

Eletrodos de BiVO_4 conectados em série visando a produção fotocatalítica de H_2 na ausência de potencial externo

Paulo Sergio Rodrigues Meneses^{1*}; Antônio Gabriel Rodrigues Costa²; Luzia Rodrigues Santos²; Mariana D. Santos²; Rejane Maria P. Silva²; Reginaldo da Silva Santos^{1,2}

¹ Departamento de Química-PPGQ, Universidade Federal do Piauí - UFPI, Campus Ministro Petrônio Portella, Ininga, Teresina 64049-550, PI, Brazil.

² PPGQ-GERATEC-DQ-Universidade Estadual do Piauí, Rua: João Cabral, N. 2231, P.O. Box 381, 64002-150, Teresina, PI, Brazil.

*Email: dr.psrmeneses@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO – A emissão de gases de efeito estufa tem motivado a busca por fontes de energias limpas e sustentáveis. Neste contexto, o vanadato de bismuto (BiVO_4) tem se destacado como material fotocatalisador para eletrodos visando a divisão fotoeletroquímica da água em hidrogênio e oxigênio sob luz visível. Neste estudo, filmes de BiVO_4 foram sintetizados por eletrodeposição e a adição de nanopartículas de Pt^0 pelo método de fotoredução. A caracterização estrutural feita por difratometria de raios X (DRX) revelou que o BiVO_4 apresenta fase monoclinica. Outras caracterizações do material incluíram a investigação morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV), a composição química por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), as propriedades ópticas por espectroscopia UV-Vis e as caracterizações fotoeletroquímicas. No estudo da fotoprodução de H_2 , cinco células fotoeletroquímicas (PEC) com filmes de $\text{BiVO}_4\text{-Pt}$ foram ligadas em série e conectadas por pontes salinas à um outro recipiente contendo HCl ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$). Na PEC foi possível registrar a fotoprodução de até 350 ppm de H_2 no tempo de 50 min. Os estudos indicam que a célula apresenta condições adequadas para formação do H_2 na ausência de potencial externo.

Palavras-Chave: H_2 verde; BiVO_4 , $\text{BiVO}_4\text{-Pt}^{\text{NP}}$, Fotossíntese artificial.

ABSTRACT - Greenhouse gas emissions have motivated the search for clean and sustainable energy sources. In this context, bismuth vanadate (BiVO_4) has emerged as a photocatalytic material for electrodes aiming at the photoelectrochemical splitting of water into hydrogen and oxygen under visible light. In this study, BiVO_4 films were synthesized by electrodeposition and the addition of Pt^0 nanoparticles by the photoreduction method. The structural characterization performed by X-ray diffractometry (XRD) revealed that BiVO_4 presents a monoclinic phase. Other characterizations of the material included morphological investigation by scanning electron microscopy (SEM), chemical composition by Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), optical properties by UV-Vis spectroscopy and photoelectrochemical characterizations. In the study of H_2 photoproduction, five photoelectrochemical cells (PEC) with $\text{BiVO}_4\text{-Pt}$ films were connected in series and by salt bridges to another container containing HCl (0.2 mol L^{-1}). In the PEC it was possible to record the photoproduction of up to 350 ppm of H_2 in 50 min. The studies indicate that the cell presents adequate conditions for H_2 formation without external potential.

Keywords: Green H_2 ; BiVO_4 , $\text{BiVO}_4\text{-Pt}^{\text{NP}}$, Artificial photosynthesis.

Introdução

O uso de combustíveis fósseis, desde o início da revolução industrial, tem sido um componente essencial da matriz energética global(1). À medida que a humanidade aprimora seus padrões de vida e acelera a urbanização, a necessidade mundial de energia aumenta, gerando graves questões de poluição ambiental, associados à combustão destes combustíveis, que são um dos principais responsáveis pelo efeito estufa e o aquecimento global(2). O desenvolvimento de sistemas de produção de energia limpa

e sustentável é um desafio significativo no mundo moderno(3). Neste contexto, fontes de energia renováveis, como eólica, biomassa e energia solar, são constituições promissoras de soluções de energia limpa. Entre elas, a energia solar é a mais abundante(4). Para converter a energia solar em uma forma química, a fotossíntese sintética é um exemplo bem conhecido de imitação dos sistemas naturais. A divisão da água, através de um fotocatalisador e luz solar é um exemplo de fotossíntese artificial para geração de hidrogênio verde (H_2V), como um recurso energético limpo,

sustentável e promissor, devido à sua alta capacidade energética e livre de emissões(5,6). O óxido de vanadato de bismuto (BiVO_4) têm se destacado como um excelente fotocatalisador para divisão fotoeletroquímica da água, devido as suas propriedades fotocatalíticas favoráveis, como estabilidade química, à sua banda relativamente estreita para absorção de luz visível (2,3 a 2,5 eV) em comparação ao ZnO e TiO_2 ($> 3,0$ eV), além disso, a borda da banda de condução do BiVO_4 está localizada muito próxima ao potencial de redução do H_2 , exigindo, portanto, um baixo potencial de início de oxidação da água (7,8).

O BiVO_4 é um material semicondutor tipo-n que pode ser obtido por diferentes rotas de sínteses, incluindo a eletrodeposição(9), hidrotermal(10) e outras. Apesar de mostrar excelentes propriedades fotoeletroquímicas, o BiVO_4 apresenta limitações, como baixa mobilidade de elétrons e elevada taxa de recombinação dos portadores de carga (e^-/h^+), o que limita a sua eficiência(11). Para melhorar sua atividade fotocatalítica, diferentes estratégias são abordadas na literatura como, dopagem do material, heterojunção e deposição de co-catalisadores (12-14). Já existem estudos com BiVO_4 como fotoanodo para células fotoeletroquímicas (PEC) utilizadas na obtenção de H_2V . Contudo, este é o primeiro estudo que combina PECs em série visando a formação do H_2V sem aplicação de potencial externo. Assim, este sistema de H_2V pode ser considerado uma fotossíntese artificial devido a produção do gás hidrogênio a partir da divisão da água com auxílio da irradiação na região visível do espectro solar.

Com base no exposto até aqui, o presente trabalho teve como objetivo investigar filmes de BiVO_4 decorados com nanopartículas de Pt^0 na produção de hidrogênio verde (H_2), de forma a “imitar” um processo de fotossíntese natural.

Experimental

Síntese da amostra de BiVO_4 por rota eletroquímica

Para o preparo dos filmes de BiVO_4 , inicialmente foi eletrodepositado um filme de Bi metálico sobre o substrato condutor, vidro-FTO. Os filmes de Bi metálico foram preparados usando uma célula eletroquímica de compartimento único, montada com três eletrodos, sendo um pedaço de vidro-FTO de $1,0 \times 2,5 \text{ cm}^2$, utilizado como eletrodo de trabalho, fio de Pt como contra eletrodo e Ag/AgCl como referência. A eletrodeposição foi realizada em uma solução contendo $0,02 \text{ mol L}^{-1} \text{ Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 1 mol L^{-1} de solução aquosa de HNO_3 e 20 mL de etilenoglicol. A deposição foi feita com aplicação de 8 ciclos de potencial de $-1,85 \text{ V}$ durante 6s, numa área de $1,0 \text{ cm}^2$.

Conversão térmica de Bi para BiVO_4

Para converter o filme de Bi metálico em BiVO_4 , um volume de 50 μL de metavanadato de amônio (NH_4VO_3) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi adicionado sobre o Bi eletrodepositado. Em seguida o sistema foi tratado termicamente a 500°C por 120

min, com taxa de aquecimento de 2°C min^{-1} . Para remoção do excesso de V_2O_5 , o filme foi imerso em solução $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ por 3 min e depois lavado com uma quantidade abundante de água deionizada.

Adição das nanopartículas de Pt^0 aos filmes de BiVO_4 eletrodepositados

A deposição de nanopartículas metálicas de Platina, nos filmes de BiVO_4 foi realizada pelo método de fotorredução(15). Os filmes de BiVO_4 foram imersos em solução aquosa de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de ácido hexacloroplatínico hexahidratado ($\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Pt} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) por 10s, logo depois colocados sob irradiação de luz ultravioleta (UV), durante 10 min e lavados diversas vezes com água deionizada para a remoção dos íons precursores não reduzidos.

Montagem do dispositivo para geração e aferição do H_2

O sistema para produção de H_2 foi montado com cinco células eletroquímicas de 20 mL, configuradas com um orifício para acomodar os filmes de $\text{BiVO}_4\text{-Pt}^{\text{NP}}$ horizontalmente, com todas as células ao redor de um béquer central - contendo solução de HCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Para fechar a montagem do sistema foram utilizadas 5 pontes salinas (de cada célula para o béquer) e os filmes ligados em série foram conectados a um eletrodo de platina - presente no recipiente central - para produção de H_2 , e o gás produzido foi quantificado através de um módulo com sensor MQ-8 para hidrogênio conectado à uma placa de Arduino. Este sensor foi calibrado no início da análise para registrar a variação da concentração de H_2V no decorrer do procedimento.

Caracterizações estrutural, morfológica, elementar e óptica dos filmes de BiVO_4 e $\text{BiVO}_4\text{-Pt}^{\text{NP}}$

A caracterização estrutural foi realizada utilizando difratômetro de raio x da Rigaku SmartLab SE com Detector HyPix-400, o equipamento operava com corrente de 40 mA e tensão de 40kV, com emissão de radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda_{\text{Cu}} = 1,540598 \text{ \AA}$) em ângulo incidente de difração 2θ de 10° a 90° e velocidade de varredura de $0,02^\circ/\text{min}$. Os resultados obtidos foram comparados com o inorganic crystal structure database (ICSD). A morfologia e análise elementar por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram obtidos com auxílio de microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV-FEG, modelo VEGA3 LMU da TESCAN) operando com tensão de 200V a 30kV. O comportamento óptico das amostras foi investigado por espectroscopia UV-Visível, utilizando espectrofotômetro Shimadzu UV-2600 e um vidro FTO como referência. Por fim, as caracterizações fotoeletroquímicas para os filmes de BiVO_4 e $\text{BiVO}_4\text{-Pt}^{\text{NP}}$ foram conduzidas em

Potenciostato/Galvanostato (Autolab PGSTAT 320-N da Metrohm e software NOVA 1.7) e em célula fotoeletroquímica de comportamento único equipada com janela óptica de vidro – com 100% de transmitância para $\lambda > 360$ nm – tampa teflon com 3 orifícios para acomodação dos eletrodos e capacidade de volume de 10 mL. Como eletrólito suporte foi utilizada solução aquosa de Na_2SO_4 0,1 mol. L^{-1} (pH = 5,6); os filmes foram empregados como eletrodos de trabalho; como contra eletrodo foi utilizado um fio de Pt^0 e como eletrodo de referência $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (3,0 mol L^{-1}).

Resultados e Discussão

Análise estrutural por difração de raios X (DRX)

A Figura 1. mostra a indexação dos sinais de Difração de Raios x que apresentaram boa concordância com o (ICSD), cartão de nº 100604 para a estrutura monoclinica(16) do BiVO_4 com sinais de difração coincidentes com os planos principais de reflexão 2θ (101), (112), (004).

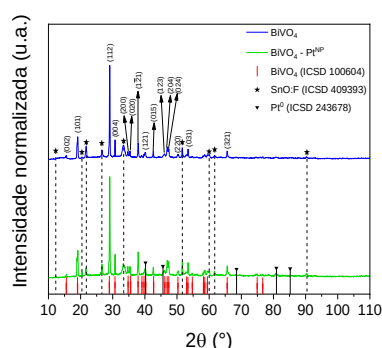


Figura 1. Padrões DRX obtidos para os filmes BiVO_4 e $\text{BiVO}_4\text{-Pt}^{\text{NP}}$ calcinados a 500 °C.

Também foram identificados sinais destacados por (▼) em 2θ , atribuídos às nanopartículas de Pt^0 adicionadas ao filme de BiVO_4 . Por fim, os sinais em 2θ destacados por (★) foram atribuídos ao $\text{SnO}_2\text{:F}$ que compõe a camada condutora do vidro FTO. Dessa forma pode-se supor que a caracterização estrutural revelou que o método de síntese utilizado neste estudo foi adequado para formar os filmes de BiVO_4 e $\text{BiVO}_4\text{-Pt}^{\text{NP}}$ sobre o substrato condutor Vidro-FTO.

Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos filmes BiVO_4 e $\text{BiVO}_4\text{-Pt}^{\text{NP}}$, foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens apresentadas na figura 2 (a e b) com ampliação de 15k, mostram que os eletrodos são formados por aglomerados de vários pequenos grãos, não uniforme, mas formando um filme poroso. Esse tipo morfologia pode ter

sido formado no processo de tratamento térmico ou no “banho” com solução de hidróxido de sódio. A adição das nanopartículas de Pt^0 não alterou a morfologia do filme, por fim esse tipo de morfologia pode aumentar o contato eletrodo/eletrólito(17), podendo ser vantajoso em processos de transferência de carga, na produção de hidrogênio verde.

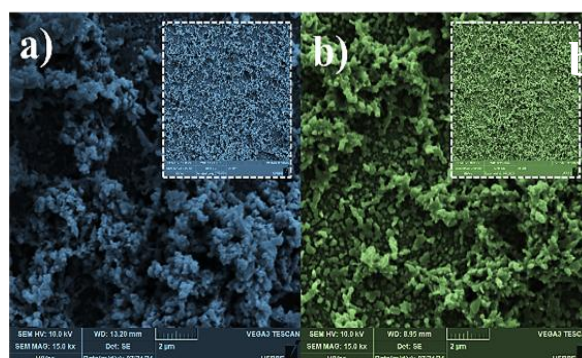


Figura 2. Imagens MEV-FEG da superfície dos filmes de a) BiVO_4 e b) $\text{BiVO}_4\text{-Pt}^{\text{NP}}$

Análise elementar por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS)

Para o estudo da composição química dos filmes, foram feitas análises de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), que revelaram uma boa distribuição de átomos de Bismuto (Bi), Vanádio (V), e Oxigênio (O) na amostra de BiVO_4 e Bismuto (Bi), Vanádio (V), Oxigênio (O) e Platina (Pt^0) na amostra de $\text{BiVO}_4\text{-Pt}^{\text{NP}}$. As tabelas inseridas na figura 3 exibem as porcentagens em massa relativa aos elementos presentes na superfície dos materiais.

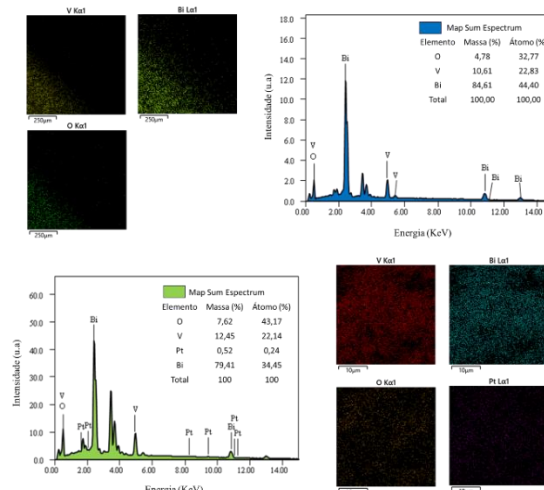


Figura 3. Espectro EDS e mapeamento da distribuição dos átomos de Bi, V, O e Pt^0 nas amostras BiVO_4 e b) $\text{BiVO}_4\text{-Pt}^{\text{NP}}$

Curvas de absorção e estimativa da energia de Band Gap Óptico

O comportamento óptico dos filmes com e sem as nanopartículas de platina foi avaliado por meio da espectroscopia UV-Vis no modo absorbância e os resultados são mostrados na Figura 4. Com base nas curvas UV-Vis é possível notar que a adição das nanopartículas de Pt⁰ não alterou a absorção óptica do filme. A estimativa da energia de banda proibida para os filmes foi determinada utilizando o método WOOD-TAUC,⁽¹⁸⁾ conforme Figura 4, levando em consideração a extrapolação da parte linear do gráfico $(\alpha h\nu)^{0.5}$ em função da energia do fóton $h\nu$, os valores encontrados de E_{bg} foram de 2.37 eV para o BiVO₄ e 2,38 eV para o BiVO₄-Pt^{NP}. A adição das nanopartículas não alterou de forma significativa o bandgap óptico do material

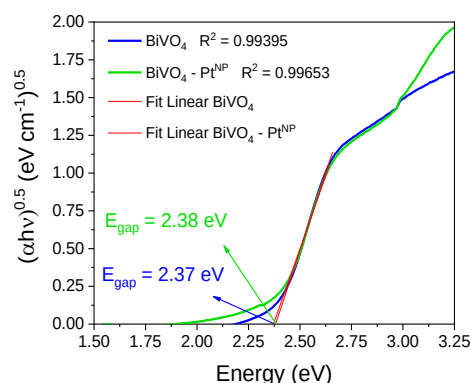


Figura 4. Curvas de absorbância UV-Visível e b) estimativa do bandgap pela função Tauc, assumindo transição indireta, para os filmes de BiVO₄ e BiVO₄-Pt^{NP}

Curvas de Cronopotenciometria (CP)

A Figura 5 apresenta curvas cronopotenciométricas para os filmes BiVO₄ e BiVO₄-Pt^{NP}. É possível verificar que os eletrodos possuem boa separação de carga, quando irradiados. Por terem uma variação negativa no fotopotencial ($\Delta E < 0$), esses materiais podem ser considerados semicondutores tipo-n e podem ser utilizados como fotoânodos em PEC.

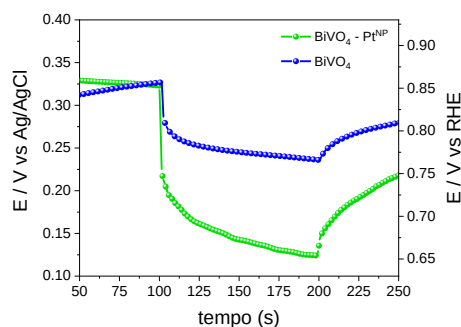


Figura 5. Curvas de cronopotenciometria obtidas em condição escuro/claro/escuro; com interrupção de irradiação a cada 100s, em potencial de circuito aberto (OCP) e eletrólito suporte Na₂SO₄ em concentração 0,1 mol L⁻¹

Voltamogramas de varredura linear (LSV)

No voltamograma de varredura linear (LSV) apresentado na Figura 6 é possível observar o comportamento fotoeletroquímico dos eletrodos. Na ausência de irradiação as correntes são praticamente nulas. Quando irradiados houve um aumento gradual na fotocorrente, alcançando cerca de 96 e 180 $\mu\text{A cm}^{-2}$ em potencial 0,7V vs Ag/AgCl para os filmes de BiVO₄ e BiVO₄-Pt^{NP} respectivamente. Estes valores de fotocorrentes indicam uma boa separação do par e^-/h^+ , estando em conformidade com o resultado de cronopotenciometria.

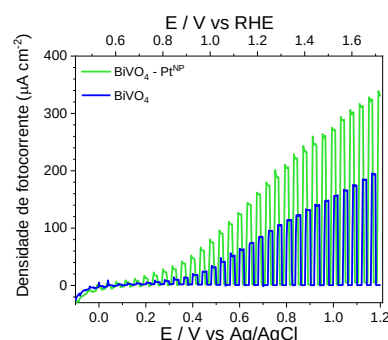


Figura 6. Voltamogramas de varredura linear (LSV) obtidos em eletrólito suporte Na₂SO₄ (0,1 mol L⁻¹) com velocidade de varredura 2 mVs⁻¹, chopper a cada 10s e janela de potencial de -0.1 a 1.2V vs Ag/AgCl.

Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e estimativa do flat band por Mott-Schottky (MS)

A Figura 7a a mostra os diagramas de Nyquist, que apresenta um único arco capacitivo e que nas regiões de mais alta frequência há processos de transferência de carga acoplados ao carregamento da dupla camada elétrica. Com isso, é possível notar que o filme de BiVO₄-Pt^{NP} apresentou menor valor de impedância, indicando menor resistência a transferência de carga em comparação ao BiVO₄, estando em concordância com os demais resultados fotoeletroquímicos.

Em semicondutores do tipo-n, o potencial de Fermi (E_F) está próximo à banda de condução (BC) do material⁽¹⁹⁾. Portanto, a partir da análise de impedância, o Mott-Schottky foi utilizado para estimar o potencial de banda de condução (E_{bc}) dos filmes, obtendo-se os valores de -0,044 e -0,24 para BiVO₄ e BiVO₄-Pt^{NP} respectivamente. Por fim a inclinação positiva desse ajuste linear é característica do

comportamento tipo-N dos materiais e corroboram com os resultados anteriores apresentados.

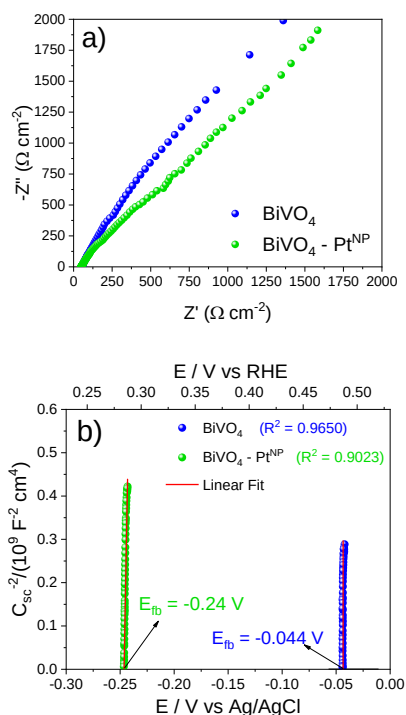


Figura 7. a) Diagramas de Nyquist obtidos em solução aquosa contendo eletrólito suporte de Na_2SO_4 (0.1mol L^{-1}) sob irradiação e b) Gráfico de Mott-Schottky para os eletrodos BiVO_4 e $\text{BiVO}_4\text{-Pt}^{\text{NP}}$.

Cronoamperometria (CA) e estimativa do tempo de recombinação

A Figura 8a mostra as curvas cronoamperométricas (CA) registrados para o sistema polarizados em $0,7\text{V}$ vs Ag/AgCl , em condições de escura/claro/escuro. Quando não irradiado nota-se que a densidade de corrente é quase nula – conforme observado na LSV, discutido anteriormente, já quando irradiado observou-se sinal de fotocorrente anódica atribuída a separação e ao acúmulo de cargas na BC dos semicondutores. Todavia, mesmo estando polarizado houve uma queda exponencial da fotocorrente até atingir um estado estacionário, essa redução é atribuída a cinética de recombinação das cargas fotogeradas. Para, além da recombinação, também é possível verificar que a intensidade da fotocorrente praticamente não foi alterada durante os ciclos escura/clara/escuro, o que sugere uma boa resistência dos fotoânodos a fotocorrosão. Os estudos apresentados na Figura 8b mostra o ajuste linear obtido no gráfico de $\ln R$ vs $t(\text{s})$ e o detalhamento da queda exponencial fotocorrente (Figura 8c). A partir deste estudo

verificou-se que o tempo de recombinação para o BiVO_4 foi estimado em 34 s, enquanto que, para o BiVO_4 com nanopartículas de Pt^0 foi estimado em 57 s, indicando que a adição das nanopartículas contribuiu no processo de separação de cargas (15).

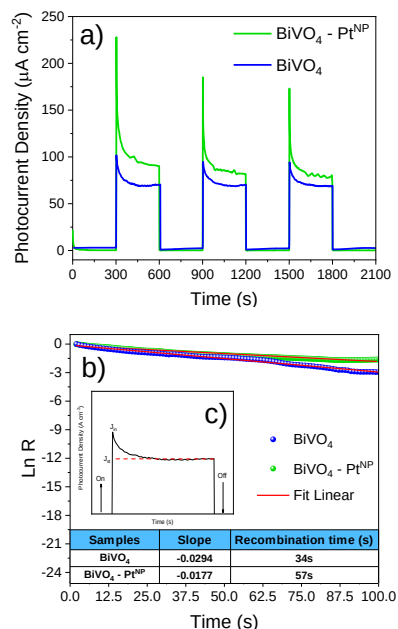


Figura 8. a) curvas de densidade fotocorrente-tempo b) curvas de decaimento transiente para os filmes de BiVO_4 e $\text{BiVO}_4\text{-Pt}^{\text{NP}}$ e c) representação esquemática da curva de fotocorrente transiente.

Produção de H_2

Conforme detalhado anteriormente, o método de produção de hidrogênio foi realizado com filmes de $\text{BiVO}_4\text{-Pt}^{\text{NP}}$ sem auxílio de potencial externo, mimetizando a fotossíntese natural, ou seja, utilizando irradiação solar direta. A fotocatalise do H_2V obtido em função do tempo está apresentado na representação esquemática mostrada na Figura 9.

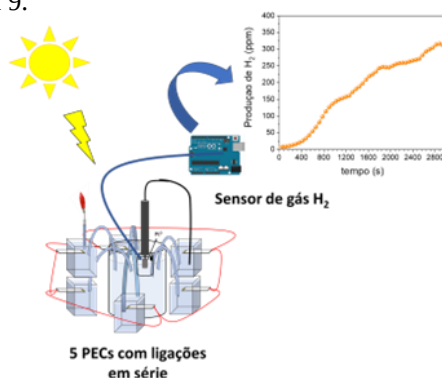


Figura 9. Representação esquemática e produção de H_2V no tempo utilizando 5 PECs com eletrodos de $\text{BiVO}_4\text{-Pt}$ ligados em série

A produção do H_2V ocorreu em 5 PECs de compartimentos distintos, porém conectadas por ponte salina ($KCl\ 3.0\ mol\ L^{-1}$). Nos compartimentos anódicos estão os filmes de $BiVO_4-Pt^{NP}$ em contato com a solução aquosa preparada com a mistura de Glicerol/ $NaOH\ (0,2\ mol\ L^{-1})$ numa relação v/v de 40%. O processo de fotodegradação do glicerol favorece a reação de redução de H^+ a H_2V no catodo.

Conclusões

Conclui-se, portanto, que os filmes foram sintetizados com sucesso, o DRX confirmou a estrutura monoclinica dos mesmos, por meio das imagens de MEV foi possível observar a estrutura das amostras e a presença de porosidade, a análise EDS confirmou a composição química dos materiais em que foi constatado a presença de Bi, V e O na superfície do $BiVO_4$ enquanto que na superfície dos filmes decorados com Pt^{NP} a presença desse metal foi encontrado. Por meio das curvas de UV-Vis foi possível notar que as nanopartículas não alteraram a absorção óptica do material e nem a E_{BG} óptico. No entanto, nas análises fotoeletroquímicas a presença das nanopartículas aumentou os valores de densidade de fotocorrente, separação de carga e contribuiu para reduzir a resistência a transferência de carga. Por fim, a geração de H_2 em ppm apresentou aumento no decorrer da análise, atingindo um valor máximo de 350 ppm.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro concedido pela CAPES e CNPq.

Referências

1. J. Yang; Y. Yu; T. Ma; C. Zhang; Q. Wang. Chinese Journal of Population, Resources and Environment. **2021**, 19, 256–264.
2. L. Chandra; T. Sultana. Heliyon. **2022**, 8, e11457.
3. K.K. Jaiswal; C.R. Chowdhury; D. Yadav; R. Verma, S. Dutta; K.S. Jaiswal; SangmeshB; K.S.K. Karuppasamy, Energy Nexus **2022**, 7, 100118.
4. S. -H. Chen; Y.-S. Jiang; H. Lin, ACS Omega **2020**, 5, 8927–8933.
5. L. Fu; Z. Li; X. Shang, Int J Hydrogen Energy **2024**, 55, 611–624.
6. A. Machín, M. Cotto, J. Ducongé, F. Márquez, Biomimetics **2023**, 8, 298.
7. S. Wang; K. Wan; J. Feng; Y. Yang; S. Wang, J Mater Sci Technol, **2025**, 217, 182–220.
8. J.H. Kim; J.S. Lee, Advanced Materials, **2019**, 31,
9. N.A. Mohamed; N.A. Arzaee; M.F. Mohamad Noh; A.F. Ismail; J. Safaei, J.S. Sagu; M.R. Johan; M.A. Mat Teridi, Ceram Int. **2021**, 47, 24227–24239.
10. L. Yu; W. Gong; X. Zhao; H. Zhu; Y. Zhang, Int J Hydrogen Energy. **2025**, 127, 793–800.
11. H. Ullah; A.A. Tahir; T.K. Mallick, Appl Catal B. **2018**, 224, 895–903.
12. L.E. Gomes; L.F. Praça; W.S. Rosa; R. V. Gonçalves; S. Ullah; H. Wender, Photochem, **2022**, 2, 866–879.
13. T. Hisatomi; J. Kubota; K. Domen, Chem. Soc. Rev. **2014**, 43, 7520–7535.
14. S. Mansour; R. Akkari; E. Soto; S. Ben Chaabene; N. Mota; R.M. Navarro Yerga; J.L.G. Fierro; M.S. Zina, New Journal of Chemistry, **2021**, 45 4481–4495.
15. M.J.S. Costa; G.S. Costa; A.E.B. Lima; G.E. Luz; E. Longo; L.S. Cavalcante; R.S. Santos, Ionics (Kiel) **2018**, 24, 3291–3297.
16. D.B. Khadka; S. Sagadevan; S. Kato; T. Soga, Physica B Condens Matter, **2024**, 682, 415878.
17. R. Kinder; B. Paszkiewicz; B. Sciana, L. Hulený. Third International EuroConference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems, Smolenice, **2002**, 335–338.
18. J. Tauc, Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si, Mater Res Bull, **1968**.
19. A. Natarajan; G. Oskam; P.C. Searson, J Phys Chem B. **1998**, 102, 7793–7799.