UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

LUÍS GUSTAVO TIVERON ZAMPAULO

Modelagem de diagramas de bandas de heterojunções $CuWO_4/BiVO_4/FeCoO_x$ aplicados à fotossíntese artificial.

São Carlos
2023

LUÍS GUSTAVO TIVERON ZAMPAULO

Modelagem de diagramas de bandas de heterojunções $CuWO_4/BiVO_4/FeCoO_x$ aplicados à fotossíntese artificial

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Materiais e Manufatura, da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro de Materiais e Manufatura.

Orientador: Prof. Dr Renato Vitalino Gonçalves.

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos

2023

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

Z26m

Zampaulo, Luís Gustavo Tiveron
Modelagem de diagramas de bandas de heterojunções CuWO4/BiVO4/FeCoOx aplicados à fotossíntese artificial. / Luís Gustavo Tiveron Zampaulo; orientador Renato Vitalino Gonçalves. São Carlos, 2023.

Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais e Manufatura) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2023.

1. Diagrama de Bandas. 2. Método de Kraut. 3. Modelagem. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidato / *Student*: Luís Gustavo Tiveron Zampaulo
Título do TCC / *Title*: Modelagem de diagramas de bandas de heterojunções CuWO4/BiVO4/FeCoOx aplicados à fotossíntese artificial.
Data de defesa / *Date*: 12/12/2023

Comissão Julgadora / *Examining committee*	**Resultado** / *Result*
Professor Renato Vitalino Gonçalves (orientador)	Aprovado
Instituição / *Affiliation*: IFSC	
Doutor Eduardo Bellini Ferreira	Aprovado
Instituição / *Affiliation*: EESC - SMM	
Doutor Valmor Roberto Mastelaro	Aprovado
Instituição / *Affiliation*: IFSC	

Presidente da Banca / *Chair of the Examining Committee*

Professor Renato Vitalino Gonçalves

RESUMO

ZAMPAULO, Luís G. T. **Modelagem de diagramas de bandas de heterojunções $CuWO_4/BiVO_4/FeCoO_x$ aplicados à fotossíntese artificial.** 2023. 44 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

Quando se analisa a aplicação dos semicondutores no mercado moderno, o uso de heterojunções é cada vez mais comum devido à potencialidade de criar estruturas mais complexas, para atingir uma maior eficiência fotoeletroquímica onde a estrutura está aplicada, além de satisfazer seus requisitos necessários. Entretanto, para selecionar esses materiais, é comum na literatura o uso de uma simplificação, através do método de alinhamento de bandas, o qual analisa os materiais individualmente, desconsiderando as mudanças eletrônicas da sua interface, facilitando, a primeiro momento, mas ignorando os reais efeitos que o contato entre os materiais gera eletronicamente. Para isso, propõe-se a simulação de diagramas de bandas através do software SCAPS, para construir de maneira um modelo de diagrama de bandas do filme de $CuWO_4/BiVO_4/FeCoO_x$ aplicado à fotossíntese artificial a fim de auxiliar na sua seleção. Ademais, apresenta-se a opção da implementação do método de Kraut para analisar a estrutura conjuntamente considerando propriedades de transporte e cargas na interface. O trabalho evidencia a facilidade aliada ao detalhamento obtido da heterojunção ao utilizar a simulação do diagrama de bandas com o método de Kraut, potencializando escolhas mais precisas e eficientes não só para a fotossíntese artificial, mas para todos os semicondutores.

Palavras-chave: Diagrama de Bandas. Método de Kraut. Modelagem.

ABSTRACT

ZAMPAULO, Luís G. T. **Modelagem de diagramas de bandas de heterojunções $CuWO_4/BiVO_4/FeCoO_x$ aplicados à fotossíntese artificial.** 2023. 44 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

When analyzing the application of semiconductors in the modern market, the use of heterojunctions is increasingly common due to the potential to create structures that are more complex and achieve greater photoelectrochemical efficiency where the structure is applied, in addition to satisfying its requirements. However, to select these materials, it is common in the literature to use a simplification, through the band alignment method, which analyzes the materials individually, disregarding the electronic changes of their interface, facilitating, at first, but ignoring the real effects that contact between materials generates electronically. To this end, it is proposed to simulate band diagrams using the SCAPS software, to construct a band diagram model of the $CuWO_4/BiVO_4/FeCoO_x$ film applied to artificial photosynthesis to assist in its selection. Furthermore, the option of implementing the Kraut method is presented to analyze the structure jointly considering transport properties and loads at the interface. The work highlights the ease combined with the detail obtained from the heterojunction when using the band diagram simulation with the Kraut method, enhancing more precise and efficient choices for artificial photosynthesis and all semiconductors.

Keywords: Band Diagram. Kraut method. Modeling. .

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estrutura de bandas eletrônicas de metais (a) e (b), materiais isolantes (c) e materiais semicondutores (d) 3

Figura 2: Representação da estrutura de bandas de materiais tipo n (a) e tipo p (b) 4

Figura 3: Tipos de Heterojunção: (a) Tipo I (b) Tipo II (c) Tipo III (d) Heterojunção p-n (e) Esquema Z (f) Esquema S 5

Figura 4: Representação do diagrama de bandas da junção n-p antes e após o equilíbrio 8

Figura 5: Energia de *bandgap* de alguns materiais em relação ao nível NHE no pH 7 com a representação em vermelho da E_v e em azul da E_c 17

Figura 6: Gráfico de Tauc para filmes de (A) CWO, (B) BVO, (C) CWO/BVO e (D) CWO/BVO/FeCoOx 21

Figura 7: Espectro XPS de (A,B) CWO (primeira camada), (C,D) BVO (segunda camada), e (E,F) FeCoOx (terceira camada) 22

Figura 8: Diagrama de bandas (a) antes do contato (b) após o contato da interface CWO/BVO (c) após o contato da interface BVO/FCO 23

Figura 9: Diagrama de bandas com a presença de luz 23

Figura 10: Estrutura de bandas simulada no SCAPS 24

Figura 11: Diagrama de Bandas da Estrutura $CuWO_4/BiVO_4/FeCoO_x$ (a) sem a presença de luz e (b) com a presença de luz) 25

Figura 12: Densidade de cargas na estrutura, onde o azul são os elétrons, vermelho os buracos e preto a carga total 25

Figura 13: Diagrama de Bandas da Estrutura $CuWO_4/BiVO_4/FeCoO_x$ sem a presença de luz corrigido 27

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros para construção de bandas de referência.....21
Tabela 2: Outros parâmetros para construção de bandas.....24
Tabela 3: Energias de ligação utilizadas no cálculo do Método de Kraut.....26
Tabela 4: Resultado das Aplicações das Equações 9 e 10.....26

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC Banda de Condução

BV Banda de Valência

BVO $BiVO_4$

CWO $CuWO_4$

e^- Elétrons

E_C Energia de Condução

E_F Nível de Fermi

E_G Band Gap

E_V Energia de Valência

FCO $FeCoO_x$

h^+ Buracos

XPS Espectroscopia de fotoelétrons excitados

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1

1.1. Objetivos 1

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 3

2.1. Semicondutores 3

2.2. Tipos Junção e Heterojunção 5

2.3. Método de Alinhamento de Bandas 7

2.4. Método de Kraut 10

2.5. Simulação de diagrama de bandas 11

2.6. SCAPS 11

2.7. Propriedades dos semicondutores 14

2.8. Fotocatálise da Água 15

3. METODOLOGIA 19

3.1. Obtenção do modelo de referência 19

3.2. Montagem do modelo do diagrama de bandas 19

3.3. Correção de Kraut 20

4. RESULTADOS 21

4.1. Estudo de Caso 21

4.2. Simulação 24

4.3. Aplicação do Método de Kraut 26

4.4. Discussão 27

5. CONCLUSÃO 29

6. REFERÊNCIAS 30

1. INTRODUÇÃO

Com o advento da indústria 4.0 e o avanço da inteligência artificial, cresceu ainda mais a necessidade da pesquisa e desenvolvimento de materiais capazes de atenderem essas aplicações e, dentre eles, os materiais semicondutores se destacaram por transitarem facilmente entre os condutores e isolantes, além de possuírem propriedades que prometem superar barreiras como a da miniaturização. (HUANG *et al.*, 2022)

A aplicação desses semicondutores pode ser ainda mais otimizada ao se utilizarem heterojunções, onde se unem materiais com características distintas e até opostas a fim de se obter o material mais perfeito possível para a aplicação desejada, com uma estrutura mais específica, complexa e eficaz.

Entretanto, o que se observa na literatura é um hábito de, ao escolher os materiais para a heterojunção, observar individualmente cada material, desconsiderando os efeitos que a transferência de carga de elétrons e buracos na interface pode ter para os níveis de energia do diagrama de bandas, obtendo resultados não tão eficientes quanto poderiam ser.

Um exemplo típico desse vício observa-se na escolha de materiais para heterojunções aplicadas na fotossíntese artificial, onde é comum a escolha dos óxidos semicondutores baseando-se nas propriedades e desempenho individuais, sem a utilização de nenhuma simulação para validar as escolhas. (BAI *et al.*, 2020; DIAS; MENDES, 2019; ELUMALAI *et al.*, 2015; GANGULY *et al.*, 2015; PAI *et al.*, 2012; ZHAN *et al.*, 2015)

1.1. Objetivos

Assim, o objetivo desse trabalho é desenvolver um modelo próximo ao real de diagrama de bandas de óxidos semicondutores da heterojunção $CuWO_4/BiVO_4/FeCoO_x$ a partir de dados experimentais de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, através da utilização do SCAPS, de forma a auxiliar na seleção desses materiais para aplicações na fotossíntese artificial.

Ademais, têm-se como objetivos específicos desse trabalho:

- Analisar detalhadamente a heterojunção $CuWO_4/BiVO_4/FeCoO_x$ do artigo de Rosa *et. al.* (2021), tanto seu diagrama de bandas quanto sua movimentação eletrônica;
- Coletar dados experimentais presentes no artigo de Rosa *et. al.* (2021) para a simulação do diagrama de bandas utilizando o software SCAPS;

- Simular o diagrama de bandas sem a presença de luz utilizando o SCAPS;
- Simular o diagrama de bandas com a presença de luz utilizando o SCAPS;
- Coletar dados de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS);
- Implementar o método de correção de Kraut para a heterojunção esperada;
- Montar o diagrama de bandas final com a correção de Kraut;
- Comparar o diagrama obtido com o presente no artigo de Rosa *et. al.* (2021).

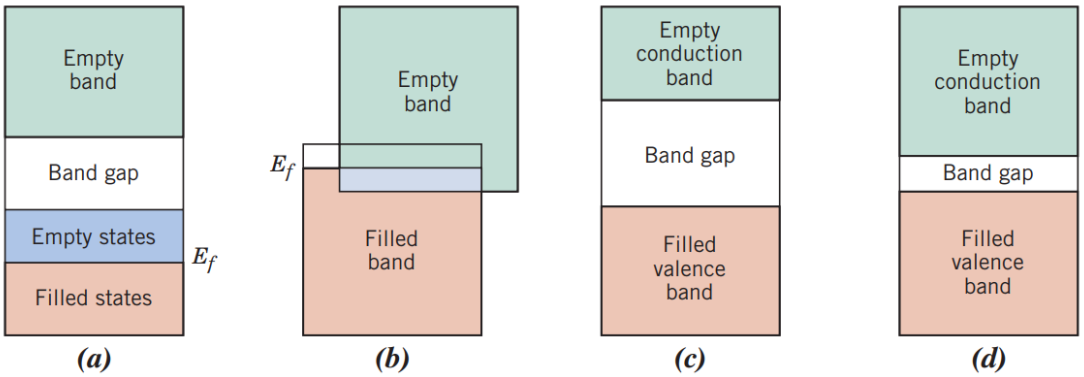
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Semicondutores

Neste trabalho objetiva-se trabalhar com os chamados materiais semicondutores, os quais baseiam-se no princípio de condutividade e semicondutividade dos materiais. Isso vem da teoria das bandas de energia e da movimentação dos portadores de cargas, elétrons e buracos. Considere elétrons como os portadores de cargas negativos das bandas, representados por e^-. Já os buracos, representados por h^+, os portadores positivos. (CALLISTER; RETHWISCH, 2018)

A teoria de bandas, essencial para o entendimento das propriedades elétricas dos materiais, destaca as suas duas últimas bandas: uma banda parcial ou completamente preenchida por elétrons chamada de banda de valência (BV), com nível máximo de energia E_c, e uma banda vazia, chamada de banda de condução (BC) e nível mínimo de energia E_v. A distância entre as duas bandas é chamada de *band gap* (E_G) (IUPAC, 2019) e o nível de energia de equilíbrio localizado no centro do *band gap* é chamado de nível de Fermi, E_F, último nível de energia preenchido a 0 K. Caso o *band gap* seja relativamente estreito (aproximadamente menor que 2 eV) o material é tido como semicondutor, ou seja, tem a capacidade de conduzir eletricidade em alguns casos e sendo útil para diversas aplicações. Observe a Figura 1 a seguir para entender as diferenças da estrutura dos semicondutores (1d) com a de outros materiais (1a, b e c). (CALLISTER; RETHWISCH, 2018)

Figura 1: Estrutura de bandas eletrônicas de metais (a) e (b), materiais isolantes (c) e materiais semicondutores (d)



Fonte: Callister; Rethwisch (2018)

Para melhor entendimento dessas estruturas no processo de condução vale relembrar que participam desse processo principalmente os elétrons chamados livres, ou seja, os que possuem nível de energia maior que o E_F e são influenciados pela ação de campo elétrico

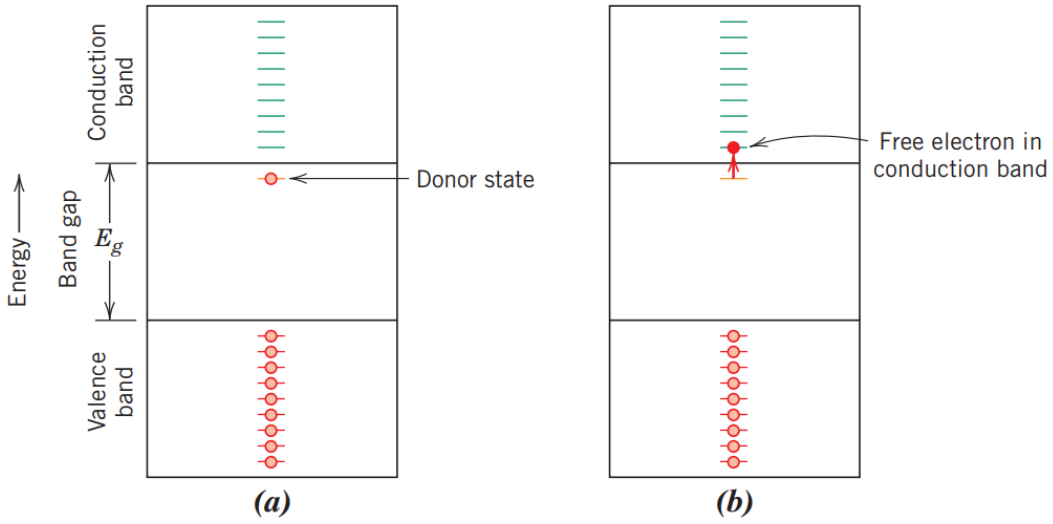
externo, além dos buracos com nível de energia menor que E_F. Assim, quanto maior a quantia de elétrons livres e buracos, maior a condutividade do material. (CALLISTER; RETHWISCH, 2018)

Os semicondutores e óxidos semicondutores são comumente divididos em 2 classes (CALLISTER; RETHWISCH, 2018):

- Intrínsecos: materiais puros sem a presença de impurezas;
- Extrínsecos: materiais onde o comportamento elétrico é determinado pela presença de impurezas.

Dentre os semicondutores extrínsecos, ainda é possível dividi-los como tipo n ou tipo p, conforme a Figura 2. Caso os semicondutores possuam estados doadores (N_D), como visto em 2a, ou seja, mais elétrons que buracos, eles serão do tipo n, com o portador majoritário sendo os elétrons. Caso contrário, eles terão a presença de estados receptores (N_A) (Figura 2b), com os buracos sendo os portadores majoritários, sendo tipo p. (CALLISTER; RETHWISCH, 2018). Alguns exemplos são o MoS_2 e SnS_2 para o tipo n e o fósforo preto (BP) para tipo p, além do WS_2 e WSe_2, que são materiais chamados ambipolares, por serem compostos de partes tipo n e partes tipo p (HUANG *et al.*, 2022)

Figura 2: Representação da estrutura de bandas de materiais tipo n (a) e tipo p (b)



Fonte: Callister; Rethwisch (2018) (adaptado)

As aplicações desses materiais são vastas, podendo ser em células solares, sensores, aparelhos médicos, telecomunicações, memórias, robótica, lasers de diodos, armazenamento

ótico, monitores, entre outros. (CALLISTER; RETHWISCH, 2018; HUANG *et al.*, 2022; RAHMAN, 2014)

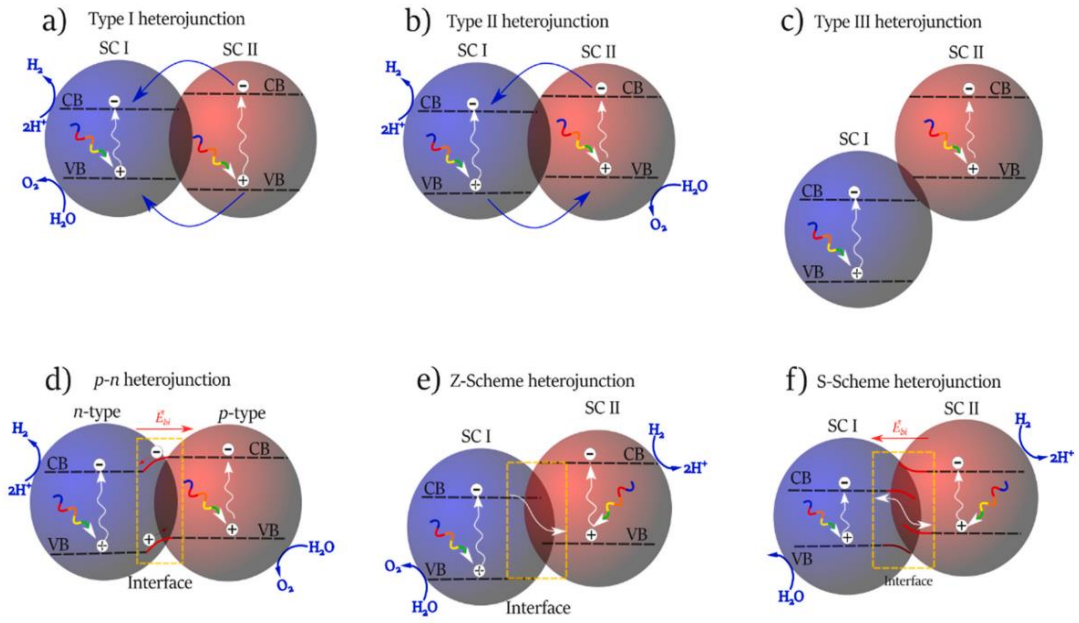
2.2. Tipos Junção e Heterojunção

A aplicação dos semicondutores e óxidos semicondutores, entretanto, na maioria das vezes, não será de maneira individual, mas sim em forma conjunta, nas chamadas junções ou heterojunções, podendo, por exemplo, realizar uma junção entre um material que apenas oxide individualmente e um material que apenas reduza individualmente, a fim de obter uma junção oxirredutora.

Essas junções podem ser entre semicondutores de mesmo tipo, n-n ou p-p, ou entre tipos diferentes, p-n. Caso a junção seja com dois semicondutores diferentes, ela é chamada de heterojunção.

Para as heterojunções de 2 semicondutores, chamados SCI e SCII, de forma geral, além da divisão de acordo com os tipos de semicondutores, também podem ser classificadas de acordo com os grupos (CENTURION *et al.*, 2023), representados na Figura 3:

Figura 3: Tipos de Heterojunção: (a) Tipo I (b) Tipo II (c) Tipo III (d) Heterojunção p-n (e) Esquema Z (f) Esquema S



Fonte: (CENTURION *et al.*, 2023)

2.2.1. Heterojunção Tipo I

Inicialmente, é classificado como do Tipo I quando a energia mínima BC do SCI é mais positiva que a do SCII e a energia máxima do BV do SCI é menos positiva que a do SCII, fazendo com que os elétrons e buracos sejam transferidos e acumulados no SCI, o que normalmente é indesejável em aplicações fotoeletroquímicas (Figura 3a). (CENTURION et al., 2023)

2.2.2. Heterojunção Tipo II

Já a heterojunção do tipo II possui uma separação de cargas foto geradas mais efetiva, tem a energia máxima da BV do SCI mais positiva que a BV do SCII e a energia mínima do BC do SCI mais positiva que a do SCII, como apresentado na Figura 3b. Nesse caso, devido ao alinhamento das bandas, os buracos fotogeradas na BV do SCI são transferidos para a BV do SCII, já os elétrons vão transferidos da BC de SCI para SCII, o que explica a melhor separação de carga ao comparar com os 2 tipos anteriores. Entretanto, existem diversos aspectos que dificultam a aplicação desse esquema: a migração de carga de I para II ocasionará um enfraquecimento elétrico das cargas e, consequentemente, dos processos de oxidação e redução; a repulsão eletrostática dificultará a migração das cargas; e, por que seja eficiente em relação aos outros 2 tipos, a recombinação elétron-buraco ainda é um desafio para esses sistemas. (CENTURION *et al.*, 2023; LIAO *et al.*, 2021)

2.2.3. Heterojunção Tipo III

A Heterojunção do Tipo III, apresentado na Figura 3c ocorre quando o *band gap* do SCI não se sobrepõe ao do SCII, apesar de apresentar uma elevada força motriz para transferência de cargas, sua obtenção experimental é difícil e exige condições muito específicas. (CENTURION et al., 2023)

2.2.4. Heterojunção p-n

Nas heterojunções p-n, a qual surgiu para suprir as necessidades e problemas dos tipos anteriores, apresentadas na Figura 3d, ocorre a exploração da formação de um campo elétrico na interface (E_{Bi}) a fim de diminuir as recombinações. Nessas junções, sem a presença de luz,

os elétrons do semicondutor tipo não se difundam para o semicondutor tipo p, e o oposto com os buracos até que os níveis de Fermi se alinhem, resultando num dobramento de bandas e na formação de um campo elétrico. (CENTURION *et al.*, 2023)

Infelizmente, ao avaliar essa heterojunção para a aplicação utilizada nesse estudo de caso, tanto a heterojunção tipo II quando a p-n possuem portadores de cargas com habilidade redox diminuída no processo de *water splitting* devido ao fato que em ambos os casos os elétrons vão da BC do SCII para a BC do SCI, mais positivo, e os buracos vão da BV do SCI para a do SCII, mais negativa, enfraquecendo esses portadores.

2.2.5. Esquema Z

No Esquema Z, representado na Figura 3e, os elétrons fotogeradas na BC do direcionados para a BV do SCII, onde se recombinam com os buracos presentes. Como resultado, as reações de *water splitting* são realizadas pelos elétrons fotogeradas do SCII e buracos do SCI, os quais possuem maior poder de oxirredução. (CENTURION *et al.*, 2023) Vale ressaltar que, como visto, esse esquema se diferencia da heterojunção tipo II pelo modo de transferência de carga, mesmo tendo estrutura de bandas semelhante. (BUENO *et al.*, 2019)

2.2.6. Esquema S

O Esquema S (Figura 3f) é similar ao anterior, entretanto é formado apenas por 2 materiais tipo n, diferente do esquema Z, onde se encontra semicondutores tipo p e n. Nesse esquema, assim como no p-n, os elétrons do SCII são preferencialmente direcionados para o SCI até balancear o nível de Fermi do material. Como resultado, o dobramento de banda ocorre de orientação inversa do que na heterojunção p-n, devido à formação de um campo elétrico de direção oposta. Esse campo elétrico acelera a recombinação na interface da heterojunção, agindo de forma semelhante ao esquema anterior, onde a ocorrência da recombinação potencializa a habilidade redox das cargas não recombinadas. (CENTURION *et al.*, 2023)

2.3. Método de Alinhamento de Bandas

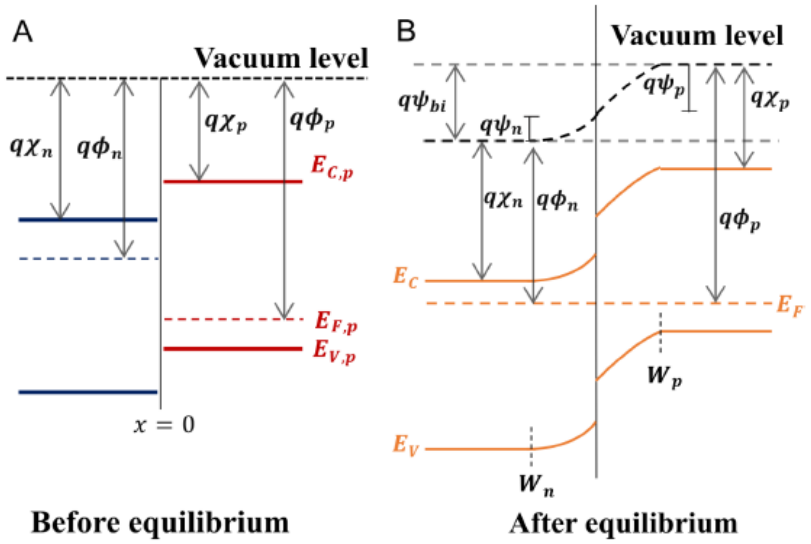
Considere uma heterojunção com um semicondutor do tipo n à esquerda e um semicondutor tipo p à direita, conforme a Figura 4. Sabendo que a função trabalho é definida como a energia requerida para retirar um elétron do nível de Fermi (CORREA *et al.*, 2023) e

afinidade eletrônica, como a energia que um átomo libera ao ganhar um elétron, (CALLISTER; RETHWISCH, 2018) considere uma heterojunção com dois semicondutores semelhantes de diferentes tipos (n e p) com diferentes *band gaps* ($E_{G,n}$ e $E_{G,p}$), funções trabalho (φ_n e φ_p) e afinidades eletrônicas (χ_n e χ_p).

A Figura 4 a seguir apresenta uma representação do diagrama de bandas dessa junção n-p antes e após o equilíbrio, demonstrando que o equilíbrio em heterojunções por meio do equilíbrio do nível de Fermi E_F e evidenciando na Equação 1 o desenvolvimento de um potencial eletrostático interfacial criado ψ_{bi}, dado pela diferença entre afinidades eletrônicas, ou pela soma dos potenciais induzidos individualmente por cada semicondutor (CORREA *et al.*, 2023):

$$\psi_{bi} = |\phi_p - \phi_n| = \frac{E_{F,p} - E_{F,n}}{q} = \psi_n + \psi_p \qquad (1)$$

Figura 4: Representação do diagrama de bandas da junção n-p antes e após o equilíbrio



Fonte: Correa *et. al.* (2023)

Para entender melhor os efeitos na interface n-p, deve-se resolver a equação de Poisson unidimensional (Equação 2) (JACKSON, 1999, p. 34) considerando a ionização completa das concentrações de dopantes (N_A e N_B), onde V(x) é uma função do potencial eletrostático, ρ_v a densidade de carga volumétrica, ϵ a permissividade do material, equivalente a multiplicação da constante dielétrica ϵ_r com a permissividade no vácuo ϵ_0, e W_n e W_p os comprimentos das camadas de depleção (CORREA, 2022):

$$\nabla^2 V(x) = -\frac{\rho_v}{\epsilon} \rightarrow \frac{d^2}{dx^2}V(x) = \begin{cases} \frac{-qN_D}{\epsilon_0 \epsilon_{r,n}}, -W_n \leq x < 0 \\ \frac{qN_A}{\epsilon_0 \epsilon_{r,p}}, 0 \leq x < W_p \end{cases} \quad (2)$$

Integrando 2 vezes, obtém-se:

$$V(x) = \begin{cases} V(-W_n) - \frac{qN_D}{2\epsilon_0 \epsilon_{r,n}}(x + W_n)^2, -W_n \leq x < 0 \\ V(W_p) + \frac{qN_A}{2\epsilon_0 \epsilon_{r,p}}(x - W_p)^2, 0 \leq x < W_p \end{cases}$$

Aplicando as condições de contorno observadas na Figura 4 a fim de se evitar descontinuidades no potencial eletrostático e realizando as devidas simplificações e substituições, obtém-se:

$$E_c(x) = \begin{cases} E_{c,n} + q\psi_n, \ x < -W_n \\ E_{c,n} + q\psi_n - \frac{qN_D}{2\epsilon_0 \epsilon_{r,n}}(x + W_n)^2, -W_n \leq x < 0 \\ E_{c,p} - q\psi_p + \frac{qN_A}{2\epsilon_0 \epsilon_{r,p}}(x - W_p)^2, 0 \leq x < W_p \\ E_{c,p} - q\psi_p, \ x > W_p \end{cases} \quad (3)$$

$$E_v(x) = \begin{cases} E_c + E_{G,n}, x < 0 \\ E_c + E_{G,p}, x > 0 \end{cases} \quad (4)$$

Aplicando a Equação 3 à igualdade devido a interface da heterojunção, obtém-se as fórmulas (Equação 5 a 8):

$$\psi_n = \frac{\epsilon_{r,p} N_A}{\epsilon_{r,p} N_A + \epsilon_{r,n} N_D} \psi_{bi} \quad (5)$$

$$\psi_p = \frac{\epsilon_{r,n} N_D}{\epsilon_{r,p} N_A + \epsilon_{r,n} N_D} \psi_{bi} \quad (6)$$

$$W_n = \left(\frac{2\epsilon_0 \epsilon_{r,p} N_A \psi_{bi}}{N_D(\epsilon_{r,p} N_A + \epsilon_{r,n} N_D)} \right)^{1/2} \quad (7)$$

$$W_p = \left(\frac{2\epsilon_0 \epsilon_{r,n} N_A \psi_{bi}}{N_A(\epsilon_{r,p} N_A + \epsilon_{r,n} N_D)} \right)^{1/2} \quad (8)$$

Vale relembrar que, para esse método ser válido, as descontinuidades das bandas de valência e condução devem ser invariantes após o equilíbrio, já que o *band gap* e a afinidade

eletrônica são considerados constantes em cada material da heterojunção. (CORREA *et al.*, 2023). Para considerar essas descontinuidades, é possível utilizar outro método descrito na seção seguinte.

2.4. Método de Kraut

Como visto, o modelo clássico de alinhamento de bandas descrito na seção anterior realiza o modelamento do diagrama de bandas utilizando informações dos semicondutores individuais, ou seja, não utiliza propriedades do filme heteroestruturado. Assim, Kraut desenvolveu um método capaz de considerar as propriedades de transporte e carga na interface entre dois materiais por meio de informações medidas com o auxílio da técnica de XPS. (KRAUT *et al.*, 1980). Esse método consiste basicamente nos seguintes passos (CORREA, 2022; KRAUT *et al.*, 1980):

I. Calcular a Energia de ligação de níveis do núcleo (E_{CL}) para filmes dos semicondutores individuais 1 e 2;
II. Calcular a energia da banda de valência máxima (E_V) para filmes dos semicondutores individuais 1 e 2;
III. Depositar uma camada fina do semicondutor 2 sobre o primeiro, de forma que os fotoelétrons ejetados da camada inferior possam ser detectados nas medidas de XPS;
IV. Mede-se novamente as Energias de ligação de níveis de núcleo no filme heteroestruturado;
V. Mede-se a distância relativa entre os picos apresentado no XPS;
VI. Por fim, aplica-se as Equações 9 e 10:

$$\Delta E_V = (E_{CL}^2 - E_V^2)_2 - (E_{CL}^1 - E_{CL}^1)_1 + (E_{CL}^1 - E_{CL}^2)_{HJ} \quad (9)$$

$$\Delta E_c = \Delta E_V + (E_G^2 - E_G^1) \quad (10)$$

Para utilizar a Equação 5, considere $(E_{CL}^2 - E_V^2)_2$ a diferença da energia de ligação entre o nível de núcleo do semicondutor 2 e o seu máximo da banda de valência, $(E_{CL}^1 - E_{CL}^1)_1$ a diferença da energia de ligação entre o nível de núcleo do semicondutor 1 e o seu máximo da banda de valência e $(E_{CL}^1 - E_{CL}^2)_{HJ}$ a diferença da energia de ligação entre os níveis de núcleo dos semicondutores 1 e 2 medidos no filme heteroestruturado.

Ademais, saiba que a energia de ligação dos níveis de núcleo é uma característica de cada elemento químico e fornece informações sobre o ambiente no qual o fotoelétron é removido através dos estados de oxidação presentes e outras características de ligação. (VIÑES *et al.*, 2018)

Dessa forma, obtém-se a construção de um diagrama de bandas mais realístico, visto que as hipóteses de descontinuidades nas bandas de condução e valência estão presentes, o que já tem sido mostrado em diferentes heterojunções da literatura. (KASPAR *et al.*, 2019; XU *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2017)

2.5. Simulação de diagrama de bandas

Como já dito anteriormente, a simulação de diagrama de bandas pode auxiliar na seleção de materiais semicondutores e na identificação das características e propriedades daquela estrutura. Para realizá-la, a opção mais viável é a utilização de softwares de simulação de células solares, os quais além da modelagem dos diagramas de bandas, são capazes de realizar outros cálculos extras que também podem auxiliar no entendimento da estrutura.

Para realizar esse tipo de simulação, já presente na literatura (GAGANDEEP *et al.*, 2019; LEENDERTZ; STANGL, 2012; VARACHE *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2017), é apresentado algumas opções: o AFORS-HET (STANGL *et al.*, 2010), o ASPIN (SMOLE *et al.*, 1994), o SCAPS (BURGELMAN *et al.*, 2000) além de outros softwares (DECOCK *et al.*, 2011). Para esse trabalho, foi escolhido o software SCAPS, devido a sua eficiência e similaridade com a realidade, além de sua interface intuitiva (BURGELMAN *et al.*, 2000; DECOCK *et al.*, 2011)

2.6. SCAPS

O software SCAPS funciona a base de um código numérico que encontra, de maneira geral, soluções numéricas de um sistema de equações diferenciais baseadas nas Equações de Poisson e na Equação da Continuidade (NIEMEGEERS; BURGELMAN, 1996). Além disso, há a possibilidade de soluções para casos mais específicos com tunelamento, defeitos, entre outros (BURGELMAN *et al.*, 2021; DECOCK *et al.*, 2011), dependendo da condição de contorno apresentada.

A simulação no SCAPS permite (BURGELMAN *et al.*, 2021):

- Heterojunções de até 7 camadas;
- Utilização de mecanismos de recombinação;
- Presença de defeitos;
- Tunelamento;
- Simulação com e sem a presença de luz;
- Simulação com e sem a presença de voltagem externa
- Cálculo de diagrama de bandas;
- Cálculo de concentrações e corrente em condições bem definidas;
- Gráfico I-V;
- Resposta espectral;
- Gráficos para células solares em circuitos AC;
- Entre outros

Para realizar essa simulação, o SCAPS necessita que o usuário adicione algumas propriedades de cada camada de semicondutor. As propriedades pedidas são (BURGELMAN *et al.*, 2021):

- Espessura;
- Band gap;
- Afinidade eletrônica;
- Permissividade elétrica ou constante dielétrica;
- Densidade efetiva de estado para BC e BV;
- Velocidade térmica para elétrons e buracos;
- Mobilidade eletrônica para os elétrons e buracos;
- Concentração de dopantes;
- Modelo de absorção (Se não especificado, é considerado o tradicional do software)

2.6.1. Formulação numérica

Para os casos mais simples, onde deseja-se primordialmente a montagem do diagrama de bandas de semicondutores para a aplicação descrita nesse trabalho, A formulação numérica do SCAPS ocorre, como dito, através de 3 equações diferenciais, onde as variáveis

desconhecidas são o potencial eletrostático V, a concentração de elétrons n_i e a concentração de buracos h_i: (BURGELMAN *et al.*, 2000; NIEMEGEERS; BURGELMAN, 1996)

- Equação de Poisson: É a equação que permite relacionar a variação espacial de um certo potencial V(x) numa determinada posição x com a densidade de carga ρ_v em um meio de permissividade ϵ, representada pela Equação 2(JACKSON, 1999, p. 34; SOARES; FERREIRA, 2004, p. 641), conforme novamente visto abaixo:

$$\nabla^2 V(x) = -\frac{\rho_v}{\epsilon} \qquad (2)$$

- Equação da Continuidade: É uma equação fundamental que rege a conservação de carga e massa nos materiais e pode ser descrita de maneira mais geral como a Equação 11, onde J é a densidade de corrente.

$$\frac{\delta \rho_v}{\delta t} + \nabla . J = 0 \qquad (11)$$

Para obter as outras duas equações da formulação, é necessário relembrar que a densidade de corrente $J = n_i . e . u$ para os elétrons livres, $J = h_i . e . u$ para os buracos e $\rho_v = n_i . e$, onde e é a carga elementar e u é a velocidade dos portadores de cargas. Assim, obtemos as Equações 12 e 13 (FANCHI, 2010, p. 225–226):

$$\frac{\delta \rho_v}{\delta t} + \nabla . n_i . e . u = 0 \rightarrow \frac{e . \delta n_i}{\delta t} + \nabla . n_i . e . u = 0 \qquad (12)$$

$$\frac{\delta \rho_v}{\delta t} + \nabla . h_i . e . u = 0 \rightarrow \frac{e . \delta h_i}{\delta t} + \nabla . h_i . e . u = 0 \qquad (13)$$

As condições de contorno, nesse caso, é a emissão termiônica como mecanismo de transporte nas interfaces semicondutor/semicondutor e as barreiras de Schottky para as interfaces semicondutor/metal (BURGELMAN *et al.*, 2000).

Assim, unindo as Equações 2, 12 e 13 temos a formulação utilizada pelo software com um sistema de equações que pode ser resolvido através do método numérico descrito no software. (BURGELMAN *et al.*, 2021) para casos onde será considerado a recombinação, será adicionado um termo de recombinação na equação da continuidade, tornando o sistema não

linear, podendo, então, ser resolvido pelo esquema de iterações de Gummel (BURGELMAN *et al.*, 2000; NIEMEGEERS; BURGELMAN, 1996)

2.7. Propriedades dos semicondutores

A seguir, para melhor entendimento das necessidades do software, será descrito o significado das propriedades principais necessárias para a simulação que ainda não foram descritas nas seções anteriores.

2.7.1. Afinidade eletrônica

A Afinidade eletrônica é definida como a energia necessária para separar um elétron de um íon carregado negativamente com carga única, ou seja, a energia para realizar o processo (IUPAC, 2019). Isso pode ser representado simbolicamente na reação abaixo:

$$x^- \rightarrow x + e^-$$

Outra definição comum é a energia liberada quando um átomo ganha um elétron em seu estado fundamental. (IUPAC, 2019)

2.7.2. Permissividade elétrica

A constante dielétrica ou permissividade elétrica é a medida da polarizabilidade de um material. (SCHÖN, 2015). Ela é calculada pela razão entre a permissividade elétrica do material e a permissividade elétrica do vácuo, sendo sua representação comum ε_r. (OLIVEIRA; DE JESUS, 2017)

2.7.3. Densidade de estado

A densidade de estado é uma propriedade que mede o número de estados ocupados de uma determinada partícula em um determinado nível de energia, expressando, assim, a distribuição de elétrons ou buracos em um certo intervalo de energia (FENG *et al.*, 2022)

Caso essa densidade se refira a elétrons livres, sua distribuição se dá conforme a Equação 11, onde me é a massa, E é a função de energia e $\hbar$ a constante reduzida de Planck:(OLIVEIRA; DE JESUS, 2017)

$$g(E) = \frac{m}{\hbar^2\pi^2}\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \text{ (Equação 11)}$$

Normalmente, para as simulações, a densidade de estados irá se referir ou a banda de condução ou a banda de valência.

2.7.4. Velocidade térmica

A velocidade térmica é uma medida de mobilidade dependente da variação de temperatura. Ao aumentar a temperatura de um determinado sistema, as vibrações dos portadores de carga aumentarão, aumentando assim, sem nenhuma ação externa, a sua velocidade térmica e tornando os portadores mais móveis. (JAIN, 2022)

2.7.5. Mobilidade eletrônica

Por fim, outra propriedade importante de mobilidade é a mobilidade eletrônica. Esta, por sua vez, é a medida de quão rápido um átomo ou portador de carga pode se mover através de um metal ou semicondutor devido a influência de um campo elétrico externo. (LODHI *et al.*, 2022)

2.8. Foto catálise da Água

Uma das possíveis aplicações dos semicondutores é no processo de fotossíntese artificial ou *water splitting* que, ao utilizar a água como precursor, é chamado de Foto catálise da Água. Esse processo gera como produtos os gases oxigênio e hidrogênio, este último sendo uma fonte energética, limpa, sustentável e abundante no mundo (TACHIBANA *et al.*, 2012). De forma geral, o processo se dá por meio de etapas a seguir (DIAS; MENDES, 2019; GRAHAM; HAMMER, 2012; PAI *et al.*, 2012):

i) Fótons hυ são absorvidos pelo material semicondutor e, se ele tiver níveis de energia suficientes, ou seja, superiores aos níveis potenciais de oxidação e redução (1,23 eV e 0 eV, respectivamente), o processo ocorrerá, formando um par de elétron-buraco;

ii) O par elétron-buraco foto-excitado se separa, e o buraco permanece na banda de condução (CB) enquanto o elétron vai à banda de valência (BV);

iii) Os elétrons, devido à ação do campo elétrico, caminham em direção à interface semicondutor/eletrólito e, em contato com o meio eletrolítico, participa do processo de redução e produz H_2. Os buracos caminham em direção oposta em direção também da interface semicondutor/eletrólito, oxidando a molécula da água e produzindo O_2.

É possível complementar o entendimento do processo observando suas reações. Essas apareceram pela primeira vez em 1972, descobertas por Honda e Fujishima. (FUJISHIMA; HONDA, 1972). Eles demonstraram a estequiometria dessa reação em uma célula fotoeletroquímica usando um ânodo com um semicondutor, TiO_2, e um cátodo de Pt sob irradiação UV e polarização externa. A partir da análise da corrente, concluiu-se, para os semicondutores do tipo n, que ocorreu oxidação no eletrodo semicondutor e redução no eletrodo de Pt, conforme visto nas reações 1 a 4 abaixo (PAI *et al.*, 2012), revelando os passos descritos acima:

$$Semicondutor + 2h\upsilon \rightarrow 2e^- + 2h^+ \text{ (Reação 1)}$$

$$H_2O + 2h^+ \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ \text{ (Reação 2)}$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \text{ (Reação 3)}$$

$$H_2O + 2h\upsilon \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2 \text{ (Reação Final)}$$

Para semicondutores do tipo p, o processo ocorre de forma inversa, já que na etapa iii os buracos que se afastam da interface semicondutor/eletrólito e os elétrons que se aproximam para produzir H_2. As equações se mantém as mesmas.

No entanto, existem certas condições para a oxidação e redução da molécula de água. O potencial de oxidação da molécula de água deve ser mais negativo em comparação com a energia da banda de valência do semicondutor. O mesmo ocorre com a região de redução da água, onde a energia da banda de condução deve ser mais negativa que o potencial de redução

H^+/H_2. (SOUZA; LEITE, 2018; TACHIBANA *et al.*, 2012). Para essas comparações usando como referência Eletrodos de Hidrogênio Normal (NHE), o *bandgap* mínimo deve ser maior que 1,23 eV, já que o potencial de oxidação será 1,23 eV e o potencial de redução será 0 eV. (TACHIBANA *et al.*, 2012)

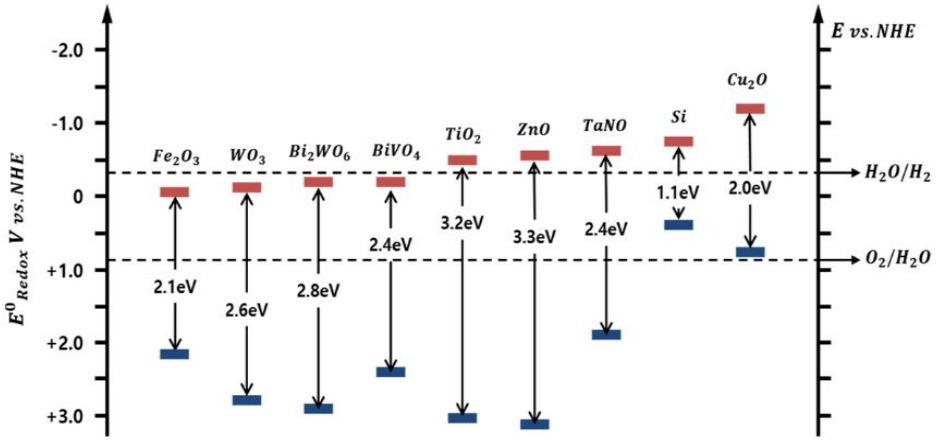
Vale ressaltar também, que o par elétron-buraco, mesmo após a separação, pode sofrer recombinação, evitando a quebra da molécula de água (AN; ONISHI, 2015; SOUZA; LEITE, 2018). Outro fator que pode afetar a estequiometria da reação são as vacâncias, que em excesso podem aumentar a geração de centros de recombinação, mas em valores específicos também melhoram a produção de H_2. (MA *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2021)

2.8.1. Seleção de Materiais para a foto catálise da água

Para realizar esses processos de foto catálise da água, muitas pesquisas foram realizadas, destacando materiais como sulfetos, nitretos e óxidos de cátions com configuração eletrônica d0 e d10 como os com maior potencial, devido ao fato que sua banda de condução ser normalmente composta por orbitais d e sp do metal (PAI *et al.*, 2012)

Para realizar a escolha, é comum comparar os valores de energia dos materiais em bandas planas, seja para estruturas simples ou para montagens de heterojunções, como demonstrado na Figura 5, que apresenta alguns exemplos de materiais utilizados e seus *band gaps* em relação ao nível de eletrodo normal de hidrogênio (NHE): (SEO; KIM, 2018; SIVULA; VAN DE KROL, 2016)

Figura 5: Energia de *bandgap* de alguns materiais em relação ao nível NHE no pH 7 com a representação em vermelho da E_v e em azul da E_c



Fonte: (SEO; KIM, 2018)

Na Figura 5 encontram-se três tipos de materiais para a fotossíntese artificial:

• Semicondutores que só podem reduzir, pois possuem uma banda de condução mais negativa que o potencial de redução. Alguns exemplos são Si e Cu_2O;

• Semicondutores que só podem oxidar, pois possuem uma banda de valência mais positiva que o potencial de oxidação. Alguns exemplos são WO_3 e Fe_2O_3

• Semicondutores que podem oxidar e reduzir.

Além disso, existem materiais que absorvem energia no espectro ultravioleta (UV), representando apenas 4% da energia solar total (DIAS; MENDES, 2019; SOUZA; LEITE, 2018), devido ao seu grande *bandgap* (maior que 3,1 eV) (DIAS; MENDES, 2019). ZnO, Ta_2O_5, ZrO_2, $NaTaO_3$, $SrTiO_3$ e TiO_2 são exemplos que apresentam esse problema de não absorverem energia a partir da luz visível (SOUZA; LEITE, 2018).

Para resolvê-lo, várias estratégias são encontradas na literatura, como a dopagem com metais e não-metais e o aumento da área superficial, o que aumentará a atividade fotocatalítica na região do visível, aumentando a porcentagem da energia total absorvida (PAI *et al.*, 2012). Se for dopar com cátion de metal de transição (Cr^{3+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, etc.), o *bandgap* diminuirá e a resposta à luz visível aumentará (PAI *et al.*, 2012).

Entretanto, para o caso onde se decide selecionar uma heterojunção para fotossíntese artificial, ainda se utiliza o modelo de alinhamento de bandas e comumente figuras semelhantes à Figura 4, a qual apresenta os materiais individualmente, incapacitando acrescentar nessa análise as propriedades de transporte e carga na interface, embora esses materiais se comportarão conjuntamente durante a aplicação, podendo haver grande transporte de carga na interface, que interfere diretamente no nível de energia da estrutura após o equilíbrio.

Um exemplo disso pode ser facilmente observado ao analisar casos extremos, como ao unir o Fe_2O_3 e o Cu_2O, opostos na Figura 4, onde há movimentação de elétrons, gerando uma região de acúmulo e outra de depleção de elétrons (Figura 3b) e podendo haver transferência dessas cargas, além do próprio efeito eletrostático vindo do contato entre os dois materiais.

Outro ponto também pouco observado na seleção de materiais presentes na literatura é a falta de utilização dos softwares ditos na seção 2.5, os quais podem alavancar a pesquisa e descoberta de junções de semicondutores cada vez mais complexas e eficientes. Esses dois pontos serão discutidos detalhadamente nas seções seguintes.

3. METODOLOGIA

Para comprovar a potencialidade da utilização de modelos baseados em dados experimentais para a seleção de materiais semicondutores, será realizado um estudo de caso no semicondutor composto por um filme de $CuWO_4/BiVO_4/FeCoO_x$ aplicado à fotossíntese artificial, presente no artigo de Rosa *et al.* (2021).

Para isso, deseja-se estudar detalhadamente a estrutura descrita no artigo e compará-la com o que é possível obter por meio de simulações de diagrama de bandas com o software SCAPS. Para essa estrutura, será aplicado o método de Kraut e então comparado o que for obtido com o apresentado no artigo.

3.1. Obtenção do modelo de referência

Como já dito, a referência que será utilizada para a validação do modelo de diagrama de bandas será o artigo de Rosa *et. al.* (2021) para o filme de $CuWO_4/BiVO_4/FeCoO_x$ aplicado a fotossíntese artificial.

O filme estudado foi obtido, no artigo, por meio de um processo de deposição por pulverização catódica de magnetron por radiofrequência (RF) de 3 etapas (ROSA *et al.*, 2021):

- Inicialmente, num substrato de FTO é depositado um filme de $CuWO_4$ por 180 min e depois calcinado a 600°C por 2h a fim de obter o filme cristalino de $CuWO_4$;
- Então, é depositado por 8 min a camada de $BiVO_4$ e o filme obtido é calcinado a 550°C por 2h;
- Por fim, um filme amorfo de $FeCoO_x$ é depositado por 60s;

3.2. Montagem do modelo do diagrama de bandas

Para a simulação do software SCAPS, onde será montado o modelo de diagrama de bandas, é necessário adicionar uma série de propriedades para cada camada de semicondutor adicionada na sua heterojunção, ou seja, para $CuWO_4$, que será abreviado como CWO, para o $BiVO_4$, que será abreviado como BVO e também o $FeCoO_x$ que será abreviado como FCO.

As propriedades necessárias, do artigo de Rosa *et. al.* (2021), medidas experimentalmente ou procuradas na literatura são: a espessura da camada, o *band gap* do material, a afinidade eletrônica, a permissividade dielétrica relativa, a densidade efetiva de

estados para as bandas de condução e de valência, as velocidades térmicas dos elétrons e buracos, a mobilidade eletrônica de cada carga e a concentração dos dopantes adicionados no material.

Ademais, não será adicionado nenhum modelo de recombinação e defeitos, além de considerar o modelo de absorção padrão do software, visto que considerações mais avançadas não são necessárias para essa validação de modelo.

Posto essas propriedades, além da identificação da intensidade e da direção da luz aplicada, será montado o diagrama de bandas em condições ambientes com e sem a presença de luz, além do gráfico de variação de densidade de cargas, para melhor entendimento da distribuição dessas no decorrer da estrutura.

3.3. Correção de Kraut

Por fim, para a complementação do modelo com o Modelo de Kraut, serão seguidos os mesmos passos descritos na revisão bibliográfica, repetidos:

I. Calcular a energia de ligação de níveis do núcleo (E_{CL}) para filmes dos semicondutores BVO, FCO, CWO;

II. Calcular a energia da banda de valência máxima (E_V) para filmes dos semicondutores BVO, FCO, CWO;

III. Depositar uma camada fina do BVO sobre o CWO, de forma que os fotoelétrons ejetados da camada inferior possam ser detectados nas medidas de XPS;

IV. Depositar uma camada fina do FCO sobre o BVO, de forma que os fotoelétrons ejetados da camada inferior possam ser detectados nas medidas de XPS;

V. Mede-se novamente as energias de ligação de níveis de núcleo no filme heteroestruturado;

VI. Mede-se a distância relativa entre os picos apresentado no XPS;

VII. Aplica-se as Equações 9 e 10 para cada uma das interfaces (BVO/CWO e FCO/BVO)

VIII. Por fim, monta-se o diagrama de bandas com as posições de bandas corrigidas.

O modelo montado será comparado com o que foi apresentado no artigo a fim de validar sua utilização e confirmar se esse método pode ser útil para um estudo melhor, mais detalhado e mais rápido de estruturas semicondutoras que precisam ser selecionadas para diferentes aplicações.

4. RESULTADOS

4.1. Estudo de Caso

Para a estrutura de $CuWO_4/BiVO_4/FeCoO_x$ corretamente caracterizada, foi realizado uma série de medições experimentais a fim de obter os parâmetros usados como base para Rosa *et. al.* (2021) montar o diagrama de bandas usado como referência. Esses parâmetros estão apresentados na Tabela 1 a seguir.

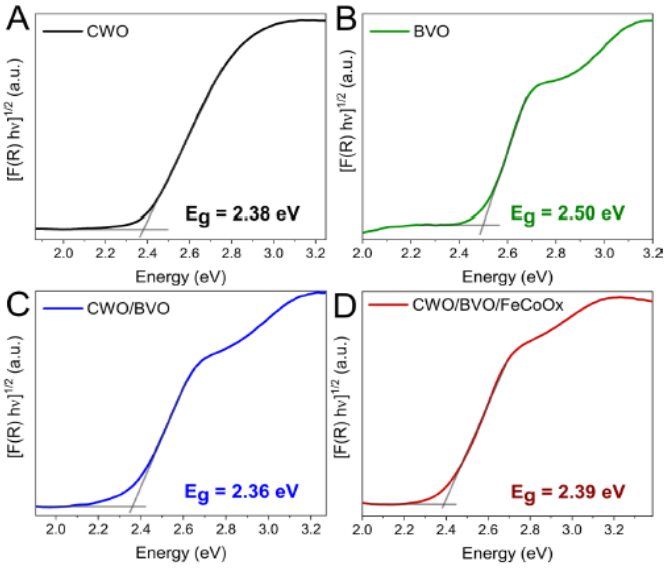
Tabela 1: Parâmetros para construção de bandas de referência

Parâmetros	CWO	BVO	FCO
ϵ	83	68	10
N_D (cm^{-3})	$3.5 * 10^{20}$	$1.2 * 10^{19}$	0
N_A (cm^{-3})	0	0	$1.6 * 10^{21}$
E_F (eV)	0.41	0.28	1.02
E_G (eV)	2.38	2.5	2.06
E_V (eV)	0.11	-0,3	-0.44

Fonte: Rosa *et. al.* (2021)

Para o cálculo do E_G, foi utilizado o gráfico de Tauc, e os resultados de E_G obtidos estão presentes na Figura 6.

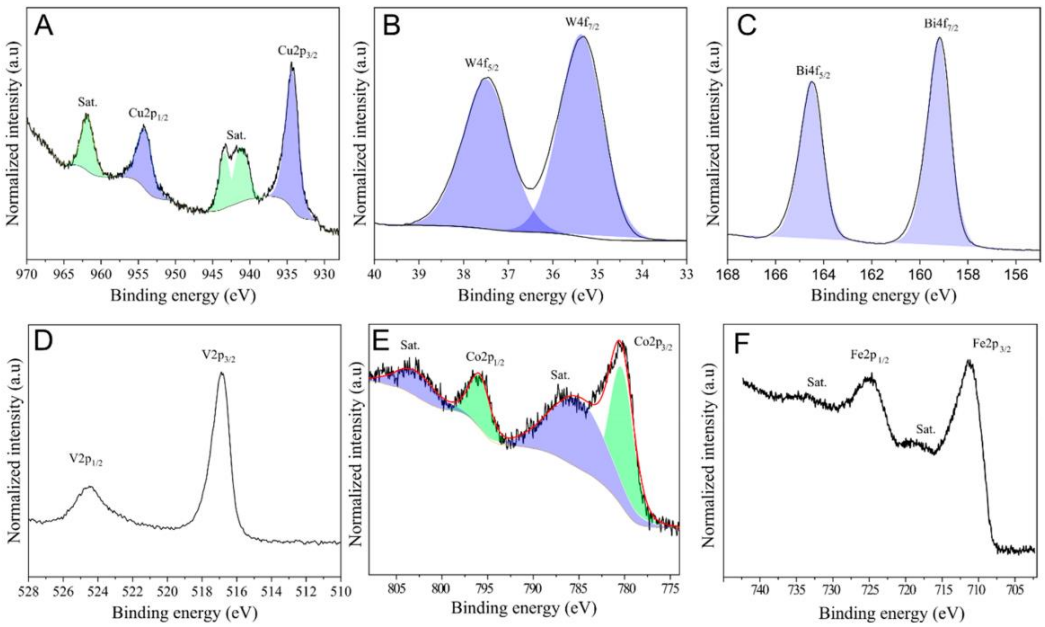
Figura 6: Gráfico de Tauc para filmes de (A) CWO, (B) BVO, (C) CWO/BVO e (D) CWO/BVO/FeCoOx



Fonte: Rosa *et. al.* (2021)

Além disso, em relação à análise de XPS do filme, tem-se a Figura 7 a seguir. Nela, A região de Cu 2p (Figura 7a) da camada de CWO apresenta 4 picos distintos 934,3, 942,3, 954,2, e 961,8 eV, característicos de espécies Cu^{2+}, onde os picos de 934,3 e 954,2 eV referem a Cu $2p_{3/2}$ e Cu $2p_{1/2}$, respectivamente. Na Figura 7b temos o espectro de alta resolução do W 4f, onde os picos 35,4 e 37,5 eV, correspondem a W $4f_{7/2}$ e W $4f_{5/2}$. (ROSA *et al.*, 2021)

Figura 7: Espectro XPS de (A,B) CWO (primeira camada), (C,D) BVO (segunda camada), e (E,F) FeCoOx (terceira camada)



Fonte: Rosa *et. al.* (2021)

Para a camada de BVO, o espectro de alta resolução do Bi 4f na Figura 7c apresenta dois picos localizados em 159,2 eV (Bi $4f_{7/2}$) e 164,5 eV (Bi $4f_{5/2}$). Já para V2p (Figura 7d), temos um dubleto em 524,6 eV ($2p_{1/2}$) e 516,8 eV ($2p_{3/2}$), coincidindo com o estado de oxidação V^{3+}. (ROSA *et al.*, 2021)

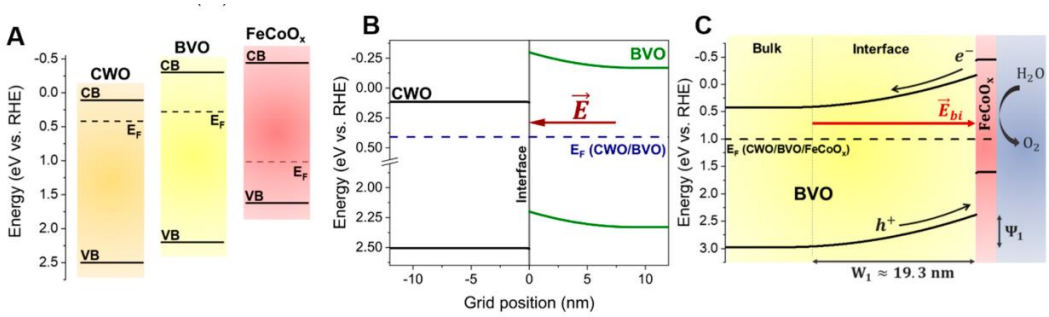
Já o filme de $FeCoO_x$, apresentou um espectro de alta resolução do Co 2p com 2 componentes principais, que foram deconvolucionados com funções Gaussiana-Lorentzianas em energias de ligação de 796,1 eV (Co 2p1/2) e 780,4 eV (Co 2p3/2), característicos de um estado oxidação Co^{2+} (Figura 7e). Já na Figura 7f, identificamos os picos referentes a um estado de oxidação 3+ do Fe. (ROSA *et al.*, 2021).

Por conseguinte, também é observado que as camadas de CWO e BVO possuem um BV máximo de 2,08 eV e 1,92 eV, caracterizando semicondutores tipo n. Já o $FeCoO_x$ tem um

band gap de 2,06 eV e um BV máximo 0,6 eV abaixo de E_F, evidenciando um semicondutor do tipo p. (ROSA *et al.*, 2021)

Em relação a estrutura de bandas do semicondutor analisado, foi encontrado duas interfaces com heterojunções tipo II, CWO/BVO, do tipo n-n, e BVO/FCO, do tipo p-n. A heterojunção tipo II n-n gera um dobramento de banda com um acúmulo de elétrons em CWO e de buracos no BVO, já que os elétrons do semicondutor com maior E_F se movem para o de menor E_F, até se obter um E_F constante. Esse dobramento gera um campo elétrico contrário ao movimento das cargas. A interface BVO/$FeCoO_x$ também apresentará acumulo de buracos no BVO, além do acúmulo de elétrons no $FeCoO_x$. A Figura 8 apresenta o diagrama de bandas antes do contato e as duas interfaces depois do contato sem a presença de luz.

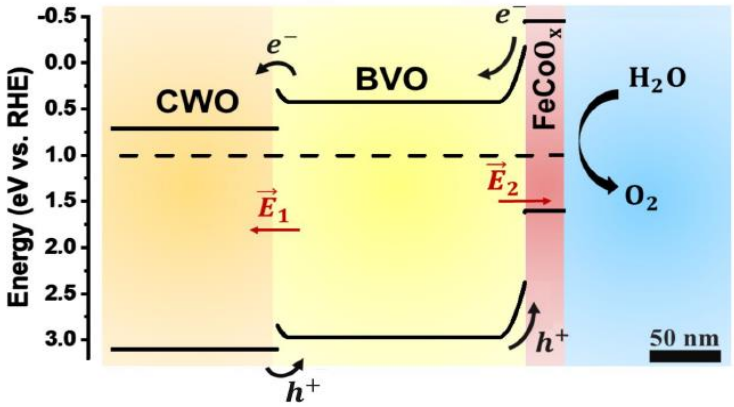
Figura 8: Diagrama de bandas (a) antes do contato (b) após o contato da interface CWO/BVO (c) após o contato da interface BVO/FCO



Fonte: Rosa *et. al.* (2021) (adaptado)

Com a presença de luz, os elétrons se movimentam na direção da BV com menor nível de energia, já os buracos movimentam na direção oposta. Assim, é obtido uma estrutura representada pelo diagrama de bandas da Figura 9, que também será usado como referência.

Figura 9: Diagrama de bandas com a presença de luz



Fonte: Rosa *et. al.* (2021)

4.2. Simulação

Para realizar a simulação de forma precisa, além dos dados apresentados na Tabela 1, foram utilizados os outros dados da Tabela 2, estes quais foram retirados não só do artigo que está sendo estudado quanto da literatura. Para as espessuras, foram escolhidos valores relativos que permitam visualizaras interfaces presentes entres as camadas, já que uma diferença muito grande de tamanho entre 2 camadas pode dificultar a visualização dos dobramentos de bandas presentes.

Tabela 2: Outros parâmetros para construção de bandas

Parâmetros	**CWO**	**BVO**	**FCO**
Espessura (μm)	0,05	0,05	0,010
Afinidade eletrônica (eV)	4,62 (1)	4,2 (1)	4,08 (1)
Velocidade Térmica (cm/s)	$1 * 10^7$ (2)	$1 * 10^7$(2)	$1 * 10^7$ (2)
Mobilidade eletrônica e^-	0,006 (3)	0,04 (1)	0,006 (1)
Mobilidade eletrônica h^+	0,006 (3)	0,04 (1)	0,006 (1)
Densidade de estados (BV)	$3,2 * 10^{25}$ (1)	$1,56 * 10^{27}$ (1)	$3,1 * 10^{30}$ (1)
Densidade de estados (BC)	$3,2 * 10^{25}$ (1)	$1,56 * 10^{27}$ (1)	$3,1 * 10^{30}$ (1)

Fonte: Autoria Própria (2023)

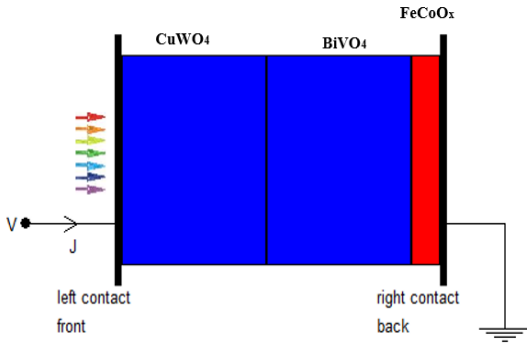
(1) (ROSA *et al.*, 2021)

(2) (BURGELMAN *et al.*, 2021)

(3) (PEETERS *et al.*, 2018)

Assim, a estrutura simulada assemelha-se com a Figura 10 a seguir, onde visualizamos a diferença do tamanho entre as camadas, além da direção da iluminação utilizada, a qual teve filtro AM1.5G. (ROSA *et al.*, 2021)

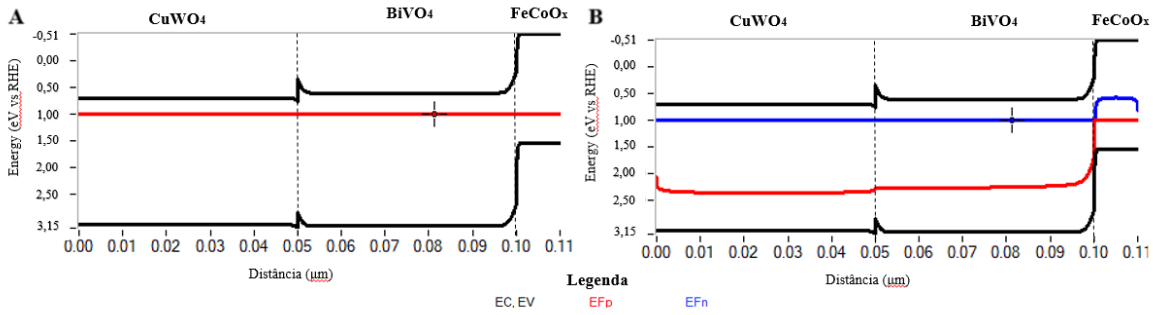
Figura 10: Estrutura de bandas simulada no SCAPS



Fonte: Autoria Própria (2023)

Então, ao realizar a simulação com e sem a presença de luz em condições ambientes (300K) com 0V, obteve-se a Figura 11 a seguir.

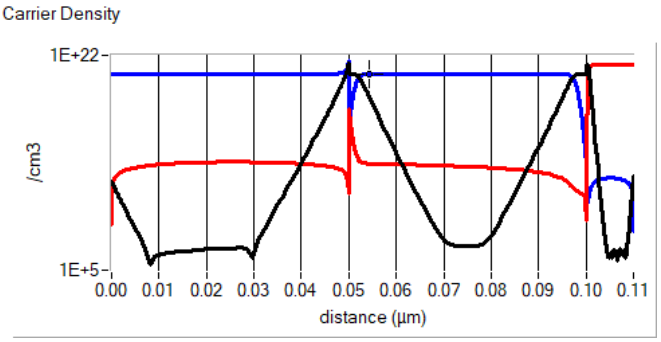
Figura 11: Diagrama de Bandas da Estrutura $CuWO_4/BiVO_4/FeCoO_x$ (a) sem a presença de luz e (b) com a presença de luz)



Fonte: Autoria Própria (2023)

Além disso, foi retirado do SCAPS a Figura 12, na qual apresenta a variação da densidade de cargas no decorrer da estrutura. Essa figura auxilia o entendimento do movimento das cargas nas interfaces, onde percebe-se o acúmulo de elétrons no CWO na interface CWO/BVO e de buracos no BVO na interface BVO/CWO, deixando claro a movimentação de elétrons em direção ao CWO, e os buracos na direção oposta, além de estar de acordo com o dobramento explicado anteriormente. Ainda é possível observar o acúmulo de cargas nas interfaces pela curva preta de carga total, o que é esperado nessas circunstâncias, devido as movimentações de elétrons e buracos entre as camadas.

Figura 12: Densidade de cargas na estrutura, onde o azul são os elétrons, vermelho os buracos e preto a carga total



Fonte: Autoria Própria (2023)

É importante notar também, ao comparar as Figuras 11a e b, que uma das únicas diferenças é a presença na Figura 11b de 2 níveis de Fermi, o $E_{F,p}$ e o $E_{F,n}$. Isso ocorre pois, na figura 11a, imediatamente após o contato entre os materiais, ainda sem a presença de luz, a estrutura eletrônica entra em estado de equilíbrio térmico, unificando os E_F de cada um dos materiais de cada camada em um único nível.

Já na Figura 11b, com a presença de luz, os elétrons e buracos que estão em equilíbrio no E_F são excitados e o equilíbrio local, entre apenas os elétrons ou apenas os buracos, é muito mais rápido, levando a estrutura num estado de quase-equilíbrio, onde o equilíbrio entre os elétrons gera o nível $E_{F,n}$ e os buracos, $E_{F,p}$. Obviamente, a densidade de cargas presentes na camada está diretamente relacionada com essa nova movimentação das cargas em busca de um novo estado de equilíbrio, visto que é visto que aquelas cargas que tem maior densidade pela Figura 11 se reequilibram no mesmo local de antes, como observado na Figura 11.

4.3. Aplicação do Método de Kraut

Por fim, para melhor proximidade com a realidade foi aplicado na estrutura da Figura 11 o método de Kraut, aplicando as equações 9 e 10 nas duas interfaces da estrutura, CWO/BVO e BVO/FCO. Os valores substituídos nas fórmulas, onde foi considerado que a energia de ligação permanece constante para os dois casos utilizados (filme puro e em heterojunção), estão resumidos na Tabela 3.

Tabela 3: Energias de ligação utilizadas no cálculo do Método de Kraut

Parâmetros	**E(W $4f_{7/2}$)**	**E(Bi $4f_{7/2}$)**	**E(Co $2p_{3/2}$)**	**E_v**	**E_g**
$BiVO_4$		159,2		1,92	2,5
$CuWO_4$	35,4			2,08	2,38
$FeCoO_x$			780,4	0,6	2,06
$CuWO_4/BiVO_4$	35,4	159,2			2,36
$BiVO_4/FeCoO_x$		159,2	780,4		2,39

Fonte: Autoria Própria (2023)

Com esses valores, realizou-se os cálculos e obteve-se os resultados presentes na Tabela 4 abaixo.

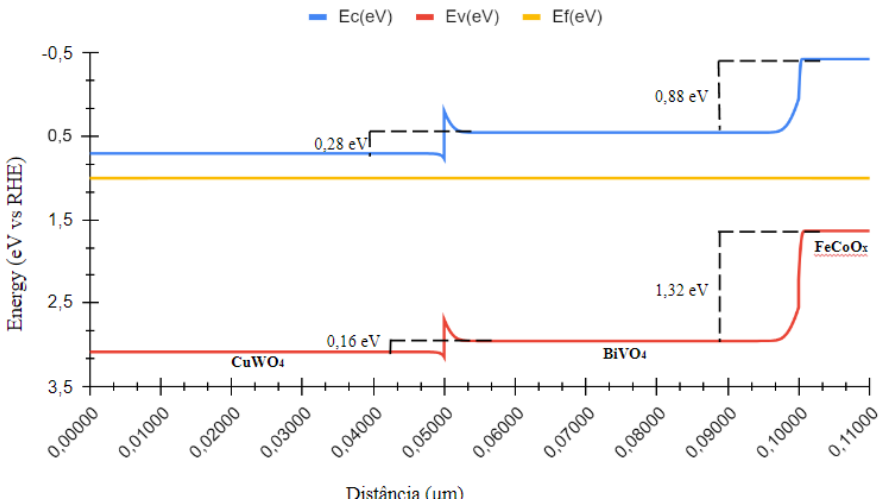
Tabela 4: Resultado das Aplicações das Equações 9 e 10

Parâmetros	**ΔE_v**	**ΔE_c**
$CuWO_4/BiVO_4$	0,16 eV	0,28 eV
$BiVO_4/FeCoO_x$	1,32 eV	0,88 eV

Fonte: Autoria Própria (2023)

Aplicando essas variações nos dados da Figura 10a, utilizando o software Planilhas Google, é possível alterar as distâncias entre as bandas de condução e valência de forma a obter a Figura 13.

Figura 13: Diagrama de Bandas da Estrutura $CuWO_4/BiVO_4/FeCoO_x$ sem a presença de luz corrigido



Fonte: Autoria Própria (2023)

4.4. Discussão

Inicialmente, ao se comparar as Figuras 9 e 11, percebe-se a nítida semelhança entre as estruturas, já que as bandas de valência e condução mais e menos energéticas do esperado são os mesmos do simulado. O nível de Fermi, em ambas as estruturas, tem a mesma energia, por volta de 1 eV.

O diagrama de bandas obtido diretamente pelo SCAPS, além disso, foi mais detalhista a respeito do comportamento individual de elétrons e buracos na estrutura, já que além da possibilidade da visualização dos níveis de Fermi dos estados de quase-equilíbrio, é possível construir diagramas com a variação de densidade de corrente. Isso, em termos de aplicação, torna-se muito útil, visto que já é possível entender as capabilidades elétricas da estrutura caso seja necessário ou até para auxiliar na obtenção de alguma característica elétrica específica para aplicações complexas, cada vez mais comuns nos nano circuitos atuais.

Além disso, a Figura 13 demonstrou que a correção de Kraut trouxe uma exatidão ainda maior para o diagrama, visto que os níveis de energia e os dobramentos de bandas nas

interfaces se aproximaram ainda mais com o encontrado na literatura utilizando apenas informações retiradas do ensaio de XPS de maneira muito rápida.

Por conseguinte, também é possível comparar a figura 13 obtida com a Figura 8a, que, como descrito anteriormente, é a forma mais comum de selecionar materiais na literatura. A partir dessa comparação, é possível perceber que a movimentação eletrônica equilibra pelas interfaces equilibra E_F, alterando a energia das bandas de valência e condução, o que pode alterar completamente uma decisão, já que essa movimentação pode possibilitar que o semicondutor tenha maior eficiência numa aplicação que ele não teria sozinho. A simulação também permite a consideração de recombinações e defeitos, que torna sua simulação ainda mais real.

Dessa maneira, o conjunto simulação e correção de Kraut é comprovadamente capaz de resultar numa simulação real de um semicondutor, sendo capaz de explicar todo o transporte de cargas e movimentação energética. Vale salientar que, como dito anteriormente, esse conjunto tem o potencial de simular qualquer tipo de estrutura, seja ela com defeitos, multicamadas, espessura nanométrica e até com taxas de recombinação específicas, além de outras disponibilidades não citadas aqui que o SCAPS é capaz.

5. CONCLUSÃO

Através desse estudo de caso do artigo de Rosa *et. al.* (2021) foi possível validar a construção de um modelo de diagrama de bandas aliando simulações com o software SCAPS e a correção de Kraut através da heterojunção $CuWO_4/BiVO_4/FeCoO_x$ utilizando dados experimentais.

O modelo construído de forma rápida já se aproximou bem da estrutura desejada, além de possibilitar o estudo da densidade de cargas pela espessura e a variação dos níveis de quase-equilíbrio após a excitação por luz, ampliando o conhecimento adquirido da estrutura analisada. O método de Kraut complementou o modelo trazendo mais veracidade a estrutura, considerando as propriedades de transporte e carga na interface que não foram no modelo matemático do SCAPS.

Essa união tem potencialidade te aprofundar os estudos com diagramas de bandas de semicondutores, principalmente para as células solares, objetos de estudo de softwares como o SCAPS, possibilitando estudos capazes de influenciar diretamente na pré-seleção, selecionando materiais de forma mais aprofundada com maior rapidez, além de ser capaz de, aliando ao uso de *machine learning* e com a presença de um banco de dados com as propriedades de diferentes materiais, sugerirem novas heterojunções ou até novos óxidos semicondutores com potencial eletrônico

6. REFERÊNCIAS

AN, L.; ONISHI, H. Electron–Hole Recombination Controlled by Metal Doping Sites in NaTaO3 Photocatalysts. **ACS Catalysis**, [*s. l.*], v. 5, n. 6, p. 3196–3206, 2015. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acscatal.5b00484. Acesso em: 26 nov. 2021.

BAI, S.; HAN, J.; ZHAO, Y.; CHU, H.; WEI, S.; SUN, J.; SUN, L.; LUO, R.; LI, D.; CHEN, A. rGO decorated BiVO4/Cu2O n-n heterojunction photoanode for photoelectrochemical water splitting. **Renewable Energy**, [*s. l.*], v. 148, p. 380–387, 2020. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960148119315368.

BUENO, R.; LOPES, O.; CARVALHO, K.; RIBEIRO, C.; MOURÃO, H. Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. **Química Nova**, [*s. l.*], v. 42, n. 6, p. 661–675, 2019. Disponível em: http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170372. Acesso em: 12 maio 2021.

BURGELMAN, M.; DECOCK, K.; NIEMEGEERS, A.; VERSCHRAEGEN, J.; DEGRAVE, S. **SCAPS Manual**. Gent, Bélgica: University of Gent, 2021.

BURGELMAN, M.; NOLLET, P.; DEGRAVE, S. Modelling polycrystalline semiconductor solar cells. **Thin Solid Films**, [*s. l.*], v. 361–362, p. 527–532, 2000.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018. 2018.

CENTURION, H. A.; MELO, M. A.; RABELO, L. G.; ALVES, G. A. S.; ROSA, W. S.; RODRÍGUEZ-GUTIÉRREZ, I.; SOUZA, F. L.; GONÇALVES, R. V. Emerging trends of pseudobrookite Fe2TiO5 photocatalyst: A versatile material for solar water splitting systems. **Journal of Alloys and Compounds**, [*s. l.*], v. 933, p. 167710, 2023. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167710.

CORREA, A. dos S. **Desenvolvimento de heterojunções n-BiVO4/p-FeMOx (M = Ni, Co e Mn) por pulverização catódica: elucidação da estrutura eletrônica e alinhamento interfacial de bandas na fotoeletrólise da água**. 2022. 1–177 f. - Universidade de São Paulo, [*s. l.*], 2022.

CORREA, A. S.; RABELO, L. G.; ROSA, W. S.; KHAN, N.; KRISHNAMURTHY, S.; KHAN, S.; GONÇALVES, R. V. Interfacial band alignment and photoelectrochemical properties of all-sputtered BiVO 4 /FeNiO x and BiVO 4 /FeMnO x p–n heterojunctions. **Energy Advances**, [*s. l.*], v. 2, n. 1, p. 123–136, 2023. Disponível em: https://doi.org/10.1039/d2ya00247g. Acesso em: 8 mar. 2023.

DECOCK, K.; KHELIFI, S.; BURGELMAN, M. Modelling multivalent defects in thin film solar cells. **Thin Solid Films**, [*s. l.*], v. 519, n. 21, p. 7481–7484, 2011. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004060901001669X. Acesso em: 15 set. 2023.

DIAS, P.; MENDES, A. Hydrogen Production from Photoelectrochemical Water Splitting. *In*: FUEL CELLS AND HYDROGEN PRODUCTION. New York, NY: Springer New York, 2019. p. 1003–1053. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/978-1-4939-7789-5_957.

ELUMALAI, N. K.; VIJILA, C.; JOSE, R.; UDDIN, A.; RAMAKRISHNA, S. Metal oxide semiconducting interfacial layers for photovoltaic and photocatalytic applications. **Materials for Renewable and Sustainable Energy**, [*s. l.*], v. 4, n. 3, p. 1–25, 2015. Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1007/s40243-015-0054-9. Acesso em: 12 jun. 2023.

FANCHI, J. R. Reservoir Simulation. *In*: INTEGRATED RESERVOIR ASSET MANAGEMENT. [*S. l.*]: Gulf Professional Publishing, 2010. p. 223–241. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978012382088400013X. Acesso em: 21 set. 2023.

FENG, Y.; YANG, H.; WANG, X.; HU, C.; JING, H.; CHENG, J. Role of transition metals in catalyst designs for oxygen evolution reaction: A comprehensive review. **International Journal of Hydrogen Energy**, [*s. l.*], v. 47, n. 41, p. 17946–17970, 2022.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature 1972 238:5358**, [*s. l.*], v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972. Disponível em: https://www.nature.com/articles/238037a0. Acesso em: 26 nov. 2021.

GAGANDEEP; SINGH, M.; KUMAR, R. Simulation of perovskite solar cell with graphene as hole transporting material. *In*: AIP CONFERENCE PROCEEDINGS, 2019, [*s. l.*], . **Anais** [...]. [*S. l.: s. n.*], 2019. p. 030548. Disponível em: http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.5113387.

GANGULY, A.; ANJANEYULU, O.; OJHA, K.; GANGULI, A. K. Oxide-based nanostructures for photocatalytic and electrocatalytic applications. **CrystEngComm**, [*s. l.*], v. 17, n. 47, p. 8978–9001, 2015. Disponível em: https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/ce/c5ce01343g. Acesso em: 12 jun. 2023.

GRAHAM, J. D.; HAMMER, N. I. Photocatalytic Water Splitting and Carbon Dioxide Reduction. *In*: CHEN, Wei-Yin; SEINER, John; SUZUKI, Toshio; LACKNER, Maximilian (org.). **Handbook of Climate Change Mitigation**. Oxford (USA): Springer, New York, NY, 2012. p. 1755–1780. Disponível em:

https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007/978-1-4419-7991-9_46. Acesso em: 13 ago. 2021.

HUANG, X.; LIU, C.; ZHOU, P. 2D semiconductors for specific electronic applications: from device to system. **npj 2D Materials and Applications**, [*s. l.*], v. 6, n. 1, p. 51, 2022. Disponível em: https://www.nature.com/articles/s41699-022-00327-3.

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**. 2. ed. Research Triangle Park, NC: International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2019. 2019. Disponível em: https://goldbook.iupac.org/.

JACKSON, J. D. **Classical Electrodynamics**. 3. ed. Berkeley, EUA: John Wiley & Sons, Ltd, 1999. 1999.

JAIN, V. K. **Solid State Physics**. 3. ed. Cham: Springer International Publishing, 2022. 2022. Disponível em: https://link.springer.com/10.1007/978-3-030-96017-9.

KASPAR, Tiffany C; SUSHKO, Peter V; SPURGEON, S. R.; BOWDEN, Mark E; KEAVNEY, David J; COMES, Ryan B; SAREMI, Sahar; MARTIN, L.; CHAMBERS, Scott A; KASPAR, T C; SUSHKO, P V; CHAMBERS, S A; BOWDEN, M E; KEAVNEY, D J; COMES, R B; SAREMI, S; MARTIN, L. W. Electronic Structure and Band Alignment of LaMnO3/SrTiO3 Polar/Nonpolar Heterojunctions. **Advanced Materials Interfaces**, [*s. l.*], v. 6, n. 1, p. 1801428, 2019. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/admi.201801428. Acesso em: 17 abr. 2023.

KRAUT, E. A.; GRANT, R. W.; WALDROP, J. R.; KOWALCZYK, S. P. Precise Determination of the Valence-Band Edge in X-Ray Photoemission Spectra: Application to Measurement of Semiconductor Interface Potentials. **Physical Review Letters**, [*s. l.*], v. 44, n. 24, p. 1620–1623, 1980. Disponível em: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.44.1620.

LEENDERTZ, C.; STANGL, R. Modeling an a-Si:H/c-Si Solar Cell with AFORS-HET. *In*: VAN SARK, Wilfried G. J. H. M.; KORTE, Lars; ROCA, Francesco (org.). **Physics and Technology of Amorphous-Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells**. 1. ed. Berlim (Germany): Springer, 2012. v. 1, p. 459–482.

LIAO, G.; LI, C.; LI, X.; FANG, B. Emerging polymeric carbon nitride Z-scheme systems for photocatalysis. **Cell Reports Physical Science**, [*s. l.*], v. 2, n. 3, p. 100355, 2021.

LODHI, R. S.; KUMAR, P.; ACHUTHANUNNI, A.; RAHAMAN, M.; DAS, P. Mechanical properties of polymer/graphene composites. *In*: POLYMER NANOCOMPOSITES CONTAINING GRAPHENE: PREPARATION, PROPERTIES, AND APPLICATIONS. [*S. l.*]: Woodhead Publishing, 2022. p. 75–105.

MA, Z.; HOU, H.; SONG, K.; FANG, Z.; WANG, L.; GAO, F.; YANG, W.; TANG,

B.; KUANG, Y. Engineering oxygen vacancies by one-step growth of distributed homojunctions to enhance charge separation for efficient photoelectrochemical water splitting. **Chemical Engineering Journal**, [*s. l.*], v. 379, p. 122266, 2020.

NIEMEGEERS, A.; BURGELMAN, M. Numerical modelling of AC-characteristics of CdTe and CIS solar cells. *In*: CONFERENCE RECORD OF THE TWENTY FIFTH IEEE PHOTOVOLTAIC SPECIALISTS CONFERENCE - 1996, 1996, [*s. l.*], . **Anais** [...]. [*S. l.*]: IEEE, 1996. p. 901–904. Disponível em: http://ieeexplore.ieee.org/document/564274/. Acesso em: 15 set. 2023.

OLIVEIRA, I.; DE JESUS, V. L. B. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 3. ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2017. 2017.

PAI, M. R.; BANERJEE, A. M.; TRIPATHI, A. K.; BHARADWAJ, S. R. Fundamentals and Applications of the Photocatalytic Water Splitting Reaction. *In*: FUNCTIONAL MATERIALS. [*S. l.*]: Elsevier, 2012. p. 579–606. Disponível em: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780123851420000143. Acesso em: 18 nov. 2021.

PEETERS, D.; MENDOZA REYES, O.; MAI, L.; SADLO, A.; CWIK, S.; ROGALLA, D.; BECKER, H.-W.; SCHÜTZ, H. M.; HIRST, J.; MÜLLER, S.; FRIEDRICH, D.; MITORAJ, D.; NAGLI, M.; TOROKER, M. C.; EICHBERGER, R.; BERANEK, R.; DEVI, A. CVD-grown copper tungstate thin films for solar water splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, [*s. l.*], v. 6, n. 22, p. 10206–10216, 2018. Disponível em: http://xlink.rsc.org/?DOI=C7TA10759E. Acesso em: 16 out. 2021.

RAHMAN, A. A Review on Semiconductors Including Applications and Temperature Effects in Semiconductors. **American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences** , [*s. l.*], v. 7, n. 1, p. 50–70, 2014. Disponível em: http://asrjetsjournal.org/.

ROSA, W. S.; RABELO, L. G.; TIVERON ZAMPAULO, L. G.; GONÇALVES, R. V. Ternary Oxide CuWO4/BiVO4/FeCoOxFilms for Photoelectrochemical Water Oxidation: Insights into the Electronic Structure and Interfacial Band Alignment. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [*s. l.*], v. 14, 2021. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsami.1c21001. Acesso em: 27 maio 2022.

SCHÖN, J. H. Electrical Properties. *In*: DEVELOPMENTS IN PETROLEUM SCIENCE. [*S. l.*]: Elsevier, 2015. v. 65, p. 301–367.

SEO, H.-W.; KIM, J.-S. Hydrogen Production by Photoelectrochemical Water Splitting. **Applied Science and Convergence Technology**, [*s. l.*], v. 27, n. 4, p. 61–64, 2018.

SIVULA, K.; VAN DE KROL, R. Semiconducting materials for photoelectrochemical energy conversion. **Nature Reviews Materials**, [*s. l.*], v. 1, n. 2, p. 15010, 2016. Disponível em: http://www.nature.com/articles/natrevmats201510.

SMOLE, F.; TOPIC, M.; FURLAN, J. Amorphous silicon solar cell computer model incorporating the effects of TCO/a-Si • C" H junction. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Ljubljana, Sloveniav. 34, p. 385–392, 1994.

SOARES, T. A.; FERREIRA, R. APLICAÇÃO DA EQUAÇÃO DE POISSON-BOLTZMANN AO CÁLCULO DE PROPRIEDADES DEPENDENTES DO pH EM PROTEÍNAS. **Quim. Nova**, [*s. l.*], v. 27, n. 4, p. 640–647, 2004.

SOUZA, F. L.; LEITE, E. R. **Nanoenergy**. [*S. l.*]: Springer International Publishing, 2018. 2018.

STANGL, R.; LEENDERTZ, C.; HASCHKE, J. Numerical Simulation of Solar Cells and Solar Cell Characterization Methods: the Open-Source on Demand Program AFORS-HET. *In*: RUGESCU, Radu D. (org.). **Solar energy**. 1. ed. Berlim: Intech, 2010. p. 432.

TACHIBANA, Y.; VAYSSIERES, L.; DURRANT, J. R. Artificial photosynthesis for solar water-splitting. **Nature Photonics**, [*s. l.*], v. 6, n. 8, p. 511–518, 2012. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2012.175.

VARACHE, R.; LEENDERTZ, C.; GUEUNIER-FARRET, M. E.; HASCHKE, J.; MUÑOZ, D.; KORTE, L. Investigation of selective junctions using a newly developed tunnel current model for solar cell applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, [*s. l.*], v. 141, p. 14–23, 2015.

VIÑES, F.; SOUSA, C.; ILLAS, F. On the prediction of core level binding energies in molecules, surfaces and solids. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [*s. l.*], v. 20, n. 13, p. 8403–8410, 2018. Disponível em: https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2018/cp/c7cp08503f. Acesso em: 17 abr. 2023.

WANG, Q.; HISATOMI, T.; SUZUKI, Y.; PAN, Z.; SEO, J.; KATAYAMA, M.; MINEGISHI, T.; NISHIYAMA, H.; TAKATA, T.; SEKI, K.; KUDO, A.; YAMADA, T.; DOMEN, K. Particulate Photocatalyst Sheets Based on Carbon Conductor Layer for Efficient Z-Scheme Pure-Water Splitting at Ambient Pressure. **Journal of the American Chemical Society**, [*s. l.*], v. 139, n. 4, p. 1675–1683, 2017. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.6b12164. Acesso em: 7 maio 2021.

WANG, S.; WANG, X.; LIU, B.; GUO, Z.; OSTRIKOV, K. (Ken); WANG, L.; HUANG, W. Vacancy defect engineering of BiVO 4 photoanodes for photoelectrochemical water splitting. **Nanoscale**, [*s. l.*], v. 13, n. 43, p. 17989–18009, 2021. Disponível em:

https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2021/nr/d1nr05691c. Acesso em: 18 nov. 2021.

XU, X.; LIU, X.; GUO, Y.; WANG, J.; SONG, H.; YANG, S.; WEI, H.; ZHU, Q.; WANG, Z. Influence of band bending and polarization on the valence band offset measured by x-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, [*s. l.*], v. 107, n. 10, p. 104510, 2010. Disponível em: http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3408777.

ZHAN, F.; LI, J.; LI, W.; LIU, Y.; XIE, R.; YANG, Y.; LI, Y.; CHEN, Q. In situ formation of CuWO4/WO3 heterojunction plates array films with enhanced photoelectrochemical properties. **International Journal of Hydrogen Energy**, [*s. l.*], v. 40, n. 20, p. 6512–6520, 2015. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.131.

ZHANG, K. H. L.; WU, R.; TANG, F.; LI, W.; OROPEZA, F. E.; QIAO, L.; LAZAROV, V. K.; DU, Y.; PAYNE, D. J.; MACMANUS-DRISCOLL, J. L.; BLAMIRE, M. G. Electronic Structure and Band Alignment at the NiO and SrTiO3 p-n Heterojunctions. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [*s. l.*], v. 9, n. 31, p. 26549–26555, 2017. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsami.7b06025. Acesso em: 17 abr. 2023.