

Nitreto de Tântalo: Estudo Teórico de Primeiros Princípios na Fase Sólida com Orientação (100)

Bruno Heitor de Carvalho Barros
Orientador: Sérgio Ribeiro Teixeira
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Introdução

A produção de hidrogênio por processos fotocatalíticos ou fotoeletroquímicos de divisão da molécula de água usando a luz solar é uma alternativa ecológica para suprir a demanda por energia. Ao se incidir luz sobre semicondutores, elétrons passam de suas bandas de valência para as bandas de condução, atravessando uma barreira chamada gap. Essa excitação de elétrons no semiconductor é o que torna a fotólise possível. No entanto, para esses materiais, até agora somente luz nos comprimentos de onda do ultravioleta é capaz fazer essa transição de energia, de forma os aproximadamente 45% da luz do Sol que se encontram no espectro visível não são viáveis para fotólise. Dessa forma, não se consegue uma produção ecológica de H₂ a partir do Sol.

Ta₃N₅ já consegue ter seus elétrons excitados por luz visível perto do infravermelho, o que faz com que ele tenha grande potencial para extrair energia do Sol para fotólise da água. Entretanto, seu gap, assim como o gap dos outros semicondutores analisados para fotólise, não está idealmente posicionado com relação aos potenciais de oxidação e redução da água. A fotólise da água é uma reação de oxirredução. Para a reação se manter através do tempo, ambas as etapas de redução e oxidação da água devem ocorrer no semiconductor e, para isso acontecer o mínimo das bandas de condução e o máximo da bandas de valência devem estar logo acima do nível do potencial de redução e logo abaixo do potencial de oxidação da água respectivamente.

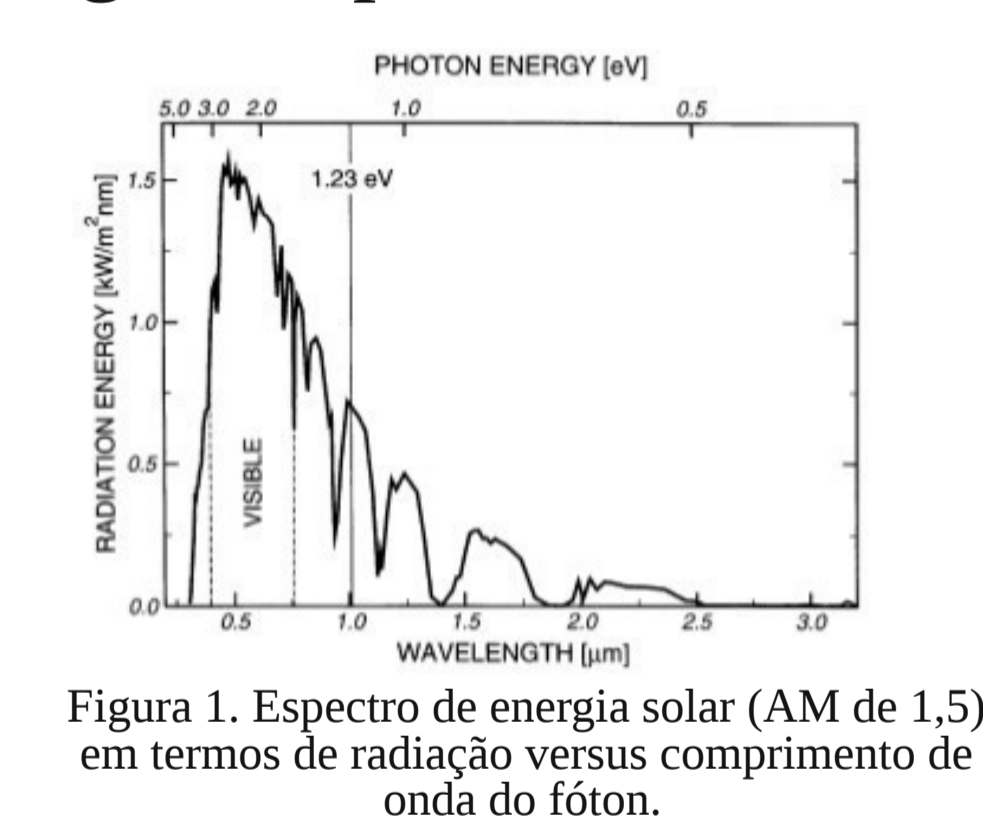


Figura 1. Espectro de energia solar (AM de 1,5) em termos de radiação versus comprimento de onda do fóton.

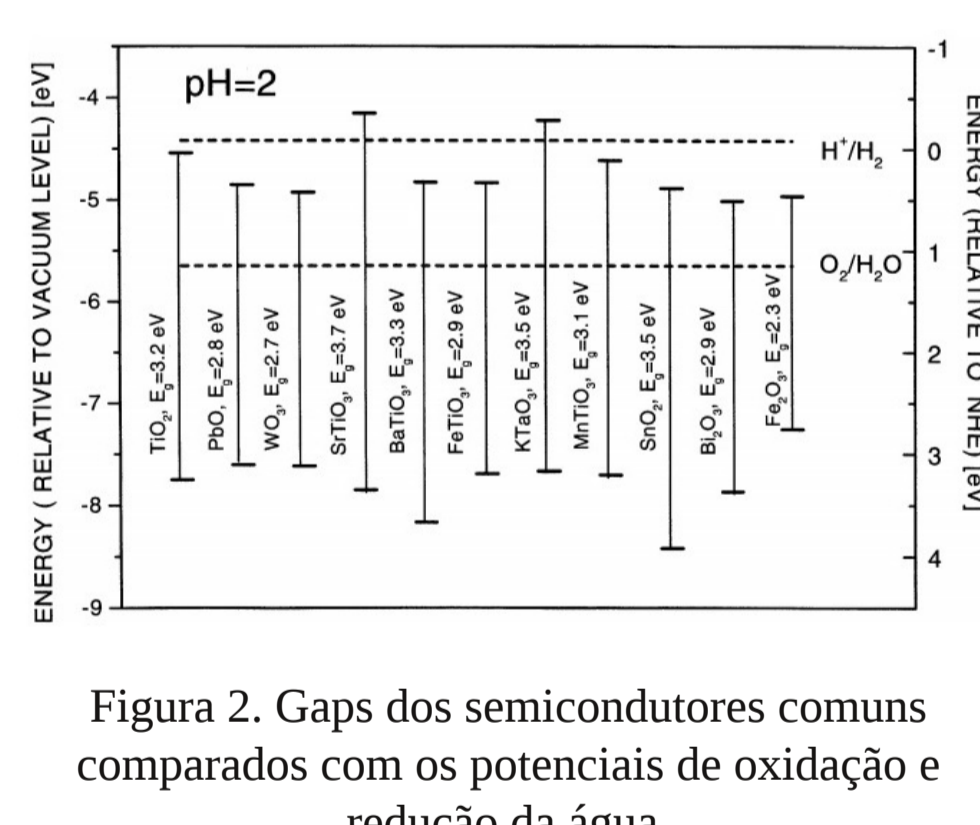


Figura 2. Gaps dos semicondutores comuns comparados com os potenciais de oxidação e redução da água.

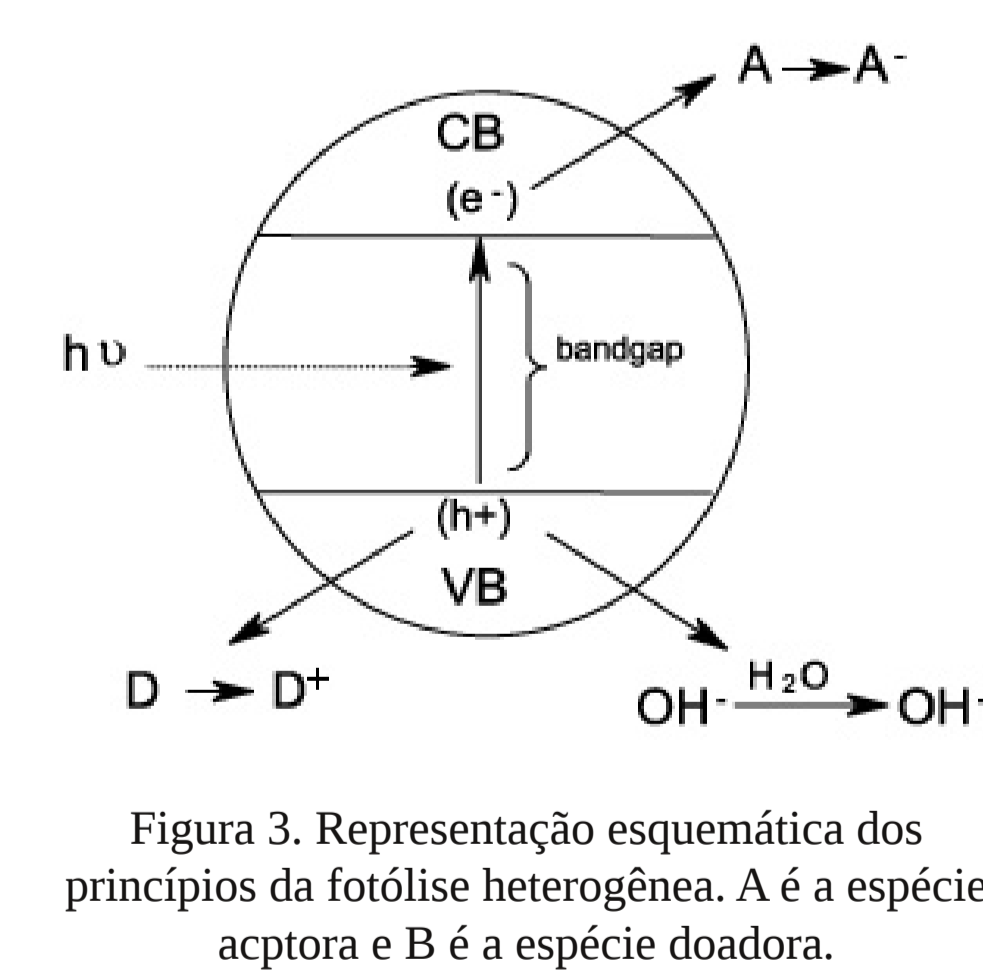
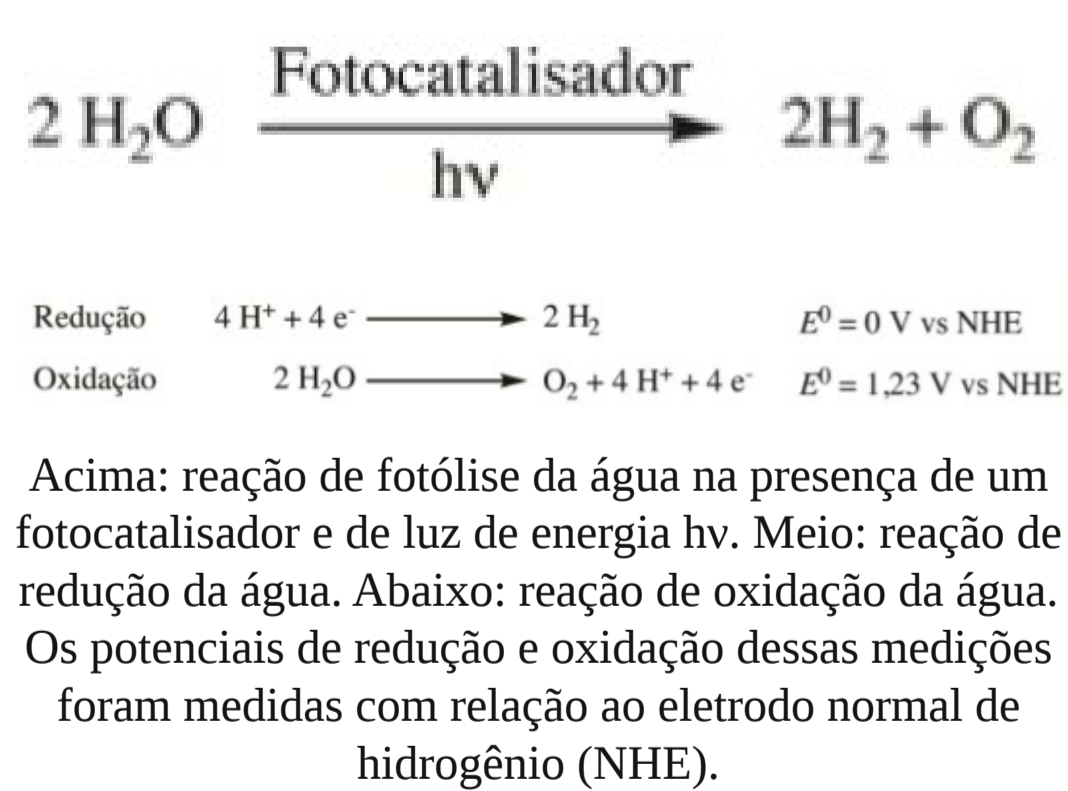


Figura 3. Representação esquemática dos princípios da fotólise heterogênea. A é a espécie doadora e B é a espécie receptora.



Métodos Computacionais

A DFT (Teoria do Funcional da Densidade em inglês) adota uma aproximação das cargas dos elétrons e núcleos para funções de densidade de carga $n(\mathbf{r})$ e $\rho(\mathbf{R})$ respectivamente para simplificar o hamiltoniano do sistema para a resolução da equação de Schrödinger para o problema de muitos corpos num sólido. Dessa forma, a DFT trabalha com o seguinte hamiltoniano aproximado não relativístico em coordenadas atômicas de Hartree.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_V (\nabla n)^2 d\vec{r}^2 \frac{\partial^2}{\partial n^2} + \frac{1}{2} \int_V \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \int_V \frac{n(\vec{r})\rho(\vec{R})}{|\vec{r} - \vec{R}|} d\vec{r}d\vec{R}$$

Os cálculos computacionais foram realizados usando o VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package), um pacote de simulação de dinâmica molecular quântica baseado na DFT, usando pseudopotenciais GGA-PBE. O VASP opera com 4 arquivos básicos. O INCAR fornece os parâmetros de entrada. O POSCAR entra com a informação estrutural do material, o POTCAR carrega a informação dos pseudopotenciais do sistema e o KPOINTS leva a informação da região de integração do sistema para criar uma rede de k-points no espaço recíproco.

Semiconductor Ta₃N₅

Ta: [Xe]6s²4f¹⁴5d³
 N: [He]2s²2p³
 Simetria ortorrômbica
 Gap experimental de 2,1 eV

Tabela 1. Parâmetros estruturais.

Célula convencional	$a = 3,909 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 10,306 \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 10,334 \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Célula primitiva	$a = 3,886 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 5,463 \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 10,262 \text{ \AA}$	$\gamma = 110,835^\circ$

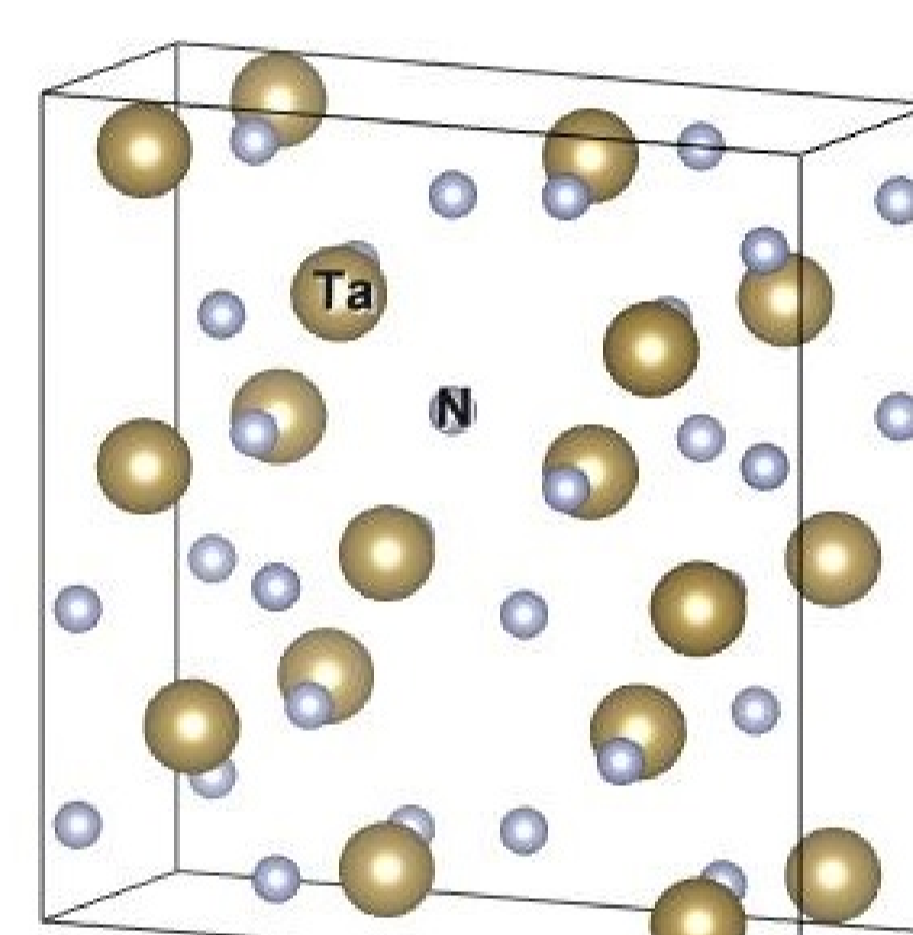


Figura 4. Célula convencional de Ta₃N₅.

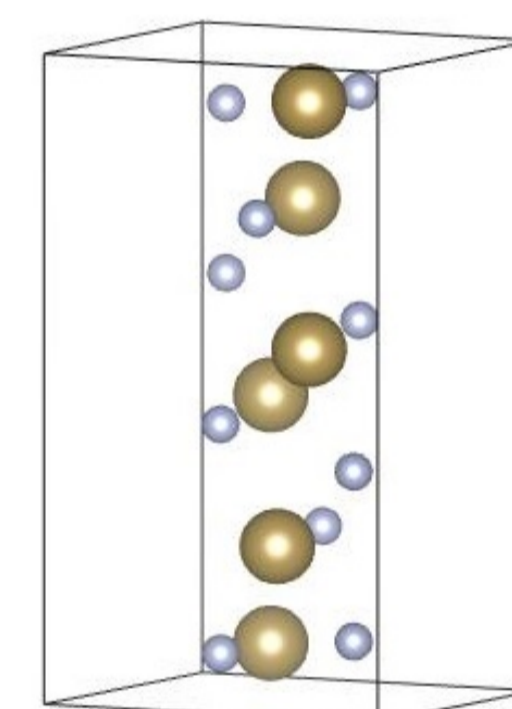


Figura 5. Célula primitiva de Ta₃N₅.

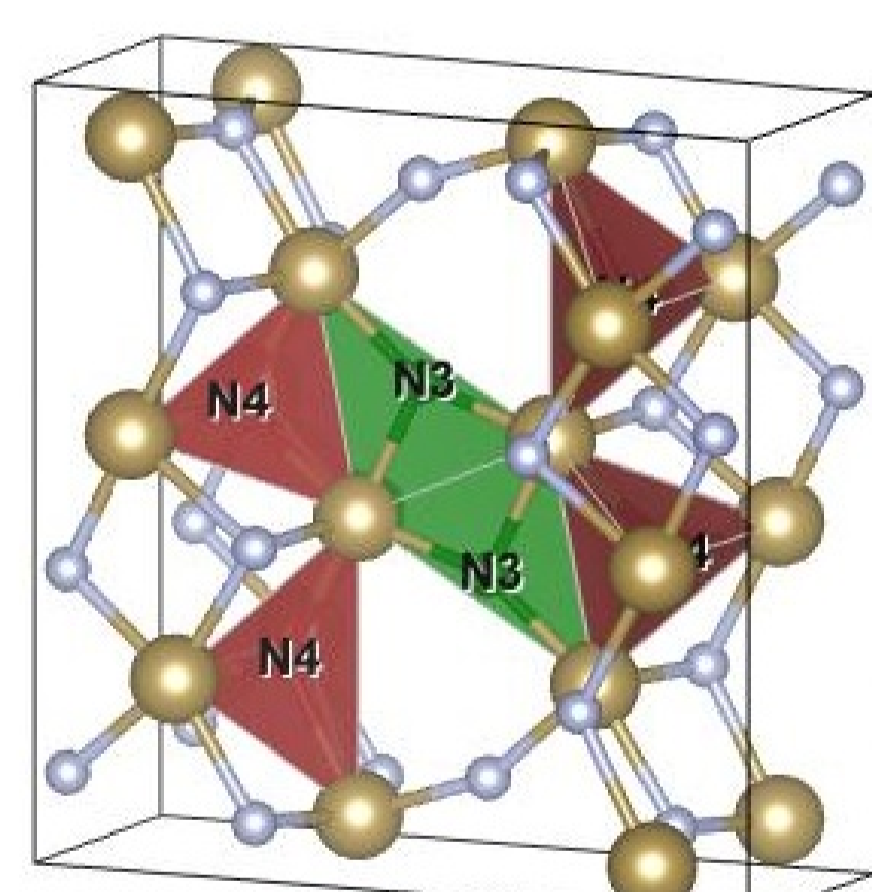


Figura 6. Entorno químico do N em relação ao Ta.

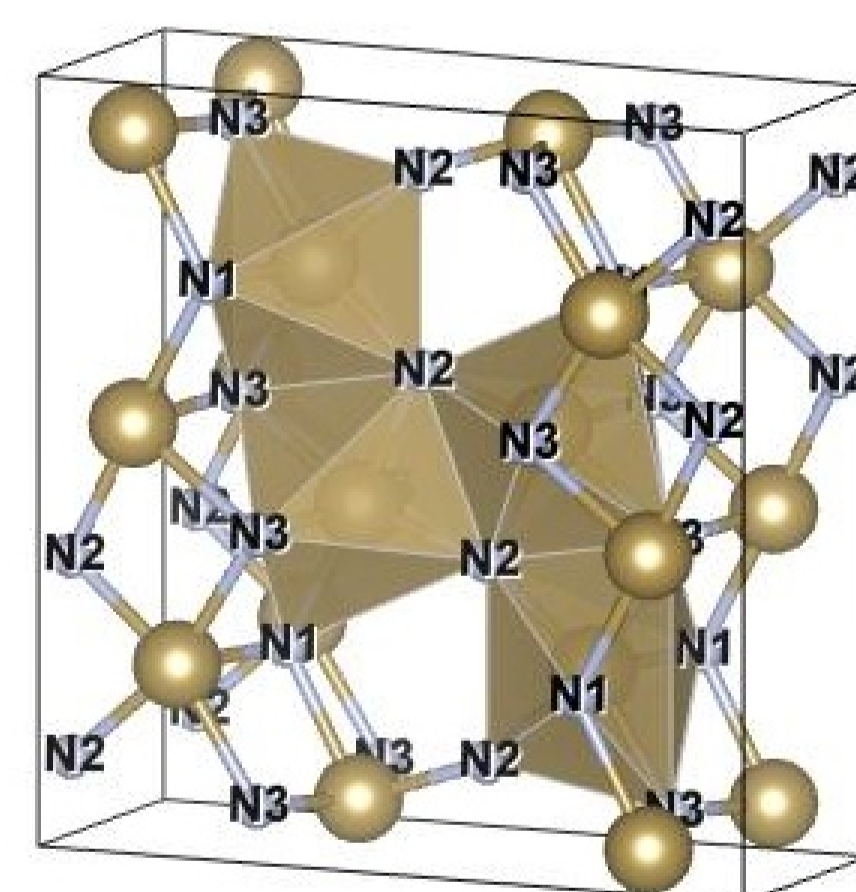


Figura 7. Entorno químico do Ta em relação a N.

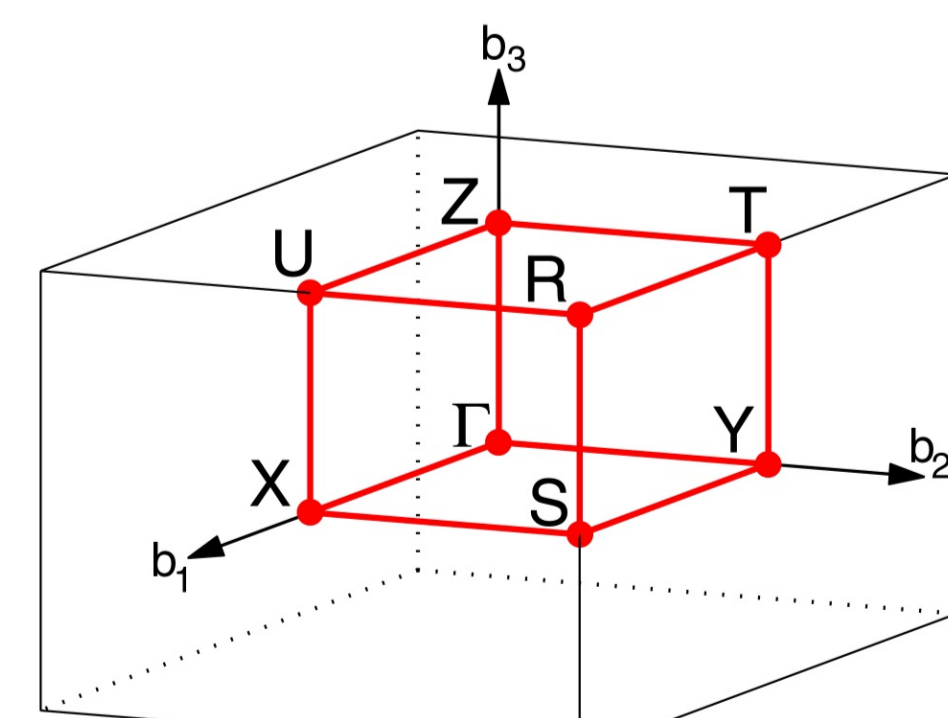


Figura 8. Zona de Brillouin (ZB) de uma célula ortorrômbica simples.

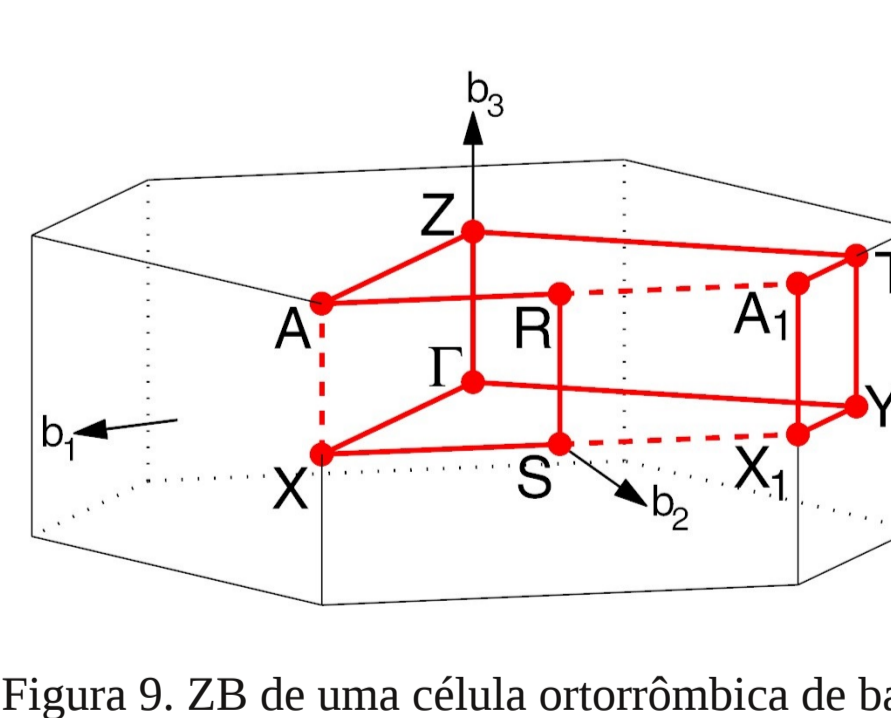


Figura 9. ZB de uma célula ortorrômbica de base centrada.

Resultados

Gap depois da relaxação de 1,23 eV

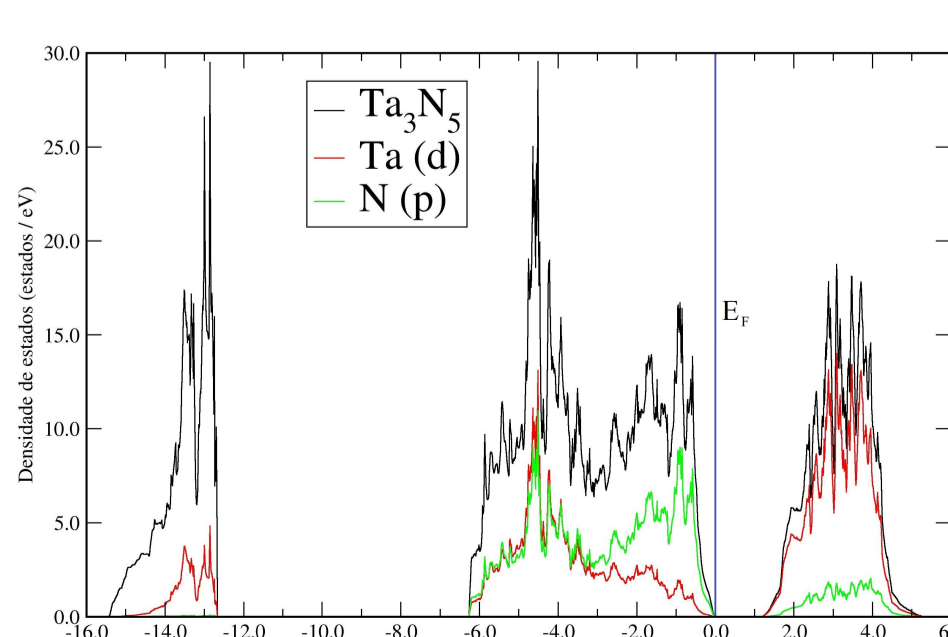


Figura 10. Densidade de estados do Ta₃N₅. A linha em azul em 0 eV indica o nível de Fermi.

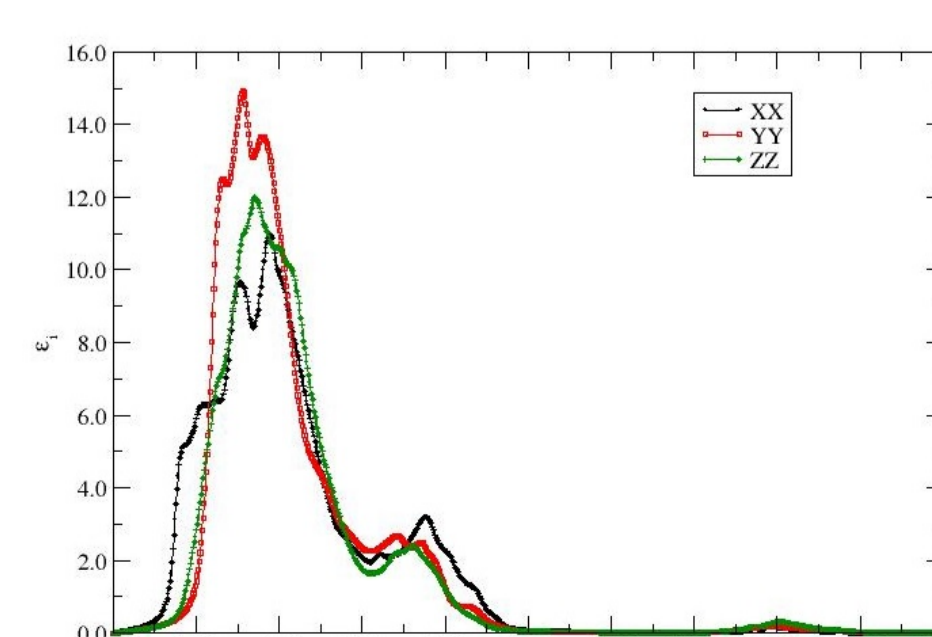


Figura 11. Componente imaginária das componentes (XX, YY e ZZ) do tensor dielétrico em função da energia da luz incidente sobre ele.

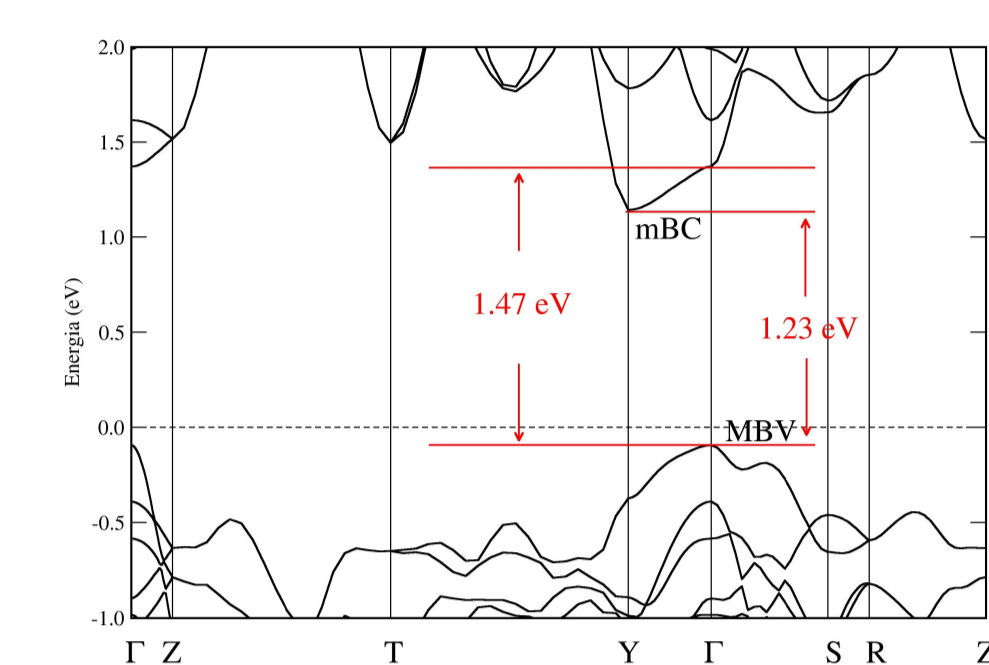


Figura 12. Bandas da célula primitiva do Ta₃N₅ na região próxima ao gap usando a ZB da célula de base centrada.

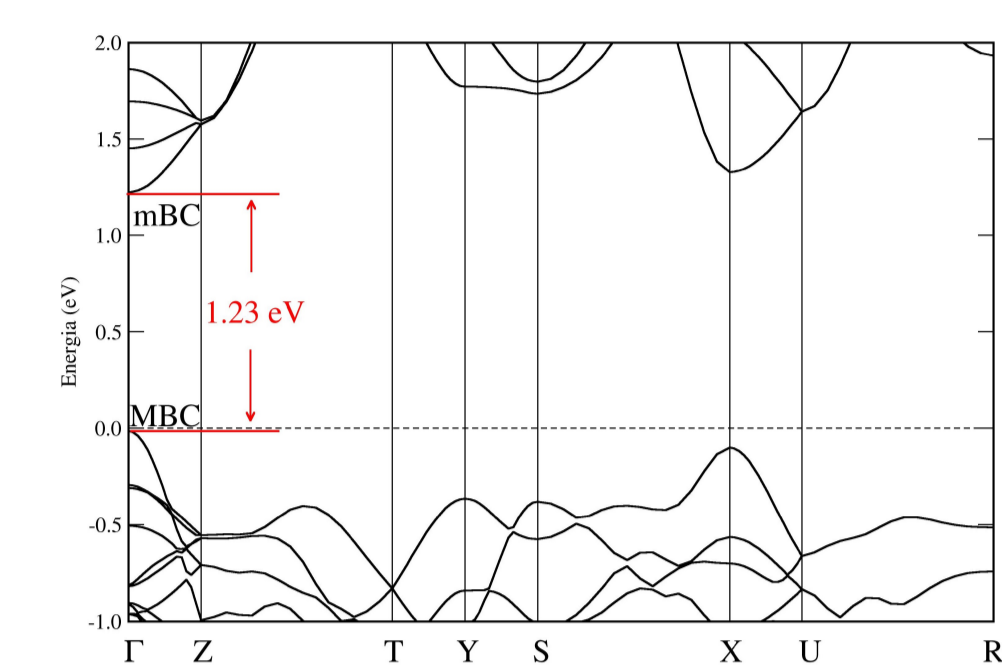


Figura 13. Bandas da célula convencional do Ta₃N₅ na região próxima ao gap usando a ZB da célula simples.

Resultados – Superfície (100)

Para se construir a superfície, multiplicou-se a célula relaxada de Ta₃N₅ ao longo da direção <100>. Uma camada de átomos foi eliminada da nova célula para deixá-la simétrica e um vácuo de 15 Å em cada lado da célula, centralizando seus átomos. Depois disso, a célula foi novamente relaxada.

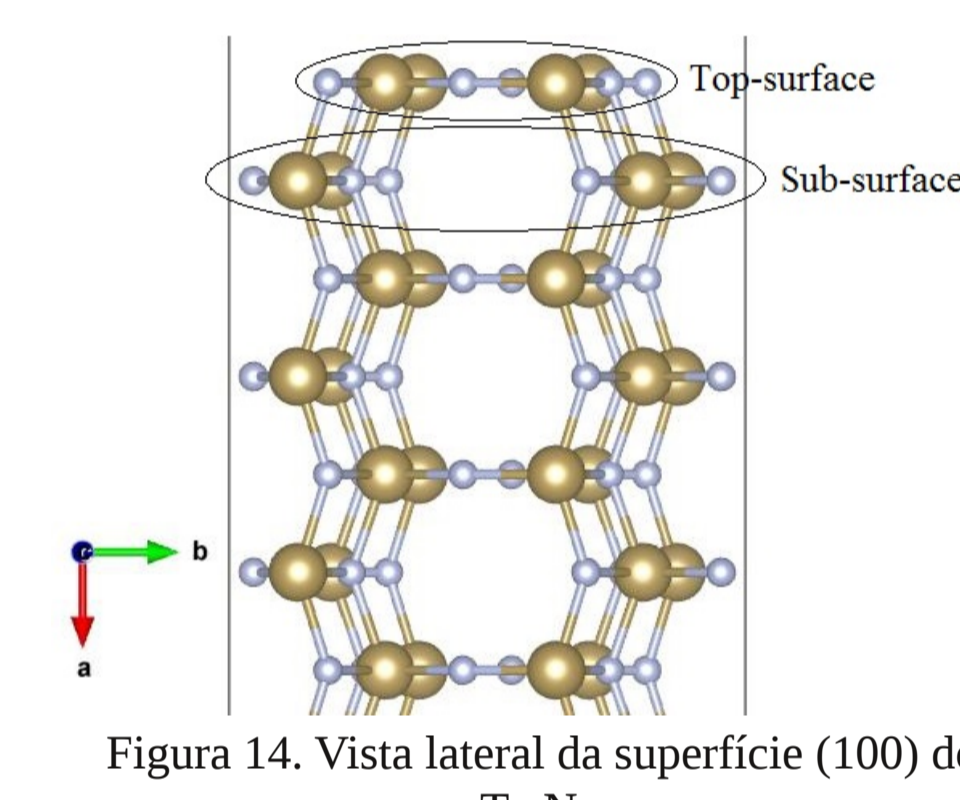


Figura 14. Vista lateral da superfície (100) do Ta₃N₅.

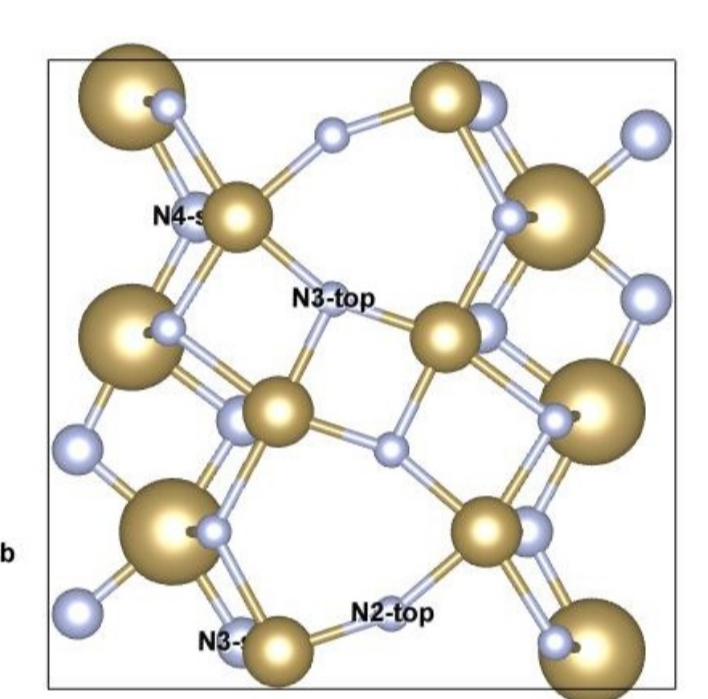


Figura 15. Vista frontal da superfície (100) do Ta₃N₅.

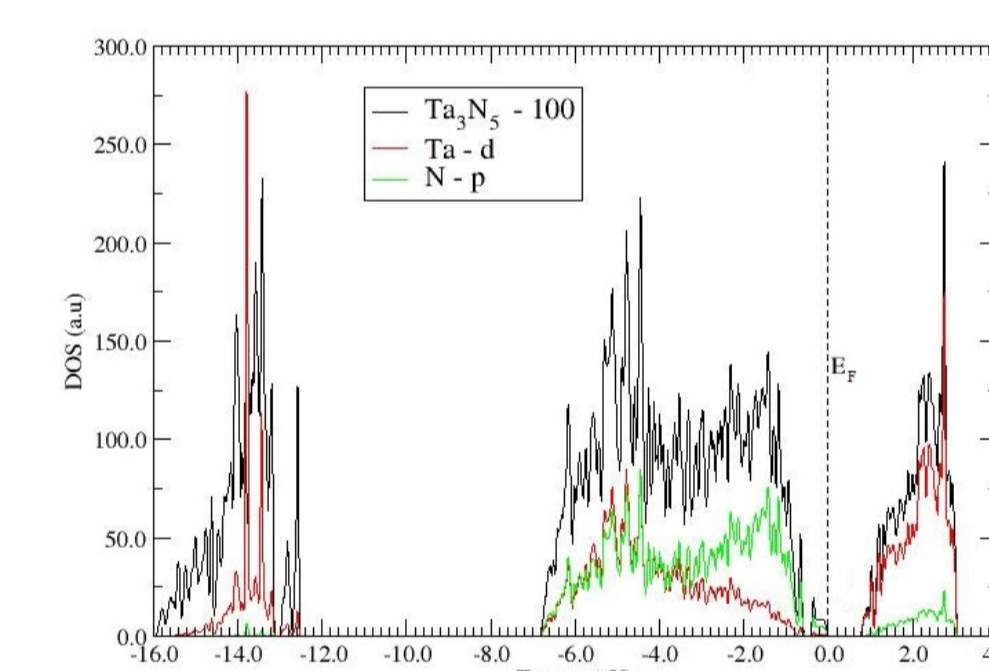


Figura 16. Densidade de estados da superfície (100) do Ta₃N₅. A linha pontilhada indica o nível de Fermi.

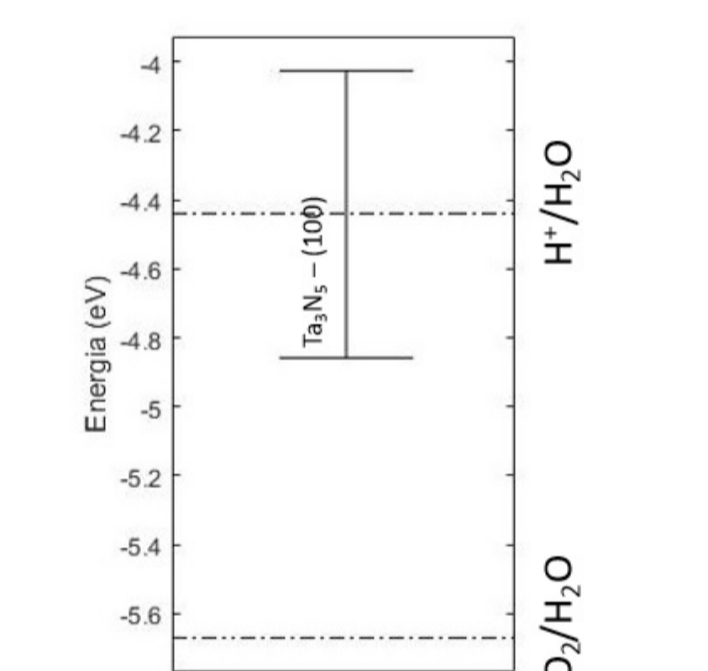


Figura 17. Gap da superfície (100) do Ta₃N₅ comparado com os potenciais de redução e oxidação da água.

Conclusões

A superfície (100) é capaz de produzir H₂ a partir da água, mas é incapaz de produzir O₂. Os sítios da top-surface são os mais expostos, então é mais provável que a água se ligue a eles. A DOS mostra que os orbitais 2p do N contribuem mais para a banda de valência do Ta₃N₅ enquanto os orbitais 5d do Ta contribuem mais para as bandas de condução. Logo, o N tem mais influência sobre a oxidação da água e o Ta sobre a redução. Dopagens e imperfeições da rede serão estudados para melhor posicionar e dilatar o gap da superfície para ela também ser capaz de produzir O₂. Também serão estudadas formas de se excitar os elétrons do Ta₃N₅ com mais luz do espectro visível.

Referências

- Setyawan & Curtarolo, DOI: 10.1016/j.commatsci.2010.05.010
- Phys. Chem. Chem. Phys., 2013,15, 16054, DOI: 10.1039/c3cp51613j
- K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," J. Appl. Crystallogr., 44, 1272-1276 (2011)
- G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B 54, 11169 (1996)
- G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. 59, 1758 (1999)