

Resumo

Abordar o aquecimento global requer ações coletivas, como a adoção de estilos de vida mais sustentáveis, transição para energia renovável e apoio a políticas climáticas internacionais. No campo da energia renovável, a utilização de interfaces semicondutores-líquidos para produzir energia verde por meio da fotossíntese artificial tem um potencial promissor. Ta_3N_5 ($E_g \sim 2.1 eV$) é um dos excelentes candidatos para a separação fotoquímica da água. No entanto, até o momento, ele sofre de rápida recombinação e^-/h^+ , aprisionamento de furos e geração de defeitos baseados em nitretação de alta temperatura. A dopagem de Ta_3N_5 e o carregamento de cocatalisadores adequados são as principais estratégias para melhorar suas propriedades eletrônicas e ópticas para melhorar o desempenho fotoquímico. Com o objetivo de abordar essas questões, aqui estudamos as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do Ta_3N_5 puro e dopado com Mo, utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT) e abordagens experimentais. Os cálculos DFT foram baseados na aproximação de gradiente generalizado (GGA) e para obter resultados mais realistas GGA+U também foi utilizado. A energia de banda proibida eletrônica calculada por GGA+U foi desviada para o vermelho de 1,98 para 1,16 eV para Ta_3N_5 dopado com Mo. A natureza do bandgap foi alterada do semicondutor bandgap indireto para direto, o que pode ajudar a aumentar o coeficiente de absorção de luz e melhorar a mobilidade dos portadores de carga. A banda de valência (VB) do Ta_3N_5 puro e dopado com Mo era composta principalmente por orbitais N2P, enquanto a banda de condução (CB) era composta pelos orbitais Ta4d e Mo3d para o Ta_3N_5 dopado com Mo em comparação com o Ta4d do puro. Devido à menor diferença de eletronegatividade entre Mo (2,16) e N (3,04) em comparação com Ta (1,5) e N (3,04), o comprimento da ligação diminuiu de 1,97 Å para 1,86 Å para Ta_3N_5 dopado com Mo e a densidade de estados foi aumentada no CB Ta_3N_5 dopado com Mo manteve a condutividade do tipo n de Ta_3N_5 . Utilizando pseudopotencial de conservação de norma (Fritz Haber Institute), as propriedades ópticas foram estudadas. O bandgap óptico também foi deslocado para o vermelho de 1,96 para 1,20 eV para Ta_3N_5 dopado com Mo, o que é consistente com o cálculo eletrônico de energia do bandgap. De acordo com o desvio para o vermelho na energia do bandgap, a constante dielétrica também foi aumentada de 6 para 8,31 por dopagem com Mo. O índice de reflexão aumentou de 2,51 para 2,89 e a refletividade diminuiu de 35%

para 29%, o que sugere uma diminuição na perda de energia de elétrons e melhora na interação luz-matéria para Ta₃N₅ dopado com Mo. Isso também pode ser atribuído à mudança da natureza do bandgap de indireto para direto. Para dopar experimentalmente o Ta₃N₅, primeiramente neste trabalho foram sintetizados nanotubos (NTs) de Ta₂O₅ por técnica de anodização. Após a anodização, os NTs Ta₂O₅ amorfos foram transformados em Ta₃N₅ por nitretação a 900°C por 3h. Para a dopagem de Mo, antes da nitretação, diferentes quantidades de Mo (Mo/Ta (mol/mol) 0,1, 0,3 e 0,5) foram adicionadas em Ta₂O₅ por processo hidrotérmico. A estrutura cristalina foi estudada por difração de raios X e espectroscopia Raman. O tamanho do cristalito foi aumentado de 12,5 para ~15 nm por dopagem com Mo. Na Espectroscopia Raman, o meio máximo da largura total do modo Ag localizado em 271 cm⁻¹ foi diminuído e a posição do pico mostrou um desvio para o vermelho distinto, indicativo de doping de Mo bem-sucedido em Ta₃N₅. A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostrou que após a nitretação o comprimento dos NTs diminuiu de 2,1 μm para 1,5 μm atribuído à diferença de densidade entre Ta₂O₅ e Ta₃N₅. O diâmetro externo medido do Ta₂O₅ anodizado da imagem TEM foi de 116 ± 5 nm, enquanto o do Ta₃N₅ foi de 65 nm ± 5 nm. Os resultados da Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDX) confirmaram a existência de Mo em todas as amostras dopadas, o que também foi complementado pela espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS).

Este projeto também foi estendido para estudar outros materiais. Pela primeira vez, relatamos a incorporação uniforme de vanádio (V) em TiO₂ por anodização de etapa única adicionando o precursor V no eletrólito e também realizamos cálculos DFT para estudar TiO₂/V₂O₅. O primeiro passo na anodização é a oxidação do Ti que ocorre momentaneamente; assim, a dominância de oxidação/dissolução da anodização em estágios posteriores impediu a dopagem estrutural em V. Descobrimos que a anodização de etapa única é ineficaz para dopagem estrutural, no entanto, resulta na formação de heteroestrutura de óxidos. Os cálculos DFT mostram que o TiO₂/V₂O₅ forma a heteroestrutura do tipo II, onde a transferência de carga ocorreu do TiO₂ para o V₂O₅. Na configuração fotoeletroquímica, a transferência de elétrons de V₂O₅ para a interface de heteroestrutura foi suprimida devido à altura da barreira que diminuiu a fotocorrente para TiO₂/V₂O₅ (52 μA/cm²) em comparação com TiO₂ puro (140 μA/cm²) a ~1,0 VRHE. Em contraste, TiO₂/V₂O₅ apresentou uma melhor atividade de fotodegradação do azul de metileno.

Além de estudar Ta₃N₅ e TiO₂/V₂O₅, também predicamos uma nova monocamada de CrSSe 2D estruturada em cristal hexagonal por DFT. A estabilidade dinâmica e termodinâmica de Janus CrSSe foi confirmada pela estrutura da banda de fônons e cálculos de energia de formação. O CrSSe puro (meio metálico) é um semicondutor de bandgap direto não magnético ($E_g \sim 0,93$ eV). A deformação biaxial compressiva não induziu nenhum momento magnético no CrSSe, enquanto a deformação de tração o tornou magnético com a magnetização líquida de $2\mu_B$. A temperatura de Curie calculada com a simulação quântica de Monte Carlo foi de 553,96 K. As propriedades eletrônicas previstas mostraram um grande potencial para aplicação do Janus CrSSe em fotocatalise, célula solar, supercapacitor e dispositivos spintrônicos.