas como controle de morfologia, construção de estruturas compostas, utilização de arquiteturas de fotocatalisadores como configuração *tandem*, dopagem e formação de ligas semicondutoras foram desenvolvidas recentemente para mitigar uma ou mais dessas limitações [36].

2.1 Propriedades estruturais e eletrônicas do BiVO₄

Apresentaremos nesta seção os resultados de cálculos de relaxação estrutural e propriedades eletrônicas do BiVO₄ pristino, bem como uma discussão com os resultados da literatura. Neste capítulo e em toda a presente tese, os cálculos *ab initio* baseados na teoria do funcional da densidade foram realizados conforme implementação no software Vienna *ab initio* simulation package (VASP) [37]. Detalhes sobre o formalismo da teoria do funcional da densidade estão descritos no apêndice A. Utilizamos a aproximação de gradientes generalizados como descrito por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [38] para o funcional de troca e correlação. Foram utilizados explicitamente 15 elétrons para o potencial PAW do átomo de bismuto com incorporação do subnível *d* denominados estados de semi-carço (Bi: $5d^{10}6s^26p^3$), 5 elétrons para o potencial PAW do vanádio (V: $3d^34s^2$) e 6 elétrons de valência para o potencial PAW do átomo de oxigênio (O: $2s^22p^4$). A estrutura cristalina monoclinica esquelita do BiVO₄ tem simetria descrita pelo grupo espacial C2/c (#15), e está representada na Fig. 2.1.

A célula primitiva utilizada contém 2 moléculas de BiVO₄ (12 átomos ao todo). Baseado nos resultados de testes preliminares de convergência energética e otimização de tempo computacional, a amostragem da Zona de Brillouin foi feita utilizando uma malha de pontos-*k* de $7 \times 7 \times 7$ centrada em Γ , seguindo o esquema proposto por Monkhorst e Pack [39]. Os orbitais de Kohn-Sham foram expandidos em conjunto de ondas planas com uma energia de corte de 500 eV. A relaxação estrutural foi otimizada minimizando as forças de Hellman-Feynman ao limite de $25 \text{ meV } \text{\AA}^{-1}$.

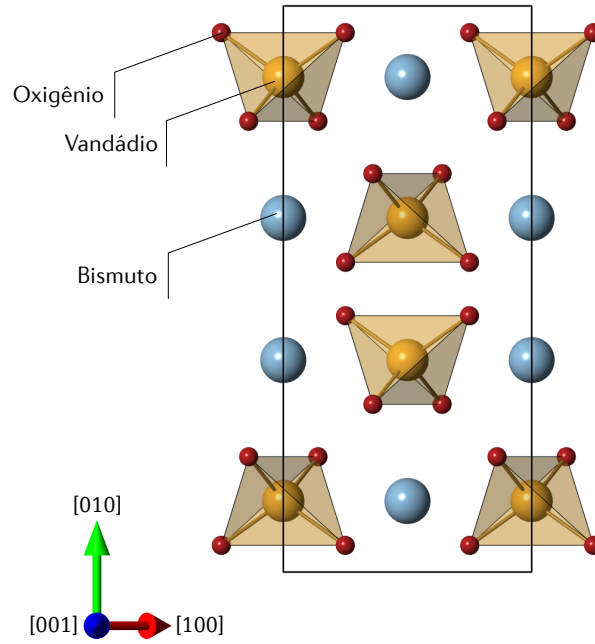


FIG. 2.1. Estrutura atômica da célula unitária convencional do BiVO_4 monoclinico. Os átomos de bismuto, vanádio e oxigênio estão representados em azul, amarelo e vermelho, respectivamente.

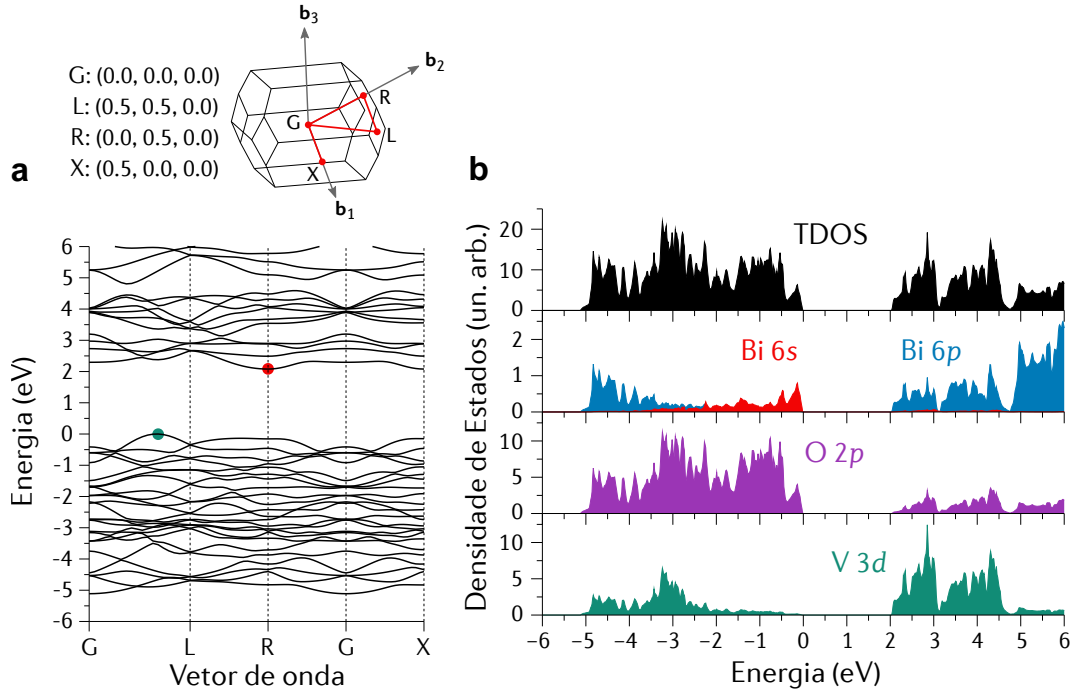


FIG. 2.2. Propriedades eletrônicas do BiVO_4 calculadas com o funcional GGA-PBE. (a) Estrutura de bandas e (b) densidade de estados total (TDOS) e projetada (PDOS) nos orbitais atômicos dos elementos constituintes do BiVO_4 . O nível de Fermi foi definido como zero no eixo de energias.

Os parâmetros cristalográficos da célula unitária do BiVO_4 monoclinico esquematizada estão apresentados na Tabela 2.1, e apresentam erros percentuais abaixo de

2%, indicando boa concordância com valores teóricos e experimentais previamente reportados na literatura [22, 40].

TABELA 2.1. Parâmetros cristalográficos do BiVO₄ 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)	β (°)	Referência
PAW (PBE)	7,325	11,765	5,179	135,09	Presente Trabalho
PAW (PBE)	7,323 (0,03%)	11,786 (0,18%)	5,173 (0,12%)	134,85 (0,18%)	Ref. [22]
Experimental	7,253 (0,99%)	11,702 (0,54%)	5,096 (1,63%)	134,23 (0,64%)	Ref. [40]

Na Fig. 2.2(a) são mostradas as estruturas de bandas do BiVO₄ calculadas utilizando o funcional GGA-PBE. Os cálculos indicam que material apresenta um band gap indireto de 2,08 eV, em excelente concordância com outros trabalhos teóricos [27] e subestimado em 0,40 eV com relação ao band gap experimental [41]. A magnitude do band gap direto é 0,15 eV maior que do band gap fundamental, o que também está em excelente concordância com trabalhos teóricos e experimentais [35, 42]. Embora estudos teóricos iniciais previssessem um band gap direto para BiVO₄ [42], o band gap foi mais tarde previsto e confirmado experimentalmente como sendo indireto [10, 35, 41]. O valor subestimado do band gap é um erro esperado pelo uso do funcional GGA-PBE, ainda assim, o erro obtido de $\sim 16\%$ é um resultado surpreendente uma vez que para alguns semicondutores, como o silício por exemplo, o band gap obtido pelo funcional GGA-PBE é cerca de 40% menor que valor experimental. Wiktor *et al.* [43] mostraram que com relação aos resultados de band gap do BiVO₄, há essencialmente um cancelamento de erros que torna o valor mais próximo do experimental. Os autores reportaram que, em relação ao resultado com PBE-GGA, o acoplamento spin-órbita diminui o band gap em 6%, que efeitos de vibração térmica à temperatura de 300 K também diminui o gap em 17%, e que efeitos nucleares quânticos nesta mesma temperatura diminuem o gap em 26% eV. Considerando todas as correções, o band gap calculado utilizando o funcional semilocal GGA-PBE apresentou valor de 1,48 eV, sendo portanto subestimado em 33%¹.

¹É razoável supor que estas correções se manteriam consistentes entre as ligas com diferentes composições que estudamos no presente trabalho. Portanto, as análises comparativas que fazemos nos sistemas com diferentes concentrações de elementos de liga devem ser válidas a menos de

Na Fig. 2.2(b) apresentamos a densidade de estados total e projetada nos orbitais atômicos do BiVO₄. O máximo nível de energia da banda de valência (VBM) é constituído majoritariamente pelo estado O 2*p* hibridizado com o estado Bi 6*s*. Já o mínimo da banda de condução (CBM) é formado predominantemente pelo estado V 3*d*, com contribuições dos estados Bi 6*p* e O 2*p*. Walsh *et al.* [42] propuseram que a hibridização dos estados O 2*p* e Bi 6*s* no VBM é responsável pelo band gap menor do BiVO₄ de estrutura monoclinica (2,4 – 2,5 eV), quando comparado com o band gap da estrutura tetragonal (2,9 eV) cujo VBM é formado somente pelo estado O 2*p*.

um desvio rígido dado por estas correções que não tem relevância na análise qualitativa que se pretende fazer. Devemos enfatizar que o uso mais bem sucedido da DFT é para prever padrões de modificações que em geral são mais importantes que previsões numericamente idênticas a dados experimentais.

CAPÍTULO 3

Complexos de Defeitos Pontuais de Mo em BiVO₄

3.1 Introdução

A dopagem é possivelmente a técnica mais utilizada de melhorar o desempenho fotocatalítico dos óxidos de metal em PECs, aumentando a concentração de portadores livres no material. A dopagem tipo-*n* mais eficiente e mais utilizada no BiVO₄ tem sido realizada incorporando tungstênio (W) ou molibdênio (Mo) ao fotocatalisador [21, 27]. Quando Mo⁶⁺ ou W⁶⁺ são incorporados em sítios de V⁵⁺, o desempenho fotoeletroquímico do BiVO₄ aumenta significativamente [44]. Patengale e Huang [45] mostraram que a recombinação elétron-buraco é inibida com o aumento da concentração de dopante substitucional Mo em BiVO₄. Isto sugere que tal dopagem altera a natureza de estados de armadilha no BiVO₄, diminuindo a captura de portadores de carga em níveis profundos na estrutura eletrônica e melhorando o tempo de vida dos portadores de carga. Estes resultados reportados na literatura apontam para a necessidade de estudos detalhados de defeitos substitucionais de Mo em BiVO₄ com o intuito de compreender e potencializar seus efeitos benéficos no desempenho em PECs.

Recentemente, Pakeetood *et al.* [46] reportaram que defeitos substitucionais de Mo em V apresentam a tendência de se agruparem com defeitos substitucionais de W em V em matriz de BiVO₄, dando origem a complexos doador-doador. Os

autores argumentaram que esta é uma tendência inesperada devido à interação Coulombiana repulsiva entre os defeitos doadores.

Neste capítulo, estudamos como os defeitos de Mo interagem uns com os outros no BiVO_4 . Usando cálculos *ab initio* baseados na teoria do funcional de densidade, investigamos como as propriedades eletrônicas de BiVO_4 com pares de dopantes substitucionais de Mo dependem da posição relativa entre essas impurezas. Aplicando o formalismo bem estabelecido de cálculos de primeiros princípios para defeitos pontuais em sólidos, combinado com a análise das propriedades eletrônicas, observamos também que pares de defeitos substitucionais de Mo em V apresentam a menor energia de formação quando incorporados em sítios primeiros vizinhos (~ 4 Å). A energia da formação aumenta para uma distância intermediária entre os dopantes (~ 7 Å) e cai novamente quando incorporados em sítios mais distantes (~ 10 Å). Mostramos que este resultado surpreendente pode ser racionalizado por efeitos concorrentes entre deformação local da rede cristalina, repulsão eletrostática e ganho de estabilidade entálpica por meio da hibridização das nuvens eletrônicas dos defeitos alcançados em distâncias curtas. A discussão apresentada neste capítulo é uma expansão do artigo “Molybdenum defect complexes in BiVO_4 ” publicado na *Physical Chemistry Chemical Physics* [47].

3.2 Detalhes Computacionais

Consideramos a célula primitiva monoclinica centrada na base contendo 2 unidades de BiVO_4 (12 átomos), com simetria descrita pelo grupo espacial padrão $C2/c$ (#15).

Para estudar os defeitos pontuais de Mo, utilizamos uma supercélula com 216 átomos que foi obtida por uma projeção $3 \times 3 \times 2$ da célula primitiva de BiVO_4 . Foi utilizada uma malha de pontos- k de $7 \times 7 \times 7$ centrada em Γ para discretizar a Zona de Brillouin na otimização estrutural da célula primitiva de BiVO_4 , seguindo o esquema proposto por Monkhorst e Pack [39], e uma malha de pontos- k reduzida de $3 \times 3 \times 4$ centrada em Γ foi usada nos cálculos com as supercélulas de 216 átomos.

Estudos experimentais e teóricos reportados indicam que a substituição de Mo em sítios V é a configuração de defeito energeticamente mais favorável para a es-

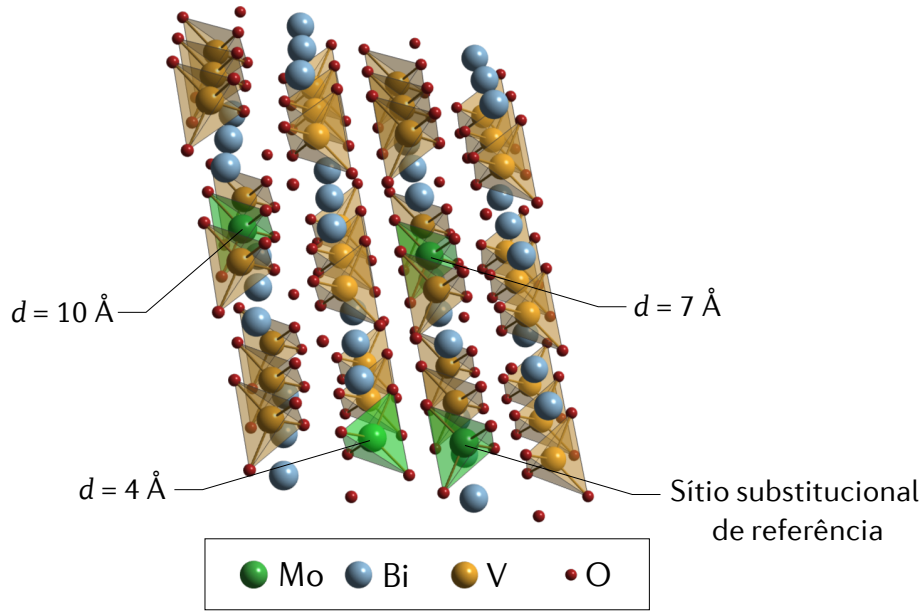


FIG. 3.1. Estrutura cristalina do BiVO_4 monoclinico dopado com Mo. Os tetraedros em verde representam os sítio de V selecionados para a substituição por átomos de Mo. Para os pares de defeitos Mo_V , consideramos 3 distâncias relativas ao sítio substitucional de referência: 4 Å, 7 Å e 10 Å.

tabilidade da incorporação desta impureza em matriz de BiVO_4 [20, 27]. Por esta razão, modelamos os defeitos pontuais de Mo apenas como defeitos substitucionais em sítios V (Mo_V).

Inicialmente, estudamos um único defeito Mo_V em BiVO_4 . Analisamos a estrutura eletrônica e também a termodinâmica de formação em equilíbrio deste defeito pontual, além do estudo dos defeitos pontuais intrínsecos considerando as vacâncias Bi, V e O. Estudamos também estas mesmas propriedades para pares de defeitos Mo_V em BiVO_4 , examinando a influência das distâncias relativas entre sítios substitucionais de V nas propriedades eletrônicas e estruturais, escolhendo para tanto sítios substitucionais com distância de separação de 4 Å, 7 Å e 10 Å com relação ao sítio de referência (Fig. 3.1).

3.3 Resultados e Discussão

A Fig. 3.2 mostra a densidade de estados (DOS) total e projetada nos orbitais para a supercélula de BiVO_4 contendo um único defeito substitucional Mo_V . Os orbitais Bi 6s e O 2p contribuem para os estados no topo da banda de valência (VBM), enquanto que os orbitais V 3d formam os estados da base da banda de

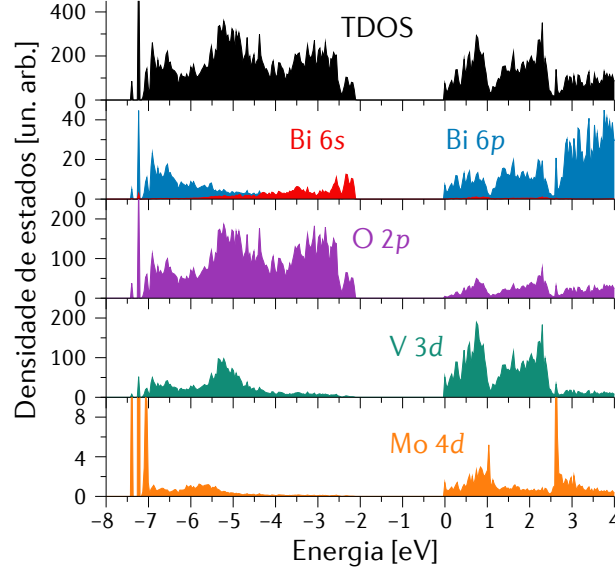


FIG. 3.2. Densidade de estados total (TDOS) e projetada nos orbitais da supercélula de BiVO_4 contendo um defeito substitucional de Mo em sítio de V.

condução (CBM). A contribuição eletrônica do orbital $\text{Mo } 4d$ ocorre principalmente nos níveis de energia profundos da banda de valência, 7 eV abaixo da energia de Fermi e na banda de condução.

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

A energia de formação de defeitos pontuais fornece informações importantes sobre a frequência relativa destes defeitos e suas características. É fundamental também na análise de incorporação de dopantes. Utilizando a energia de formação, pode-se também verificar se um determinado defeito tem propensão para doar elétrons ao sistema, aceitar elétrons ou manter-se neutro. A ocorrência de níveis de energia profundos ou rasos devido aos defeitos pontuais também pode ser analisada.

A concentração de defeitos pontuais no equilíbrio termodinâmico é calculada de acordo com uma distribuição de Boltzmann [48]:

$$\frac{n_{\text{eq}}}{N} \approx g \exp \left(\frac{-\Delta H_f}{k_B T} \right), \quad (3.1)$$

onde g representa o fator de degenerescência que leva em consideração os graus de liberdade dos defeitos pontuais, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura

absoluta (em K), n_{eq} é o número de defeitos pontuais no equilíbrio, N representa o número total de sítios atômicos envolvidos na formação do defeito e ΔH_f é a entalpia de formação de defeitos.

A entalpia de formação de um defeito constituído por espécies atômicas α quaisquer com estado de carga q pode ser calculada como [49]:

$$\Delta H_f(\alpha, q) = \left(E_d^{(\alpha)} - E_p^{(\text{bulk})} \right) + \sum_i n_i \mu_i + q(E_V + \mu_e) + E_{\text{corr}}, \quad (3.2)$$

onde $E_d^{(\alpha)}$ e $E_p^{(\text{bulk})}$ são as energias totais da supercélula contendo o defeito α e do *bulk* do material pristino, respectivamente. O número inteiro n_i indica o número de átomos adicionados ($n_i < 0$) ou removidos ($n_i > 0$) da supercélula para formar o defeito pontual, o termo μ_i corresponde ao potencial químico de cada espécie atômica, q representa o estado de carga considerado para o defeito α , μ_e representa o potencial químico do reservatório de elétrons, descrito como o nível de Fermi (ϵ_F) relativo ao topo da banda de valência (E_V) do material pristino.

O último termo, E_{corr} , corresponde à correção pela utilização da aproximação de supercélula (*finite size correction*), que deve ser considerada uma vez que as condições periódicas de contorno introduzem interações espúrias entre defeito e imagens que resultam num erro na energia do sistema [50, 51]. Makov e Payne [52] (MP) descreveram esta energia de correção, baseados em células cúbicas, como

$$E_{\text{corr}}^{\text{MP}} = \frac{q^2 \alpha_M}{2\epsilon L} - \frac{2\pi q Q}{3\epsilon L^3}, \quad (3.3)$$

onde $L = \Omega^{-1/3}$ é a dimensão linear da supercélula (Ω é o volume da supercélula), q é o estado de carga do defeito, ϵ é a constante dielétrica macroscópica do meio, α_M é a constante de Madelung associada à geometria da supercélula e Q é segundo momento radial da distribuição de carga localizada ρ_c :

$$Q = \int_{V_{\text{sc}}} r^2 \rho_c(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.4)$$

Estimamos o termo de correção de primeira ordem da Eq. 3.3 para a supercélula de BiVO_4 contendo 216 átomos utilizando o denominado método de Ewald, computando a energia de Ewald (E_{Ewald}) de uma carga pontual H^+ colocada no interior da supercélula e escalonando o resultado com a constante dielétrica macroscópica do meio, i.e., $E^{\text{MP}(1)} = \frac{q^2 \alpha_M}{2\epsilon L} = \frac{q^2}{\epsilon} E_{\text{Ewald}}$. Obtivemos então $E_{\text{Ewald}} = -1,454$ eV

e a constante de Madelung calculada para a supercélula de BiVO_4 foi $\alpha_M = 2,8$. Além disso, uma vez que ϵ é estritamente um tensor, em nossos cálculos adotamos o menor valor dentre os elementos da diagonal principal de ϵ , de modo a aplicar o limite superior do fator de correção. Para o BiVO_4 , nossos resultados da constante dielétrica foram $\epsilon_{xx} = \epsilon_{zz} = 7,24 \epsilon_0$ e $\epsilon_{yy} = 6,04 \epsilon_0$, em concordância com outros trabalhos teóricos [19, 22]. Como consequência, utilizamos o valor de $\epsilon = 6,04 \epsilon_0$ na Eq. 3.3. Lany e Zunger [53, 54] (LZ) propuseram calcular o segundo momento radial Q na Eq. 3.4 considerando que a diferença de carga longe da vizinhança dos defeitos é predominantemente descrita por uma densidade de carga delocalizada n_s tal que

$$\rho_c \approx n_s = \frac{q}{\Omega} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right), \quad (3.5)$$

e portanto o segundo momento radial poderia ser calculado substituindo-se a Eq. 3.5 na Eq. 3.4. Para uma geometria qualquer, com $a \neq b \neq c$ parâmetros de rede, temos que $Q = (1/12)(a^2 + b^2 + c^2)$ [50]. Usando este resultado na Eq. 3.4, a correção de carga imagem é dada por:

$$E_{\text{corr}}^{\text{LZ}} = \left[1 - c_{\text{sh}} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \right] \frac{q^2 \alpha_M}{2\epsilon L} := (1 - f) \frac{q^2 \alpha_M}{2\epsilon L}, \quad (3.6)$$

onde o termo c_{sh} é denominado fator de forma e $(1 - f)$ é denominado fator de escala. Como exemplo, para um material cuja estrutura cristalina tem geometria cúbica o fator de forma é $c_{\text{sh}} = \pi/3\alpha \approx 0,369$ [50, 54]. Para a supercélula contendo 216 átomos do BiVO_4 monoclinico, por sua vez, obtivemos $c_{\text{sh}} = 0,419$ e tal valor mais elevado do fator de forma é esperado devido à menor simetria da supercélula monoclinica quando comparada à célula cúbica [54].

Finalmente calculamos de fato a correção de carga imagem para a supercélula com 216 átomos do BiVO_4 monoclinico, aplicando o esquema de LZ:

$$E_{\text{corr}}^{\text{LZ}} \approx 0,651 \frac{q^2 \alpha_M}{2\epsilon L}, \quad (3.7)$$

e, como resultado, verificamos que mesmo com a menor simetria da célula monoclinica, o fator de escala $(1 - f) \approx 0,651$ apresenta excelente concordância com o $(1 - f) \approx 2/3$ proposto por Lany e Zunger para sistemas com geometria cúbica e com grande constante dielétrica macroscópica [53, 54].

Para o estudo termodinâmico dos defeitos pontuais, consideramos como defeitos intrínsecos as vacâncias de Bi (V_{Bi}), de V (V_{V}) e de O (V_{O}), e como defeitos pontuais extrínsecos consideramos o Mo substitucional em V (Mo_{V}).

A energia de formação de defeitos é convencionalmente definida com relação ao potencial químico de cada espécie atômica. Entretanto, a magnitude do potencial químico atômico nos sólidos depende do regime estequiométrico considerado no sistema termodinâmico, i.e., se o defeito estiver sendo gerado 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 a formação de fase *bulk* do elemento em questão. Por outro lado, “pobre” em um determinado elemento indica que este elemento é o fator limitante na nucleação do composto e, sendo assim, toda a quantidade deste elemento presente na atmosfera de crescimento irá reagir com os demais e formar o composto de interesse.

Assim, para assegurarmos que o BiVO_4 pristino seja de fato formado, há algumas condições que devem ser consideradas [22, 49]:

- i.* O potencial químico do átomo disponível para formar o composto desejado deve ser menor ou igual ao potencial químico do *bulk* (ou do gás) deste átomo: $\mu \leq \mu^B$, para evitar a precipitação de fase cristalina do elemento. O potencial químico do *bulk* (ou do gás) de uma substância pura μ^B pode ser obtido por cálculos *ab initio* aplicando a definição:

$$\mu^B := E_{\text{total}}/N_{\text{fórmulas}} , \quad (3.8)$$

onde E_{total} representa a energia total do sistema convergido e $N_{\text{fórmulas}}$ é o número de unidades de fórmula na célula. O termo $\Delta\mu$ representa a diferença entre o potencial químico atômico e o potencial químico do elemento no estado *bulk*: $\Delta\mu := \mu - \mu^B$ e, por consequência, $\Delta\mu \leq 0$.

- ii.* A soma dos valores de $\Delta\mu$ referentes a cada elemento constituinte deve ser igual à entalpia de formação do composto: $\Delta H_{\text{BiVO}_4} = \Delta\mu_{\text{Bi}} + \Delta\mu_{\text{V}} + 4\Delta\mu_{\text{O}}$.
- iii.* Para que a formação do composto desejado seja termodinamicamente favorável em relação à formação de outros compostos possíveis formados pelos

elementos químicos constituintes do sistema é necessário que os potenciais químicos tenham valores adequados, levando-se em consideração que $\Delta H_{\text{BiVO}_4} := \mu_{\text{BiVO}_4} - (\mu_{\text{Bi}}^B + \mu_{\text{V}}^B + 4\mu_{\text{O}}^{\text{gas}})$.

- iv.* O valor do potencial químico deve ser obtido de modo que seja prevenida a formação de fases competidoras. Foram consideradas para o BiVO_4 as fases competidoras Bi_2O_3 , VO_2 e V_2O_5 , em concordância com as Refs. [22] e [27]. Então, as condições termodinâmicas para evitar a formação destes compostos serão: $\Delta H_{\text{Bi}_2\text{O}_3} \geq 2\Delta\mu_{\text{Bi}} + 3\Delta\mu_{\text{O}}$; $\Delta H_{\text{VO}_2} \geq \Delta\mu_{\text{V}} + 2\Delta\mu_{\text{O}}$; $\Delta H_{\text{V}_2\text{O}_5} \geq 2\Delta\mu_{\text{V}} + 5\Delta\mu_{\text{O}}$.
- v.* Restrições adicionais devem ser impostas para que seja evitada a formação de compostos com os átomos constituintes e átomos presentes nos defeitos pontuais. Estas restrições limitam ainda mais os valores que os potenciais químicos atômicos dos átomos constituintes do BiVO_4 podem assumir para que a nucleação do material ocorra. Neste trabalho foram utilizadas as seguintes fases competidoras adicionais: MoO_2 e MoO_3 . Então, devemos impor as restrições $\Delta H_{\text{MoO}_2} \geq \Delta\mu_{\text{Mo}} + 2\Delta\mu_{\text{O}}$; $\Delta H_{\text{MoO}_3} \geq \Delta\mu_{\text{Mo}} + 3\Delta\mu_{\text{O}}$;

Nos cálculos de potenciais químicos dos elementos constituintes do BiVO_4 , foram utilizadas as estruturas cristalinas Bismuto *bulk* (romboédrico – grupo espacial R-3m #166), Vanádio *bulk* (cúbico – grupo espacial Im-3m #229) e molécula de Oxigênio (O_2 - caixa com aresta de 10 Å e distância de ligação de 1,2 Å). A discretização da Zona de Brillouin foi feita utilizando uma malha otimizada de $18 \times 18 \times 18$ pontos- k centrada em Γ para todos os cristais, exceto para a molécula de oxigênio, em que utilizamos somente o ponto Γ . Por consistência, utilizamos sempre a mesma energia de corte para expansão em ondas planas dos orbitais de Kohn-Sham: 500 eV, escolhida segundo o critério de 30% acima da energia de corte máxima das ondas planas utilizadas para construção do pseudopotencial de maior energia de corte, que em nosso caso é o oxigênio.

As fases competidoras consideradas para o BiVO_4 foram os compostos Bi_2O_3 , VO_2 e V_2O_5 , e estes apresentam estruturas cristalinas monoclinica (grupo espacial $\text{P}2_1/\text{c}$ (#14)), tetragonal (grupo espacial $\text{P}4/\text{ncc}$ (#130)) e ortorrombica (grupo

espacial Pmmn (#59)), respectivamente. As malhas de pontos- k utilizadas foram de $16 \times 16 \times 16$ centradas em Γ .

Quanto aos cálculos com Mo, foi utilizado o potencial PAW do átomo de Mo contendo 14 elétrons de valência com incorporação de estados de semi-carço (PBE Mo – $4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$). O *bulk* de Mo tem estrutura cristalina do tipo cúbica de corpo centrado (grupo espacial Im-3m #229). A amostragem da Zona de Brillouin foi realizada com uma malha otimizada de pontos- k de $18 \times 18 \times 18$ centrada em Γ .

As estruturas cristalinas dos compostos MoO_2 , MoO_3 , WO_2 e WO_3 são: monoclínicas (grupo espacial $P2_1/c$ #14) para o MoO_2 , WO_2 e WO_3 , e ortorrômbica (grupo espacial Pbnm #62) para o MoO_3 . As respectivas malhas pontos- k para amostragem da Zona de Brillouin foram de $14 \times 14 \times 14$ centradas em Γ .

Como resultado das condições impostas aos potenciais químicos ($i - iv$), obtivemos o domínio de potenciais químicos que favorecem a formação estável de BiVO_4 , evitando a formação das fases competidoras Bi_2O_3 , V_2O_5 e VO_2 , que está representado na área em cinza na Fig. 3.3(a). As energias de formação das vacâncias de Bi, V e O, e defeitos substitucionais de Mo em BiVO_4 foram calculadas usando a Eq. 3.2, considerando as condições “A” (O-pobre) e “B” (O-rico) para descrever os potenciais químicos.

Muitos defeitos pontuais são eletricamente ativos e contribuem para o aumento ou diminuição na concentração de portadores de carga no material. Defeitos denominados **doadores** contribuem com elétrons livres no material dopado, enquanto que defeitos **aceitadores** contribuem com buracos (i.e., removem elétrons do material). Exemplos de doadores em Si são dopantes substitucionais do grupo V, como P, e de aceitadores são átomos substitucionais do grupo III, como B, Al, ou Ga [55]. Além disso, os defeitos pontuais podem inserir níveis de transições de estados de carga na estrutura eletrônica do material. Estes níveis de transição ocorrem pela aceitação ou doação de elétrons livres entre o defeito e a matriz semicondutora. Quando estas transições ocorrem longe do máximo nível de energia da banda de valência (VBM) ou do mínimo da banda de condução (CBM) temos os denominados **níveis profundos**. Ou seja, é necessário fornecer energia muito além da energia térmica $k_B T \approx 25$ meV para promover esta transição de carga. Por outro lado, defeitos carregados que apresentam transições dos estados de carga próximas dos

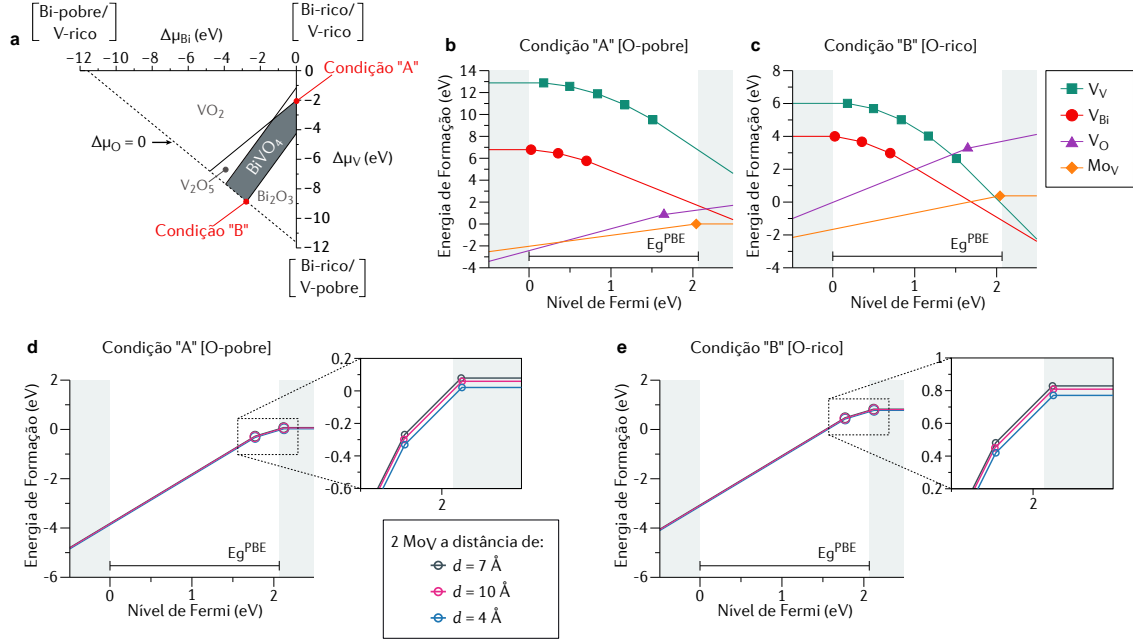


FIG. 3.3. Domínio de potencial químico acessível para o BiVO₄ e energia de formação de defeitos em função do potencial químico eletrônico (nível de Fermi). (a) Região de potenciais químicos estáveis do BiVO₄ no plano $(\Delta\mu_{\text{Bi}}, \Delta\mu_{\text{V}})$, com $\Delta\mu_{\text{O}} = 0$ eV (área em cinza). As condições “A” (O-pobre) e “B” (O-rico) foram escolhidas para representar numericamente os ambientes químicos para o cálculo das energias de formação de defeitos pontuais. As curvas em (b) e em (c) mostram a energia de formação de defeitos das vacâncias de V (V_{V}), Bi (V_{Bi}) e O (V_{O}), além do defeito substitucional Mo in V (Mo_{V}) sob as condições termodinâmicas “A” (O-pobre) e “B” (O-rico), respectivamente. Em (d) e (e), os gráficos representam a energia de formação para pares de defeitos Mo_{V} considerando as 3 distâncias relativas dos sítios substitucionais: 4 Å, 7 Å e 10 Å, sob as condições “A” (O-pobre) e “B” (O-rico), respectivamente.

níveis de energia VBM ou CBM, ou até mesmo não apresentam nenhum ponto de cruzamento entre os estados de carga (ionizados), cuja energia de ativação térmica é $E < k_{\text{B}}T$ são denominados **níveis rasos**. Um defeito também pode ser descrito como raso se a função de onda eletrônica associada for delocalizada. Defeitos que introduzem níveis profundos no band gap podem ainda ser ionizado opticamente e também podem atuar como estados intermediários eficazes para a geração de pares elétron-buraco ou podem facilitar a recombinação elétron-buraco. Os níveis profundos são frequentemente associados a uma grande distorção da rede cristalina e a uma função de onda eletrônica localizada em um único átomo ou pequeno grupo de átomos [56].

A partir dos resultados mostrados nas Figs. 3.3(b) e 3.3(c), podemos verificar que os defeitos V_{Bi} e V_{V} tendem a ser carregados negativamente ao longo da maior parte dos níveis de Fermi acessíveis no band gap. Isto pode ser verificado pela

TABELA 3.1. Energias de transições de estado de carga $\epsilon(q/q')$ (em eV) das vacâncias de Bi (V_{Bi}), V (V_{V}) e O (V_{O}), e do Mo substitucional em V (Mo_{V}), além do par de Mo_{V} (2Mo_{V}) em matriz de BiVO_4 . Os valores de energia foram calculados relativos à base banda de condução (CBM) para os defeitos doadores, com relação ao topo da banda de valência (VBM) para os defeitos aceitadores.

Defeito Aceitador	$\epsilon(0/-1)$	$\epsilon(-1/-2)$	$\epsilon(-2/-3)$	$\epsilon(-3/-4)$	$\epsilon(-4/-5)$
V_{Bi}	0,02	0,36	0,70		
V_{V}	0,18	0,50	0,84	1,17	1,51
Defeito Doador	$\epsilon(0/+1)$	$\epsilon(+1/+2)$	$\epsilon(+2/+3)$	$\epsilon(+3/+4)$	$\epsilon(+4/+5)$
V_{O}	0,42				
Mo_{V}	0,03				
2Mo_{V}	-0,05	0,30			

inclinação das curvas de energia de formação, uma vez que o estado de carga q representa o coeficiente angular dos segmentos de reta que descrevem as energia de formação (cf. Eq. 3.2). Em contrapartida, os defeitos V_{O} tendem a ser carregados positivamente em todo o band gap. Portanto, as vacâncias de Bi e V podem ser descritas como defeitos aceitadores geradores de buracos, enquanto que as vacâncias de O são defeitos doadores produtores de elétrons.

A posição dos estados eletrônicos introduzidos pelos defeitos em relação às bordas da banda eletrônica do material pode ser estimada pela energia de transição $\epsilon(q/q')$, que é definida como a energia de Fermi na qual o estado de carga de um determinado defeito se transforma espontaneamente de q em q' [49]. As energias de transição dos defeitos pontuais analisados para o BiVO_4 são mostradas na Tabela 3.1. Estes resultados foram obtidos com base nas curvas de formação de defeitos apresentadas nas Figs. 3.3(b)-(e). Tais resultados estão de acordo com trabalhos teóricos reportados na literatura [22, 27] bem como observações experimentais [23].

Como descrito na Eq. 3.1, a concentração de defeitos no equilíbrio decai exponencialmente com a energia de formação. Ou seja, quanto maior a energia de formação ΔH_{f} , menor será a ocorrência deste defeito pontual no material.

Em fotocatalisadores, doadores rasos tendem a melhorar o desempenho fotocatalítico do dispositivo por aumentar a concentração de elétrons na banda de condução do fotoanodo. Por outro lado, defeitos aceitadores rasos ou profundos promovem

efeitos deletérios nas propriedades fotoeletroquímicas do semicondutor, por diminuir a concentração de elétrons livres na matriz semicondutora. Níveis profundos no band gap do fotocatalisador tendem a diminuir a concentração dos portadores livres por fornecerem um nível intermediário que facilita o aprisionamento de elétrons ou buracos em processo descrito pela estatística de Shockley-Read-Hall. Isto favorece a recombinação de pares elétron-buraco e durante este processo a energia é dissipada por emissão de calor na forma de fônons (recombinação não-radiativa assistida por armadilha) [56].

Neste sentido, os resultados mostrados na Fig. 3.3 indicam que o crescimento do BiVO_4 em um sistema termodinâmico contendo baixa concentração de oxigênio (condição “A”, O-pobre) maximiza a concentração de vacâncias de oxigênio que são doadores rasos e diminui a prevalência das vacâncias de bismuto e vanádio que são aceitadores profundos no BiVO_4 .

Com relação às curvas de defeitos substitucionais de Mo, podemos notar que as curvas de energia de formação são monotonicamente crescentes em todo o band gap da matriz de BiVO_4 , apresentando energias de transição de estado de carga em níveis energéticos próximos à CBM. Portanto, os defeitos substitucionais Mo_V são doadores rasos. Tal resultado tem excelente concordância com os resultados experimentais reportados em diversos trabalhos na literatura, que indicam que em baixas concentrações a incorporação de Mo em sítios de V do BiVO_4 promove o aumento na concentração de portadores livres e tende a melhorar o desempenho fotocatalítico do semicondutor [21, 23, 25, 57, 58].

Nas Figs. 3.3(d)-(e) são mostradas as energias de formação para pares de defeitos Mo_V em BiVO_4 . Verificamos que os defeitos $\text{Mo}_V\text{-Mo}_V$ são duplo-doadores rasos com baixas energias de formação. Para investigar a interação entre estes defeitos e as variações resultantes em seu comportamento eletrônico, consideramos três distâncias relativas dos sítios substitucionais ($d_{\text{Mo-Mo}}$): 4 Å, 7 Å e 10 Å. A configuração de defeito $\text{Mo}_V\text{-Mo}_V$ mais estável foi obtida com os dopantes de Mo sendo incorporados em sítios substitucionais de V mais próximos entre si, com $d_{\text{Mo-Mo}} = 4$ Å. Seo *et al.* [59] estudaram a interação entre defeitos substitucionais de N em sítios de oxigênio (N_O) e vacâncias de oxigênio no BiVO_4 . Os resultados reportados mostraram uma tendência energética favorável para formar complexos de defeitos

N_O-V_O no $BiVO_4$. Porém, na maior parte do band gap, os defeitos V_O exibiram estado de carga $q = 2+$, enquanto que os defeitos N_O apresentaram estabilidade termodinâmica quando negativamente carregados com estado de carga $q = 1-$. Como resultado, complexos de defeitos N_O-V_O mostraram-se estáveis para $q = 1+$. Neste caso, portanto, a atração eletrostática entre estes defeitos pontuais tende a favorecer a formação de complexos de defeitos N_O-V_O .

Para o par de defeitos Mo_V-Mo_V este resultado é surpreendente, uma vez que o resultado esperado seria que a deformação da rede induzida pelos defeitos fosse maior quando eles estivessem nos sítios vizinhos mais próximos, levando a uma maior energia de formação. Além disso, a repulsão eletrostática entre os doadores carregados positivamente deveria resultar em uma maior energia para formar os defeitos de Mo em pares. Observamos, no entanto, que a energia de formação para o complexo de defeitos Mo_V-Mo_V é menor quando eles estão em sítios vizinhos mais próximos ($d_{Mo-Mo} = 4 \text{ \AA}$), e para a configuração de distância intermediária ($d_{Mo-Mo} = 7 \text{ \AA}$) a energia de formação aumenta em 58 meV (7,5%), caindo somente 20 meV (-2,4%) para a maior distância de separação ($d_{Mo-Mo} = 10 \text{ \AA}$). Isso sugere a ocorrência de algum efeito de redução de energia associado à hibridização entre estados eletrônicos dos dopantes incorporados em sítios primeiros vizinhos, equilibrando a maior repulsão e maior deformação local resultante desta configuração de defeitos.

Um comportamento semelhante para o $BiVO_4$ co-dopado com Mo e W foi recentemente reportado por Pakeetood *et al.* [46]. Os autores mostraram por estudo *ab initio* de energia de formação de defeitos que a formação de complexo de defeitos Mo_V-W_V no $BiVO_4$ é mais provável termodinamicamente do que Mo_V-V_{Bi} ou W_V-V_{Bi} , que são defeitos doador-aceitador. Entretanto, os autores não explicaram a origem deste comportamento de tendência de formar complexos de defeitos doador-doador no $BiVO_4$ ¹.

¹Por completeza, também calculamos a energia de formação dos pares de defeitos de W em sítios de V (W_V), considerando as mesmas distâncias relativas dos sítios substitucionais: 4 \AA , 7 \AA e 10 \AA . Os W $5p5d6s$ elétrons foram tratados como elétrons de valência. Observamos comportamento idêntico entre os pares de defeitos W_V-W_V , com a menor energia de formação para W_V em sítios de V mais próximos ($d_{W-W} = 4 \text{ \AA}$). Considerando o sistema neutro contendo pares de defeitos W_V , para condição termodinâmica “A” (O-pobre), obtivemos $\Delta H_f = 0,68, 0,74$ e $0,72$ eV para distâncias relativas de 4 \AA , 7 \AA e 10 \AA , respectivamente. Da mesma forma, para a condição “B” (O-rico), obtivemos $\Delta H_f = 1,39, 1,45$ e $1,43$ eV para 4 \AA , 7 \AA e 10 \AA , respectivamente. O resultado sugere, portanto, que também há a tendência de formar complexos

Para entender essa tendência inesperada de formação de complexos de defeitos doador-doador em BiVO_4 , estimamos a deformação volumétrica local da rede cristalina calculando a média das distâncias atômicas a partir do sítio substitucional V de referência, tanto na supercélula com defeito como na supercélula de BiVO_4 pristino, conforme proposto por Li *et al.* [60]. Consideramos um dos núcleos de Mo como o sítio referencial da rede para as supercélulas com pares de defeitos Mo_V , e o sítio de V correspondente como o referencial para a supercélula pristina. As distâncias foram calculadas dentro de um raio de corte de 10,20 Å, abrangendo um total de 103 átomos de todas as espécies atômicas presentes nas células, considerando condições periódicas de contorno. A soma das distâncias, para a supercélula com defeito e pristina separadamente, foi ponderada pelo número total de átomos dentro do raio de corte: $\mathbf{r}_{\text{pristino}} = \frac{\sum_i d_i^{\text{pristino}}}{N_{\text{átomos}}}$, e $\mathbf{r}_{2\text{MoV}} = \frac{\sum_i d_i^{2\text{MoV}}}{N_{\text{átomos}}}$. Então, a deformação volumétrica local foi calculada como:

$$\epsilon_v = \frac{(\mathbf{r}_{2\text{MoV}})^3 - (\mathbf{r}_{\text{pristino}})^3}{(\mathbf{r}_{\text{pristino}})^3}, \quad (3.9)$$

de modo que $\mathbf{r}_{2\text{MoV}}$ foi calculado para as distâncias relativas de 4 Å, 7 Å e 10 Å. Foram obtidos os valores de ϵ_v iguais a 3,08%, 1,78% e 0,19% para $d_{\text{Mo-Mo}}$ de 4 Å, 7 Å e 10 Å, respectivamente. Estes resultados se mantêm inalterados quando consideramos o sistema neutro ou carregado com $q = 2+$. Como esperado, notamos que o aumento da distância de separação entre os sítios substitucionais de V resulta em uma diminuição da deformação volumétrica local. Portanto, a deformação da rede cristalina devido à inserção de Mo de fato indica que as configurações mais estáveis são para os defeitos de Mo mais distantes entre si, desconsiderando outros efeitos. Conforme discutido acima, descobrimos que a energia de formação mais baixa, no entanto, acontece quando os pares de defeitos de Mo são incorporados em sítios de V mais próximos.

Nossos resultados sugerem que efeitos eletrônicos estão conduzindo a tendência termodinâmica de formação de complexo de defeitos de Mo, reduzindo a entalpia de formação apesar da maior deformação local e maior repulsão eletrostática na distância mais próxima.

Para testar esta hipótese, primeiro analisamos as diferenças de densidade de carga, cujos resultados estão mostrados na Fig. 3.4 (painéis superiores). Uma vez de defeitos $\text{W}_V\text{-W}_V$ em BiVO_4 dopado com W.

que nosso objetivo é comparar a interação entre os átomos de Mo nas três configurações consideradas, avaliamos a distribuição de carga da seguinte forma:

$$\Delta\rho_{\text{BiVO}_4} = (\rho_{\text{BiVO}_4+2\text{Mo}_V}) - (\rho_{\text{BiVO}_4} + \rho_{2\text{Mo}} + \rho_{2\text{V}_V}), \quad (3.10)$$

onde $\rho_{\text{BiVO}_4+2\text{Mo}_V}$, ρ_{BiVO_4} , $\rho_{2\text{Mo}}$ e $\rho_{2\text{V}_V}$ são as densidades de cargas do BiVO_4 com par de defeitos Mo_V , do BiVO_4 pristino, dos 2 átomos de Mo isolados na caixa de modelagem e da supercélula de BiVO_4 com vacâncias de V (sítios de incorporação dos átomos de Mo incorporation sites), respectivamente. O $\Delta\rho$ foi calculado para o BiVO_4 com os pares de defeitos Mo_V a distâncias de 4 Å, 7 Å e 10 Å uns dos outros. Os resultados foram processados utilizando o código VESTA [61].

O excesso de carga negativa devido aos defeitos Mo_V atua como uma perturbação das distribuições locais de densidade de carga, sendo localizada em todos os tetraedros de Mo-O e com acúmulo principalmente em torno das ligações Mo-O. Observamos uma região de depleção de elétrons entre os núcleos de Mo (Fig. 3.4(b)), sinalizando para uma hibridização entre orbitais dos dois átomos de Mo inseridos, sem indicação de pontos nodais. Tal resultado não é observado quando os defeitos de Mo são distanciados a 7 Å (Fig. 3.4(c)) e a 10 Å (Fig. 3.4(d)). A ocorrência de lóbulos de densidade eletrônica sem a presença de planos nodais indica formação de orbitais ligantes populados no sistema.

A fim de estabelecer em bases firmes se a hibridização eletrônica é de fato responsável pela tendência observada de formar pares estáveis de defeitos Mo_V em sites vizinhos, realizamos análises de populações de Hamiltoniano de orbitais cristalinos (COHP da sigla em inglês). A fundamentação teórica do COHP está descrita brevemente a seguir.

Um indicador de estados ligantes e anti-ligantes em sólidos pode ser facilmente construído gerando uma densidade de estados (DOS) ponderada por população de orbitais, cf. proposto por Highbanks e Hoffmann [62] na denominada população de *overlap* de orbitais cristalinos (COOP, do termo em inglês):

$$\text{COOP}_{ij}(E) = \sum_n \delta(E - E_n(\mathbf{k})) c_i^* c_j O_{ij}, \quad (3.11)$$

onde $O_{ij} = \langle e_i | e_j \rangle$ é a matriz de *overlap* e c_α são as componentes da expansão dos autoestados

$$|\psi_n(\mathbf{k})\rangle = \sum_\alpha c_\alpha |e_\alpha\rangle \quad (3.12)$$

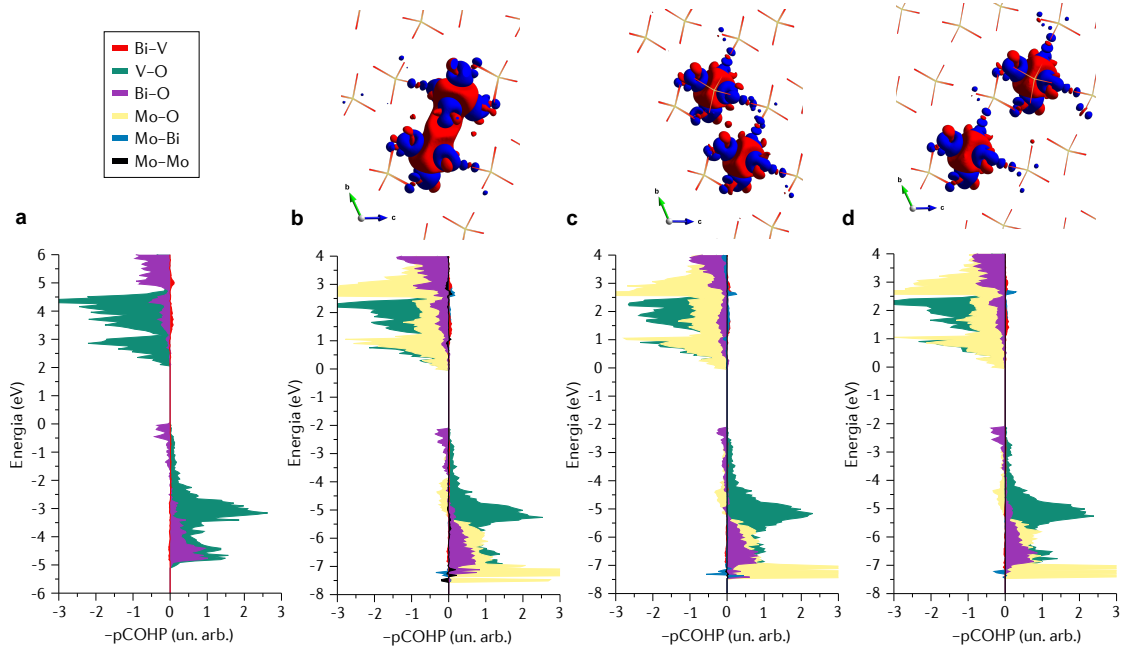


FIG. 3.4. Populações de Hamiltoniano de orbitais cristalinos projetada (pCOHP) nas interações do (a) BiVO_4 pristino, ou contendo pares de defeitos Mo_V separados por distâncias relativas de (b) 4 Å, (c) 7 Å e (d) 10 Å. As diferenças de densidade de carga para cada distância relativa Mo-Mo estão apresentadas nos painéis superiores das respectivas curvas de COHP projetada. Volume em azul e vermelho representam regiões de acúmulo e depleção de elétrons, respectivamente, com isosuperfície de $0,005 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. O nível de Fermi foi definido como zero nos eixos de energia

TABELA 3.2. Valores de populações de Hamiltoniano de orbitais cristalinos integradas (iCOHP) (em eV) das respectivas interações abaixo do nível de Fermi para os pares de defeitos Mo_V em BiVO_4 considerando as 3 distâncias relativas dos sítio substitucionais $d_{\text{Mo-Mo}}$.

Interação	$d_{\text{Mo-Mo}}$		
	4 Å	7 Å	10 Å
Mo-O	2,864	2,734	2,792
Mo-Bi	-0,008	-0,007	-0,008
Mo-Mo	0,005	0,000	0,000

onde $|\psi_n\rangle$ é o autoestado de Kohn-Sham correspondente ao autovalor de energia $E_n(\mathbf{k})$ e $\{|e_\alpha\rangle\}$ é uma base ortonormal [63]. A análise denominada populações de Hamiltoniano de orbitais cristalinos (COHP) é definida de maneira análoga ao COOP (Eq. 3.11), mas com elementos de matriz da Hamiltoniana H_{ij} ao invés da matriz de *overlap* O_{ij} :

$$\text{COHP}_{ij}(E) = \sum_n \delta(E - E_n(\mathbf{k})) c_i^* c_j H_{ij}. \quad (3.13)$$

A metodologia de cálculo COOP e COHP assume que os elementos de matriz H_{ij} e O_{ij} têm sinais opostos. Por isso, geralmente o resultado de análise COHP é multiplicado por (-1) para que os estados ligantes sejam representados por valores positivos [63]. A análise COHP foi desenvolvida na década de 1980. Mais recentemente, uma atualização da metodologia possibilitou a implementação dos cálculos de COHP projetada [64]. Para tanto, partimos da descrição da estrutura cristalina do sólido por funções de onda que satisfazem o Teorema de Bloch:

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) \exp\{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}\}. \quad (3.14)$$

Vemos que estas funções de onda são construídas como combinação linear de ondas planas usando vetores do espaço recíproco \mathbf{G} e com coeficientes da expansão $C_{\mathbf{G}}$. Podemos, entretanto, descrever tais funções de onda utilizando combinação linear de orbitais atômicos (LCAO). Neste caso, a função LCAO \mathbf{k} -dependente $\Phi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ pode ser expandida em uma base ortonormal formada por orbitais $\phi_i(\mathbf{r})$ de modo que

$$\Phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_i c_i \phi_i(\mathbf{r}) \approx \psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (3.15)$$

Para quantificar o quão acurado é a simulação das funções de onda $\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ utilizando os orbitais locais LCAO $\phi_i(\mathbf{r})$, calcula-se inicialmente o *overlap* entre estas funções definindo a matriz de transferência $\mathbf{T}(\mathbf{k})$ cujos elementos são dados por

$$T_i(\mathbf{k}) = \langle \psi(\mathbf{k}) | \phi_i \rangle. \quad (3.16)$$

Considerando cada autoestado e cada ponto \mathbf{k} , podemos obter uma matriz de densidade projetada cujo elemento é dado para cada função de onda n por

$$P_{ij,n}^{(\text{proj})}(\mathbf{k}) = T_{n,i}^*(\mathbf{k}) T_{n,j}(\mathbf{k}). \quad (3.17)$$

Os elementos de matriz da Hamiltoniana LCAO são obtidos a partir da Hamiltoniana de ondas planas ($H^{(\text{PW})}$):

$$H_{ij}^{(\text{proj})} = \langle \phi_i | H^{(\text{PW})} | \phi_j \rangle, \quad (3.18)$$

que pode ser expresso para cada função de onda n como:

$$H_{ij}^{(\text{proj})} = \sum_n \epsilon_n T_{n,i}^* T_{n,j}, \quad (3.19)$$

e finalmente a COHP projetada (pCOHP) pode ser computada utilizando a seguinte expressão:

$$\text{pCOHP}_{ij}(E, \mathbf{k}) = \sum_n P_{ij,n}^{(\text{proj})}(\mathbf{k}) H_{ij}^{(\text{proj})} \times \delta(\epsilon_n - E). \quad (3.20)$$

Esta metodologia fornece informações importantes sobre os estados ligantes e anti-ligantes do sistema estudado. Utilizando a expressão mostrada na Eq. 3.20, é possível analisar a contribuição de cada interação entre as espécies químicas presentes no sólido estudado com relação à COHP total. Com isso, é possível verificar qual interação contribui com estados ligantes ou anti-ligantes [64].

As análises de COHP projetada (pCOHP) para o BiVO_4 pristino e contendo pares de defeitos Mo_V foram realizadas utilizando a implementação de COHP proposta no software LOBSTER [65, 66, 67, 68]. Estudamos as interações entre Bi-V, Bi-O, V-O, Mo-Bi, Mo-O e Mo-Mo.

O gráfico de pCOHP do BiVO_4 pristino é mostrado na Fig. 3.4(a). As curvas revelam interações significativas nas ligação entre V e O para os estados eletrônicos preenchidos, mostrando que a estrutura do BiVO_4 monoclinico é estabilizada principalmente por interações V-O. Por outro lado, vemos interações de ligações Bi-O em níveis de energias em torno de 4 eV abaixo da VBM. Verificamos alguns estados anti-ligantes associados às interações Bi-O próximo do VBM. Stoltzfus *et al.* [69] realizou um estudo da estrutura e ligação em diferentes óxidos metálicos com estrutura cristalina monoclinica esquelita, incluindo o BiVO_4 , focando apenas nas interações Bi-O. Nossos resultados de pCOHP concordam com os resultados reportados para esta interação. Nossas análises também mostram que as interações Bi-V não fornecem estados ligantes/anti-ligantes significativos na banda de valência. Para pares de defeitos Mo_V em BiVO_4 (Fig. 3.4(b)-(d)), verificamos que as interações mais significativas relacionadas ao Mo são contribuições da ligação Mo-O, e notamos poucos estados ligantes e anti-ligantes para interações Mo-Bi e Mo-Mo, principalmente em níveis de energia ~ 7 eV abaixo do nível de Fermi. As curvas pCOHP do BiVO_4 Mo-dopado considerando as três distâncias substitucionais relativas de 4 Å, 7 Å e 10 Å mostram que a ocorrência de orbitais ligantes entre Mo-Mo desaparecem para a maior distância de separação.

Analisamos também a integral das curvas pCOHP do BiVO_4 com pares de defeitos Mo_V até a energia de Fermi (iCOHP), o que fornece resultados quantitativos

importantes sobre as forças de ligações químicas no material [70, 71]. O iCOHP fornece uma interpretação quimicamente intuitiva da estrutura eletrônica, comparando as forças das ligações entre os diferentes elementos na estrutura [72]. Os resultados de iCOHP são mostrados na Tabela 3.2, na qual as interações ligantes e anti-ligantes até o nível de Fermi são representadas por valores negativos e positivos, respectivamente. Observamos que há interação ligante das ligações Mo-Mo no BiVO_4 com pares de defeitos Mo_V quando estes são incorporados em sítios primeiros vizinhos. A contribuição ligante da interação Mo-Mo desaparece quando os pares de defeitos se tornam mais distantes. Também observamos estados anti-ligantes entre os átomos de Mo e Bi que permanecem com magnitudes semelhantes em todas as configurações de posições dos defeitos em pares. Portanto, apenas na configuração de pares de defeitos Mo_V em sítios primeiros vizinho as interações anti-ligantes Mo-Bi são balanceadas pela interação de estabilização das ligações Mo-Mo.

3.4 Sumário do Capítulo

Neste capítulo, investigamos por cálculos de primeiros princípios a natureza eletrônica e as interações entre defeitos substitucionais de Mo em BiVO_4 dopado. Nossas análises indicaram que esses doadores rasos, que mostraram melhorar experimentalmente o desempenho fotocatalítico do material, exibem uma inflexão inesperada em sua energia de formação de defeitos em função das distância relativa dos sítios substitucionais. A configuração mais favorável para os pares de defeitos Mo_V em BiVO_4 ocorre quando estes estão em sítios primeiros vizinhos com $d_{\text{Mo-Mo}} = 4 \text{ \AA}$, apesar da maior repulsão eletrostática entre os defeitos doadores. Embora a ocorrência de pares de defeitos tenda a ser mais frequente em BiVO_4 dopado com maiores concentrações de Mo, a tendência que encontramos não depende da concentração de defeitos. Nossas simulações também confirmam que a rede é mais tensionada localmente quando os defeitos estão em sítios vizinhos mais próximos, como esperado. Isso também está em desacordo com a menor energia de formação observada para esta configuração. As análises de pCOHP mostraram que apenas na configuração de Mo_V - Mo_V incorporados em sítios primeiros vizinho existem estados ligantes entre os dois dopantes, equilibrando a repulsão eletrostá-

tica e a deformação local da rede cristalina que favoreceria as configurações com os defeitos mais distantes. Nossos resultados indicam que BiVO_4 dopado com Mo tende a formar complexos de defeitos doador-doador, e tal resultado deve ser levado em consideração em novas pesquisas experimentais que busquem melhorar o desempenho fotocatalítico do BiVO_4 por dopagem com Mo.

CAPÍTULO 4

Ligas Semicondutoras $\text{BiV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$

4.1 Introdução

As ligas semicondutoras têm sido utilizadas como modificação estratégica de fotocatalisadores para superar as limitações de diferentes semicondutores prístinos [73, 74, 75]. Estudos de ligas baseadas em BiVO_4 contribuíram para melhorar o desempenho fotocatalítico do óxido metálico. Loiudice *et al.* [76] mostraram experimentalmente que o band gap do BiVO_4 pode ser modulado com a formação de ligas de Sb. Os resultados mostraram que se o elemento de liga Sb for incorporado em sítios de Bi o band gap da liga tende a ser menor que a do BiVO_4 prístino, enquanto que se o Sb for inserido em sítios de V, o band gap da liga semicondutora tende a aumentar.

Park *et al.* [21] sintetizaram ligas semicondutoras de BiVO_4 contendo simultaneamente W e Mo. Os autores mostraram que há um aumento substancial na geração de fotocorrente quando é utilizada a liga semicondutora, sugerindo que há um efeito sinérgico devido à adição combinada de Mo e W. Em outro trabalho, Jiang *et al.* [77] utilizaram a abordagem de *high throughput screening* experimental para produzir ligas ternárias e quaternárias baseadas no BiVO_4 com os elementos de liga W, Mo, Mn, Co, Cr, Mg, Fe, Cu. A investigação das atividades fotoeletroquímicas mostrou que a liga quaternária contendo W como elemento de liga foi a que promoveu a melhoria mais contundente, revelando um aumento da fotocorrente acima de 18 vezes quando comparada com o BiVO_4 prístino.

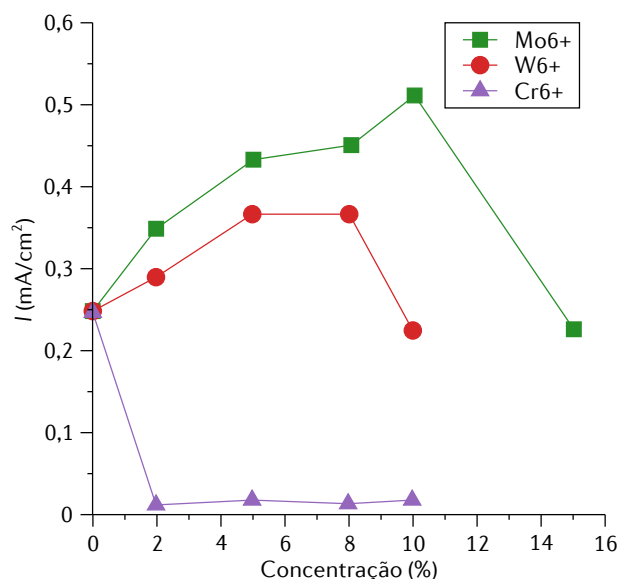


FIG. 4.1. Efeito da concentração de Mo, W, ou Cr na geração de fotocorrente do BiVO_4 (Adaptado da Ref. [23])

Também utilizando a técnica HTS, Newhouse *et al.* [78] mapearam o desempenho fotoeletroquímico de 948 ligas baseadas em BiVO_4 , contendo P, Ca, Mo, Eu, Gd, W e combinações destes elementos. Neste estudo, a liga com melhores resultados de desempenho foi $\text{BiVO}_4\text{:Mo/Gd}$, apresentando diminuição na massa efetiva de buracos e diminuição da distorção monoclinica.

Jeong *et al.* [23] analisaram experimentalmente os efeitos da incorporação de Mo, W e Cr no desempenho fotocatalítico do BiVO_4 . A Fig. 4.1 mostra a variação na densidade de fotocorrente gerada pelo BiVO_4 contendo Mo, W e Cr em diferentes concentrações. 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. Além disso, é possível verificar que a introdução do Mo hexavalente promove o aumento mais significativo na geração de fotocorrente, com resultado cerca de 2 vezes maior que do material pristino. O resultado mais interessante verificado é que há concentrações ótimas de Mo ou W que maximizam a densidades de fotocorrente: ~ 10 at.% (percentual atômico) para o Mo e 8 at.% para o W, com relação à solução precursora, e 3,34 at.% para o Mo e 4,93 at.% para o W, por caracterização dos fotocatalisadores utilizando espectros XPS. Adicionando Mo ou W em concentrações acima das concentrações ótimas, vemos que há um declínio do desempenho dos fotoanodos na geração de fotocorrente [23].

De fato, esta concentração ótima de Mo incorporado em BiVO_4 já foi reportada

em diversos trabalhos experimentais, sendo que tal concentração ótima varia entre 2 at.% e 6 at.%, maximizando a densidade de fotocorrente de 2 a 9 vezes para um potencial elétrico aplicado de 1,23 V versus RHE [21, 25, 57, 58].

Neste capítulo, apresentamos um estudo *ab initio* de ligas quaternárias $\text{BiV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$, com o intuito de correlacionarmos as modulações das propriedades eletrônicas do BiVO_4 contendo diferentes concentrações de Mo com o limite ótimo da concentração deste elemento de liga que maximiza experimentalmente a densidade de fotocorrente gerada pela liga semicondutora.

4.2 Detalhes Computacionais

Os cálculos *ab initio* foram baseados na teoria funcional da densidade [79, 80], conforme implementada no software VASP [37]. O método de projetor de onda aumentada (PAW) [81] foi usado para tratar a interação elétron-íon, e a energia de correlação de troca foi descrita pela aproximação de gradientes generalizados (GGA), conforme proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [38]. Detalhes estruturais e de critérios de convergência podem ser obtidos na seção 3.2 do capítulo 3. Detalhes sobre o formalismo da teoria do funcional da densidade estão descritos no apêndice A.

Modelamos as ligas quaternárias $\text{BiV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ utilizando aproximação de supercélula e elegendo o sítio mais favorável para a inserção dos elementos de liga estudando a estabilidade termodinâmica, através da energia de formação de defeitos pontuais cf. formalismo descrito no capítulo 3. Abordagem similar foi realizada por Sabino *et al.* [82], no estudo *ab initio* de ligas $(\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x)_2\text{O}_3$. Os autores testaram a incorporação de bismuto em sítios com posições diferentes da rede cristalina, verificando variação na energia total de 12 meV, bem como variação no bandgap abaixo de 10 meV. Neste trabalho, os autores compararam a modelagem da liga “ordenada” com modelagem pelo método de estruturas especiais quase-randômicas (SQS) e a variação no bandgap foi abaixo de 100 meV.

As ligas foram modeladas utilizando 2 tamanhos de supercélulas: uma maior contendo 216 átomos ao todo, construída com $3 \times 3 \times 2$ translações da célula primitiva do BiVO_4 , e uma outra supercélula menor com 24 átomos ao todo, construída

com $1 \times 2 \times 1$ translações da célula primitiva do BiVO_4 . A supercélula maior com 216 átomos foi utilizada para modelar concentrações menores da liga semicondutora $\text{BiV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$: $x = 0,028, 0,055, 0,083$ e $0,111$. Já a supercélula menor com 24 átomos foi empregada na modelagem em concentrações maiores: $x = 0,25, 0,50, 0,75$ e $1,00$. Uma vez que verificamos que a menor energia de formação considerando dois defeitos substitucionais Mo_V ocorreu quando os defeitos foram incorporados em sítios vizinhos mais próximos (cf. reportado no capítulo 3), as ligas $\text{BiV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ com $x = 0$ a $x = 0,111$ (célula com 216 átomos) foram modeladas utilizando sítios substitucionais V adjacentes para a inserção dos elementos de liga Mo.

4.2.1 Desdobramento de Bandas Eletrônicas

A modelagem computacional utilizando aproximação de supercélula traz um inconveniente importante, que é o dobramento das bandas eletrônicas em uma Zona de Brillouin menor com relação à da célula primitiva. Com isso, algumas propriedades extraídas da estrutura de bandas ficam comprometidas, como a massa efetiva $m^* = \hbar^2 (\partial^2 E / \partial k^2)^{-1}$, velocidade de banda $v_{\mathbf{k}} = \hbar^{-1} (\partial E / \partial \mathbf{k})$, singularidades de van Hove, bem como a natureza (direto/indireto) e magnitude do band gap em alguns casos [83].

Podemos descrever a supercélula como uma estrutura construída por translações ao longo de algumas ou todas as direções espaciais da célula primitiva de uma rede de Bravais. Neste sentido, os vetores da célula primitiva \mathbf{a}_i ($i = 1, 2, 3$) compõem a unidade de construção dos vetores da supercélula \mathbf{A}_i . Os dois conjuntos de vetores estão relacionados por uma matriz de transformação M tal que $\mathbf{A}_i = M \cdot \mathbf{a}_i$:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A}_1 \\ \mathbf{A}_2 \\ \mathbf{A}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} & m_{13} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \\ \mathbf{a}_3 \end{pmatrix}, \quad \text{com } m_{ij} \in \mathbb{Z}, \quad (4.1)$$

onde a única condição imposta na matriz de transformação M é que seja inversível (não-singular). Os volumes da célula primitiva v_{PC} e supercélula V_{SC} estão relacionadas por $V_{\text{SC}} = v_{\text{PC}} \cdot \det(M)$. De modo análogo, podemos correlacionar os vetores da Zona de Brillouin da célula primitiva $\mathbf{b}_i = (2\pi/v_{\text{PC}})(\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k)$ e da supercélula $\mathbf{B}_i = (2\pi/V_{\text{SC}})(\mathbf{A}_j \times \mathbf{A}_k)$. Uma relação similar à da Eq. 4.1 conecta os

dois conjuntos de vetores no espaço recíproco:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{B}_1 \\ \mathbf{B}_2 \\ \mathbf{B}_3 \end{pmatrix} = M^{-1} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{b}_1 \\ \mathbf{b}_2 \\ \mathbf{b}_3 \end{pmatrix}. \quad (4.2)$$

Os vetores da rede no espaço recíproco da supercélula \mathbf{G}_n são descritos como uma combinação linear dos vetores da supercélula na Zona de Brillouin:

$$\mathbf{G}_n = \sum_i \beta_i \mathbf{B}_i, \text{ com } \beta_{ij} \in \mathbb{Z}. \quad (4.3)$$

O dobramento de estados de diferentes vetores de onda em supercélulas depende apenas da geometria e simetria no espaço recíproco da supercélula e de sua célula primitiva de partida. Um vetor de onda \mathbf{k} da célula primitiva é dito dobrado em um vetor de onda \mathbf{K} da supercélula se houver um vetor de rede do espaço recíproco \mathbf{G}_0 tal que

$$\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{G}_0, \quad (4.4)$$

e em contrapartida um vetor de onda \mathbf{K} da supercélula é dito desdobrado em vetores \mathbf{k}_i se

$$\mathbf{k}_i = \mathbf{K} + \mathbf{G}_i, \text{ com } i = 1, 2, \dots, N_{\mathbf{K}}, \quad (4.5)$$

onde $N_{\mathbf{K}} = \det(M) = v_{\text{pc}}/V_{\text{SC}}$.

Consideremos então os autoestados $|\mathbf{k}n\rangle$ e $|\mathbf{K}m\rangle$ associados à diagonalização da Hamiltoniana na representação de célula primitiva e supercélula, onde n e m representam os índices das bandas eletrônicas na célula primitiva e na supercélula, respectivamente. Estes autoestados estão correlacionados e descrevem formalmente o processo de dobramento das bandas eletrônicas:

$$|\mathbf{K}m\rangle = \sum_{i=1}^{N_{\mathbf{K}}} \sum_n F(\mathbf{k}_i, n; \mathbf{K}, m) |\mathbf{k}_i n\rangle, \quad (4.6)$$

onde $F(\mathbf{k}_i, n; \mathbf{K}, m)$ representa a contribuição dos autoestados da primitiva $|\mathbf{k}_i n\rangle$ nos autoestados da supercélula $|\mathbf{K}m\rangle$.

A descrição da relação de dispersão $E(\mathbf{k})$ da célula primitiva pode ser obtida então pelo desdobramento da geralmente complicada relação $E(\mathbf{K})$ da supercélula. Isto pode ser feito projetando $|\mathbf{K}m\rangle$ em todos os estados de Bloch da célula primitiva $|\mathbf{k}_i n\rangle$ e calculando o chamado peso espectral,

$$P_{\mathbf{K}m}(\mathbf{k}_i) = \sum_n |\langle \mathbf{K}m | \mathbf{k}_i n \rangle|^2. \quad (4.7)$$

Esta quantidade representa a probabilidade de encontrar um conjunto de estados da célula primitiva $|\mathbf{k}_i n\rangle$ contribuindo para o autoestado da supercélula $|\mathbf{K}m\rangle$. Do peso espectral $\mathbf{P}_{\mathbf{K}m}(\mathbf{k}_i)$ podemos derivar a denominada função espectral de E [83]:

$$A(\mathbf{k}_i, E) = \sum_m \mathbf{P}_{\mathbf{K}m}(\mathbf{k}_i) \delta(E - E_m). \quad (4.8)$$

O último passo então corresponde ao cálculo da estrutura de bandas efetiva, análoga à relação de dispersão $E(\mathbf{k})$ da célula primitiva, a partir da função espectral descrita na Eq. 4.8. No presente trabalho, iremos utilizar a metodologia proposta por Medeiros *et al.* [84] e implementada no código BANDUP [84, 85]. Esta metodologia propõe utilizar uma versão infinitesimal da função de probabilidade cumulativa $dS_{\mathbf{k}}(E)$, levando em consideração a função espectral

$$dS_{\mathbf{k}}(E) = A(\mathbf{k}_i, E) dE. \quad (4.9)$$

A região de interesse (\mathbf{k}, E) da relação de dispersão é mapeada em uma malha (\mathbf{k}_i, E_j) em intervalos de energia δE , e atribuindo um peso a cada ponto da malha $\delta N(\mathbf{k}_i, E_j)$ definido como

$$\delta N(\mathbf{k}_i, E_j) := \int_{E_j - \delta E/2}^{E_j + \delta E/2} dS_{\mathbf{k}}(E), \quad (4.10)$$

$$= \sum_m \mathbf{P}_{\mathbf{K}m}(\mathbf{k}_i) \int_{E_j - \delta E/2}^{E_j + \delta E/2} \delta(E - E_m) dE. \quad (4.11)$$

A função peso $\delta N(\mathbf{k}_i, E_j)$ quantifica o número de bandas da relação de dispersão da célula primitiva que cruzam um ponto da malha $\delta N(\mathbf{k}_i, E_j)$. A vantagem desta abordagem é que não precisamos de algoritmos para encontrar os picos de $A(\mathbf{k}_i, E)$, nem as etapas de análise da função de probabilidade cumulativa.

4.3 Resultados e Discussão

As estruturas de bandas efetivas da liga $\text{BiV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$, resultantes do desdobramento de bandas da supercélula com relação à célula primitiva, estão representadas na Fig. 4.2 para diferentes frações molares de Mo. Podemos notar que o nível de Fermi cruza a base da banda de condução em energias maiores conforme há o aumento na concentração da Mo na liga. Também podemos verificar que para as concentrações de $x = 0,25$ e $x = 0,75$, como a supercélula perde a simetria de

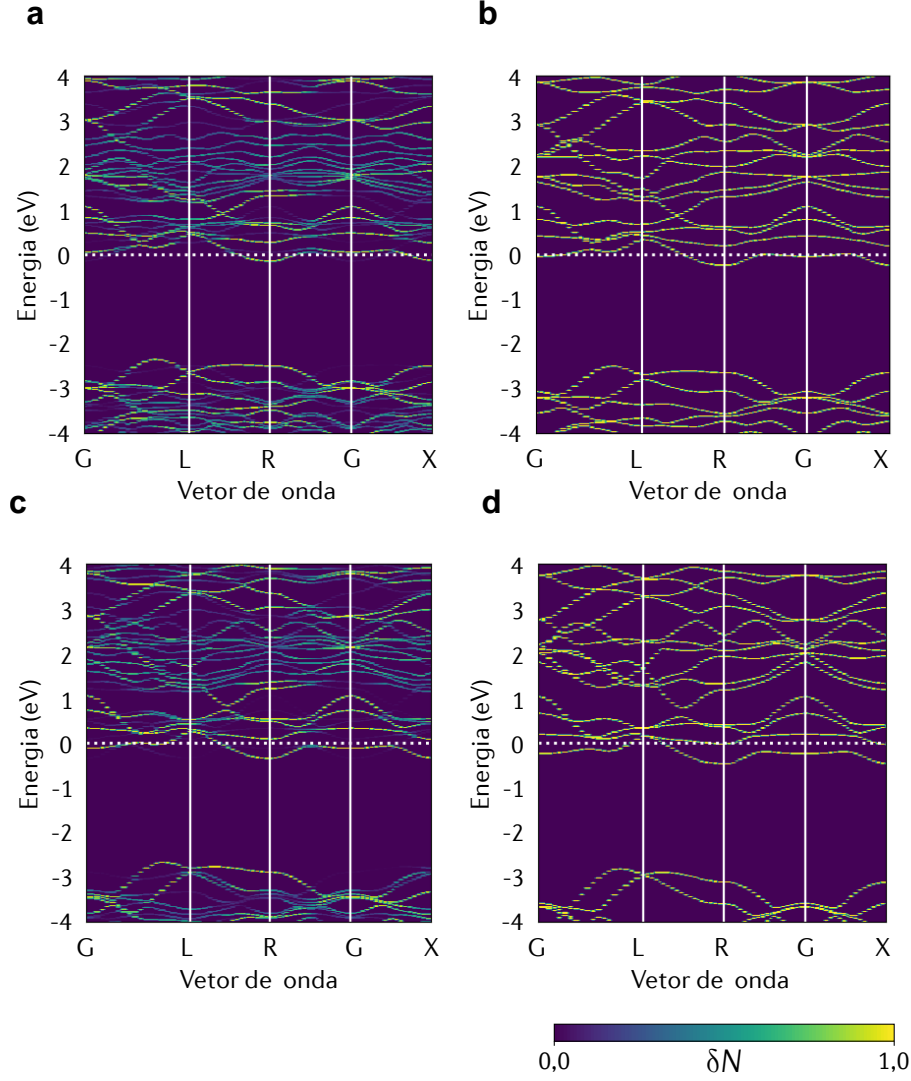


FIG. 4.2. Estruturas de bandas efetivas GGA-PBE obtidas após desdobramento de bandas para as ligas $\text{BiV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ com (a) $x = 0,25$, (b) $x = 0,50$, (c) $x = 0,75$ e (d) $x = 1,00$.

rotação pela presença de um número ímpar de elementos de liga, há uma maior perturbação na estrutura eletrônica das ligas. Neste sentido, as ligas contendo $x = 0,50$ e $x = 1,00$ apresentam estruturas de bandas efetivas com muito menos perturbações e bandas de ruído. Os resultados indicam ainda que não há variação da natureza do band gap, mantendo-se o band gap indireto com CBM localizado no ponto R e o VBM no caminho de alta simetria entre os pontos Γ e L.

Na Fig. 4.3 vemos a variação do band gap em função da fração molar de Mo x na liga $\text{BiV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$. Verificamos que o band gap tende a aumentar conforme há o aumento na concentração de Mo na liga, com um ligeiro efeito de curvatura (*bowing effect*) que ocorre devido à diferença de tamanho atômico, de ionicidade

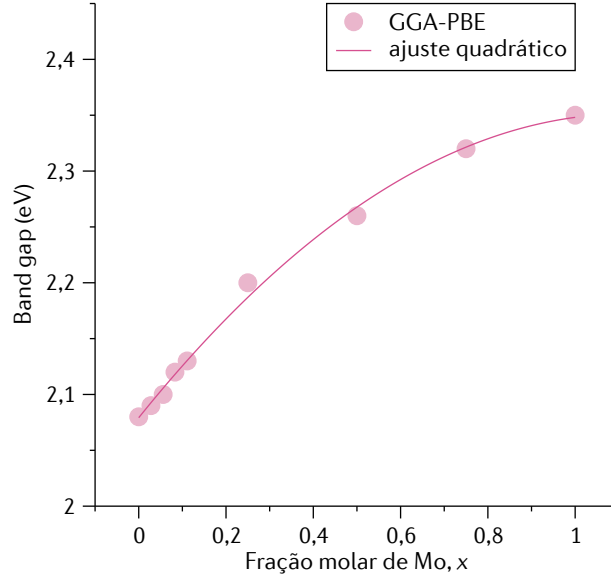


FIG. 4.3. Variação do band gap em função da fração molar de Mo na liga $\text{BiV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ calculada com funcional GGA-PBE.

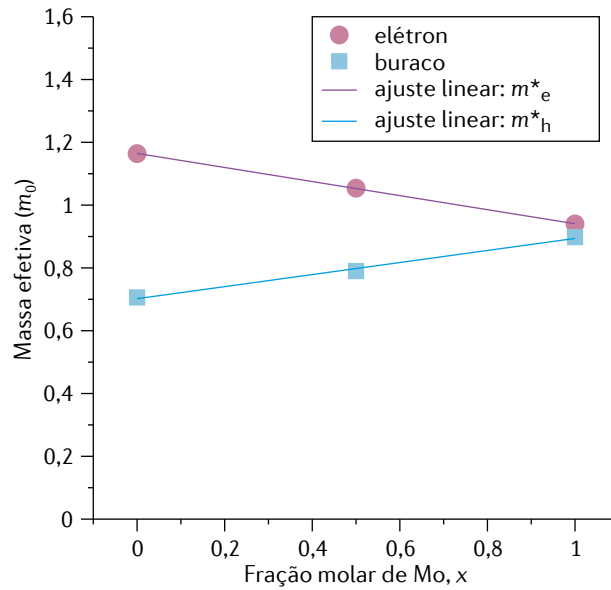


FIG. 4.4. Variações das massas efetivas dos elétrons (m_e^*) e dos buracos (m_h^*) para as ligas $\text{BiV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ em função da fração molar de Mo.

química e heterogeneidade de níveis atômicos, entre outros fatores [86].

Para as concentrações menores do elemento de liga Mo, até $x = 0,11$ vemos que a variação no band gap não é de grande magnitude, apresentando uma variação de 50 meV. Este resultado está em excelente acordo com resultados experimentais que mostram que em baixas concentrações de Mo o band gap da liga tende a ser pouco alterado [21, 25, 87]. Entretanto, para concentrações acima de $x = 0,25$ a variação do band gap é maior chegando a uma diferença de 270 meV para $x = 1,00$, o que já

afetaria a eficiência na absorção da luz no espectro do visível pelo fotocatalisador. Com o intuito de analisarmos como as composições das ligas baseadas em BiVO_4 influenciam nas propriedades de transporte de portadores de carga e na eficiência de separação dos pares elétrons-buracos, estudamos inicialmente as alterações nas massas efetivas dos elétrons (m_e^*) e dos buracos (m_h^*), bem como as alterações nas energias de ligação dos éxcitons.

Considerando o espalhamento dos autovalores descritos nas estruturas eletrônicas efetivas obtidas após desdobramento de bandas, optamos por calcular as massas efetivas utilizando as células primitivas. Como nestas células há somente 2 sítios substitucionais de V, as frações molares possíveis de serem analisadas são $x = 0$ (pristino), $x = 0,50$ e $x = 1,00$.

As massas efetivas dos elétrons e buracos foram calculadas por ajustes parabólicos na vizinhança dos estados de borda VBM e CBM. Os resultados foram obtidos considerando a média geométrica das massas efetivas obtidas a partir de três diferentes direções de alta simetria na Zona de Brillouin: Λ - Γ , Λ -L e Λ -Z para VBM (massa efetiva dos buracos), e R- Γ , R-L e R-Z para CBM (massa efetiva dos elétrons). O ponto Λ cujas coordenadas são (0,34, 0,34, 0) representa o VBM, localizado na direção Γ -L; e o ponto Z tem coordenadas (0, 0, 0,5). Os resultados estão apresentados na Fig. 4.4.

Podemos verificar que há excelente acurácia de ajuste linear nos resultados de variação de massas efetivas. Com base no ajuste linear, obtivemos as massas efetivas dos portadores de carga para as frações molares de Mo intermediárias: $x = 0,25$ e $x = 0,75$. Os resultados finais de massas efetivas dos portadores de carga para as diferentes composições da liga baseada em BiVO_4 estão descritos na Tabela 4.1. Como resultado, a massa efetiva dos elétrons (m_e^*) tende a diminuir conforme há o aumento da fração molar de Mo na liga semicondutora, enquanto que para a massa efetiva dos buracos (m_h^*) a tendência é oposta, havendo o aumento monotônico com o aumento da concentração de Mo.

Analisamos também as variações nas posições dos potenciais do nível máximo da banda de valência (VBM) e mínimo da banda de condução (CBM) com relação ao potencial do eletrodo reversível de hidrogênio (RHE), para as ligas $\text{BiV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$. Uma vez que o potencial referente à base da banda de condução do BiVO_4 pristino

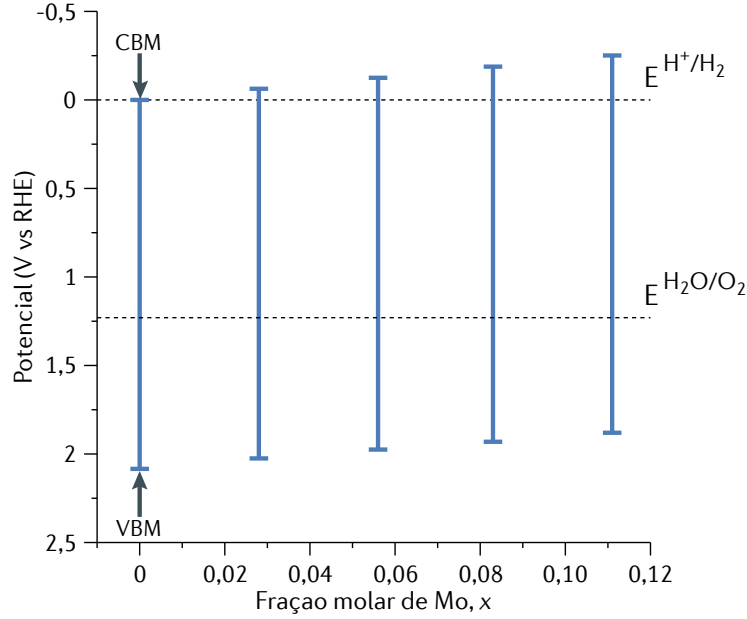


FIG. 4.5. Potenciais dos estados de borda das bandas de condução (CBM) e valência (VBM) para as ligas $\text{BiV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$, com x de 0 a 0,11, com relação ao eletrodo reversível de hidrogênio (RHE). Os potenciais de oxirredução de água estão representados pelas linhas tracejadas.

tem um valor descrito em torno de 0 V *vs.* RHE [20, 88], este potencial foi definido como zero no eixo de potenciais. Os estados de borda do BiVO_4 sob deformação epitaxial foram deslocados rigidamente usando a mesma variação de energia da CBM do BiVO_4 pristino, e nivelados pelo nível de caroço Bi 1s do BiVO_4 pristino, para possibilitar as comparações entre os sistemas. Na Fig. 4.5, mostramos os resultados do alinhamento dos estados de bordas para as ligas semicondutoras com frações molares de $x = 0$ a $x = 0,11$.

Verificamos que para as concentrações iniciais de Mo nas ligas semicondutoras há uma tendência de melhora no alinhamento da CBM do fotocatalisador com relação ao potencial de redução do H^+ . Este resultado indica um aumento no máximo potencial de redução dos elétrons fotogerados no semicondutor com o aumento da concentração de Mo. E este aumento no potencial de redução implica, por sua vez, o aumento na eficiência da célula fotoeletroquímica por diminuir a necessidade de aplicação um *bias* externo para a clivagem fotocatalítica da água. As análises de alinhamento dos estados de borda para maiores frações molares de Mo ($x \geq 0,25$) utilizando a supercélula com 24 átomos estão sendo revistas por discrepâncias nos resultados de níveis de caroço.

As energias de ligação dos éxcitons foram estimadas utilizando o modelo de

Mott-Wannier (*hydrogen-like model*), no qual os éxcitons são descritos como elétrons e buracos interagindo sob ação de um potencial Coulombiano $U(r) = -e^2/\epsilon r$, onde e é a carga elementar, ϵ é a constante dielétrica do material e r é a distância de separação entre o elétron e o buraco [89, 90, 91]. Nesta aproximação, a energia de ligação dos éxcitons é descrita como

$$E_{\text{exc}} = \frac{R_{\infty}\mu}{m_0\epsilon^2}, \quad (4.12)$$

onde R_{∞} é a constante de Rydberg ($R_{\infty} = -13,6$ eV), μ é a massa reduzida do éxciton ($\mu = (m_e^*)^{-1} + (m_h^*)^{-1}$) e m_0 é a massa de repouso do elétron. Conforme já mencionado no capítulo 2, os resultados que obtivemos por cálculos *ab initio* da constante dielétrica ϵ para o BiVO₄ foram: $\epsilon_{xx} = \epsilon_{zz} = 7,24 \epsilon_0$ e $\epsilon_{yy} = 6,04 \epsilon_0$. Portanto, com o intuito de estimarmos um limite superior para a energia de ligação dos éxcitons, a constante dielétrica do BiVO₄ foi definida como $\epsilon \equiv \epsilon_{yy} = 6,04 \epsilon_0$.

Os resultados de energia de ligação dos éxcitons também estão descritos na Tabela 4.1. Para o BiVO₄ pristino foi obtido $E_{\text{exc}} = 164$ meV. Como resultado de limite superior, esta energia de ligação dos éxcitons está acordo com o resultado obtido por Wiktor *et al.* [43], apesar das limitações do modelo de Mott-Wannier. Os autores estimaram a energia de ligação do éxciton no BiVO₄ resolvendo a equação de Bethe-Salpeter na aproximação GW, e o resultado reportado foi de 110 meV. Com relação às ligas BiV_{1-x}Mo_xO₄, não verificamos alterações significativas na energia de ligação dos éxcitons, com variação total de magnitude abaixo de 5% com relação ao material pristino, ficando as variações muito abaixo da energia térmica $k_B T$ à temperatura ambiente (~ 25 meV). Para a clivagem fotocatalítica da água, o fotocatalisador deve ser capaz de gerar éxcitons a partir da incidência da luz solar. Posteriormente, o éxciton fotogerado deve ser separado para que o buraco possa atuar na reação de evolução de oxigênio (OER), e o elétron possa ser utilizado no contra-eletrodo para a reação de evolução de hidrogênio (HER). Os resultados indicam, portanto, que não há tendência de diminuição na eficiência de separação de carga devido ao aumento na concentração de Mo nas ligas, logo a energia de formação dos éxcitons não deve ser uma propriedade que influencie diretamente para a ocorrência da concentração ótima de Mo nas ligas.

Nos óxidos metálicos, a baixa condutividade dos portadores de carga representa um dos principais fatores limitantes para aplicações em fotocatalise. Em muitos

TABELA 4.1. Massas efetivas dos elétrons (m_e^*) e buracos (m_h^*) em unidades de m_0 (massa de repouso do elétron), energias de ligação dos éxcitons (E_{exc}), potenciais de deformação da banda de condução ($\Xi_{\text{ac}}^{\text{CBM}}$), da banda de valência ($\Xi_{\text{ac}}^{\text{VBM}}$) e do gap ($\Xi_{\text{ac}}^{\text{gap}}$) em função da fração molar de Mo (x) nas ligas semicondutoras $\text{BiV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$.

x	$m_e^* (m_0)$	$m_h^* (m_0)$	$E_{\text{exc}} \text{ (meV)}$	$\Xi_{\text{ac}}^{\text{CBM}} \text{ (eV)}$	$\Xi_{\text{ac}}^{\text{VBM}} \text{ (eV)}$	$\Xi_{\text{ac}}^{\text{gap}} \text{ (eV)}$
0	1,164	0,706	164	37,14	42,14	-5,00
0,25	1,109	0,750	167	26,11	31,77	-5,67
0,50	1,054	0,790	168	29,95	35,62	-5,67
0,75	0,997	0,846	171	30,46	37,46	-7,00
1,00	0,940	0,898	171	39,50	47,29	-7,79

destes materiais, incluindo o BiVO_4 , esta baixa condutividade está associada à localização dos portadores de carga excedentes. A presença destes portadores de carga na rede cristalina destes materiais faz com que ocorram deformações locais e a interação entre o elétron e tais deformações locais descreve a quasipartícula denominada *pólaron*.

Os pólarons estão sujeitos às vibrações das rede *via* acoplamento elétron-fônon e, com isto, o espalhamento dos portadores de carga influencia diretamente na sua migração dentro do material [92].

Historicamente, o primeiro estudo para descrever a magnitude da interação entre elétrons e fônons acústicos foi realizada na década de 1950 por Bardeen e Shockley [93]. As deformações na rede cristalina associadas aos fônons acústicos induzem deslocamentos nos níveis energéticos das bandas de valência e de condução, afetando diretamente a mobilidade dos portadores de carga. A variação das energias das bandas por unidade de deformação elástica é denominada potencial de deformação. Bardeen e Shockley mostraram que para uma abordagem utilizando teoria de perturbação, a interação elétron-fônon é descrita por um potencial δU tal que

$$\delta U = \Xi_{\text{ac}} \nabla \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}, t), \quad (4.13)$$

onde Ξ_{ac} é o potencial de deformação e $\nabla \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ descreve o tensor deformação, dado pela variação no deslocamento dos fônons acústicos. Com isto, é possível calcular os elementos de matriz considerando a Hamiltoniana do sistema não deformado com o termo perturbativo cf. descrito na Eq. 4.13 [93].

O potencial de deformação foi estimado utilizando a metodologia proposta por Van de Walle e Martin [94]. O potencial de deformação absoluto hidrostático é definido por

$$\Xi_{\text{ac}}^{(i)} = \frac{dE_i}{d \ln \Omega}, \quad (4.14)$$

onde E_i é a energia do estado de borda i (valência ou condução) e $d \ln \Omega = \frac{d\Omega}{\Omega}$ é a variação volumétrica.

O método propõe modelar estaticamente o transporte de fônons na rede cristalina de interesse, e com isto obter as informações de propriedades eletrônicas em função da variação volume. Utilizamos uma heteroestrutura crescida na direção (001) e formada por duas supercélulas com condições distintas de tensionamento hidrostático: uma submetida à compressão hidrostática de 1% e outra não tensionada. Os níveis eletrônicos destes dois sistemas podem ser analisados em conjunto se utilizarmos um mesmo referencial para ambos. Neste caso, calculamos o potencial eletrostático da heteroestrutura contendo as duas supercélulas e então a diferença entre os potenciais eletrostáticos na interface entre as supercélulas descreve um deslocamento rígido que deve ser aplicado aos valores energéticos de uma em relação à outra. A direção de crescimento da heteroestrutura não influencia no valor do potencial de deformação do band gap [94], e portanto a direção de crescimento deve ser levada em consideração principalmente para o cálculo de mobilidade dos portadores de carga cf. Eq. 4.15 dado que a constante elástica longitudinal depende da direção estudada.

Foram modeladas supercélulas de BiVO_4 projetando a célula primitiva 4 vezes na direção (001) e mantendo as demais direções inalteradas, obtendo assim uma supercélula contendo 48 átomos ao todo para as composições $x = 0$ e $x = 1,00$, e contendo 96 átomos para as ligas com $x = 0,25$, $x = 0,50$ e $x = 0,75$.

De acordo com os resultados de potenciais de deformação para CBM e VBM apresentados na Tabela 4.1, é possível verificar que há uma diminuição no acoplamento elétron-fônon para $x = 0,25$. Em seguida, o acoplamento elétron-fônon das ligas tende a aumentar monotonicamente até alcançar máximas magnitudes para $x = 1,00$. Devemos salientar aqui que as limitações dos cálculos utilizando a aproximação de supercélula não nos possibilita verificar a concentração exata onde ocorre o mínimo do acoplamento elétron-fônon. Entretanto, os resultados indicam que o

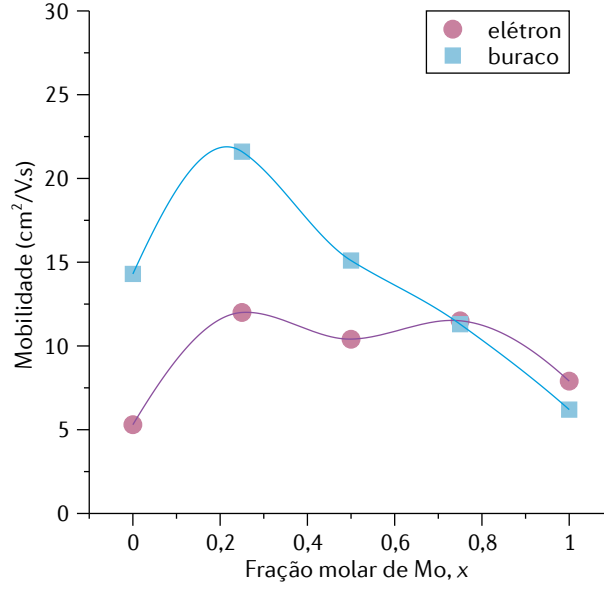


FIG. 4.6. Mobilidade dos elétrons e buracos limitada por fônons acústicos em função da fração molar de Mo nas ligas $\text{BiV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$.

mínimo tende a estar nas concentrações mais baixas de Mo nas ligas, sugerindo que o acoplamento elétron-fônon pode de fato estar vinculado ao surgimento da concentração ótima de Mo nas ligas.

A partir da descrição do potencial de deformação, é possível obtermos a mobilidade dos portadores de carga determinada pelo espalhamento de fônons acústicos:

$$\mu = \frac{\sqrt{8\pi}}{3} \frac{e\hbar^4 c_{ii}}{(m^*)^{5/2} (\Xi_{\text{ac}})^2 k_{\text{B}}^{3/2}} T^{-3/2}, \quad (4.15)$$

onde c_{ii} é a constante elástica longitudinal, m^* é a massa efetiva do portador de carga e T é a temperatura da rede (utilizamos $T = 300$ K). A constante elástica longitudinal do BiVO_4 na direção (001) é de 174 GPa [95].

Fatwa *et al.* [34] estimaram experimentalmente as mobilidades dos portadores de carga no BiVO_4 pristino. Os autores reportaram uma mobilidade de $\sim 4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Obtivemos $\mu_e \approx 5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $\mu_h \approx 15 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para o BiVO_4 pristino. Como visto, portanto, as mobilidades dos portadores de carga obtidos no presente trabalho utilizando análise de potencial de deformação tendem a estar superestimados em cerca de 2 ordens de grandeza com relação aos valores experimentais reportados. Entretanto, os resultados teóricos representam um limite superior para a mobilidade dos portadores de carga devido ao espalhamento por fônons acústicos de grandes comprimentos de onda, podendo de fato superestimar a mobilidade dos portadores por não considerar outros fatores como a presença de

defeitos, a amorfização das ligas e contribuições dos fônons ópticos [96]. Importante ainda salientar que nosso interesse está na evolução destas mobilidades conforme a concentração de Mo nas ligas é aumentada mais do que nos valores absolutos obtidos. O padrão de modificação destas propriedades extraído das análises por DFT é confiável.

Podemos inferir com base nos resultados de mobilidade dos portadores de carga (Fig. 4.6) que o aumento na concentração de Mo nas ligas até $x = 0,25$ induz um aumento na mobilidade tanto dos elétrons ($\sim 126\%$) como dos buracos ($\sim 51\%$) comparando-as com os resultados do BiVO_4 pristino. A partir da composição $x = 0,50$, notamos dois comportamentos distintos nas mobilidades. A mobilidade dos elétrons tende a permanecer maior que a do material pristino, tendo uma diminuição maior somente para $x = 1,00$. Já a mobilidade dos buracos tem uma queda monotônica acentuada ($\sim -71\%$) desde $x = 0,50$ até $x = 1,00$. Novamente enfatizamos que devido às limitações nas concentrações possíveis de serem analisadas, há um maior espalhamento dos valores de mobilidade que dificultam prever com exatidão para qual concentração de Mo nas ligas ocorre de fato o máximo das mobilidades. Contudo, nossos resultados indicam com clareza que para os buracos, este máximo ocorre para baixas frações molar de Mo.

Com isso, é possível sugerir uma explicação teórica para o resultado experimental obtido por Jeong *et al.* [23], que verificaram experimentalmente a ocorrência de concentrações ótimas dos elementos de liga Mo nas ligas $\text{BiV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$. Em um semiconductor contendo tanto elétrons como buracos livres, a condutividade é dada por [55]:

$$\sigma = e(n_e\mu_e + n_h\mu_h), \quad (4.16)$$

onde e é a carga elementar, n_e (n_h) é a concentração de elétrons (buracos) livres e μ_e (μ_h) é a mobilidade dos elétrons (buracos).

Sabidamente a adição de átomos de Mo na liga aumenta a quantidade de elétrons livres na banda de condução. Contudo, em baixas concentrações, este aumento de portadores livres não é acompanhado de alterações significativas na eficiência de absorção óptica no espectro do visível, apresentando ainda melhora no alinhamento dos estados de borda com relação aos potenciais de oxirredução da água. Para maiores composições das ligas, a condutividade é diminuída principalmente por

redução da mobilidade dos buracos, devido ao maior acoplamento elétron-fônon e aumento na massa efetiva dos mesmos. A modulação da condutividade das ligas semicondutoras combinada com as alterações verificadas nas propriedades eletrônicas explicam a existência do ponto de inflexão verificado experimentalmente para a densidade de fotocorrente em função da fração molar de Mo. Além disso, por estarmos simulando ligas cristalinas, não estamos levando em conta o espalhamento ocasionado pelo aumento da amorfização do sistema, que poderia ser observado em um sistema experimental com maior proporção dos elementos de liga Mo em BiVO_4 .

4.4 Sumário do Capítulo

No presente capítulo, as modulações das propriedades eletrônicas e de transporte das ligas semicondutoras $\text{BiV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ foram estudadas por cálculos *ab initio* com o intuito de serem correlacionadas com a concentração ótima de Mo verificada experimentalmente que maximiza a geração de fotocorrente pelo fotocatalisador. Os resultados indicaram que o surgimento da concentração ótima de Mo é devido à modulação na condutividade das ligas semicondutoras combinada com alterações das propriedades eletrônicas. Em baixas concentrações de Mo, a atividade fotocatalítica das ligas tende a ser melhorada pelo aumento na concentração de elétrons livres, com melhora no alinhamento dos níveis eletrônicos máximo da banda de valência (VBM) e mínimo da banda de condução (CBM) com relação aos potenciais de oxirredução da água, sem alterações significativas na eficiência de absorção óptica e eficiência de separação de cargas. Por outro lado, para maiores concentrações de Mo a mobilidade dos buracos cai substancialmente, por aumento no acoplamento elétron-fônon e aumento na massa efetiva destes portadores de carga, com variações no band gap acima de 260 meV diminuindo assim a eficiência na absorção óptica no espectro do visível.

CAPÍTULO 5

Deformação Epitaxial no BiVO_4

5.1 Introdução

Um método muito utilizado para modular as propriedades eletrônicas de semicondutores é a deformação biaxial (ou epitaxial) da rede cristalina. Esta deformação pode ser produzida durante o crescimento epitaxial do material em um substrato cuja estrutura cristalina seja semelhante mas os parâmetros de rede sejam diferentes dos parâmetros do material crescido. Ou ainda a deformação epitaxial pode ser produzida por aplicação de tensões externas.

Recentemente, a modulação por deformação tem sido amplamente utilizada para alcançar as propriedades físicas e químicas desejadas em semicondutores como o silício (*strained silicon*) e o germânio (*strained germanium*), para aplicações em futuras gerações de transistores CMOS [97], bem como em nanomateriais bidimensionais [98, 99]. Em um trabalho experimental, Benson *et al.* mostraram que o TiO_2 rutilo, um dos principais semicondutores utilizados como fotoanodo, é bastante susceptível a modulações eletrônicas por deformações biaxiais, apresentando transição semicondutor-metal para níveis de deformação na ordem de 5% [100].

Contudo, os níveis de deformações epitaxiais obtidos experimentalmente são geralmente bastante inferiores a 5%. No caso do BiVO_4 , Stoughton *et al.* reportaram diferenças (*mismatch*) entre os parâmetros de rede do BiVO_4 e do substrato de zircônia estabilizada por ítria na ordem de $\sim 1\%$, com relação ao plano (001) do óxido metálico [30].

Em um trabalho seminal, Li *et al.* mostraram evidências experimentais de que as reações de redução da água ocorrem em facetas $\{010\}$ do BiVO_4 , enquanto que as reações de oxidação ocorrem em facetas $\{110\}$ [101]. Neste sentido, modulações das propriedades eletrônicas por deformações epitaxiais em diferentes planos do BiVO_4 representam uma via promissora e ainda pouco explorada experimentalmente para melhorar o desempenho fotocatalítico deste óxido metálico semiconductor.

Neste capítulo, apresentamos um estudos *ab initio* de modulações das propriedades eletrônicas do BiVO_4 por deformações epitaxiais nos planos cristalográficos de baixo índice (001), (010) e (100). Importante salientarmos que, até o presente momento, não há na literatura nenhum trabalho que tenha reportado resultados de cálculos *ab initio* sobre os efeitos de deformações epitaxiais no BiVO_4 .

5.2 Detalhes Computacionais

A modelagem da deformação epitaxial foi baseada na metodologia proposta por Khalid e Janotti [102]. Inicialmente consideramos a célula unitária convencional monoclinica centrada na base de BiVO_4 contendo 24 átomos ao todo, com simetria descrita pelo grupo espacial padrão $C2/c$ (#15). Os parâmetros de rede otimizados para a célula unitária convencional foram $a = 7,325 \text{ \AA}$, $b = 11,765 \text{ \AA}$, $c = 5,179 \text{ \AA}$ e $\beta = 135,09^\circ$, apresentando boa concordância com parâmetros teóricos e experimentais reportados na literatura [22, 40]. Depois de aplicar a deformação biaxial em um dos planos cristalinos estudados, relaxamos as posições iônicas na célula. Da célula unitária relaxada extraímos a célula primitiva de 12 átomos aplicando a seguinte matriz de transformação dos vetores da rede monoclinica [103]:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \\ \mathbf{a}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,5 & 0,5 & 0 \\ 0,5 & -0,5 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{A}_1 \\ \mathbf{A}_2 \\ \mathbf{A}_3 \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

onde \mathbf{a}_i e \mathbf{A}_i representam os vetores da célula primitiva e da unitária convencional, respectivamente. As células primitivas resultantes foram utilizadas nos cálculos das propriedades eletrônicas. Incluímos os efeitos do acoplamento spin-órbita (SOC) apenas nos cálculos das estruturas de bandas eletrônicas, não na otimização da

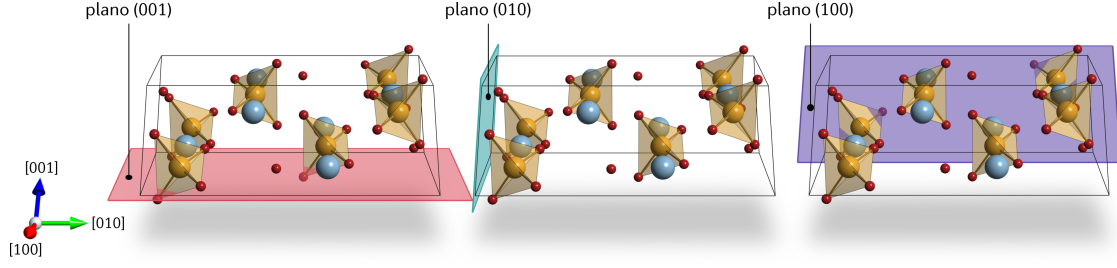


FIG. 5.1. Planos de baixo índice (001), (010) e (100) na célula unitária do BiVO_4 , onde os efeitos das deformações epitaxiais foram analisados. Esferas azuis, amarelas e vermelhas representam átomos de bismuto, vanádio e oxigênio, respectivamente.

célula unitária. Estudamos a deformação epitaxial nos seguintes planos de baixo índice: (001), (010) e (100), representados na Fig. 5.1.

5.2.1 Acoplamento Spin-Órbita

A dependência do acoplamento spin-órbita (SOC) nas modulações de propriedades eletrônicas por deformação epitaxial já foi analisada para semicondutores como o ZnO [104]. Como iremos incluir os efeitos do SOC nas modulações por deformação epitaxial no BiVO_4 , faremos aqui uma breve discussão sobre este fenômeno.

O SOC é um efeito quântico relativístico associado à interação entre o momento magnético intrínseco ou spin do elétron com o seu momento angular orbital. Nos átomos, o SOC é inversamente proporcional a c^2 , onde c é a velocidade da luz, e escala com o número atômico Z . Por isso, em semicondutores contendo átomos pesados como o Ge, Ga, As, Sb e Bi, por exemplo, espera-se que este efeito seja significativo e deva portanto ser incluído na Hamiltoniana não-perturbada (não-relativística) [55]. Para potenciais Coulombianos, a Hamiltoniana de SOC é dada por [105]:

$$H_{\text{SO}} = \frac{\hbar}{2m_0^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \quad (5.2)$$

onde m_0 é a massa de repouso do elétron, V é o potencial Coulombiano sentido pelo elétron no átomo, \mathbf{L} e \mathbf{S} são os operadores momento angular orbital e de spin, respectivamente. O efeito do SOC nos semicondutores é verificado principalmente na banda de valência, cujos estados eletrônicos têm predominantemente caráter p (momento angular orbital $\ell = 1$) [106].

Para átomos multieletrônicos, podemos descrever a Hamiltoniana de SOC utilizando um potencial efetivo $V_i(r_i)$ para cada elétron i em um campo produzido pelo

núcleo e pelos demais elétrons [105]:

$$H_{\text{SO}} \approx \frac{\hbar}{2m_0^2 c^2} \sum_i \frac{1}{r_i} \frac{dV_i}{dr_i} \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i := \sum_i \xi_i(r_i) \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i, \quad (5.3)$$

onde $\xi_i(r_i)$ corresponde à magnitude do acoplamento spin-órbita para cada átomo i . Para átomos hidrogenóides, $V = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$ onde Z é o número atômico, e então na Eq. 5.3 obtemos finalmente

$$H_{\text{SO}} \approx \frac{\hbar}{2m_0^2 c^2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{1}{r_i^3} \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i. \quad (5.4)$$

5.3 Resultados e Discussão

Os resultados de band gap com e sem acoplamento spin-órbita (SOC), massas efetivas dos portadores de carga e energia de ligação dos éxcitons de Rydberg (modelo Mott-Wannier) estão apresentados na Tabela 5.1.

Para o BiVO_4 em equilíbrio, i.e. não-deformado, a inclusão do efeito de SOC diminuiu o band gap em 100 meV, devido principalmente à presença dos átomos de bismuto no óxido metálico, cujos estados dos orbitais s formam o topo da banda de valência junto com estados p do oxigênio. Wiktor *et al.* [43] obtiveram resultado bastante semelhante, com um decréscimo no band gap por efeito do SOC de 130 meV.

Já com relação ao BiVO_4 deformado, verificamos que o band gap calculado utilizando o funcional GGA-PBE sem e com SOC apresentaram tendências análogas nos 3 planos cristalinos estudados. Com a aplicação de deformações de tração ($\epsilon_{\text{epitaxial}} > 0$), o band gap tende a aumentar, enquanto que para deformações de compressão ($\epsilon_{\text{epitaxial}} < 0$) há uma tendência de diminuição do band gap. Devemos ressaltar, entretanto, que as variações de band gap com e sem SOC ficaram abaixo de 5%, com variações menores que 100 meV para as deformações epitaxiais de até $\pm 1\%$.

Considerando os resultados de band gap com SOC no BiVO_4 , é possível verificar as mesmas tendências vistas para esta propriedade obtida sem o SOC, porém com menores magnitudes. Neste sentido, o efeito causado pelo SOC no band gap pode ser descrito como um deslocamento rígido dos valores, sem mudanças significativas na tendência de modulação do band gap com a deformação epitaxial.

Este resultado está de acordo com a descrição dos efeitos de deformação epitaxial e SOC em semicondutores [107]. Tais efeitos podem ser descritos por uma Hamiltoniana total contendo a Hamiltoniana de deformação somada com a Hamiltoniana de SOC [107]:

$$H = H_0 + H_{\text{strain}} + H_{\text{SO}} , \quad (5.5)$$

onde H_0 é a Hamiltoniana do sistema em equilíbrio, sem efeitos de deformação epitaxial ou SOC. Com isso, tanto a deformação epitaxial como o SOC podem ser vistos como potenciais perturbativos, atuando na modulação das propriedades eletrônicas do semicondutor.

As massas efetivas dos elétrons e buracos foram calculadas pela média geométrica das massas efetivas obtidas por ajustes parabólicos na relação de dispersão, ao longo de três diferentes direções de alta simetria na zona de Brillouin (ver detalhes na seção 4.3 do capítulo 4). Com a inclusão do SOC, a massa efetiva dos elétrons aumenta de 1,164 m_0 para 1,233 m_0 , enquanto que a dos buracos se mantém inalterada em 0,706 m_0 .

Os resultados de massas efetivas dos portadores de carga para o BiVO_4 sob deformação considerando também os efeitos do SOC, descritos na Tabela 5.1, sugerem tendência semelhante à descrita para o band gap. Tanto para os elétrons como para buracos, as massas efetivas tendem a aumentar com aplicação de deformações de tração, e tendem a diminuir com deformações de compressão. Novamente, porém, as variações de massas efetivas com e sem SOC foram sutis, ficando abaixo de 10% para as deformações epitaxiais estudadas.

As energias de ligação dos éxcitons de Rydberg (modelo de Mott-Wannier) foram obtidas a partir das massas efetivas dos portadores de carga considerando o efeito do SOC na estrutura eletrônica do BiVO_4 . Detalhes sobre a metodologia utilizada podem ser obtidos no capítulo 4. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.1, para o BiVO_4 em equilíbrio a inclusão do SOC nos cálculos não alterou a ordem de grandeza da energia de ligação dos éxcitons, passando de 164 meV (apresentado no capítulo 4) para 167 meV. As mesmas tendências de modulação verificadas para o band gap e para as massas efetivas podem ser notadas. Há uma tendência de aumento na energia de ligação dos éxcitons com a aplicação de deformações de tração, e uma tendência de diminuição para deformações de compressão.

TABELA 5.1. Propriedades eletrônicas do BiVO_4 sob deformação epitaxial: band gap obtido com o funcional GGA-PBE (E_g^{PBE}), band gap incluindo o acoplamento spin-órbita (E_g^{SOC}), massas efetivas dos elétrons (m_e^*) e buracos (m_h^*) em unidades de massa de repouso do elétron (m_0) e energia de ligação dos éxcitons de Rydberg (modelo de Mott-Wannier) (E_{exc}).

$\epsilon_{\text{epitaxial}}$ (%)	E_g^{PBE} (eV)	E_g^{SOC} (eV)	m_e^* (m_0)	m_h^* (m_0)	E_{exc} (meV)
Plano (001)					
1,0	2,170	2,062	1,327	0,776	183
0,5	2,130	2,026	1,283	0,737	175
0	2,084	1,984	1,233	0,706	167
-0,5	2,041	1,946	1,206	0,673	161
-1,0	2,003	1,910	1,177	0,641	155
Plano (010)					
1,0	2,129	2,023	1,313	0,731	175
0,5	2,118	2,014	1,282	0,716	171
0	2,084	1,984	1,233	0,706	167
-0,5	2,067	1,970	1,206	0,702	165
-1,0	2,048	1,952	1,185	0,702	164
Plano (100)					
1,0	2,124	2,018	1,293	0,713	171
0,5	2,112	2,008	1,267	0,705	169
0	2,084	1,984	1,233	0,706	167
-0,5	2,052	1,956	1,209	0,701	165
-1,0	2,034	1,941	1,198	0,697	164

As variações são também pequenas, ficando abaixo de 10% para $\epsilon_{\text{epitaxial}} = \pm 1\%$.

As mobilidades dos portadores de carga foram estimadas de acordo com o modelo de Drude,

$$\mu_i = \frac{e\tau}{m_i^*}, \quad (5.6)$$

onde τ é o tempo de espalhamento e m^* é a massa efetiva dos elétrons e buracos. Em muitos óxidos metálicos semicondutores, o tempo de espalhamento varia entre 10^{-12} e 10^{-14} s à temperatura ambiente [108]. Assim, adotamos $\tau = 10^{-14}$ s nos cálculos da mobilidade em função das deformações epitaxiais. Os resultados estão

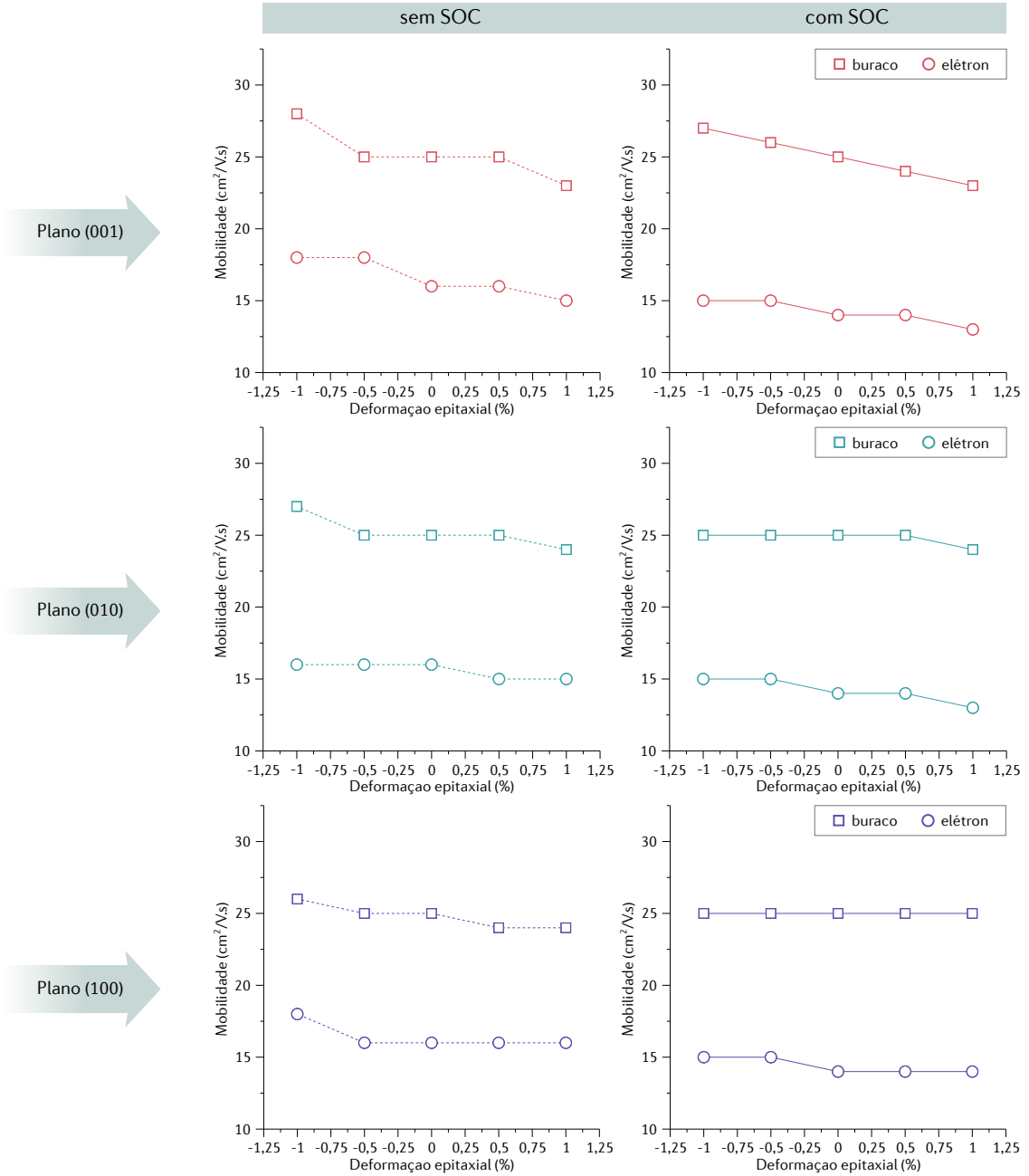


FIG. 5.2. Mobilidade dos portadores de carga em função da deformação epitaxial aplicada nos planos (001), (010) e (100) do BiVO_4 , sem e com os efeitos do acoplamento spin-órbita (SOC).

apresentados na Fig. 5.2.

Obtivemos $\mu_e = 16 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $\mu_h = 25 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para o BiVO_4 em equilíbrio sem considerar os efeitos SOC. Levando em consideração o SOC, estimamos $\mu_e = 14 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $\mu_h = 25 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Kweon *et al.* [108] estimaram a mobilidade dos buracos no BiVO_4 pristino utilizando também o modelo de Drude, e o resultado reportado foi $\mu_h = 20 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, apresentando boa concordância com os nossos resultados.

Também podemos comparar os resultados de mobilidade dos portadores de carga obtidos utilizando o modelo de Drude e o formalismo de potenciais de deformação, cf. discutido no capítulo 4. Neste último caso, computamos $\mu_e \approx 5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $\mu_h \approx 15 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para o BiVO_4 pristino. Como resultado, vemos que mesmo com as limitações da utilização do modelo de Drude, as mobilidades apresentam valores nas mesmas ordens de grandeza, sendo também que para os dois modelos as mobilidades dos buracos tendem a ser maiores que as dos elétrons.

As mobilidades dos elétrons e buracos no BiVO_4 sob deformação epitaxial sem efeitos de SOC (Fig. 5.2, painéis à esquerda) indicam um comportamento isotrópico para os 3 planos analisados. Há uma tendência discreta de aumento nas mobilidades quando o material é submetido a deformações de compressão e de diminuição para deformações de tração. Exceto para as mobilidades dos elétrons no plano (010) sob tração e no plano (100) sob tração, nos quais as mobilidades tendem a permanecer inalteradas com a deformação epitaxial.

Considerando o efeito do SOC no BiVO_4 sob deformação epitaxial (Fig. 5.2, painéis à direita), verificamos que as variações nas mobilidades dos elétrons e buracos continuam com a mesmo comportamento isotrópico de aumentar para deformações de compressão e diminuir para deformações de tração, o que está mais evidente para o plano (001). Para os planos (010) e (100) as mobilidades dos buracos tendem a se manter constantes para a maioria das deformações analisadas.

Os resultados das mobilidades dos portadores de carga estão em concordância com o comportamento verificado para as massas efetivas. Há para ambas as propriedades uma tendência sutil de aumento quando o material é submetido a deformações de compressão, e de diminuição quando está sob deformações de tração. Esta tendência, entretanto, é menos perceptível quando incluímos o efeito do SOC nos cálculos de estrutura eletrônica do BiVO_4 deformado.

Estudamos também a variação do alinhamento dos potenciais do máximo da banda de valência (VBM) e mínimo da banda de condução (CBM) com relação ao potencial do eletrodo reversível de hidrogênio (RHE), em função da aplicação de deformação epitaxial nos planos de baixo índice (001), (010) e (100) (Fig. 5.3). O potencial do CBM do BiVO_4 em equilíbrio foi definido como zero no eixo de potenciais, e os demais níveis VBM e CBM do BiVO_4 sob deformação epitaxial

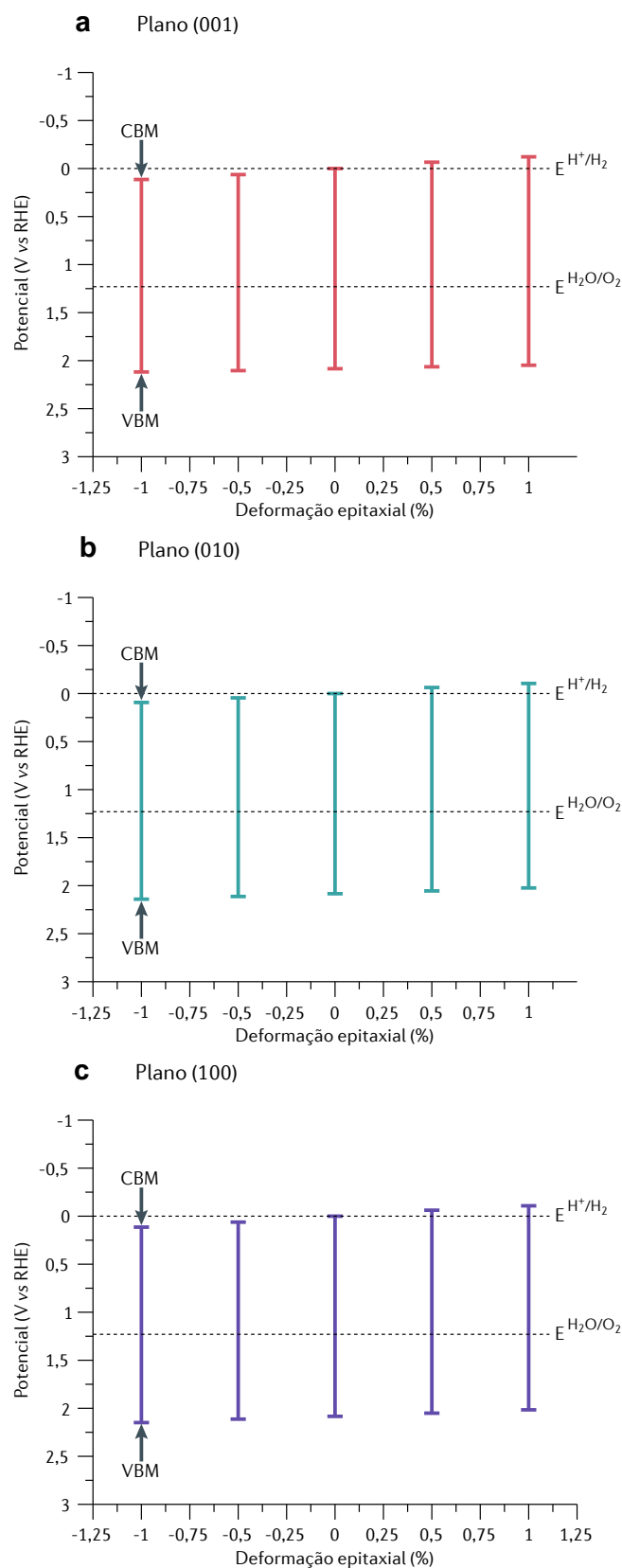


FIG. 5.3. Potenciais dos níveis eletrônicos mínimo da banda de condução (CBM) e máximo da banda de valência (VBM) do BiVO₄ sob deformação epitaxial nos planos (a) (001), (b) (010), com relação ao eletrodo reversível de hidrogênio (RHE). Os potenciais de oxirredução de água estão representados pelas linhas tracejadas

foram referenciados com respeito ao nível de caroço Bi 1s do BiVO_4 não-deformado.

Com a aplicação de deformações epitaxiais nos três planos cristalinos, vemos que há uma melhora no alinhamento do potencial de CBM para o BiVO_4 sob deformação epitaxial de tração. Em contrapartida, o potencial de CBM do BiVO_4 sob deformação epitaxial de compressão tende a ser maior que o potencial de redução do H^+ , i.e. há uma sutil piora no alinhamento de potencial de CBM com aplicação de deformação de compressão até -1% . Importante enfatizar que as variações verificadas para o alinhamento dos potenciais do BiVO_4 sob deformação epitaxial com relação aos potenciais de oxirredução da água foram pequenas, chegando a $\sim 0,1$ V *vs* RHE para as máximas deformações epitaxiais analisadas. A redução deste potencial age no sentido de reduzir a performance do fotocatalisador, em contraste com a melhora na absorção óptica solar, tendência de melhora de mobilidade tanto de elétrons como buracos, e redução da energia de ligação do éxciton.

Comparando-se a susceptibilidade dos 3 planos cristalinos estudados para a modulação das propriedades eletrônicas por deformação epitaxial, notamos que o plano (001) foi sutilmente mais responsivo que o demais, apresentando maiores variações de massa efetiva, energia de ligação do éxciton e gap de energia. As modulações das propriedades eletrônicas nos planos (010) e (100) foram semelhantes entre si.

5.4 Sumário do Capítulo

Neste capítulo, foram apresentados resultados de cálculos *ab initio* do BiVO_4 submetido a deformações epitaxiais nos planos de baixo índice (001), (010) e (100).

Verificamos para os 3 planos cristalinos uma mesma tendência de diminuição do band gap, das massas efetivas dos portadores de carga e de energia de ligação dos éxcitons para deformações epitaxiais de compressão. Isto sugere, portanto, que o BiVO_4 sob deformação epitaxial tende a apresentar melhor eficiência na absorção óptica no visível, melhora na mobilidade dos portadores de carga levando em consideração somente as massas efetivas e na eficiência na separação dos éxcitons fotogerados.

Entretanto, o alinhamento do potencial da CBM com relação ao potencial de

redução do H^+ tende a piorar, embora em valores sutis na ordem de 0,1 V *vs* RHE. Isto sugere uma diminuição sutil na eficiência do fotocatalisador em promover a etapa de reação de evolução do hidrogênio (HER).

Com isso, os resultados indicam que as modulações das propriedades eletrônicas do BiVO_4 submetido a deformações epitaxiais de compressão em níveis intermediários, e.g. $\epsilon_{\text{epitaxial}} = -0,5\%$, deverão propiciar melhoras mais significativas no desempenho do fotocatalisador para a clivagem fotocatalítica da água.

CAPÍTULO 6

Conclusões e Perspectivas

As modulações das propriedades eletrônicas e fotocatalíticas do BiVO_4 devido a modificações estratégicas foram estudadas por cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade. Analisamos a formação de complexos de defeitos doador-doador em BiVO_4 dopado com Mo, além das modulações das propriedades deste óxido metálico por formação de ligas semicondutoras $\text{BiV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$, ou por engenharia de deformação epitaxial.

O estudo da incorporação de dois defeitos substitucionais de Mo em sítios de V (Mo_V) em BiVO_4 indicou uma inflexão inesperada na energia de formação de defeitos em função da distância relativa entre os sítios substitucionais ($d_{\text{Mo-Mo}}$). A configuração mais favorável para os pares de defeitos Mo_V em BiVO_4 ocorreu para $d_{\text{Mo-Mo}} = 4 \text{ \AA}$, i.e. para sítios primeiros vizinhos, apesar da maior repulsão eletrostática entre os defeitos doadores e também de maiores deformações locais para esta configuração. As análises de populações de Hamiltoniano de orbitais cristalinos mostraram que apenas na configuração de Mo_V - Mo_V incorporados em sítios primeiros vizinhos existem estados ligantes entre os dois dopantes, equilibrando a repulsão eletrostática e a deformação local da rede cristalina que favoreceria as configurações com os defeitos mais distantes. Em suma, mostramos que a hibridização das nuvens eletrônicas entre as impurezas de Mo gera um ganho de entalpia tal que suplanta a repulsão eletrostática e a maior energia de distorção da rede cristalina.

As modulações das propriedades eletrônicas e de transporte das ligas semicondutoras $\text{BiV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ foram investigadas com o intuito de estudarmos a concentração ótima de Mo verificada experimentalmente que maximiza a geração de fotocor-

rente pelo fotoanodo. Os resultados mostraram que, para frações molares de Mo abaixo de $x = 0,25$, a atividade fotocatalítica das ligas semicondutoras tende a ser melhorada pelo aumento na concentração de elétrons livres, com melhora no alinhamento dos estado de borda das bandas eletrônicas com os potenciais de oxirredução da água, aumento na mobilidade dos elétrons e buracos por diminuição do acoplamento elétron-fônon e diminuição na massa efetiva dos elétrons, sem alterações significativas na eficiência na absorção óptica e na eficiência de separação de cargas. Em contrapartida, para maiores concentrações de Mo, verificamos uma diminuição substancial na mobilidade dos buracos devido ao aumento no acoplamento elétron-fônon e na massa efetiva dos buracos, além de variações no band gap acima de 150 meV diminuindo assim a eficiência na absorção óptica no visível. Como conclusão, propusemos que o surgimento da concentração ótima de Mo nas ligas $\text{BiV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ ocorre pela modulação na condutividade dos portadores de carga das ligas semicondutoras em conjunto com alterações das propriedades eletrônicas.

Finalmente, estudamos os efeitos de deformações epitaxiais nos planos (001), (010) e (100) do BiVO_4 pristino nas suas propriedades eletrônicas essenciais para seu desempenho em fotocatalise. Verificamos uma mesma tendência de diminuição do band gap, das massas efetivas dos portadores de carga e de energia de ligação dos éxcitons para deformações epitaxiais de compressão para os 3 planos analisados, embora o plano (001) tenha apresentado maior susceptibilidade às modulações das propriedades eletrônicas por engenharia de deformação. Tais resultados sugerem que a eficiência na absorção óptica no visível, a mobilidade dos portadores de carga, levando em consideração as massas efetivas, e a eficiência na separação dos éxcitons fotogerados tendem a melhorar com aplicação de deformações de compressão no BiVO_4 . Por outro lado, o alinhamento do potencial do CBM com relação ao potencial de redução do H^+ piora, embora em valores sutis na ordem de 0,1 V *vs* RHE, quando o óxido metálico é submetido a deformações de compressão. Logo, as análises mostraram que as modificações nas propriedades eletrônicas do BiVO_4 submetido a deformações epitaxiais de compressão em níveis intermediários, $\epsilon_{\text{epitaxial}} = -0.5\%$, deverão melhorar o desempenho do fotocatalisador para a clivagem fotocatalítica da água, por promoverem melhoras na absorção de luz visível, na mobilidade dos portadores de carga e na eficiência de separação de pares

elétron-buraco, mesmo com sutil diminuição do potencial de redução dos íons H^+ .

Portanto, as análises teóricas apresentadas contribuem para o desenvolvimento de fotoanodos baseados em BiVO_4 modificados estrategicamente, apontando para novas possibilidades de pesquisa e desenvolvimento em células fotoeletroquímicas mais eficientes e capazes de atuar na matriz energética para a conversão e uso da energia solar.

Referências

- [1] R. van de Krol and M. Grätzel, *Photoelectrochemical hydrogen production*. Springer Science & Business Media, 2011.
- [2] V. Ş. Ediger, “An integrated review and analysis of multi-energy transition from fossil fuels to renewables,” *Energy Procedia*, vol. 156, p. 2, 2019.
- [3] C. Zou, Q. Zhao, G. Zhang, and B. Xiong, “Energy revolution: from a fossil energy era to a new energy era,” *Natural Gas Industry B*, vol. 3, no. 1, p. 1, 2016.
- [4] S. E. Hosseini and M. A. Wahid, “Hydrogen from solar energy, a clean energy carrier from a sustainable source of energy,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 44, no. 6, p. 4110, 2020.
- [5] M. Grätzel, “Photoelectrochemical cell,” *Nature*, vol. 414, p. 338, 2001.
- [6] V. T. Chebrolu and H.-J. Kim, “Recent progress in quantum dot sensitized solar cells: an inclusive review of photoanode, sensitizer, electrolyte, and the counter electrode,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 7, no. 17, p. 4911, 2019.
- [7] A. Fujishima and K. Honda, “Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode,” *Nature*, vol. 238, no. 5358, p. 37, 1972.
- [8] P. Varadhan, H.-C. Fu, Y.-C. Kao, R.-H. Horng, and J.-H. He, “An efficient and stable photoelectrochemical system with 9% solar-to-hydrogen conversion efficiency via ingap/gaas double junction,” *Nat. Commun.*, vol. 10, no. 1, p. 1, 2019.
- [9] Z. Li, W. Luo, M. Zhang, J. Feng, and Z. Zou, “Photoelectrochemical cells for solar hydrogen production: current state of promising photoelectrodes,

- methods to improve their properties, and outlook,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 2, p. 347, 2013.
- [10] K. Sivula and R. van de Krol, “Semiconducting materials for photoelectrochemical energy conversion,” *Nat. Rev. Mater.*, vol. 1, no. 2, p. 15010, 2016.
- [11] 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.
- [12] L.-J. Guo, J.-W. Luo, T. He, S.-H. Wei, and S.-S. Li, “Photocorrosion-limited maximum efficiency of solar photoelectrochemical water splitting,” *Phys. Rev. Appl.*, vol. 10, p. 064059, 2018.
- [13] C. Jiang, S. J. A. Moniz, A. Wang, T. Zhang, and J. Tang, “Photoelectrochemical devices for solar water splitting – materials and challenges,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, p. 4645, 2017.
- [14] K. Park, Y. J. Kim, T. Yoon, S. David, and Y. M. Song, “A methodological review on material growth and synthesis of solar-driven water splitting photoelectrochemical cells,” *RSC Adv.*, vol. 9, no. 52, p. 30112, 2019.
- [15] J. Li and N. Wu, “Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: a review,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 5, no. 3, p. 1360, 2015.
- [16] A. Fujishima and K. Honda, “Photocorrosion-limited maximum efficiency of solar photoelectrochemical water splitting,” *Nature*, vol. 238, p. 37, 1972.
- [17] Y. Yang, S. Niu, D. Han, T. Liu, G. Wang, and Y. Li, “Progress in developing metal oxide nanomaterials for photoelectrochemical water splitting,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no. 19, p. 1700555, 2017.
- [18] F. F. Abdi and S. P. Berglund, “Recent developments in complex metal oxide photoelectrodes,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 50, p. 193002, apr 2017.
- [19] Z. Zhao, Z. Li, and Z. Zou, “Electronic Structure and Optical Properties of Monoclinic Clinobisvanite BiVO_4 ,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, p. 4746, 2011.

-
- [20] A. J. E. Rettie, H. C. Lee, L. G. Marshall, J. F. Lin, C. Capan, J. Lindemuth, J. S. McCloy, J. Zhou, A. J. Bard, and C. B. Mullins, “Combined charge carrier transport and photoelectrochemical characterization of BiVO_4 single crystals: intrinsic behavior of a complex metal oxide,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 30, p. 11389, 2013.
- [21] H. S. Park, K. E. Kweon, H. Ye, E. Paek, G. S. Hwang, and A. J. Bard, “Factors in the metal doping of BiVO_4 for improved photoelectrocatalytic activity as studied by scanning electrochemical microscopy and first-principles density-functional calculation,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, p. 17870, 2011.
- [22] G. Wang, Y. Ling, X. Lu, F. Qian, Y. Tong, J. Z. Zhang, V. Lordi, C. Rocha Leão, and Y. Li, “Computational and photoelectrochemical study of hydrogenated bismuth vanadate,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 21, p. 10957, 2013.
- [23] H. W. Jeong, T. H. Jeon, J. S. Jang, W. Choi, and H. Park, “Strategic modification of BiVO_4 for improving photoelectrochemical water oxidation performance,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 18, p. 9104, 2013.
- [24] B. Zhang, H. Zhang, Z. Wang, X. Zhang, X. Qin, Y. Dai, Y. Liu, P. Wang, Y. Li, and B. Huang, “Doping strategy to promote the charge separation in BiVO_4 photoanodes,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 211, p. 258, 2017.
- [25] R. P. Antony, P. S. Bassi, F. F. Abdi, S. Y. Chiam, Y. Ren, J. Barber, J. S. C. Loo, and L. H. Wong, “Electrospun Mo-BiVO_4 for efficient photoelectrochemical water oxidation: direct evidence of improved hole diffusion length and charge separation,” *Electrochim. Acta*, vol. 211, p. 173, 2016.
- [26] B. Pattengale, J. Ludwig, and J. Huang, “Atomic insight into the W-doping effect on carrier dynamics and photoelectrochemical properties of BiVO_4 photoanodes,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 3, p. 1421, 2016.
- [27] W. J. Yin, S. H. Wei, M. M. Al-Jassim, J. Turner, and Y. Yan, “Doping properties of monoclinic BiVO_4 studied by first-principles density-functional theory,” *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 155102, 2011.

-
- [28] R. Yalavarthi, R. Zbořil, P. Schmuki, A. Naldoni, and Štěpán Kment, “Elucidating the role of surface states of BiVO_4 with Mo doping and a CoOOH co-catalyst for photoelectrochemical water splitting,” *J. Power Sources*, vol. 483, p. 229080, 2021.
- [29] R. F. Berger, C. J. Fennie, and J. B. Neaton, “Band gap and edge engineering via ferroic distortion and anisotropic strain: The case of SrTiO_3 ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, p. 146804, Sep 2011.
- [30] S. Stoughton, M. Showak, Q. Mao, P. Koirala, D. Hillsberry, S. Sallis, L. F. Kourkoutis, K. Nguyen, L. Piper, D. Tenne, *et al.*, “Adsorption-controlled growth of BiVO_4 by molecular-beam epitaxy,” *APL Mater.*, vol. 1, no. 4, p. 042112, 2013.
- [31] A. Kudo, K. Ueda, H. Kato, and I. Mikami, “Photocatalytic O_2 evolution under visible light irradiation on BiVO_4 in aqueous AgNO_3 solution,” *Catal. Lett.*, vol. 53, no. 3-4, p. 229, 1998.
- [32] A. Kudo, K. Omori, and H. Kato, “A novel aqueous process for preparation of crystal form-controlled and highly crystalline BiVO_4 powder from layered vanadates at room temperature and its photocatalytic and photophysical properties,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, p. 11459, 1999.
- [33] M. D. Bhatt and J. S. Lee, “Recent Theoretical Progress in the Development of Photoanode Materials for Solar Water Splitting Photoelectrochemical Cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, p. 10632, 2015.
- [34] F. F. Abdi, N. Firet, and R. van de Krol, “Efficient BiVO_4 thin film photoanodes modified with cobalt phosphate catalyst and W-doping,” *ChemCatChem*, vol. 5, no. 2, p. 490, 2013.
- [35] J. K. Cooper, S. Gul, F. M. Toma, L. Chen, Y. S. Liu, J. Guo, J. W. Ager, J. Yano, and I. D. Sharp, “Indirect bandgap and optical properties of monoclinic bismuth vanadate,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 6, p. 2969, 2015.

-
- [36] Y. Park, K. J. McDonald, and K. S. Choi, "Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, p. 2321, 2013.
- [37] G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set," *Phys. Rev. B*, vol. 54, p. 11169, 1996.
- [38] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, p. 3865, 1996.
- [39] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for brillouin-zone integrations," *Phys. Rev. B*, vol. 13, p. 5188, 1976.
- [40] L. J. Cheng, C. J. Ping, and L. D. Yu, "Crystal structure and optical observations of BiVO_4 ," *Acta Phys. Sin.*, vol. 32, no. 8, p. 1053, 1983.
- [41] J. K. Cooper, S. Gul, F. M. Toma, L. Chen, P.-A. Glans, J. Guo, J. W. Ager, J. Yano, and I. D. Sharp, "Electronic structure of monoclinic BiVO_4 ," *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 18, p. 5365, 2014.
- [42] A. Walsh, Y. Yan, M. N. Huda, M. M. Al-Jassim, and S. H. Wei, "Band edge electronic structure of BiVO_4 : elucidating the role of the Bi s and V d orbitals," *Chem. Mater.*, vol. 21, p. 547, 2009.
- [43] J. Wiktor, I. Reshetnyak, F. Ambrosio, and A. Pasquarello, "Comprehensive modeling of the band gap and absorption spectrum of BiVO_4 ," *Phys. Rev. Mater.*, vol. 1, no. 2, p. 022401, 2017.
- [44] W. Luo, J. Wang, X. Zhao, Z. Zhao, Z. Li, and Z. Zou, "Formation energy and photoelectrochemical properties of BiVO_4 after doping at Bi^{3+} or V^{5+} sites with higher valence metal ions," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 3, p. 1006, 2013.
- [45] B. Pattengale and J. Huang, "The effect of Mo doping on the charge separation dynamics and photocurrent performance of BiVO_4 photoanodes," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 48, p. 32820, 2016.

-
- [46] P. Pakeetood, P. Reunchan, A. Boonchun, S. Limpijumnong, R. Munprom, R. Ahuja, and J. T-Thienprasert, “Hybrid-functional study of native defects and W/Mo-doped in monoclinic-bismuth vanadate,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, no. 23, p. 14508, 2019.
- [47] E. Marinho Jr and C. Rocha Leão, “Molybdenum defect complexes in bismuth vanadate,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 22, p. 16277, 2020.
- [48] P. A. Varotsos and K. D. Alexopoulos, *Thermodynamics of point defects and their relation with bulk properties*. Elsevier Science, 2013.
- [49] C. Persson, Y. J. Zhao, S. Lany, and A. Zunger, “*n*-Type doping of CuInSe₂ and CuGaSe₂,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 035211, 2005.
- [50] H. P. Komsa, T. T. Rantala, and A. Pasquarello, “Finite-size supercell correction schemes for charged defect calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 045112, 2012.
- [51] C. Rocha Leão and V. Lordi, “Ab initio guided optimization of GaTe for radiation detection applications,” *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 165206, 2011.
- [52] G. Makov and M. C. Payne, “Periodic boundary conditions in ab initio calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 51, p. 4014, 1995.
- [53] S. Lany and A. Zunger, “Assessment of correction methods for the band-gap problem and for finite-size effects in supercell defect calculations: Case studies for ZnO and GaAs,” *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 23, p. 235104, 2008.
- [54] S. Lany and A. Zunger, “Accurate prediction of defect properties in density functional supercell calculations,” *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 17, no. 8, p. 084002, 2009.
- [55] Y. Peter and M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [56] J. S. Park, S. Kim, Z. Xie, and A. Walsh, “Point defect engineering in thin-film solar cells,” *Nat. Rev. Mater.*, vol. 3, no. 7, p. 194, 2018.

-
- [57] K. P. S. Parmar, H. J. Kang, A. Bist, P. Dua, J. S. Jang, and J. S. Lee, “Photocatalytic and photoelectrochemical water oxidation over metal-doped monoclinic BiVO_4 photoanodes,” *ChemSusChem*, vol. 5, no. 10, p. 1926, 2012.
- [58] M. Rohloff, B. Anke, S. Zhang, U. Gernert, C. Scheu, M. Lerch, and A. Fischer, “Mo-doped BiVO_4 thin films—high photoelectrochemical water splitting performance achieved by a tailored structure and morphology,” *Sustain. Energy Fuels*, vol. 1, no. 8, p. 1830, 2017.
- [59] H. Seo, Y. Ping, and G. Galli, “Role of point defects in enhancing the conductivity of BiVO_4 ,” *Chem. Mater.*, vol. 30, no. 21, p. 7793, 2018.
- [60] S. Li, M. S. Sellers, C. Basaran, A. J. Schultz, and D. A. Kofke, “Lattice strain due to an atomic vacancy,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 10, no. 6, p. 2798, 2009.
- [61] K. Momma and F. Izumi, “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 44, no. 6, p. 1272, 2011.
- [62] T. Hughbanks and R. Hoffmann, “Chains of trans-edge-sharing molybdenum octahedra: metal-metal bonding in extended systems,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 105, no. 11, p. 3528, 1983.
- [63] A. Grechnev, R. Ahuja, and O. Eriksson, “Balanced crystal orbital overlap population — a tool for analysing chemical bonds in solids,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 15, no. 45, p. 7751, 2003.
- [64] V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff, and R. Dronskowski, “Crystal orbital hamilton population (COHP) analysis as projected from plane-wave basis sets,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 115, no. 21, p. 5461, 2011.
- [65] S. Maintz, V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff, and R. Dronskowski, “LOBSTER: A tool to extract chemical bonding from plane-wave based dft,” *J. Comput. Chem.*, vol. 37, no. 11, p. 1030, 2016.
- [66] R. Dronskowski and P. E. Blochl, “Crystal orbital Hamilton populations (COHP): energy-resolved visualization of chemical bonding in solids based

- on density-functional calculations,” *J. Phys. Chem.*, vol. 97, no. 33, p. 8617, 1993.
- [67] V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff, and R. Dronskowski, “Crystal orbital Hamilton population (COHP) analysis as projected from plane-wave basis sets,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 115, no. 21, p. 5461, 2011.
- [68] S. Maintz, V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff, and R. Dronskowski, “Analytic projection from plane-wave and PAW wavefunctions and application to chemical-bonding analysis in solids,” *J. Comput. Chem.*, vol. 34, no. 29, p. 2557, 2013.
- [69] M. W. Stoltzfus, P. M. Woodward, R. Seshadri, J. H. Klepeis, and B. Bursten, “Structure and bonding in SnWO_4 , PbWO_4 , and BiVO_4 : lone pairs vs inert pairs,” *Inorg. Chem.*, vol. 46, no. 10, p. 3839, 2007.
- [70] D. K. Mann, J. Xu, N. E. Mordvinova, V. Yannello, Y. Ziouani, N. González-Ballesteros, J. P. Sousa, O. I. Lebedev, Y. V. Kolen’ko, and M. Shatruk, “Electrocatalytic water oxidation over AlFe_2B_2 ,” *Chem. Sci.*, vol. 10, no. 9, p. 2796, 2019.
- [71] M. Khazaei, J. Wang, M. Estili, A. Ranjbar, S. Suehara, M. Arai, K. Esfarjani, and S. Yunoki, “Novel MAB phases and insights into their exfoliation into 2D MBenes,” *Nanoscale*, vol. 11, no. 23, p. 11305, 2019.
- [72] B. R. Ortiz, L. C. Gomes, J. R. Morey, M. Winiarski, M. Bordelon, J. S. Mangum, I. W. H. Oswald, J. A. Rodriguez-Rivera, J. R. Neilson, S. D. Wilson, E. Ertekin, T. M. McQueen, and E. S. Toberer, “New kagome prototype materials: discovery of KV_3Sb_5 , RbV_3Sb_5 , and CsV_3Sb_5 ,” *Phys. Rev. Mater.*, vol. 3, p. 094407, 2019.
- [73] P. Hu, S. S. Pramana, S. Cao, C. K. Ngaw, J. Lin, S. C. J. Loo, and T. T. Y. Tan, “Ion-induced synthesis of uniform single-crystalline sulphide-based quaternary-alloy hexagonal nanorings for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 18, p. 2567, 2013.

-
- [74] P. Roy, C. Das, K. Lee, R. Hahn, T. Ruff, M. Moll, and P. Schmuki, “Oxide nanotubes on Ti-Ru alloys: Strongly enhanced and stable photoelectrochemical activity for water splitting,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 15, p. 5629, 2011.
- [75] W. J. Yin, H. Tang, S.-H. Wei, M. M. Al-Jassim, J. Turner, and Y. Yan, “Band structure engineering of semiconductors for enhanced photoelectrochemical water splitting: The case of TiO_2 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 82, no. 4, p. 045106, 2010.
- [76] A. Loiudice, J. Ma, W. S. Drisdell, T. M. Mattox, J. K. Cooper, T. Thao, C. Giannini, J. Yano, L.-W. Wang, I. D. Sharp, *et al.*, “Bandgap tunability in Sb-alloyed BiVO_4 quaternary oxides as visible light absorbers for solar fuel applications,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 42, p. 6733, 2015.
- [77] C. Jiang, R. Wang, and B. A. Parkinson, “Combinatorial approach to improve photoelectrodes based on BiVO_4 ,” *ACS Comb. Sci.*, vol. 15, no. 12, p. 639, 2013.
- [78] P. Newhouse, D. Guevarra, M. Umehara, S. Reyes-Lillo, L. Zhou, D. Boyd, S. Suram, J. Cooper, J. Haber, J. Neaton, and J. Gregoire, “Combinatorial alloying improves bismuth vanadate photoanodes via reduced monoclinic distortion,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, no. 9, p. 2444, 2018.
- [79] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, p. B864, 1964.
- [80] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, p. A1133, 1965.
- [81] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, p. 17953, 1994.
- [82] F. P. Sabino, S.-H. Wei, and A. Janotti, “Enabling visible-light absorption and p -type doping in In_2O_3 by adding bi,” *Phys. Rev. Mater.*, vol. 3, p. 034605, 2019.

-
- [83] V. Popescu and A. Zunger, “Extracting E versus \vec{k} effective band structure from supercell calculations on alloys and impurities,” *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 085201, 2012.
- [84] P. V. 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,” *Phys. Rev. B*, vol. 89, no. 4, p. 041407, 2014.
- [85] P. V. Medeiros, S. S. Tsirkin, S. Stafström, and J. Björk, “Unfolding spinor wave functions and expectation values of general operators: Introducing the unfolding-density operator,” *Phys. Rev. B*, vol. 91, no. 4, p. 041116, 2015.
- [86] D. Zhou, L.-X. Pang, W.-G. Qu, C. A. Randall, J. Guo, Z.-M. Qi, T. Shao, and X. Yao, “Dielectric behavior, band gap, in situ x-ray diffraction, raman and infrared study on $(1 - x)\text{BiVO}_4\text{-}x(\text{Li}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{MoO}_4$ solid solution,” *RSC Adv.*, vol. 3, no. 15, p. 5009, 2013.
- [87] K. P. S. Parmar, H. J. Kang, A. Bist, P. Dua, J. S. Jang, and J. S. Lee, “Photocatalytic and photoelectrochemical water oxidation over metal-doped monoclinic BiVO_4 photoanodes,” *ChemSusChem*, vol. 5, no. 10, p. 1926, 2012.
- [88] B. Lamm, B. J. Trześniewski, H. Döscher, W. A. Smith, and M. Stefik, “Emerging postsynthetic improvements of BiVO_4 photoanodes for solar water splitting,” *ACS Energy Lett.*, vol. 3, no. 1, p. 112, 2017.
- [89] X. Zhang and A. Schleife, “Nonequilibrium BN-ZnO: Optical properties and excitonic effects from first principles,” *Phys. Rev. B*, vol. 97, p. 125201, 2018.
- [90] G. C. La Rocca, “Wannier–mott excitons in semiconductors,” in *Electronic excitations in organic nanostructures*, vol. 31 of *Thin Films and Nanostructures*, p. 97, Academic Press, 2003.
- [91] T. W. Kim, Y. Ping, G. A. Galli, and K.-S. Choi, “Simultaneous enhancements in photon absorption and charge transport of bismuth vanadate photoanodes for solar water splitting,” *Nat. Commun.*, vol. 6, p. 8769, 2015.

-
- [92] M. Ziwrtsch, S. Müller, H. Hempel, T. Unold, F. F. Abdi, R. van de Krol, D. Friedrich, and R. Eichberger, “Direct time-resolved observation of carrier trapping and polaron conductivity in BiVO_4 ,” *ACS Energy Lett.*, vol. 1, no. 5, p. 888, 2016.
- [93] J. Bardeen and W. Shockley, “Deformation potentials and mobilities in non-polar crystals,” *Phys. Rev.*, vol. 80, p. 72, 1950.
- [94] C. G. Van de Walle and R. M. Martin, ““absolute” deformation potentials: Formulation and ab initio calculations for semiconductors,” *Physical review letters*, vol. 62, no. 17, p. 2028, 1989.
- [95] A. F. U. Islam, M. N. H. Liton, H. T. Islam, M. Al Helal, and M. Kamruzzaman, “Mechanical and thermodynamical stability of BiVO_4 polymorphs using first-principles study,” *Chin. Phys. B*, vol. 26, no. 3, p. 036301, 2017.
- [96] B. Liao, J. Zhou, B. Qiu, M. S. Dresselhaus, and G. Chen, “Ab initio study of electron-phonon interaction in phosphorene,” *Phys. Rev. B*, vol. 91, p. 235419, 2015.
- [97] E. Parton and P. Verheyen, “Strained silicon—the key to sub-45 nm CMOS,” *III-Vs Review*, vol. 19, no. 3, p. 28, 2006.
- [98] H. Shu, J. Guo, and X. Niu, “Electronic, photocatalytic, and optical properties of two-dimensional boron pnictides,” *J. Mater. Sci.*, vol. 54, no. 3, p. 2278, 2019.
- [99] S. Tilley, S. Lany, and R. van de Krol, *Advances in Photoelectrochemical Water Splitting: Theory, Experiment and Systems Analysis*. Energy and Environment Series, Royal Society of Chemistry, 2018.
- [100] E. E. Benson, E. M. Miller, S. U. Nanayakkara, D. Svedruzic, S. Ferrere, N. R. Neale, J. van de Lagemaat, and B. A. Gregg, “Semiconductor-to-metal transition in rutile TiO_2 induced by tensile strain,” *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 5, p. 2173, 2017.

-
- [101] R. Li, F. Zhang, D. Wang, J. Yang, M. Li, J. Zhu, X. Zhou, H. Han, and C. Li, “Spatial separation of photogenerated electrons and holes among {010} and {110} crystal facets of BiVO₄,” *Nat. Commun.*, vol. 4, p. 1432, 2013.
- [102] S. Khalid and A. Janotti, “Trivial to nontrivial topology transition in rare-earth pnictides with epitaxial strain,” *Phys. Rev. B*, vol. 102, p. 035151, 2020.
- [103] W. Setyawan and S. Curtarolo, “High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 49, no. 2, pp. 299–312, 2010.
- [104] Y. Wu, G. Chen, S.-H. Wei, M. Al-Jassim, and Y. Yan, “Unusual nonlinear strain dependence of valence-band splitting in ZnO,” *Phys. Rev. B*, vol. 86, no. 15, p. 155205, 2012.
- [105] I. N. Levine, D. H. Busch, and H. Shull, *Quantum chemistry*, vol. 7. Pearson Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 2014.
- [106] C. A. M. Acosta, *O acoplamento Spin-Orbita no estudo de fases topológicas em uma rede hexagonal de baricentros*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2013.
- [107] S.-H. Wei and A. Zunger, “Optical properties of zinc-blende semiconductor alloys: Effects of epitaxial strain and atomic ordering,” *Phys. Rev. B*, vol. 49, no. 20, p. 14337, 1994.
- [108] K. E. Kweon and G. S. Hwang, “Structural phase-dependent hole localization and transport in bismuth vanadate,” *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 205202, 2013.
- [109] J. Kohanoff, *Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods*. Cambridge University Press, 2006.
- [110] E. Kaxiras, *Atomic and electronic structure of solids*. Cambridge University Press, 2003.
- [111] K. Capelle, “A Bird’s-Eye View of Density-Functional Theory,” *Braz. J. Phys.*, vol. 36, no. 4A, p. 1318, 2006.

-
- [112] W. Kohn, “Nobel lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 71, no. 5, p. 1253, 1999.
- [113] D. M. Ceperley and B. J. Alder, “Ground state of the electron gas by a stochastic method,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, p. 566, 1980.
- [114] R. W. Godby, M. Schlüter, and L. Sham, “Accurate exchange-correlation potential for silicon and its discontinuity on addition of an electron,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, p. 2415, 1986.
- [115] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, “Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 64, no. 4, p. 1045, 1992.
- [116] G. R. Schleder, E. Marinho Jr, D. J. R. Baquiao, Y. M. Celaschi, F. Golino, G. M. Dalpian, and P. A. S. Autreto, “Tuning hydrogen adsorption and electronic properties from graphene to fluorographene,” *Phys. Rev. Mater.*, vol. 4, p. 074005, 2020.
- [117] C. R. S. V. Boas, B. Focassio, E. Marinho Jr, D. G. Larrude, M. C. Salvadori, C. R. Leão, and D. J. Dos Santos, “Characterization of nitrogen doped graphene bilayers synthesized by fast, low temperature microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, p. 1, 2019.
- [118] E. Marinho Jr, R. C. Carbonari, S. M. Malmonge, and C. R. Leão, “Mechanical behavior of bovine pericardium treated with hyaluronic acid derivative for bioprosthetic aortic valves,” *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.*, 2019.
- [119] J. C. Alvarez-Quiceno, G. R. Schleder, E. Marinho Jr, and A. Fazzio, “Adsorption of 3d, 4d, and 5d transition metal atoms on β_{12} -borophene,” *J. Phys. Condens. Matter.*, vol. 29, no. 30, p. 305302, 2017.
- [120] F. E. N. Ramirez, E. Marinho Jr, C. R. Leão, and J. A. Souza, “Comprehensive theoretical and experimental study of electrical transport mechanism on BiFeO₃ multiferroic nanoparticles,” *J. Alloys Compd.*, vol. 720, p. 47, 2017.

APÊNDICE A

Fundamentos da Teoria Quântica de Muitos Corpos

A.1 Sistemas de Muitos Corpos

No formalismo da mecânica quântica, o estado microscópico de um dado sistema constituído por íons e elétrons interagentes pode ser descrito pela equação de Schrödinger independente do tempo, que em condições não-relativísticas é dada por:

$$\hat{H}\Psi(\{\mathbf{R}_I, \mathbf{r}_i\}) = E\Psi(\{\mathbf{R}_I, \mathbf{r}_i\}), \quad (\text{A.1})$$

onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano do sistema, $\Psi(\{\mathbf{R}_I, \mathbf{r}_i\})$ é a função de onda total, com \mathbf{R}_I e \mathbf{r}_i os vetores posição dos íons e elétrons, respectivamente, e E é o autovalor de energia.

A Hamiltoniana de muitos corpos na Eq. A.1 contém operadores de energia cinética e potencial, conforme descrito a seguir utilizando unidades atômicas¹:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2M_I} \sum_I \nabla_I^2 - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{I,i} \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (\text{A.2})$$

Na Eq. A.2, os dois primeiros termos representam os operadores energia cinética dos núcleos e dos elétrons, respectivamente; o terceiro termo representa a energia potencial devido à atração entre os elétrons e os núcleos; o quarto termo representa

¹Unidades atômicas: sistema de unidades adimensionais utilizado em cálculos de mecânica quântica para simplificar a notação. Adotamos neste caso $e = \hbar = m_e = a_0 = 4\pi/\epsilon_0 = 1$.

a energia potencial de repulsão entre os núcleos e o quinto a de repulsão entre elétrons.

Tipicamente, o tempo de resposta dos núcleos à reconfiguração dos campos atuantes no sistema é muito maior que o dos elétrons. Neste caso podemos tratar os elétrons como interagentes entre si sob ação de um campo estático gerado pelos caroços. Com isto, a equação de Schrödinger pode ser separada em uma parte nuclear e outra eletrônica, de modo que a parte eletrônica incorpora a posição dos núcleos como parâmetros constantes ao invés de variáveis dinâmicas. Esta abordagem é denominada *aproximação de Born-Oppenheimer*.

Então a Hamiltoniana descrita na Eq. A.2 pode ser reescrita como:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{I,i} \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (\text{A.3})$$

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:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \approx \chi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \phi(\mathbf{R}), \quad (\text{A.4})$$

onde \mathbf{r} são as coordenadas eletrônicas e \mathbf{R} as nucleares.

A separação de variáveis proposta por Born-Oppenheimer permite-nos resolver a parte eletrônica do sistema separadamente de sua parte nuclear, considerando agora os vetores posição dos íons \mathbf{R} como parâmetros fixos e não mais como variáveis. Podemos então, a partir da configuração de equilíbrio da núvem eletrônica assim obtida, calcular as forças atuando sobre os núcleos, e conforme os resultados obtidos há que se calcular uma nova configuração de equilíbrio para os núcleos. O procedimento é repetido iterativamente até que seja alcançada a configuração de equilíbrio eletrônico e iônico do sistema.

Portanto, a Hamiltoniana de muitos corpos para a parte eletrônica do problema torna-se:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ion} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (\text{A.5})$$

onde o potencial Coulombiano V_{ion} descreve o potencial dos núcleos sentido por cada elétron e é descrito por:

$$V_{ion} = - \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|}. \quad (\text{A.6})$$

Mesmo com todas as simplificações, resolver a Eq. de Schrödinger de muitos corpos é um desafio extremamente difícil. Há, contudo, algumas aproximações e métodos que foram desenvolvidos ao longo dos anos com o intuito de se obter soluções numéricas para esta equação. Iremos discutir algumas destas abordagens nas seções a seguir.

A.2 Método autoconsistente de Hartree

Em 1928, pouco tempo após Schrödinger ter publicado sua famosa equação, Douglas R. Hartree propôs uma aproximação para resolver problemas de muitos corpos. O método tem sua contribuição histórica por ser capaz de fornecer resultados aproximados das soluções para sistemas de muitos corpos, além de introduzir os conceitos de autoconsistência e de campo autoconsistente.

A suposição primordial foi a de que a função de onda de muitos corpos poderia ser escrita como um produto de orbitais de um elétron, denominado produto de Hartree [109]:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \prod_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{r}_i). \quad (\text{A.7})$$

Hartree introduziu também o conceito de campo autoconsistente, propondo que o potencial sentido por um elétron em um átomo multieletrônico seria um potencial central devido aos núcleos junto com os demais elétrons [109].

Precisamos então calcular a energia total para o *ansatz* descrito na Eq. A.7, aplicando o princípio variacional com respeito aos orbitais de um elétron ϕ_i . Para tanto, inicialmente reescrevemos a Hamiltoniana da seguinte forma:

$$H(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N h_1(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N V_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j), \quad (\text{A.8})$$

onde

$$h_1(\mathbf{r}_i) = -\nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V_{\text{ion}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}_i) \quad (\text{A.9})$$

é um operador de um elétron denominada Hamiltoniana de caroço. Este operador descreve o movimento de um elétron devido ao campo gerado pelos demais elétrons. Este termo, entretanto, não considera as interações deste com os demais elétrons. Tais interações são levadas em consideração no segundo termo V_2 , que representa

uma interação Coulombiana elétron-elétron [109]:

$$V_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (\text{A.10})$$

A energia total variacional é composta por 2 termos: um que surge do operador de um elétron h_1 e outra contribuição do potencial V_2 . Para h_1 , a contribuição para a energia é

$$E^{(1)} = \sum_{i=1}^N \langle \Psi | h_1(\mathbf{r}_i) | \Psi \rangle \quad (\text{A.11})$$

$$= \langle \phi_1 \phi_2 \dots \phi_N | h_1(\mathbf{r}_1) | \phi_1 \phi_2 \dots \phi_N \rangle \\ + \langle \phi_1 \phi_2 \dots \phi_N | h_1(\mathbf{r}_2) | \phi_1 \phi_2 \dots \phi_N \rangle + \dots \quad (\text{A.12})$$

$$= \langle \phi_1 | h_1(\mathbf{r}_1) | \phi_1 \rangle + \langle \phi_2 | h_1(\mathbf{r}_2) | \phi_2 \rangle + \dots + \langle \phi_N | h_1(\mathbf{r}_N) | \phi_N \rangle, \quad (\text{A.13})$$

assumindo que os orbitais de um elétron são ortonormais. Portanto, temos que

$$E^{(1)} = \sum_{i=1}^N E_{ii}, \quad (\text{A.14})$$

onde $E_{ii} = \langle \phi_i | h_1(\mathbf{r}_i) | \phi_i \rangle$.

Uma análise similar pode ser feita para a contribuição do termo V_2 :

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \langle \Psi | V_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) | \Psi \rangle, \quad (\text{A.15})$$

embora neste caso os elementos de matriz do operador de 2 elétrons não possam ser fatorados:

$$J_{ij} = \langle \phi_i \phi_j | V_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) | \phi_i \phi_j \rangle, \quad (\text{A.16})$$

sendo estas integrais denominadas *integrais de Coulomb*. Esta integral pode ser reescrita considerando as densidades de carga parciais $n_i = |\phi_i|^2$:

$$J_{ij} = \iint n_i(\mathbf{r}_i) V_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) n_j(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j. \quad (\text{A.17})$$

A contribuição para a energia devido ao termo de 2 elétrons fica

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N J_{ij}. \quad (\text{A.18})$$

Sumarizando, a energia total de um sistema eletrônico na aproximação de Hartree é dada por [109]:

$$E_H = \sum_{i=1}^N E_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N J_{ij}. \quad (\text{A.19})$$

Podemos estudar a variação desta energia total com relação aos orbitais $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ tomados independentemente:

$$\delta \left[E_H - \sum_i \epsilon_i (\langle \phi_i | \phi_i \rangle - 1) \right] = 0, \quad (\text{A.20})$$

onde ϵ_i são multiplicadores de Lagrange. Esta variação resulta em um conjunto de equações de Schrödinger de uma partícula em um potencial efetivo e dependente do estado, que leva em consideração a interação com o campo eletrostático dos outros elétrons,

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + v_i^{\text{eff}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{A.21})$$

onde o potencial efetivo é dado por:

$$v_i^{\text{eff}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = V_{\text{ion}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + \sum_{j \neq i} \left\langle \phi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right| \phi_j \right\rangle. \quad (\text{A.22})$$

O conjunto de N equações diferenciais parciais acopladas (Eq. A.21) pode ser resolvido minimizando a energia em relação a um conjunto de parâmetros variacionais para uma função de onda tentativa ou, alternativamente, recalculando o potencial efetivo (Eq. A.22) usando as soluções da Eq. A.21, e resolvendo a equação de Schrödinger novamente. Este procedimento deve ser repetido até que as funções de onda de entrada e saída (ou o potencial efetivo) sejam matematicamente os mesmos. Nesse caso, diz-se que a autoconsistência foi alcançada [109].

A.3 Aproximação de Hartree-Fock

A aproximação de Hartree trata os elétrons como partículas distinguíveis (aproximação de elétron independente). Entretanto, os elétrons são partículas indistinguíveis de spin 1/2, i.e., são férmions. O princípio de exclusão de Pauli afirma que dois férmions não podem ocupar o mesmo estado quântico porque a função de onda de muitos férmions deve ser anti-simétrica na troca de partículas. O método de Hartree não descreve este fator fundamental e, como consequência, a descrição eletrônica do problema de muitos corpos é incompleta [109].

A incorporação da natureza fermiônica dos elétrons na função de onda de muitos corpos $\Psi(\{\mathbf{r}_i\})$ foi feita em 1930, quando John Slater e Vladimir Fock propuseram

a escolha de $\Psi(\{\mathbf{r}_i\})$ como um produto antisimetrizado de N spin-orbitais ortonormais $\phi_k(\{\mathbf{r}_i\})$. Esta função de onda pode ser descrita na forma de um determinante denominado determinante de Slater [110]:

$$\Psi^{\text{HF}}(\{\mathbf{r}_i\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_1(\mathbf{r}_N) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{r}_1) & \phi_N(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}, \quad (\text{A.23})$$

onde N representa o número total de elétrons no sistema. De acordo com a Eq. A.23, a troca de duas partículas é equivalente à troca de duas colunas, o que produz, devido a uma propriedade conhecida dos determinantes, uma mudança de sinal. Importante também verificar que se duas linhas forem iguais, o determinante é nulo, e portanto todos os orbitais ϕ_i devem ser diferentes.

Embora ainda não seja completamente geral, esta função de onda descrita por um determinante de Slater introduz a contribuição na energia devido à troca eletrônica de maneira exata. A aproximação que consiste em postular a função de onda de muitos corpos cf. Eq. A.23 é denominada *aproximação de Hartree-Fock* [109]. Para o *ansatz* na forma de determinante de Slater, análogo ao procedimento proposto por Hartree, a contribuição na energia do termo de um elétron h_1 permanece da mesma forma:

$$E^{(1)} = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | h_1(\mathbf{r}_i) | \phi_i \rangle = \sum_{i=1}^N E_{ii}. \quad (\text{A.24})$$

As integrais de Coulomb também permanecem também semelhantes:

$$J_{ij} = \langle \phi_i \phi_j | V_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) | \phi_i \phi_j \rangle = \iint n_i(\mathbf{r}_i) V_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) n_j(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j. \quad (\text{A.25})$$

Há, neste caso, um termo na contribuição de energia para o potencial V_2 denominado *integrais de Exchange*:

$$K_{ij} = \langle \phi_i \phi_j | V_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) | \phi_j \phi_i \rangle, \quad (\text{A.26})$$

em que os orbitais ϕ_i aparecem associados a diferentes elétrons, enquanto que nas integrais de Coulomb estão associados com o mesmo elétron [109].

A energia total de Hartree-Fock é descrita como:

$$E_{\text{HF}} = \sum_{i=1}^N E_{ii} + \frac{1}{2} (J_{ij} - K_{ij}). \quad (\text{A.27})$$

Análogo ao método de Hartree, podemos então calcular a variação da energia E_{HF} com relação aos spin-orbitais ϕ_i . Obtemos como resultado [110]:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + v_i^{\text{eff}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) - \sum_{j \neq i} \left\langle \phi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right| \phi_i \right\rangle \phi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{A.28})$$

onde o potencial efetivo é o mesmo mostrado na Eq. A.22. As Eq. A.28 são denominadas equações de Hartree-Fock, e contêm um termo a mais que a Eq. A.21, referente ao termo de *exchange*. Este termo descreve os efeitos de troca entre elétrons, que colocamos na função de onda de muitos Hartree-Fock por construção. As equações de Hartree-Fock também são resolvidas de modo autoconsistente.

A função de onda Hartree-Fock é responsável pela maior parte da energia total (cerca de 99%) [109]. No contexto dos métodos baseados em Hartree-Fock, A diferença entre a energia do estado fundamental (utilizando as exatas funções de onda de muitos corpos) e a E_{HF} é chamada energia de correlação [109, 111].

A.4 O modelo de Thomas-Fermi

Uma aproximação baseada somente na densidade eletrônica foi introduzida independentemente por Llewellyn Hilleth Thomas e Enrico Fermi em 1927. Estes pesquisadores empregaram um modelo estatístico para aproximar a distribuição dos elétrons nos átomos, o qual ficou conhecido como *modelo de Thomas-Fermi*.

A essência deste modelo está em contornar as dificuldades impostas aos cálculos de sistemas de muitos corpos devido à complexidade da descrição da função de onda Ψ , por meio de descrições baseadas na densidade eletrônica do sistema. De fato, a aplicação da densidade eletrônica como variável básica facilita a descrição dos sistemas de muitos corpos: para um sistema com N elétrons, a função de onda Ψ é uma função de $3N$ coordenadas. Caso Ψ seja representada no espaço real em uma rede contendo 20 pontos para cada coordenada, 20^{3N} valores serão necessários para descrever Ψ . 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 [111].

O modelo de Thomas-Fermi (1927) está baseado na hipótese de que os elétrons estão distribuídos uniformemente em um espaço de fase hexadimensional, e que

cada par de elétrons ocupa um volume h^3 , com h sendo a constante de Planck. Tal distribuição eletrônica é denominada gás de elétrons uniforme.

O modelo considera elétrons interagentes se movendo sob ação de um potencial externo $V(\mathbf{r})$, e fornece uma relação simplificada entre este potencial e a distribuição de densidade $n(\mathbf{r})$ [112]:

$$n(\mathbf{r}) = \gamma [\mu - V_{\text{eff}}(\mathbf{r})]^{3/2}, \quad \lambda = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar} \right)^{3/2}, \quad (\text{A.29})$$

onde

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) := V(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (\text{A.30})$$

O termo μ na Eq. A.29 é o potencial químico independente de \mathbf{r} [112].

A Eq. A.29 é baseada na expressão

$$n = \gamma (\mu - V)^{3/2} \quad (\text{A.31})$$

para a densidade de um gás de elétron uniforme degenerado em um potencial constante V .

Uma vez que a Eq. A.29 ignora gradientes do potencial $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$, é evidente que a teoria poderia ser aplicada para sistemas cuja densidade varia lentamente [112].

A teoria de Thomas-Fermi foi uma aproximação grosseira da solução exata da equação de Schrödinger de muitos elétrons. Além disso, como a teoria foi expressa em termos de da densidade eletrônica $n(r)$ ao invés da descrição utilizando funções de onda $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, não estava claro como estabelecer uma conexão estrita entre estas variáveis-chave [112]

A.5 Teoria do funcional da densidade

A teoria do funcional da densidade (DFT) é uma notável teoria que teve grande impacto em cálculos de propriedades de moléculas e sólidos. A importância e sucesso desta teoria deu ao seu principal idealizador, Walter Kohn, o prêmio Nobel de química em 1998, compartilhado com o químico computacional John A. Pople. Fundamentalmente, a DFT propõe trocar a descrição dos problemas de muitos corpos utilizando complicadas funções de onda $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ por uma descrição muito mais simples e eficiente baseada na densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$.

Seus alicerces são dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn em artigo seminal publicado em 1964 [79]. O primeiro teorema propõe a utilização da densidade eletrônica do sistema, $n(\mathbf{r})$, como variável fundamental na descrição de sistemas quânticos:

Teorema 1. *O potencial externo $v(\mathbf{r})$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$, a menos de uma constante aditiva trivial.*

De acordo com o primeiro teorema de Hohenberg e Kohn, 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.

O segundo teorema apresentado por Hohenberg e Kohn no mesmo artigo seminal [79] prova utilizando o princípio variacional que a energia do estado fundamental do sistema, que é um funcional da densidade eletrônica ($E_0[n(\mathbf{r})]$, como consequência do primeiro teorema), é mínima para a densidade eletrônica correta:

Teorema 2. *A energia do estado fundamental $E_0[n]$ assume um valor mínimo para a densidade $n(\mathbf{r})$ exata.*

Isto significa que, baseado no princípio variacional, partindo de uma densidade eletrônica tentativa, pode-se desenvolver métodos iterativos de minimização da energia total do sistema, aproximando-se a densidade tentativa à densidade eletrônica do estado fundamental considerando uma precisão arbitrária.

Porém, a metodologia para se determinar a densidade eletrônica correta não é algo trivial. Em 1965, Kohn e Sham propuseram em outro artigo seminal da DFT um método autoconsistente para obter a densidade eletrônica de um sistema não-homogêneo de elétrons interagentes aplicando o formalismo da DFT [80]. Este sistema auxiliar foi proposto pelos autores para representar um sistema de muitos corpos e facilitar a abordagem do problema. A seguir, apresentamos o formalismo para descrição dos orbitais e equações de Kohn-Sham.

O funcional da energia total $E[n]$ de um sistema de muitos corpos pode ser escrito como

$$E[n] = \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n], \quad (\text{A.32})$$

onde $n(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica, $v(\mathbf{r})$ é o potencial externo e $F[n]$ é um funcional universal dado por:

$$F[n] = T[n] + V_{ee}[n]. \quad (\text{A.33})$$

O primeiro termo do funcional universal representa o funcional da energia cinética

$$T[n] = \left\langle \Psi \left| -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \right| \Psi \right\rangle. \quad (\text{A.34})$$

O segundo termo representa o potencial de repulsão eletrônica:

$$V_{ee}[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[n], \quad (\text{A.35})$$

em que o primeiro termo representa a interação coulombiana (repulsão clássica) entre os elétrons e o segundo termo, $E_{xc}[n]$, é um termo não-clássico denominado *energia de troca e correlação*.

No artigo de 1965, Kohn e Sham [80] propuseram a seguinte abordagem: para um sistema de muitos corpos interagentes, com densidade de estado fundamental $n(\mathbf{r})$, existe um sistema de referência não-interagente que tem exatamente a mesma densidade de estado fundamental. Esta abordagem tornou menos custoso o processo de obtenção de soluções para problemas de muitos corpos, pois a descrição de partículas não-interagentes pode ser feita utilizando funções de onda de muitos corpos $\Psi(\mathbf{r})$ na forma de determinante de Slater, cf. Eq. A.23. Com isso, a energia cinética e a densidade eletrônica podem ser expressas em termos de orbitais de uma partícula:

$$T_s[n] = \sum_i \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \right| \phi_i \right\rangle, \quad (\text{A.36})$$

e

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i|^2. \quad (\text{A.37})$$

Então, o funcional de energia pode ser reescrito como

$$E[n] = T_s[n] + V_{ee}[n] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{A.38})$$

$$= \sum_i \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \right| \phi_i \right\rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (\text{A.39})$$

$$+ \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[n]. \quad (\text{A.40})$$

O princípio variacional pode ser utilizado para encontrar o mínimo da $E[n]$ mesmo no espaço de Hilbert formado pelos orbitais ϕ_i . Para isso, precisamos utilizar

uma base de orbitais ortonormais:

$$\int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij}. \quad (\text{A.41})$$

Utilizando então o formalismo dos multiplicadores de Lagrange, devemos definir o funcional de N orbitais denominado *funcional de Lagrange*:

$$\Omega[\{\phi_i\}] = E[n] - \sum_i \sum_j \lambda_{ij} \left(\int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \delta_{ij} \right), \quad (\text{A.42})$$

onde λ_{ij} são multiplicadores de Lagrange. Para que $E[n]$ seja mínimo, é necessário que

$$\frac{\delta \Omega[\{\phi_i\}]}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} = 0. \quad (\text{A.43})$$

Então, da condição A.43 e impondo a restrição A.41, podemos utilizar a regra na cadeia na Eq. A.42 para obtermos:

$$\frac{\delta E}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} = \frac{\delta E}{\delta n} \frac{\delta n}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} = \frac{\delta E}{\delta n} \phi_i(\mathbf{r}) = \sum_i \lambda_{ij} \phi_i(\mathbf{r}). \quad (\text{A.44})$$

Retomando a Eq. A.40, obtemos finalmente:

$$\begin{aligned} \frac{\delta E[n]}{\delta n} \phi_i(\mathbf{r}) &= \frac{\delta}{\delta n} \left(\sum_i \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \right) \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) \phi_i(\mathbf{r}) + \frac{\delta}{\delta n} \left(\int v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) \phi_i(\mathbf{r}) \\ &\quad + \frac{\delta}{\delta n} \left(\frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \right) \phi_i(\mathbf{r}) + \frac{\delta}{\delta n} E_{xc}[n] \phi_i(\mathbf{r}) \\ &= \sum_i \lambda_{ij} \phi_i(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (\text{A.45})$$

Analisemos, então, cada um dos termos da Eq. A.45:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\delta E[n]}{\delta n} \phi_i &= \frac{\delta E[n]}{\delta \phi_i^*} \Rightarrow \frac{\delta}{\delta \phi_i^*} \left(\sum_i \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \right) \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) = -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \phi_i(\mathbf{r}) \\ \frac{\delta}{\delta n} \left(\int v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) &\equiv V_{ext}(\mathbf{r}) \\ \frac{\delta}{\delta n} \left(\frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \right) &= \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \equiv V_H(\mathbf{r}) \\ \frac{\delta}{\delta n} E_{xc}[n] &\equiv \mu_{xc}[n]. \end{aligned} \right. \quad (\text{A.46})$$

O termo $-\frac{1}{2} \nabla^2$ representa a energia cinética do sistema de partículas não-interagentes $T_s[n]$, $V_{ext}(\mathbf{r})$ é o potencial externo devido à presença dos núcleos, $V_H(\mathbf{r})$ é o potencial coulombiano (potencial de Hartree), e μ_{xc} é o potencial de *troca-correlação*.

Aplicando os resultados apresentados em A.46 na Eq. A.45, e considerando $\sum_i \lambda_{ij} \equiv \epsilon_i$ temos

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + \mu_{xc}[n] \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (\text{A.47})$$

Definindo-se o potencial $\varphi(\mathbf{r})$ tal que $\varphi(\mathbf{r}) \equiv V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r})$, podemos portanto obter $n(\mathbf{r})$ que satisfaz as condições descritas acima resolvendo a equação de Schrödinger de uma partícula:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \varphi(\mathbf{r}) + \mu_{xc}[n(\mathbf{r})] \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (\text{A.48})$$

com $n = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2$, cf. Eq. A.37.

As Eqs. A.48, considerando A.46 e A.37, são denominadas Equações de Kohn-Sham.

As equações de Kohn-Sham têm a forma da Eq. de Schrödinger para partículas independentes sob ação de um potencial médio que precisa ser determinado por método autoconsistente, conforme descrito no fluxograma mostrado na Fig. A.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 $v^{KS}(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r}) + \mu_{xc}[n(\mathbf{r})]$, associado à densidade eletrônica, e utilizá-lo para resolver a Eq. A.48. Os orbitais de Kohn-Sham obtidos como resultado são utilizados para calcular uma nova densidade eletrônica $n^{I+1}(\mathbf{r})$, cf. Eq. A.37. Este processo iterativo é repetido até que seja obtida a autoconsistência entre as densidades eletrônicas de entrada e de saída.

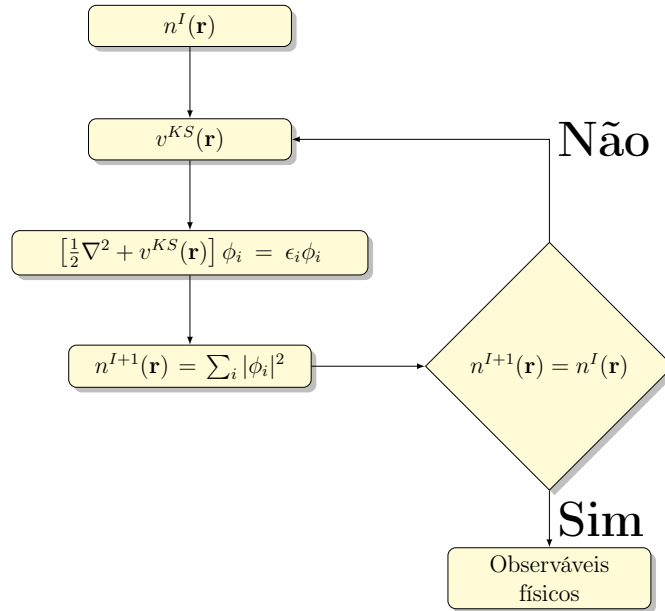


FIG. A.1. Formulação autoconsistente do método de Kohn-Sham.

O termo de correlação e troca $E_{xc}[n]$ contém contribuição devido à interação de troca, descrito de maneira exata nas equações de Hartree-Fock (Eq. A.28), e

informações sobre a correlação eletrônica, além de parcela da energia cinética. A forma exata deste funcional é desconhecida, neste termo são introduzidas todas as imprecisões das equações de Kohn-Sham, resultantes da proposição de descrever o sistema de muitas partículas interagentes como sendo um sistema de partículas independentes sob ação de um campo médio.

A.5.1 Aproximações para o Funcional de Troca e Correlação

Para resolvermos as equações de Kohn-Sham, é preciso descrever o potencial efetivo de Kohn-Sham $v^{KS}(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r}) + \mu_{xc}[n(\mathbf{r})]$, e para isso é necessário especificar o funcional de troca e correlação $E_{xc}[n]$. Porém, a forma analítica deste funcional não é conhecida. Há, contudo, um caso em que o potencial de correlação e troca pode ser obtido exatamente: o gás de elétrons homogêneo (HEG), utilizado no modelo de Thomas-Fermi. Nesta primeira aproximação, proposta por Kohn e Sham no artigo de 1965 [80] e denominada *aproximação de densidade local* (LDA, do termo em inglês), a nuvem eletrônica do sistema estudado é dividida em pequenas porções de densidade e cada uma delas é tratada como um HEG.

Na aproximação LDA, a energia de troca $\epsilon_X^{LDA}[n]$ é obtida a partir da energia de troca por unidade de volume do HEG: $\epsilon_x^{hom}(n) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n(\mathbf{r})^{1/3}$. Com isto, o funcional da energia de troca pode ser escrito como:

$$E_x^{LDA}[n] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int n(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r}. \quad (\text{A.49})$$

Já a energia de correlação é mais complexa de ser determinada já que $\epsilon_c^{hom}[n]$ não é conhecida. Na aproximação LDA, o funcional de correlação $E_c^{LDA}[n]$ é determinado por parametrização de cálculos de Monte-Carlo quântico, como proposto por Ceperley e Alder [113].

Em suma, o funcional $E_{xc}^{LDA}[n]$ é dado por:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (\text{A.50})$$

onde $\epsilon_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r}))$ representa o termo de correlação e troca por elétron de um HEG com densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$. Estes cálculos são possíveis pois o HEG é caracterizado por um único parâmetro, que é a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$. Contudo, a

aproximação LDA exata para sistemas homogêneos fornece bons resultados somente para sistemas com densidades de elétrons que variam muito lentamente [112].

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 [114].

Com o intuito de melhorar a descrição da densidade eletrônica de sistemas mais complexos, como moléculas e sólidos, foram incluídos outros termos de ordem maior à aproximação LDA. Estas novas aproximações para o termo de troca e correlação levam em consideração expansões mais gerais de $n(\mathbf{r})$ e $\nabla n(\mathbf{r})$, e são denominadas *aproximações de gradientes generalizados* (GGA).

O funcional $E_{xc}^{GGA}[n]$ tem a forma geral dada por:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (\text{A.51})$$

em que as diferenças entre as implementações do funcional GGA estão na escolha da função $f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))$. Uma das mais utilizadas implementações da aproximação GGA é a do funcional proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [38].

A.5.2 Pseudopotenciais e Método PAW

Com o desenvolvimento teórico das aproximações para a obtenção de soluções para problemas de muitos corpos, surgiu também o problema de descrever adequadamente a função de onda total do sistema já que em um sólido há um número infinito de elétrons interagentes. Neste contexto, Felix Bloch formulou o teorema que estabelece que em um sistema descrito por um potencial periódico, a função de onda de um elétron pode ser escrita como

$$\psi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_j(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (\text{A.52})$$

com \mathbf{k} um vetor de onda da primeira zona de Brillouin, e $u_j(\mathbf{r})$ é uma função que descreve a periodicidade do potencial, i.e:

$$u_j(\mathbf{r}) = u_j(\mathbf{R} + \mathbf{r}), \quad (\text{A.53})$$

onde \mathbf{R} é um vetor de translação que leva de um ponto a outro da rede de Bravais. Com isto, obtemos finalmente a seguinte relação:

$$\psi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{R} + \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (\text{A.54})$$

O teorema de Bloch é interpretado como sendo uma condição de contorno das soluções da equação de Schrödinger para um potencial periódico. Contudo, embora tal teorema estabeleça que as funções de onda eletrônicas podem ser expandidas usando um conjunto de ondas planas, esta expansão torna-se bastante custosa pois 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 possibilita a expansão das funções de onda eletrônicas utilizando um número muito menor de ondas planas. 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 aqueles que influenciam efetivamente nas propriedades do sólido; e **caroço iônico**, constituído pelo núcleo atômico e pelos elétrons de níveis eletrônicos profundos, não considerados como elétrons de valência [115].

A teoria dos pseudopotenciais propõe reduzir o número de elétrons considerados na descrição do problema, tratando o núcleo dos átomos e os elétrons de caroço como um pseudo-núcleo de carga efetiva reduzida devido à blindagem eletrostática destes elétrons. Desta forma, as funções de onda dos elétrons de valência são descritas por pseudo-funções mais suaves próximas ao núcleo (não apresentam nós em $r < r_c$), que coincidem exatamente com a função de onda dos elétrons de valência fora da região de caroço considerando o raio de corte ($r > r_c$) [115].

Um método mais sofisticado foi proposto por Blöchl [81] e é denominado *método de projetor de onda aumentada* (PAW, do termo em inglês). Este método combina conceitos do método dos pseudopotenciais e o método de expansão em ondas planas proposto por Slater em 1937. No método PAW o sólido é dividido em duas partes: (i) a região de aumento Ω_R , constituída por um conjunto de esferas não-sobrepostas

que circundam cada átomo ; e (ii) a região de interstício, formada pela área fora da região de aumento e cuja função de onda é expandida em ondas planas.

É definida uma transformação linear τ para obter a função de onda de todos os elétrons $|\Psi\rangle$ a partir de funções mais suaves e de menor custo computacional denominadas pseudofunções $|\tilde{\Psi}\rangle$:

$$\tau = 1 + \sum_R \tau_R, \quad (\text{A.55})$$

onde τ_R corresponde à transformação linear local, que atua na região de aumento Ω_R , e portanto as pseudofunções coincidem com os orbitais verdadeiros na região de interstício, fora das regiões de aumento. A transformação linear local é descrita utilizando orbitais parciais $|\phi_i\rangle$, que são orbitais de Kohn-Sham para os átomos isolados, seus respectivos pseudo-orbitais parciais $|\tilde{\phi}_i\rangle$, e funções fixas denominadas funções projetoras $\langle\tilde{p}_i|$ tal que

$$\sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle\tilde{p}_i| = 1, \quad \text{dentro das regiões de aumento } \Omega_R. \quad (\text{A.56})$$

Então, o operador que leva $|\Psi\rangle$ a $|\tilde{\Psi}\rangle$ é tal que:

$$|\Psi\rangle = \tau |\tilde{\Psi}\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle\tilde{p}_i|\tilde{\Psi}\rangle, \quad (\text{A.57})$$

onde o índice i refere-se a cada sítio atômico. Os pseudo-orbitais parciais e as funções projetoras devem satisfazer a condição $\langle\tilde{p}_i|\tilde{\phi}_j\rangle = \delta_{ij}$.

Portanto, na solução das equações de Kohn-Sham utilizando o método PAW, as funções de onda são as $|\tilde{\Psi}\rangle$, que são funções mais suaves e que podem ser projetadas no espaço de Hilbert das funções de onda de todos os elétrons $|\Psi\rangle$ aplicando o operador de transformação linear. Os resultados são descritos por funções projetoras $\langle\tilde{p}_i|$, orbitais parciais $|\phi_i\rangle$ e pseudo-orbitais parciais $|\tilde{\phi}_i\rangle$, que formam um conjunto específico para cada espécie que constitui o sólido.

APÊNDICE B

Artigos publicados

Nesta seção, discutimos brevemente as publicações de que o discente participou durante o período do doutorado, descrevendo suas principais contribuições em cada trabalho.

B.1 Molybdenum defect complexes in bismuth vanadate

Este trabalho foi publicado na *Physical Chemistry Chemical Physics* em 2020 [47]. Utilizando o formalismo de cálculos de primeiros princípios para defeitos pontuais em sólidos, estudamos defeitos intrínsecos e extrínsecos em BiVO_4 dopado com Mo. Em especial, analisamos as propriedades de pares de defeitos substitucionais de Mo. Surpreendentemente, verificamos que a configuração de menor energia para estes pares de defeitos ocorreu quando os átomos de Mo foram incorporados em sítios primeiros vizinhos, apesar da maior repulsão eletrostática e maior deformação na rede cristalina. Mostramos que a origem desse efeito de formação de complexos de defeitos de Mo está na hibridização favorável entre os orbitais atômicos das impurezas que só foi verificada para as substituições em sítios primeiros vizinhos, resultando em um ganho de entalpia capaz de superar os efeitos da repulsão eletrostática e de deformação local.

Realizei por todos os cálculos teóricos e análise dos resultados, sob supervisão e orientação do prof. Cedric Rocha Leão. Além disso, escrevi o artigo e foi responsável

e atuou ativamente no processo de submissão e revisão por pares.

B.2 Tuning hydrogen adsorption and electronic properties from graphene to fluorographene

Este trabalho foi realizado em disciplina ministrada pelos professores Gustavo Dalpian e Pedro Autreto, e foi publicado no *Physical Review Materials* em 2020 [116]. Neste artigo, combinando cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade e dinâmica molecular reativa, analisamos a modulação da capacidade de adsorção de hidrogênio e propriedades eletrônicas do grafeno monocamada funcionalizado com flúor e hidrogênio. Os resultados indicaram que a adsorção de flúor promoveu a formação de ligações mais fortes entre carbono e hidrogênio. Ao alterar a concentração de flúor e hidrogênio no grafeno, a transferência de densidade de carga e as propriedades eletrônicas, como o band gap e spin splitting puderam ser moduladas, aumentando o potencial de aplicabilidade do grafeno funcionamizado para dispositivos eletrônicos e spintrônicos. Apesar do flúor não afetar a incorporação total de H, os resultados da dinâmica molecular *ab initio* mostraram que o grafeno 3% fluorado aumenta a ancoragem do hidrogênio, indicando o potencial do grafeno hidrogenado e fluorado para armazenamento de hidrogênio e aplicações relacionadas.

Realizei parte dos cálculos *ab initio* para caracterização das propriedades eletrônicas e de capacidade de adsorção de hidrogênio. Além disso, escrevi o artigo junto com o primeiro autor, sob orientações dos professores coordenadores do projeto.

B.3 Characterization of nitrogen doped graphene bilayers synthesized by fast, low temperature microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition

Este trabalho teórico-experimental foi publicado na *Scientific Reports* em 2019, e foi realizado em colaboração com o grupo experimental coordenado pelo prof. Demétrio Jackson dos Santos da UFABC [117]. Na parte experimental do trabalho, reportamos a produção de grafeno bicamada dopado com nitrogênio em uma única etapa rápida (2,5 minutos), a temperaturas reduzidas (760° C), usando deposição química de vapor intensificada por plasma de microondas (MW-PECVD). A caracterização por espectroscopia Raman confirmou que estruturas de bicamada dopadas com nitrogênio foram produzidas por este método. A análise de XPS mostrou que foi possível controlar a concentração de dopantes de nitrogênio incorporados nas amostras finais. Os cálculos teóricos baseados na DFT tiveram o intuito de investigar a causa de uma divisão inesperada do sinal de XPS conforme a concentração de defeitos de nitrogênio aumentava. Os resultados das simulações computacionais mostraram que esta divisão se deve à formação de ligações intercamadas mediadas por defeitos de nitrogênio nas camadas do material.

Contribuí com os cálculos *ab initio* referentes aos defeitos contendo átomos de cobre, tanto em grafeno monocamada como bicamada. Todos os cálculos foram realizados utilizando o código VASP. Atuei ativamente nas análises e discussão dos resultados obtidos para os defeitos de cobre, bem como na escrita desta parte do artigo.

B.4 Mechanical behavior of bovine pericardium treated with hyaluronic acid derivative for bioprosthetic aortic valves

Este trabalho foi realizado durante o curso de graduação, sob orientação da profa. Sônia Malmonge (experimental) e do prof. Cedric Rocha Leão (simulação computacional). Foi publicado no *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* em 2019 [118]. O comportamento mecânico de amostras de pericárdio bovino para válvulas cardíacas submetidas a tratamento anti-calcificante foi investigado tanto por ensaios experimentais como por simulações computacionais utilizando método dos elementos finitos. Os resultados experimentais mostraram que o tratamento anti-calcificante com ácido hialurônico foi eficiente, mas promoveu um aumento substancial na rigidez do biomaterial. As simulações computacionais por elementos finitos indicaram quais regiões da válvula cardíaca sofreriam aumento nas tensões mecânicas suportadas.

Realizei por toda a parte experimental e cálculos utilizando o método dos elementos finitos, etapas realizadas principalmente em 2013 e 2014 sendo alguns cálculos refeitos em 2018 para a publicação. Além disso, escrevi o artigo sob orientações dos demais autores.

B.5 Adsorption of 3d, 4d, and 5d transition metal atoms on β_{12} -Borophene

Neste trabalho, realizado em disciplina ministrada pelo prof. Adalberto Fazzio e publicado no *Journal of Physics: Condensed Matter* em 2017, foram estudadas por cálculos *ab initio* as modulações das propriedades eletrônicas e magnéticas do borofeno por adsorção de metais de transição 3d, 4d e 5d [119]. As análises mostraram que há alta estabilidade da adsorção dos metais de transição, com tendência de aumento com o período. Para os elementos 3d, foram verificados efeitos de exchange. O estudo mostrou também que a inclusão de superfície de Ag (111) sob a folha de borofeno não promoveu alterações importantes nas propriedades.

Por fim, análises de interações magnéticas entre os metais de transição sugeriram a existência de *exchange* direto para os átomos VIB e indireto para o Fe.

Contribuí com os cálculos de primeiros princípios de dois dos metais de transição analisados. Todos os cálculos foram realizados utilizando o código VASP. Atuei ativamente nas análises e discussão dos resultados obtidos por todos os demais autores, bem como na escrita do artigo e no seu processo de submissão e discussão com os revisores. Escrevi também o texto *Planar borophene functionalized by transition metals*, de divulgação científica deste trabalho no blog Jphys+ que destaca os trabalhos mais relevantes publicados nos jornais *Journal of Physics*.

B.6 Comprehensive theoretical and experimental study of electrical transport mechanism on BiFeO₃ multiferroic nanoparticles

Este trabalho teórico-experimental foi publicado no *Journal of Compounds and Alloys* em 2017, e foi realizado em colaboração com o grupo experimental do prof. José Antônio Souza da UFABC [120]. Estudamos as propriedades elétricas a altas temperaturas de nanopartículas de ferrita de bismuto (BiFeO₃). Os resultados experimentais indicaram que as nanopartículas de BiFeO₃ apresentavam alta resistividade elétrica, que gradualmente diminuiu devido à exposição das amostras à umidade por contato com a atmosfera em um processo de elevação contínua de temperatura seguida de resfriamento em ciclos. Ou seja, os resultados indicavam que a condutividade elétrica do BiFeO₃ é fortemente afetada por espécies químicas presentes na atmosfera que eram então incorporadas na amostra. Foram realizados cálculos *ab initio*, utilizando a aproximação DFT+U, das propriedades eletrônicas bem como de energia de formação de defeitos intrínsecos (vacâncias) e de defeitos extrínsecos de átomos de H incorporados em sítios intersticial e substitucional de oxigênio. Os resultados teóricos mostraram que os defeitos intrínsecos e extrínsecos inserem níveis profundos na estrutura eletrônica, atuando como níveis de armadilha para os portadores de carga. Isto foi utilizado para explicar a alta resistividade elétrica do BiFeO₃ em contato com a umidade e antes dos ciclos térmicos. Após o

primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento, a resistividade diminuiu significativamente, e alterações também verificadas nas energias de ativação sugeriram uma modificação no regime de condutividade, passando de transições *band-to-band* para condutividade iônica, principalmente devido às vacâncias de oxigênio e aos íons H^+ , segundo os cálculos *ab initio*.

Realizei todas as simulações computacionais, utilizando a aproximação DFT+U conforme implementado no código VASP. Além dos cálculos de relaxação estrutural e estruturas de bandas, estudei a energia de formação dos defeitos pontuais descritos acima. Participei ativamente das discussões e escrita do artigo, bem como do processo de revisão por pares.

B.7 Trabalhos em elaboração

B.7.1 Optimum concentration in Mo-alloyed $BiVO_4$ for photoelectrochemical water splitting

Neste trabalho iremos apresentar a análise baseada em cálculos de primeiros princípios que mostrou que o surgimento da concentração ótima de Mo em ligas $BiV_{1-x}Mo_xO_4$ ocorre por modulações das propriedades eletrônicas que resultam em variações na mobilidade dos portadores de carga no fotocatalisador (cf. capítulo 4).

B.7.2 Enhancing the photocatalytic properties of $BiVO_4$ by strain engineering

Neste trabalho iremos reportar o estudo teórico dos efeitos da deformação epitaxial nos planos de baixo índice (001), (010) e (100) do $BiVO_4$, como uma rota promissora para melhora do desempenho deste óxido metálico para aplicações em clivagem fotocatalítica da água (cf. capítulo 5).