



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

DOUGLAS HENRIQUE MARCELINO DE AZEVEDO

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE FILMES FINOS DE
PbO₂, FILMES FINOS DE TiO₂ E FILMES FINOS DE TiO₂ DOPADOS COM
CHUMBO**

Ilha Solteira

2016

DOUGLAS HENRIQUE MARCELINO DE AZEVEDO

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE FILMES FINOS DE
PbO₂, FILMES FINOS DE TiO₂ E FILMES FINOS DE TiO₂ DOPADOS COM
CHUMBO**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira-UNESP, como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais. Especialidade: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. João M. M. Cordeiro.

Ilha Solteira

2016

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

A994p Azevedo, Douglas Henrique Marcelino de.
Propriedades estruturais e eletrônicas de filmes finos de PbO₂, filmes finos de TiO₂ e filmes finos de TiO₂ dopados com chumbo / Douglas Henrique Marcelino de Azevedo. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2017
77 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2017

Orientador: João Manuel Marques Cordeiro
Inclui bibliografia

1. DFT. 2. TiO₂. 3. PbO₂. 4. Rutilo.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE FILMES FINOS DE PbO_2 E TiO_2 DOPADOS COM CHUMBO

AUTOR: DOUGLAS HENRIQUE MARCELINO DE AZEVEDO

ORIENTADOR: JOAO MANUEL MARQUES CORDEIRO

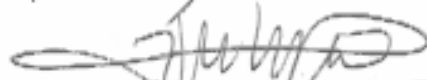
Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. JOAO MANUEL MARQUES CORDEIRO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Prof. Dr. ANTONIO CARLOS FERREIRA SERIDONIO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Prof. Dr. JOSE ROBERTO DOS SANTOS POLITI
Instituto de Química / Universidade de Brasília

Ilha Solteira, 20 de dezembro de 2016

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que contribuíram na minha pós-graduação, especialmente:

Aos meus pais e aos amigos que sempre me apoiaram nas minhas decisões e escolhas acadêmicas.

Ao orientador Prof. Dr. João Manuel Marques Cordeiro que teve papel fundamental na minha formação.

Ao prof. Dr. Antonio Carlos Ferreira Seridonio, ao prof. Dr. Rafael Zadorosny pela amizade e o conhecimento compartilhado.

Ao prof. Dr. Julio Ricardo Sambrano e ao Grupo de Modelagem e Simulação Computacional pelo apoio nos 3 meses em que estive com eles em Bauru/SP.

"Se não queres perder-te no esquecimento tão cedo como chega à morte, escreve coisas dignas de ler-se, ou faz coisas dignas de escrever-se."

BENJAMIN FRANKLIN

RESUMO

Com a constante busca o avanço tecnológico para satisfazer as necessidades da nossa sociedade, verifica-se uma preocupação da sociedade com menor degradação do meio ambiente. Em função disso, busca-se um melhor aproveitamento dos recursos naturais, o que, por sua vez, requer tecnologia apropriada. Na indústria optoeletrônica, a utilização de materiais com propriedades ópticas e condutoras cresce continuamente, porém esta tecnologia está fortemente baseada em óxido de índio (In_2O_3), que é um material bastante caro, já que é naturalmente escasso. Apresente pesquisa pretende contribuir com o conhecimento, em nível microscópico, das propriedades que governam a condutividade de óxidos de chumbo e óxidos de titânio dopados visando sua utilização como óxido transparente condutor, já que titânio e chumbo são mais baratos que o índio. Estudou-se propriedades eletrônicas de filmes finos de dióxido de titânio (TiO_2) e dióxido de chumbo (PbO_2) em sua principal fase cristalográfica, a fase rutila, em função da superfície exposta, Empregou-se cálculos *ab initio* dentro da teoria do funcional de densidade (DFT) implementada no programa CRYSTAL14. Procurou-se entender os fatores responsáveis pela condutividade desses materiais e formular propostas que contribuam para a transformação desses materiais em óxidos condutores transparentes.

Palavras-chave: PbO_2 . TiO_2 . Rutilo. DFT.

ABSTRACT

There is a constant search for technological development to satisfy the need of our society, on the other hand there is a growing concern with environmental conservation. However, the better use of natural sources requires appropriate technology for that. In the optoelectronic industry, the use of materials with optical and conductive properties is continuously increasing, but this technology is strongly based on indium oxide (In_2O_3), which is a very expensive material, since it is naturally scarce. The present research aims to contribute to the knowledge of the properties that govern the conductivity of lead and titanium oxides at the microscopic level in order to enable its use as a transparent oxide conductor. Electronic properties of thin films of titanium dioxide (TiO_2) and lead dioxide (PbO_2) in the main crystallographic phase (the rutile phase), depending on the exposed surface was investigated. *Ab initio* calculations with density functional theory (DFT) implemented in the CRYSTAL14 program have been performed. Factors responsible for the conductivity of these materials have been explored aiming to contribute to the transformation of these materials in transparent conductive oxides.

Keywords: PbO_2 . TiO_2 . Rutile. DFT.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

B-O: Born-Oppenheimer

BS: Band Structure (estrutura de bandas)

B3LYP: Parâmetro 3 do Funcional de Becke combinado com correlação não-localizada de Lee-Yang-Parr

CD: Charge Density (densidade de carga)

DFT: Density Functional Theory (teoria do funcional da densidade)

DOS: Density of States (densidades de estados)

GGA: Generalised Gradient Approximation (aproximação do gradiente generalizado)

H-F: Hartree-Fock

H-K: Hohenberg-Kohn

K-S: Kohn-Sham

LDA: Local Density Approximation (aproximação de densidade local)

NB-TCO: Narrow Bandgap - Transparent Conductive Oxide (óxido condutor transparente de *bandgap* estreito)

QTC: Química Teórica Computacional

TCO: Transparent Conductive Oxide (óxido condutor transparente)

WB-TCO: Wide Bandgap - Transparent Conductive Oxide (óxido condutor transparente de *bandgap* largo)

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura anatase e rutilo do TiO_2 (<i>Titânio em azul claro e Oxigênio em vermelho</i>)	16
Figura 2 - Formas cristalinas da anatase do rutilo do TiO_2	16
Figura 3 - Estruturas cristalinas do $\alpha\text{-PbO}_2$ e do $\beta\text{-PbO}_2$, respectivamente (<i>Chumbo em preto e Oxigênio em vermelho</i>)	18
Figura 4 - Formas cristalinas de $\alpha\text{-PbO}_2$ e $\beta\text{-PbO}_2$	18
Figura 5 - Estrutura cristalina de $\beta\text{-PbO}_2$ com destaque para a coordenada interna u	29
Figura 6 - Sólido de Wulff a) para o PbO_2 não otimizado, b) para o PbO_2 otimizado, c) cristal de PbO_2 , sólido de Wulff d) para o TiO_2 não otimizado, e) para o TiO_2 otimizado e f) cristal de TiO_2	30
Figura 7 - Célula unitária e a densidade de carga para os planos cristalográficos do dióxido de titânio (em azul, densidade com excesso de carga negativa e em vermelho, densidade com falta de carga negativa)	31
Figura 8 - Estrutura de banda a) e densidade de carga b) do <i>bulk</i> do dióxido de titânio e seus componentes	32
Figura 9 - Célula unitária e a densidade de carga para os planos cristalográficos do dióxido de chumbo (em azul, densidade com excesso de carga negativa e em vermelho, densidade com falta de carga negativa)	33
Figura 10 - Estrutura de banda a) e densidade de carga b) do <i>bulk</i> do dióxido de chumbo e seus componentes	34
Figura 11 - Baixos índices de Miller utilizados para fazer os <i>slabs</i>	35
Figura 12 - Árvores de Wulff para a) o dióxido de titânio e b) o dióxido de chumbo	37
Figura 13 - a) Superfície (001) para o PbO_2 e b) Superfície (001) para o TiO_2	38
Figura 14 - Densidade de carga para a superfície (001) do a) PbO_2 e do b) TiO_2	39
Figura 15 - a) Estrutura de banda e b) densidade de carga dos <i>slabs</i> do óxido de chumbo e titânio na superfície (001)	40
Figura 16 - a) Superfície (010) para o PbO_2 e b) Superfície (010) para o TiO_2	41
Figura 17 - Densidade de carga para a superfície (010) do a) PbO_2 e do b) TiO_2	42
Figura 18 - a) Estrutura de banda e b) densidade de carga dos <i>slabs</i> do óxido de chumbo e titânio na superfície (010)	43
Figura 19 - a) Superfície (110) para o PbO_2 e b) Superfície (110) para o TiO_2	44

Figura 20 - Densidade de carga para a superfície (110) do a) PbO_2 e do b) TiO_2	46
Figura 21 - a) Estrutura de banda e b) densidade de carga dos <i>slabs</i> do oxido de chumbo e titânio na superfície (110)	47
Figura 22 - a) Superfície (101) para o PbO_2 e b) Superfície (101) para o TiO_2	48
Figura 23 - Densidade de carga para a superfície (101) do a) PbO_2 e do b) TiO_2	49
Figura 24 - a) Estrutura de banda e b) densidade de carga dos <i>slabs</i> do oxido de chumbo e titânio na superfície (101)	50
Figura 25 - a) Estrutura do TiO_2 puro, b) possível estrutura para o TiO_2 após a dopagem com chumbo	52
Figura 26 - Superfície (001) para o TiO_2 dopado	53
Figura 27 - Densidade de carga para a superfície (001) do TiO_2 dopado	54
Figura 28 - a) Estrutura de banda e b) densidade de carga do slab de TiO_2 dopado na superfície (001)	55
Figura 29 - Superfície (010) para o TiO_2 dopado	56
Figura 30 - Densidade de carga para a superfície (010) do TiO_2 dopado	57
Figura 31 - a) Estrutura de banda e b) densidade de carga do TiO_2 dopado na superfície (010)	58
Figura 32 - Superfície (110) para o TiO_2 dopado	59
Figura 33 - Densidade de carga para a superfície (110) para o TiO_2 dopado	60
Figura 34 - a) Estrutura de banda e b) densidade de carga dos <i>slabs</i> do oxido de chumbo e titânio na superfície (110)	61
Figura 35 - Superfície (101) para o TiO_2 dopado	62
Figura 36 - Densidade de carga para a superfície (101) para o TiO_2 dopado	63
Figura 37 - a) Estrutura de banda e b) densidade de carga dos <i>slabs</i> do oxido de chumbo e titânio na superfície (110)	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de GRIMME utilizados	27
Tabela 2 - Comparativo entre os parâmetros de rede a , b e c (em Å), coordenada interna do oxigênio, u , e energia de <i>bandgap</i> , E_g (eV), para as bases do TiO_2 e PbO_2 em relação ao experimental	30
Tabela 3 - Densidades de energia de superfície para os óxidos de chumbo e de titânio em ordem de estabilidade (maior para menor)	36
Tabela 4 - Variação do relaxamento das posições (Δx , Δy e Δz) para a superfície (001) dos materiais simulados	39
Tabela 5 - Variação do relaxamento das posições (Δx , Δy e Δz) para a superfície (010) dos materiais simulados	42
Tabela 6 - Variação do relaxamento das posições (Δx , Δy e Δz) para a superfície (110) dos materiais simulados	45
Tabela 7 - Variação do relaxamento das posições (Δx , Δy e Δz) para a superfície (101) dos materiais simulados	49
Tabela 8 - Densidades de energia de superfície para o óxido de titânio dopado com chumbo em ordem de estabilidade (maior para menor)	52
Tabela 9 - Variação do relaxamento das posições (Δx , Δy e Δz) para a superfície (001) no TiO_2 dopado	54
Tabela 10 - Variação do relaxamento das posições (Δx , Δy e Δz) para a superfície (010) no TiO_2 dopado	57
Tabela 11 - Variação do relaxamento das posições (Δx , Δy e Δz) para a superfície (110) no TiO_2 dopado	60
Tabela 12 - Variação do relaxamento das posições (Δx , Δy e Δz) para a superfície (101) no TiO_2 dopado	63

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
3	MODELO TEÓRICO E MÉTODOS NUMÉRICOS	15
3.1	O óxido de titânio	15
3.2	Os óxidos de chumbo	17
3.3	Sistemas na mecânica quântica	19
3.4	Métodos <i>ab initio</i>	21
3.5	Aproximação de Born-Oppenheimer (BO)	22
3.6	Método Hartree-Fock (HF)	23
3.7	Teoria do funcional de densidade (DFT)	24
3.8	Métodos Numéricos	26
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
4.1	<i>Bulks</i> de TiO ₂ e PbO ₂	29
4.2	<i>Slabs</i> puros	35
4.2.1	<i>Superfície (001)</i>	38
4.2.2	<i>Superfície (010)</i>	41
4.2.3	<i>Superfície (110)</i>	44
4.2.4	<i>Superfície (101)</i>	48
4.3	<i>Slabs</i> de TiO ₂ dopados com PbO ₂	51
4.3.1	<i>Superfície (001)</i>	53
4.3.2	<i>Superfície (010)</i>	56
4.3.3	<i>Superfície (110)</i>	59
4.3.4	<i>Superfície (101)</i>	62
5	CONCLUSÕES	66
6	PERSPECTIVAS FUTURAS	68
	REFERÊNCIAS	69
	APÊNDICE A - Conjunto de Bases Utilizados no Trabalho	75
	APÊNDICE B - Artigos submetidos	77

1 INTRODUÇÃO

Óxidos condutores transparentes (TCO - do inglês *Transparent Conductive Oxide*) são compostos que combinam as propriedades mutuamente excludentes de transparência e condutividade. Geralmente, materiais transparentes se comportam como isolantes, como o vidro. Já materiais, como os metais, que possuem baixa resistividade, não transmitem a luz visível. Os TCO são materiais que transmitem radiação eletromagnética na região do visível e possuem condutividade elétrica, o que permite serem utilizados em dispositivos óptico-eletrônicos (1). O primeiro TCO foi apresentado por Baedeker em 1907, obtido de um sistema primitivo de deposição à vapor de filmes finos de CdO. Desde então, comercialmente tem-se utilizado principalmente três óxidos: óxido de índio, óxido de estanho e óxido de zinco (2).

Nesses materiais, a estequiometria do oxigênio é crítica para a resistividade, já que cada falta de oxigênio duplamente carregado contribui com dois elétrons livres. Na forma cristalina, a presença de buracos duplamente carregados dá origem a uma banda que se sobrepõe à banda de condução, formando um semicondutor degenerado. Por outro lado, um excesso de dopante (defeitos de carga na rede) leva a que haja difusão das impurezas e um decréscimo da mobilidade dos elétrons (2,6).

O desempenho óptico e elétrico dos TCO está intimamente ligado à estrutura de bandas e, desta forma, a distribuição periódica de potencial em um cristal. Isto, à primeira vista, sugeriria que um material amorfo resultaria em materiais com grandes diferenças nas propriedades ópticas e elétricas. Com isso, os TCO podem ser divididos em duas classes: TCO's de *bandgap* largo (WB-TCO) (7,9) e TCO's de *bandgap* estreito (NB-TCO) (8,10,12). No caso do óxido de índio, provou-se não ser o caso, e ambos os estados cristalino e amorfo do óxido de índio produziram materiais TCO utilizáveis (2).

O principal TCO utilizado pela indústria é o In_2O_3 que apresenta condutividades em torno de $10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, mantendo transparência superior a 90% na região do visível (6). Todavia, a baixa abundância de índio na Terra e a grande procura por TCO, fez com que o preço do índio se elevasse nos últimos anos. Em volume, no entanto, o TCO mais empregado atualmente é SnO_2 , seguido de ZnO , devido aos progressos recentes de melhoria de desempenho e baixo custo que os transformaram em substitutos atrativos para os caros TCO baseados em índio (2,4).

Tendo em vista que a sociedade busca cada dia mais sustentabilidade, procura-se um melhor aproveitamento dos recursos naturais, o que, por sua vez, requer que se disponha da tecnologia adequada para tal. O TiO_2 e o PbO_2 podem ter aplicações na indústria optoeletrônica como TCO, em substituição ao óxido de índio, muito mais caro.

Com base em cálculos de primeiros princípios, verificou-se que o ajuste da concentração de elétrons no PbO_2 por meio de controle químico pode levá-lo à transição de corpo opaco para opticamente transparente (3,4). Ainda que o chumbo seja um material entendido como ambientalmente nocivo, com os atuais métodos de coleta seletiva e reciclagem, os malefícios podem ser altamente minorados.

Nesse caso, pesaria positivamente na economia o acesso à tecnologia de TCO para toda a sociedade. Este trabalho pretende contribuir com o conhecimento das suas propriedades a nível microscópico, a fim de potencializar sua utilização como TCO. O trabalho vem na esteira de estudo iniciado há 2 anos pela estudante de mestrado Tatiana Conceição Barretto, que estudou as propriedades de *bulk* de PbO e PbO_2 , e teve continuidade com o estudante de mestrado Arilson Costa Alves, que iniciou o estudo de filmes finos desses materiais.

Ainda que hajam técnicas experimentais (difração, espectroscopias) amplamente utilizadas para se realizar este tipo de estudo, o desenvolvimento dos métodos e técnicas da química teórica computacional (QTC), tornou-se uma ferramenta poderosíssima no estudo do estado sólido, em complemento aos estudos experimentais, melhorando assim, a interpretação dos experimentos. Com isso, a complementação teoria-experimentação é uma tendência geral que vem aumentando, o que requer a utilização de técnicas computacionais competentes e o desenho de modelos microscópicos adequados para obter aqueles resultados.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho de mestrado teve como objetivo geral, estudar as propriedades estruturais e eletrônicas de dióxido de titânio (TiO_2) e dióxido de chumbo (PbO_2) na fase rutilo. Estudaram-se também filmes de dióxido de titânio dopados com chumbo, na fase rutilo, tendo o foco nas propriedades estruturais e eletrônicas dos materiais citados em função da superfície exposta.

Os objetivos específicos desse projeto foram:

- Análise das funções de base para a realização das simulações;
- Obtenção do *bulk* de TiO_2 otimizado;
- Obtenção da estrutura de bandas (BS), densidade de estados (DOS) e densidade de cargas (CD) do *bulk* de TiO_2 ;
- Obtenção do *bulk* de PbO_2 otimizado;
- Obtenção da estrutura de banda (BS), densidade de estados (DOS) e densidade de cargas (CD) do *bulk* de PbO_2 ;
- Obtenção dos *slabs* otimizados a partir dos *bulks*;
- Obtenção da estrutura de banda (BS), densidade de estados (DOS), densidade de cargas (CD) dos *slabs* e montagem do sólido de Wulff;
- Dopagem e otimização dos *slabs*;
- Obtenção da estrutura de banda (BS), densidade de estados (DOS), densidade de cargas (CD) dos *slabs* dopados e montagem do sólido de Wulff;
- Análise na dopagem em relação à proposta inicial.

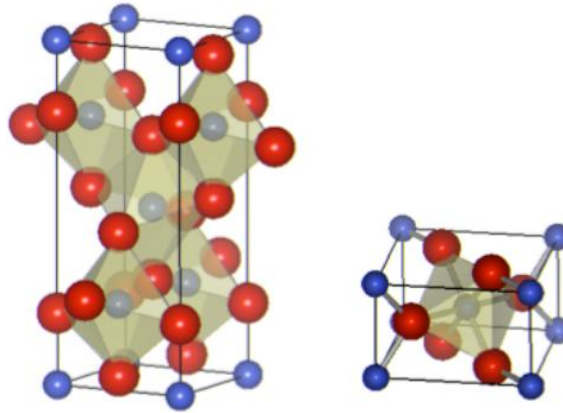
3 MODELO TEÓRICO E MÉTODOS NUMÉRICOS

3.1 O óxido de titânio

Quando se fala em titânio, o que primeiro vem à mente é sua utilização em próteses ósseas, em função de sua alta resistência mecânica e à oxidação e leveza (13,15). O Titânio (Ti) pertencente ao grupo 4B da classificação periódica dos elementos possui número atômico 22 e massa atômica 47,87 g/mol (16). O Ti possui a configuração eletrônica [Ar] 3d² 4s², mas, na formação de seu óxido, ele sofre redução, atingindo o estado de oxidação IV, com a remoção de elétrons dos orbitais 3d e 4s (16,17,21). Seus óxidos são muito utilizados como pigmentos na produção de tintas e papéis. Usa-se também na indústria cosmética, pois é um constituinte de quase toda marca de protetor solar (16,17). Entre eles, o dióxido de titânio (TiO₂) suscita cada vez mais interesse por apresentar inúmeras possibilidades de aplicações.

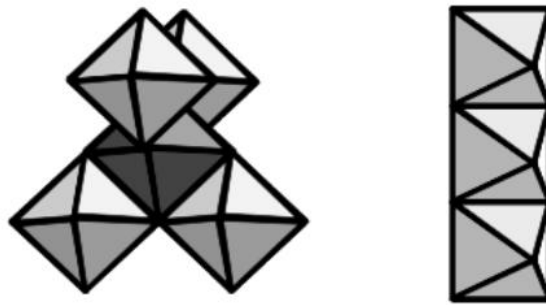
Dentre as estruturas encontradas naturalmente para o TiO₂, estão: a anatase (tetragonal), a rutilo (tetragonal) e brookita (ortorrômbica). A configuração dos átomos de TiO₂ na forma de anatase e na forma de rutilo pode ser vista melhor na Fig. 1 e na Fig. 2, respectivamente. Entre as aplicações estão à catálise, fotocatalise, sensor químico de gás, células solares e dispositivos eletrônicos (16,18,19). Para aplicações em catálise, a fase anatase do TiO₂ é a mais importante por ter mais cristais nanométricos e possuir um maior tempo de recombinação elétron-buraco quando comparado com a fase rutilo, permitindo melhor desempenho em reações redox nas suas superfícies (22,23). Nanomateriais à base de TiO₂ vem sendo utilizados para conversão catalítica de uma variedade de poluentes orgânicos e gases (18), além de mostrar-se eficiente na destruição de microorganismos (23,26). Devido à sua transparência e seu *bandgap* de 3 eV, ele também é utilizado como TCO (10).

Figura 1 - Estrutura anatase e rutilo do TiO_2 (*Titânio em azul claro e Oxigênio em vermelho*).



Fonte: (13).

Figura 2 - Formas cristalinas da anatase e do rutilo do TiO_2 .



Fonte: (13).

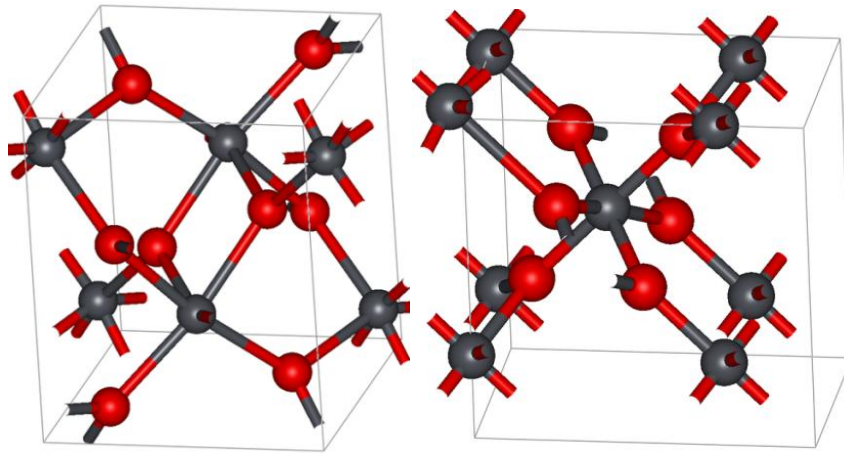
3.2 Os óxidos de chumbo

O chumbo pertencente ao grupo 4A na tabela periódica, com número atômico 82 e massa atômica de 207,2 g/mol. Quando se trabalha com chumbo, o primeiro fato lembrado é de que ele é um metal pesado, sendo tóxico para alguns organismos (16,24). Mas, mesmo assim, suas outras propriedades fazem com que ele seja muito utilizado (na forma de óxidos e metal puro). Dos vários óxidos de chumbo existentes, o monóxido de chumbo (PbO) e o dióxido de chumbo (PbO₂) se destacam devido a suas aplicações (14,25). Esses óxidos são muito utilizados na confecção de baterias automotivas, pelo seu comportamento condutor (25,26). Nessas baterias, o PbO₂ funciona como meio de armazenamento de energia química no cátodo (25). O chumbo possui a configuração eletrônica [Xe] 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s² 6p² e dois estados de oxidação: o Pb (II) origina o PbO (monóxido de chumbo), enquanto que o Pb (IV) dá origem ao PbO₂ (dióxido de chumbo) (27). Quando ocorre a oxidação de Pb para formação do PbO₂ há a remoção de elétrons dos orbitais 6s e 6p, fato que indica que, no PbO₂, o subnível energético 6p do Pb está formalmente vazio (21).

Recentemente, PbO₂ vem sendo estudado com o objetivo de entender melhor suas propriedades, uma vez que, em função de seu *bandgap* estreito, da possibilidade de alterações estruturais e do preço, é potencial candidato a aplicações como TCO (14,15). Quando hidratado, possui uma elevada densidade eletrônica e é classificado como um condutor do tipo metálico. A condutividade é provocada pela não estequiometria do óxido que envolve a substituição de oxigênios superficiais por grupos hidroxilas ou vacâncias de oxigênio (2).

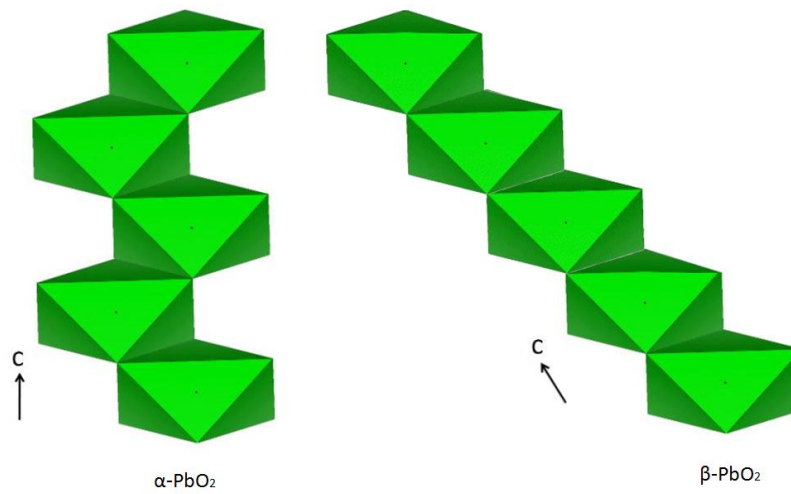
Como o TiO₂, as estruturas encontradas naturalmente para o PbO₂, estão: a anatase (tetragonal) e a rutilo (tetragonal), comumente chamadas de α -PbO₂ (anatase) e β -PbO₂ (rutilo). No α -PbO₂, as celas unitárias vizinhas compartilham bordas não opostas, resultando na formação de cadeias na forma de zig-zag, enquanto na forma β -PbO₂ as celas unitárias vizinhas compartilham bordas opostas e originam cadeias lineares octaédricas (5,26). As Fig.3 e 4 mostram a estrutura de cada uma das formas em duas diferentes representações.

Figura 3 - Estruturas cristalinas do α -PbO₂ e do β -PbO₂, respectivamente (*chumbo em preto e oxigênio em vermelho*).



Fonte: (27).

Figura 4 - Formas cristalinas de α -PbO₂ e β -PbO₂.



Fonte: Próprio Autor.

3.3 Mecânica Quântica

Classicamente, quando se deseja observar o comportamento de um sistema em movimento, utilizam-se as leis de Newton. Porém, partículas microscópicas não se movem seguindo tais leis (10). O comportamento das partículas cujas dimensões são próximas das atômicas é descrito de forma mais apropriada pelas leis para a propagação de ondas. Com isso, foi preciso uma nova mecânica para descrever esses sistemas, a mecânica quântica. Na mecânica quântica, o análogo das leis de Newton é a equação de Schrödinger (21).

A mecânica quântica é formulada a partir de vários formalismos matemáticos e postulados. Enquanto a matemática permite o cálculo das quantidades de muitas observáveis que podem ser medidas, experimentalmente há um limite de valores que podem ser medidos simultaneamente. Como postulados da mecânica quântica tem-se (21):

- **Postulado 1** – O estado de um sistema é descrito por uma função complexa $\psi_{(q,t)}$ das coordenadas de todas as partículas do sistema e do tempo. Esta função, chamada função de estado ou função de onda, contém toda a informação que se pode determinar sobre o sistema.
- **Postulado 2** – Cada observável física corresponde um operador Hermitiano linear. Para encontrar este operador, escreve-se a expressão mecânico-clássica para a observável, em termos de coordenadas cartesianas e momento linear e, então, troca-se cada coordenada x pelo operador \hat{x} e cada componente p_x do momento por $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$.
- **Postulado 3** – Os únicos resultados possíveis em uma medida de uma quantidade física A , são os autovalores da observável correspondente, A .
- **Postulado 4** – A probabilidade de obtermos um dado resultado em uma medida de A é determinada em termos do operador A .
- **Postulado 5** – Se $\psi_{(q,t)}$ é a função de estado normalizada de um sistema no tempo t , então, o valor médio de uma observável físico B no tempo t é:

$$\langle B \rangle = \int \psi^* \hat{B} \psi dt \quad (1)$$

- **Postulado 6** – A evolução temporal do estado de um sistema mecânico-quântico não perturbado é governada pela equação de Schrödinger,

$$-i\hbar \frac{d\psi}{dt} = \hat{H}(t)\psi \quad (2)$$

em que \hat{H} (operador Hamiltoniano), é a observável associada à energia total do sistema. O Hamiltoniano é o operador correspondente à energia total do sistema. Como observável, o Hamiltoniano é o conjunto de possíveis resultados quando a energia total do sistema é medida (21).

A equação de Schrödinger constitui a base da teoria que permite determinar os estados possíveis de um sistema e as suas respectivas energias (10,21). Assim, é possível chegar às propriedades químicas e físicas de um sistema resolvendo-se o problema de muitos corpos correspondente. Sendo uma equação diferencial parcial linear que descreve como o estado quântico de um sistema físico muda com o tempo, a equação de Schrödinger, descreve a evolução da função de onda, ou função de estado, do sistema com o tempo (21). Porém, quando se estudam sistemas conservativos (cuja energia é constante), não há dependência temporal no sistema. Esses casos envolvem apenas a resolução da equação dependente das coordenadas. A equação de Schrödinger independente do tempo e em coordenadas cartesianas é dada por:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (3)$$

A equação de Schrödinger também pode ser escrita em função do Hamiltoniano:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi + V\psi = E\psi \quad (4)$$

em que: m é a massa da partícula, \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , ψ é a função de onda da partícula, V é o potencial aplicado na partícula, E é a energia total do sistema e $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \nabla^2$, é o operador laplaciano.

3.4 Métodos *ab initio*

Partindo do princípio de que as propriedades exibidas por qualquer material dependem da sua estrutura eletrônica, que determina a função de onda do sistema, obtida como solução da equação de Schrödinger (21,28), o objetivo fundamental da química quântica e da física de estado sólido tem sido, precisamente, desenvolver métodos de resolução aproximados, porém suficientemente precisos, para resolver essa equação, o que tem dado lugar a uma gama de métodos que se agrupam em duas famílias (29,30):

- Métodos baseados em obter uma aproximação à função de onda do sistema no estado eletrônico de interesse e (29,30);
- Métodos baseados na teoria do funcional de densidade (DFT), válida, inicialmente, somente para o estado fundamental e que pode ser estendida ao estudo de estados excitados no formalismo dependente do tempo (29,30).

Em ambos os casos, para se chegar às propriedades químicas e físicas de um sistema de átomos, moléculas e sólidos, necessita-se resolver um problema utilizando o formalismo da mecânica quântica. A equação de Schrödinger constitui a base dessa teoria e permite determinar os estados possíveis de um sistema e as suas respectivas energias (29,30).

Os métodos empregados na química computacional são utilizados em várias situações, tanto estáticas quanto dinâmicas, podendo o sistema ser um átomo, uma molécula, várias moléculas ou um sólido. Vários métodos de aproximação foram propostos com a finalidade de se encontrar os orbitais eletrônicos, sendo muito aplicados em modelagem molecular, fazendo parte de um conjunto de ferramentas disponíveis para solucionar diferentes problemas (31).

Os métodos teóricos podem ser divididos em clássicos ou quânticos. A utilização depende do tipo de questão que se deseja estudar, podendo ainda se utilizar os dois conjuntamente, de forma híbrida ou sequencial. Porém, quando se quer ter uma descrição detalhada de ligações químicas e de estrutura eletrônica, é necessária a utilização de métodos quânticos (33).

3.5 Aproximação de Born-Oppenheimer (B-O)

Como dito anteriormente, simplificações e aproximações são utilizadas para tornar possível a resolução da equação de Schrödinger, uma vez que esta não possui solução analítica para sistemas com mais do que duas partículas. Uma aproximação muito utilizada é a de Born-Oppenheimer, que simplifica significativamente a equação de Schrödinger por considerar que não há deslocamento dos núcleos atômicos durante o cálculo da energia eletrônica. Consiste no desacoplamento dos movimentos eletrônicos e nuclear, ou seja, a divisão do hamiltoniano do sistema, separando o movimento nuclear do movimento eletrônico (32).

Como a massa do núcleo é maior que a dos elétrons, pode-se supor que os elétrons se movem, em média, mais rápido que os núcleos. Com isso, o núcleo sente os elétrons como se estes fossem uma nuvem de carga, enquanto que os elétrons sentem o núcleo como se estes estivessem estáticos. Partindo disso, podemos concluir que os elétrons adaptam-se instantaneamente a qualquer posição dos núcleos, e este fato é utilizado como justificativa para se utilizar este tipo de aproximação. Pode-se supor, então, que um elétron sofrerá um grande deslocamento antes que os núcleos tenham variado sua posição, o que permite desacoplar os movimentos dos núcleos e elétrons. Assim, a equação de Schrödinger é resolvida para a parte eletrônica considerando-se a posição dos núcleos fixa (32,33).

Considerando a aproximação de Born-Oppenheimer, há diversos métodos de resolução da equação de Schrödinger. Alguns deles foram desenvolvidos utilizando o princípio variacional, que estabelece que a energia calculada para uma função de onda tentativa será maior ou igual à energia do sistema no estado fundamental. Se um conjunto de funções de onda tentativa for testado de modo que seja convergente para uma energia mínima, pelo princípio variacional, a função de onda tentativa que fornece a menor energia será equivalente à função de onda que descreve o sistema (21).

3.6 Método Hartree-Fock (H-F)

A aproximação de Hartree-Fock proporciona uma descrição simples dos elétrons ocupando orbitais. Vem sendo muito utilizada na física e química computacional, já que suas equações, são mais utilizáveis computacionalmente que os métodos baseados em funções de onda (32,34).

O método Hartree-Fock (H-F) é o método *ab initio* mais simples para o cálculo de estruturas eletrônicas. Nele, a repulsão elétron-elétron associada não é considerada especificamente, apenas seu efeito médio é incluído no cálculo. Porém, é necessário considerar as interações instantâneas entre os elétrons. Os movimentos dos elétrons são correlacionados um com os outros, o que é chamado de correlação eletrônica.

Este foi um dos primeiros métodos desenvolvidos (sendo uma forma aproximada das equações de mecânica quântica) para se encontrar soluções para partículas subatômicas. Utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer, a energia potencial dos elétrons é calculada em função da posição dos núcleos. Com os valores calculados é possível construir superfícies de energia potencial para cada estado eletrônico, o que possibilita conhecer os modos de vibração e rotação das moléculas (32,33).

Outra aproximação dos cálculos H-F, é a que as funções de onda podem ser descritas por alguma forma funcional. As funções mais utilizadas são combinações lineares dos orbitais tipo Slater ou orbitais tipo Gaussiano. A função de onda é composta por combinações lineares de funções de base. Por conta desta aproximação, a maioria dos cálculos H-F apresenta resultados com energias maiores que o limite Hartree-Fock (32,33).

Este método é utilizado para calcular a melhor solução para a equação de Schrödinger independente do tempo, para moléculas isoladas, tanto em seu estado fundamental como em estados excitados. Assim, é possível obter a energia total, aproximada, da molécula sem considerar efeitos de correlação eletrônica (32,35).

3.7 Teoria do funcional de densidade (DFT)

Dentre os métodos *ab initio*, a teoria do funcional de densidade (DFT) é um dos métodos utilizados para a determinação de propriedades moleculares. Ainda que muitos dos funcionais usem parâmetros derivados de dados empíricos, ou de cálculos mais complexos, tem tido muito sucesso em função de combinar baixo custo computacional com bons resultados (29,30). O método foi inspirado na estratégia de Thomas e Fermi de usar a densidade eletrônica para determinar o estado fundamental de um sistema sem a necessidade de conhecer sua função de onda. A partir dessa tese, Walter Kohn, Hohenberg e Sham, definiram as bases da DFT, que consiste na descrição dos estados eletrônicos dos sistemas (29,30,35,37).

Esta teoria permite estudar sistemas cada vez mais complexos, contribuindo para a compreensão e previsão das propriedades de átomos, moléculas e sólidos. Muito utilizada para estudos na área de química quântica e física de sólidos pelo fato de tornar possível a otimização de sistemas com um grande número de átomos, além de ser uma ferramenta muito importante para estudos em nanotecnologia, biotecnologia e no desenvolvimento de novos materiais.

Um fator que o diferencia dos demais métodos é que não existe um modo sistemático de se aprimorar o método DFT melhorando a forma do funcional. Alguns métodos, que combinam aspectos do funcional de densidade e de Hartree-Fock são conhecidos como métodos de funcional híbrido. A razão de ser dessa derivação é que enquanto cálculos Hartree-Fock supervaloram o valor de *bandgap* de semicondutores, cálculos DFT o subdimensionam. Com a utilização de ambos os métodos, obtém-se valores de *bandgap* em excelente acordo com os valores experimentais (31,32).

Inicialmente, Kohn e Hohenberg propuseram dois teoremas como base teórica para o formalismo baseado em densidade eletrônica, que são conhecidos como Teoremas de Hohenberg-Kohn (29). Considerando um potencial externo (V_{ext}) para os elétrons, ou seja, um potencial nuclear sobre os elétrons, o teorema 1 diz:

Teorema 1: O potencial externo, V_{ext} , para qualquer sistema de elétrons é determinado, a menos de uma constante, unicamente pela densidade do estado fundamental $\rho_0(r)$.

Esse teorema estabelece que toda observável pode ser escrita em função de um funcional de densidade eletrônica do estado fundamental, como, por exemplo, a energia do sistema – $E(\rho)$. Para ter certeza de que uma determinada densidade é a densidade no estado fundamental, o teorema 2 estabelece que:

Teorema 2: A energia do estado fundamental corresponde ao mínimo do funcional de energia $E_0[\rho_0(r)]$, obtido a partir da densidade exata do estado fundamental, $\rho_0(r)$.

Este teorema diz que se alguma densidade representa o número de elétrons N para o sistema, a energia total calculada desta densidade não pode ser menor do que a verdadeira energia do estado fundamental, obedecendo ao princípio variacional. Os teoremas de Hohenberg-Kohn não fornecem qualquer orientação sobre como construir os funcionais de densidade, e em 1965, os trabalhos de Kohn em conjunto com Lu Sham possibilitaram o desenvolvimento do método Kohn-Sham (K-S), tornando os teoremas de Hohenberg-Kohn práticos e úteis (29).

O primeiro funcional de troca e correlação foi chamado de aproximação de densidade local (local density approximation - LDA), em que a densidade real em um volume infinitesimal é substituída pela densidade eletrônica de um gás de elétrons, para o qual conhecemos o termo de troca e de correlação eletrônica (29).

Todavia, apesar da considerável precisão dos funcionais LDA, muitos resultados não concordaram com evidências experimentais, justificando a necessidade de desenvolver outros funcionais de troca e correlação. Com isso, foi desenvolvido a aproximação do gradiente generalizado (Generalised Gradient Approximation - GGA), considerando, além da densidade eletrônica, o gradiente da densidade eletrônica, onde a densidade de energia de troca e correlação está sendo calculada. Ao contrário da aproximação LDA, onde existe uma única energia de troca correta, na GGA existem diferentes parametrizações para que originam funcionais diferentes. A parametrização GGA mais usual é a desenvolvida por Perdew, Burke & Ernzerhof (PBE) (29).

Além dos funcionais LDA e GGA, há funcionais híbridos, em que utilizam ambas as aproximações. Existem diversos tipos de funcionais na literatura, dentre eles, um dos mais populares é o funcional B3LYP, implementado no código CRYSTAL, que será usado no presente trabalho (37,42).

A escolha dos funcionais a serem utilizados no processo de um cálculo da estrutura eletrônica é uma das etapas fundamentais. É sabido que alguns funcionais são hábeis para prever a estrutura, mas subestimam o *bandgap*, e outros funcionais que descrevem bem o *bandgap* muitas vezes superestimam os parâmetros estruturais. Sabe-se que a grande maioria dos funcionais disponíveis não seria capaz de descrever, ao mesmo tempo, todas as propriedades eletrônicas e estruturais de diferentes sistemas com diversificadas estruturas. Em particular, em alguns trabalhos publicados (43,48), os funcionais híbridos, tal como o B3LYP tem apresentado bons resultados com relação à predição do *bandgap*, e também com relação às propriedades estruturais de óxidos metálicos.

3.8 Métodos Numéricos

Métodos de Química Teórica aplicados à estudos de óxidos são mais recentes que em metais, principalmente devido à complexidade na descrição de superfícies de óxidos, sendo essa a mesma situação experimental, observada através da relação entre o número de estudos de óxidos/metais.

Para o desenvolvimento desta pesquisa, foi utilizado prioritariamente o pacote computacional CRYSTAL versão 2014, utilizado em simulações aplicadas à Física do estado sólido que permite tratar sistemas periódicos 3D (sólidos cristalinos), 2D (filmes e superfícies), 1D (polímeros, hélices e nanotubos) e moléculas. Nos cálculos se aplicam os formalismos de Hartree-Fock e Teoria de Funcional da Densidade. Sua estrutura é similar a dos programas moleculares, mas é diferenciado no sentido de que considera a periodicidade dos sistemas cristalinos.

A base utilizada para o átomo de titânio foi a 411(311d)G desenvolvida por S. Piskunov *et al.* (49). Para o átomo de chumbo, a base utilizada foi a pseudo-potencial DURAND-31G*, desenvolvida por M. Nizam *et al.* (50). Já para o oxigênio, foram utilizadas duas bases, uma para o óxido de titânio e outra para o óxido de chumbo. Para o óxido de titânio, foi utilizada a base 8-411D1 desenvolvida por F. Corà (51), para o óxido de chumbo, foi utilizada a base 6-31D1 desenvolvida por C. Gatti *et al.* (52).

Foi utilizado o funcional híbrido B3LYP, composto pelo funcional de Becke

combinado com o de Slater com aproximação de Hartree-Fock e correção de Lee-Yang-Parr (44). Funcionais de densidade híbridos têm sido amplamente utilizados para moléculas e fornecem também uma descrição precisa de estruturas cristalinas como comprimentos de ligação, energias de ligação, e valores de *bandgap* (53). A diagonalização da matriz Fock foi realizada em grades de N pontos adequados no espaço recíproco sendo os fatores SHRINK de Pack-Monkhorst/Gilat ($IS = ISP = 10$). Os limiares que controlam a precisão do cálculo de Coulomb foram definidos para 10^{-10} (ITOL1 à ITOL4) e 10^{-20} (ITOL5), enquanto que a porcentagem de mistura de matrizes de Fock/Kohn-Sham foi regulada a 80 (FMIXING= 80). Foi utilizado também o método de BROYDEN, para calcular apenas as primeiras interações (54), com a porcentagem de mistura das matrizes Fock/KS de 50, e a interação do SCF após o BROYDEN de 4. Foram utilizados os parâmetros de GRIMME para os átomos (55,56), considerando o raio de Van der Waals ao invés do raio iônico, como pode ser visto na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros de GRIMME utilizados.

Átomo	C_6	R_{vw}
Ti	10,80	1,342
Pb	63,16	1,767
O	0,7	1,562

Fonte: (55,56).

Para cada material (TiO_2 e PbO_2) foram simulados os *bulks*, os *slabs* nas superfícies (001), (010), (101) e (110) e, foram simuladas as superfícies do TiO_2 dopados com PbO_2 , formando um sanduíche $PbO_2/TiO_2/PbO_2$. Cada superfície tem um número diferente de átomos e foram feitas simulações com diferentes espessuras na direção z. Para confirmar a convergência da energia total em função da espessura do *slab* em diferentes matrizes, calculou-se a energia de superfície.

Para a dopagem do óxido de TiO_2 , foi utilizado alguns fatores diferentes no cálculo, o fator SHRINK foi modificado de 10 10 para 10 40, devido a dificuldades de convergência no cálculo. Outro fator modificado foi a retirada do comando BROYDEN e a utilização do LEVSHIFT, com o parâmetro de mudança em 20 e o cálculo travado em um estado particular (no programa considera o material condutor

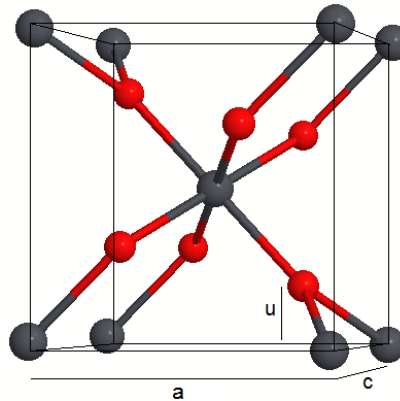
devido ao dopante) (54). Assim como nos *slabs* puros, o topo e a base dos *slabs*, nos nossos modelos, são simetricamente iguais. Entretanto, o corte da superfície no material pode fazer com que seus átomos se rearranjam para diminuir sua energia.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Bulks de TiO_2 e PbO_2

Os parâmetros de rede (a , b e c) e coordenada interna (u) para os *bulks* de TiO_2 e PbO_2 foram otimizados, tendo-se obtido as estruturas de banda ao longo dos caminhos da zona de Brillouin. Para os *slabs* (2D), os caminhos das zonas de Brillouin são os mesmos usados para o TiO_2 por Mäki-Jaskari e Rantala, por se tratar da mesma estrutura(57). A Fig. 5 mostra onde encontrar o parâmetro interno u no material.

Figura 5 - Estrutura cristalina de $\beta\text{-PbO}_2$ com destaque para a coordenada interna u .



Fonte: Próprio Autor.

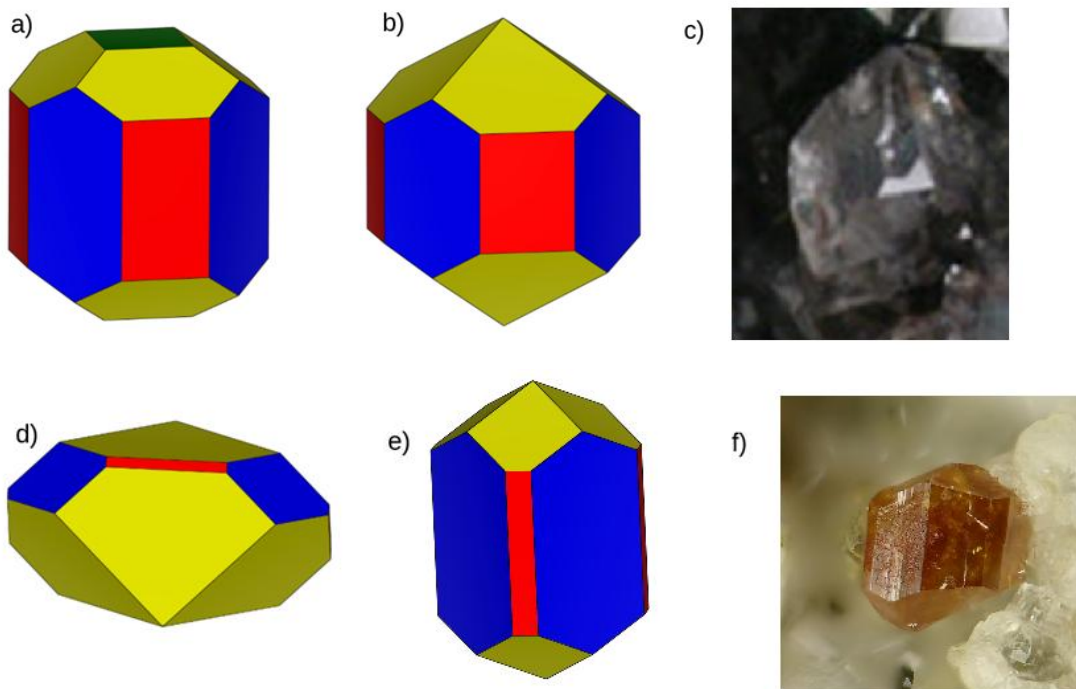
A Tabela 2 mostra os valores do parâmetro de rede, coordenada interna e energia de *bandgap* para as bases utilizadas nesse trabalho, junto com o valor experimental. E a Fig. 6 mostra as diferenças nos sólidos de Wulff para os *bulks* e a comparação com um cristal natural.

Tabela 2 - Comparativo entre os parâmetros de rede a , b e c (em Å), coordenada interna do oxigênio, u , e energia de *bandgap*, E_g (eV), para as bases do TiO_2 e PbO_2 .

Basis Set	TiO_2			
	$a=b$ (Å)	c (Å)	u (Å)	E_g (eV)
<i>Experimental</i>	4,594	2,959	0,305	3,06
411(311d)G	4,571	2,987	0,305	3,533
86-411(d31)G	4,627	2,982	0,306	3,705
86-51(3d)G	4,591	2,966	0,305	3,789
Basis Set	PbO_2			
	$a=b$ (Å)	c (Å)	u (Å)	E_g (eV)
<i>Experimental</i>	4,958	3,338	0,296	0,6
31G*	4,793	3,474	0,308	0,237
211(1d)G	4,801	3,256	0,308	1,485
6111(51d)G	5,022	3,462	0,308	0,03

Fonte: Próprio Autor.

Figura 6 - Sólido de Wulff para o PbO_2 não otimizado (a), para o PbO_2 otimizado (b), cristal de PbO_2 (c), sólido de Wulff para o TiO_2 não otimizado (d), para o TiO_2 otimizado (e) e cristal de TiO_2 (f).

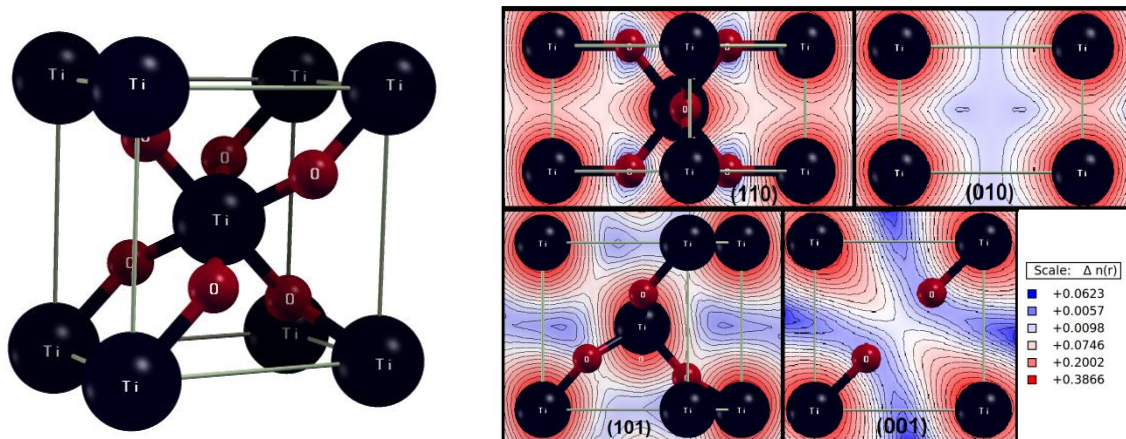


Fonte: a), b), d) e e): Próprio Autor, c) e f): Modificados de (58,59).

As figuras 7, 8, 9 e 10 mostram as células unitárias para cada um dos óxidos e a densidade de carga (CD). Como pode ser observado, foi feito a densidade de estados (DOS) e a estrutura de banda (BS) desses materiais para verificar que átomos contribuem nas bandas de condução e valência.

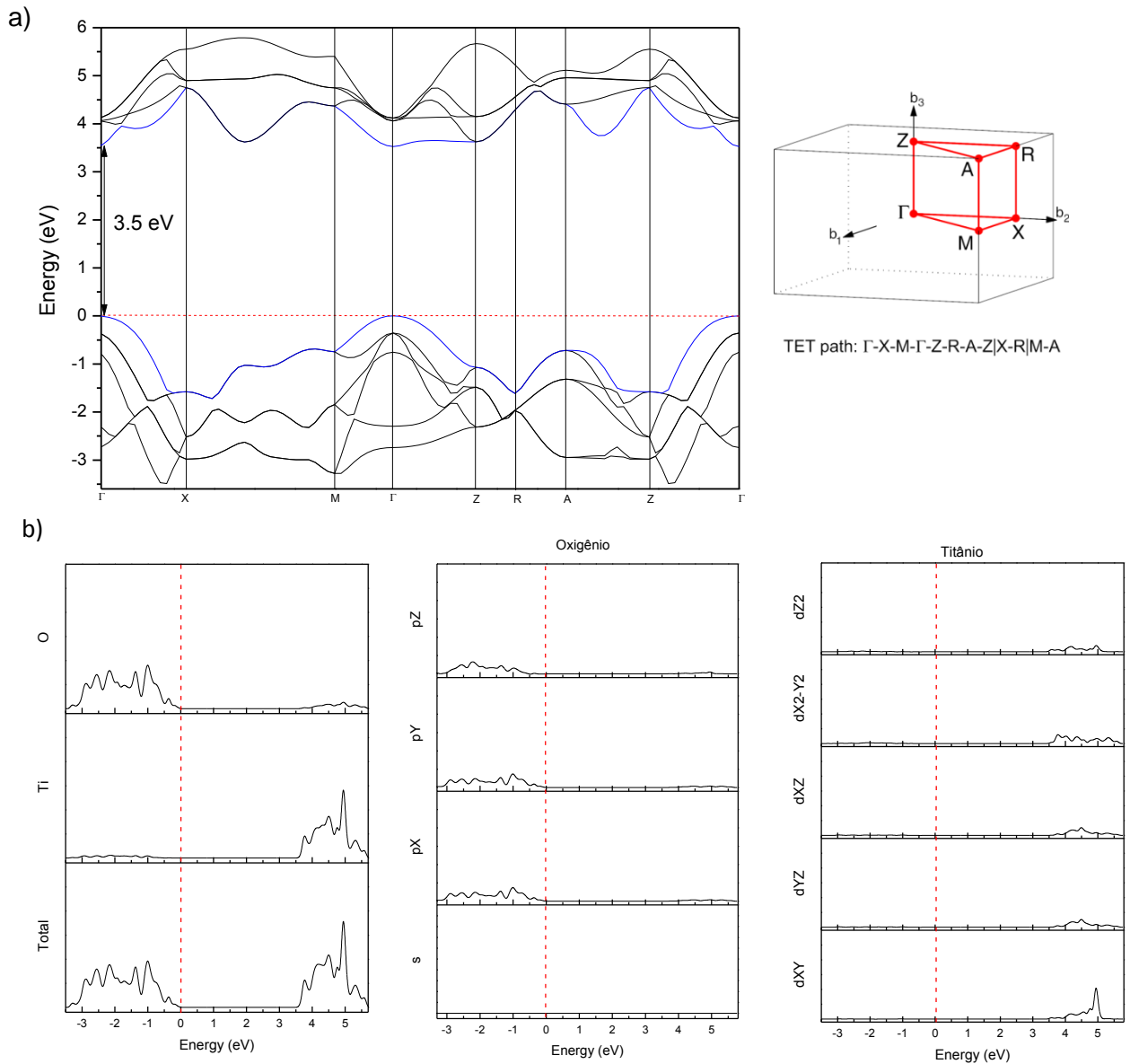
Para o TiO_2 , pode se observar na Fig. 7 uma concentração na densidade de carga negativa (em azul) em volta dos oxigênios, tendo uma maior concentração nos oxigênios da superfície (001) e em seguida da superfície (101). Pode-se observar também um caráter covalente (em vermelho) entre os titânios nas superfícies (110) e (010). Na densidade de estados (Fig. 8), é possível observar que há uma grande contribuição dos orbitais do titânio na banda de condução (orbitais d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}). Para os orbitais do oxigênio, sua grande maioria está na banda de valência do material (orbitais p_x , p_y e p_z) com uma pequena contribuição na banda de condução (orbitais p_x , p_y e p_z). Tendo um *bandgap* direto no ponto Γ de 3,5 eV, como pode ser visto na estrutura de bandas (BS) do material.

Figura 7 - Célula unitária e a densidade de carga para os planos cristalográficos do dióxido de titânio (em azul, densidade com excesso de carga negativa e em vermelho, densidade com falta de carga negativa).



Fonte: Próprio Autor.

Figura 8 - Estrutura de banda a) e densidade de estados b) do *bulk* do dióxido de titânio e seus componentes.

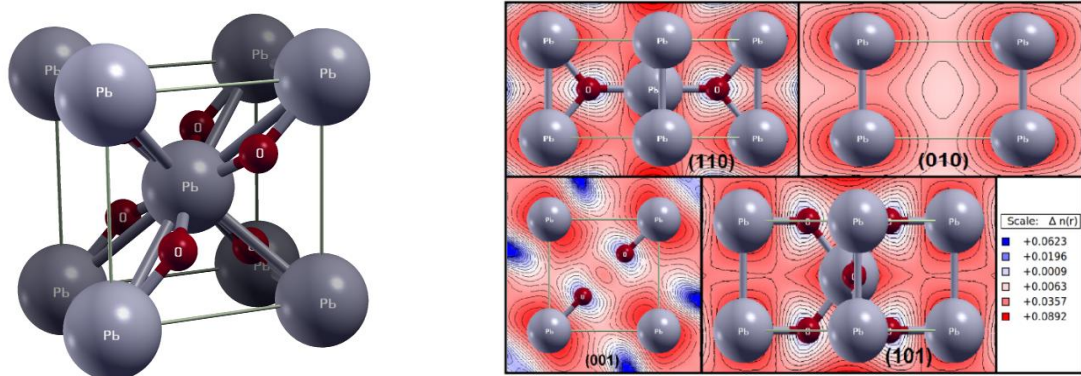


Fonte: Próprio Autor.

Para o PbO_2 (Fig. 9), pode se observar uma concentração (em azul) na densidade de carga em volta dos oxigênios, tendo uma maior concentração nos oxigênios da superfície (001), pode-se observar também um caráter covalente (em vermelho) entre os chumbos nas superfícies (110), (101) e (010). Na densidade de estados (Fig. 10), é possível observar que há uma grande contribuição dos orbitais do chumbo na banda de condução do material (orbitais px, py e pz) e uma pequena contribuição na banda de valência do orbital s. Para os orbitais do oxigênio, sua

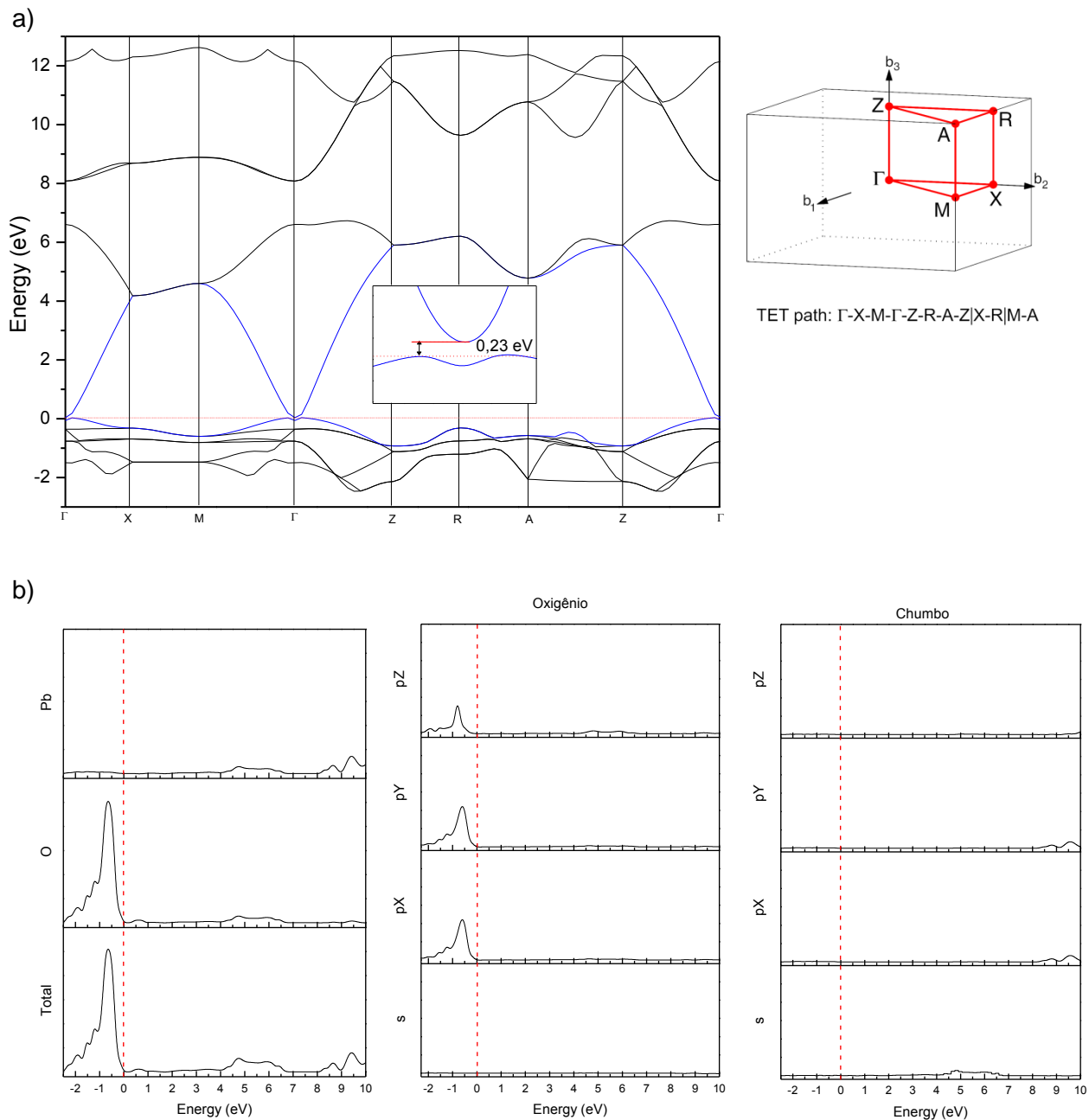
grande maioria está na banda de valência do material (orbitais p_x , p_y e p_z) e uma pequena contribuição na banda de condução (orbital s). Tendo um *bandgap* indireto entre o ponto Γ (GAMMA) e o ponto M de 0,2 eV, como pode ser visto na estrutura de bandas (BS) do material.

Figura 9 - Célula unitária e a densidade de carga para os planos cristalográficos do dióxido de chumbo (em azul, densidade com excesso de carga negativa e em vermelho, densidade com falta de carga negativa).



Fonte: Próprio Autor.

Figura 10 - Estrutura de banda a) e densidade de carga b) do *bulk* do dióxido de chumbo e seus componentes.

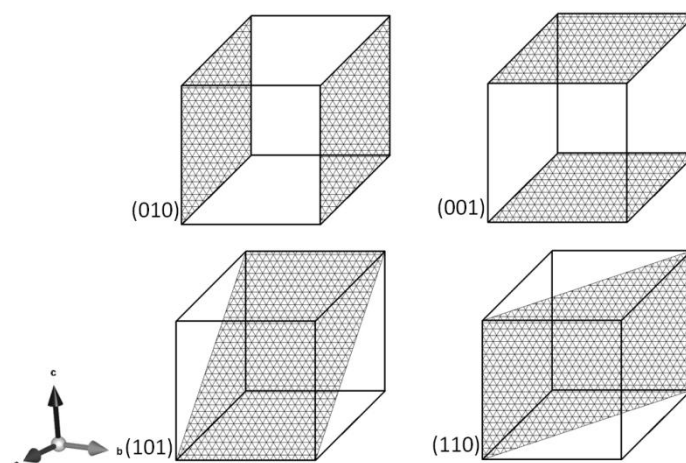


Fonte: Próprio Autor.

4.2 Slabs puros

Nesse trabalho foram obtidos também resultados para *slabs* com superfícies de baixos índices de Miller (Fig. 11), que foram: (001), (010), (101) e (110). Sendo estes feitos a partir dos *bulks* utilizando a geometria de equilíbrio calculada. Cada superfície tem um número diferente de átomos e foram feitas simulações com diferentes espessuras na direção z, mas com as mesmas direções x e y. Para confirmar a convergência da energia total em função a espessura do *slab*, foi calculada a energia de superfície para esses índices, podendo observar se o material simulado obtêm as mesmas respostas de outros trabalhos.

Figura 11 - Baixos índices de Miller utilizados para fazer os *slabs*.



Fonte: Próprio Autor.

Utilizou-se como referência trabalho sobre TiO_2 de Sambrano *et al.* (60), no qual se estudou a influência da espessura dos filmes sobre a energia de superfície. Observa-se que a energia superficial tende a um valor máximo que permanece constante a partir de uma determinada espessura. Em nosso caso, as superfícies estudadas foram: (110), (010), (101) e (001), e para cada superfície a espessura foi de $\sim 25 \text{ \AA}$, obtendo uma variação no número de camadas para cada superfície. Nos nossos modelos, o topo e o fundo dos *slabs* são simetricamente iguais.

Com o rearranjo dos átomos, o material obtém a mínima energia para se manter estável e, com essas condições, é possível obter os valores das energias de superfícies. A Tabela 3 mostra as energias de superfícies para os óxidos estudados em ordem de estabilidade. Essas energias mostram qual a ordem de estabilidade das superfícies, conseguindo assim estimar qual superfície é favorável para o crescimento do grão. O cálculo da energia de superfície para um material puro é dada na seguinte expressão (61,62):

$$E_{\text{surf}} \approx \frac{E_{\text{slab}} - nE_{\text{bulk}}}{2A} \quad (5)$$

em que: E_{slab} é a energia total do *slab* em hartree, E_{bulk} é a energia total do *bulk* dividida pelo número de moléculas repetidas no *bulk*, n é o número de moléculas repetidas no *slab*, e A é a área do *slab* em metros quadrados.

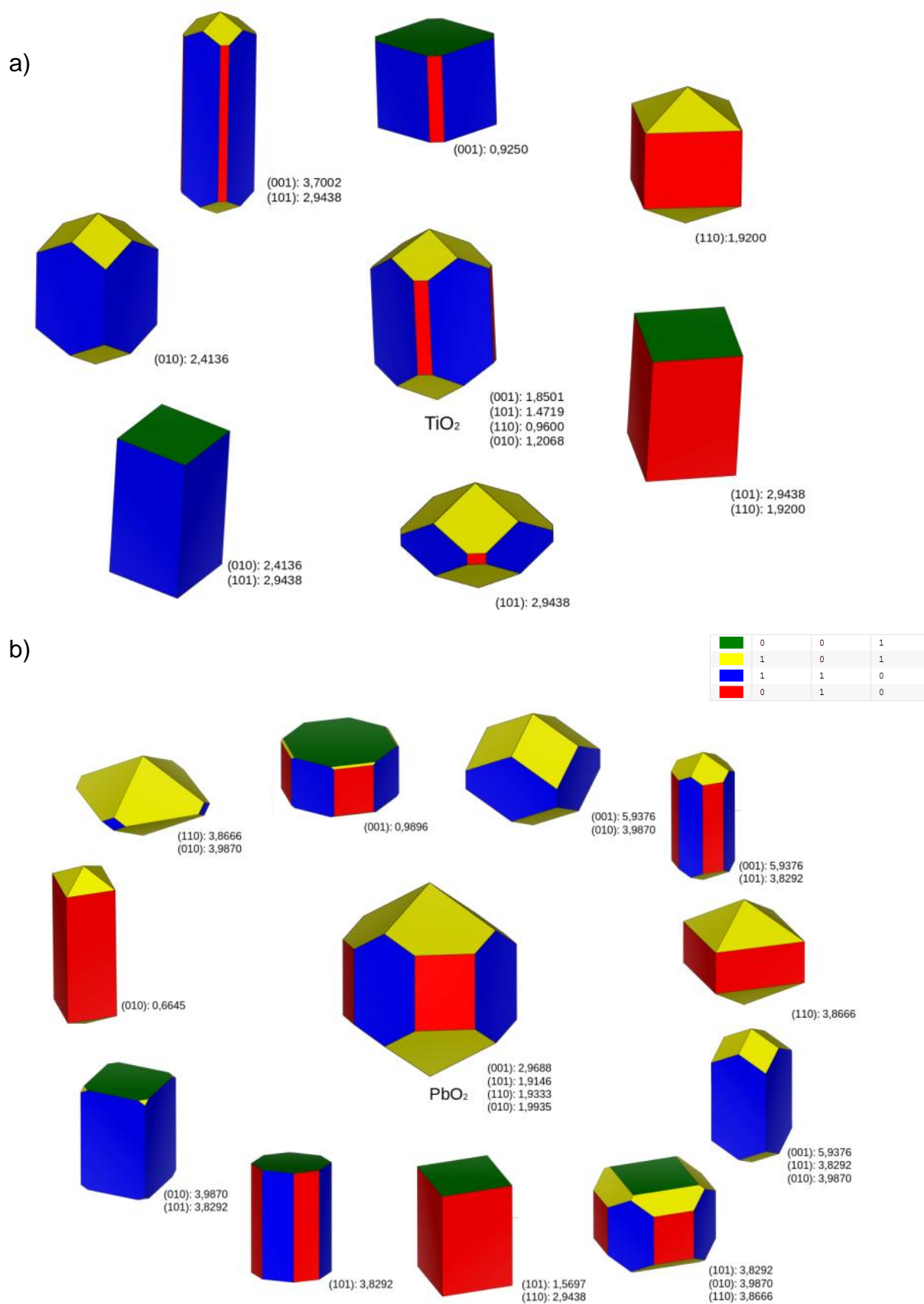
Tabela 3 - Densidades da energia de superfície para os óxidos de chumbo e de titânio em ordem de estabilidade (maior para menor).

PbO₂		TiO₂	
Superfície	E_{surf} (J/m ²)	Superfície	E_{surf} (J/m ²)
101	1,9146	110	0,9600
110	1,9333	010	1,2068
010	1,9935	101	1,4719
001	2,9688	001	1,8510

Fonte: Próprio Autor.

Outro dado interessante sobre a análise das energias de superfícies é a obtenção de possíveis estruturas para o mesmo material com diferentes métodos de síntese. A Fig. 12 mostra as árvores de Wulff para algumas possíveis formas que os óxidos de chumbo e de titânio podem existir ou que podem ser obtidos. Para obter essas estruturas, foram utilizadas as energias de superfície do material simulado e, após a obtenção do cristal teórico, foram variadas as energias das superfícies estudadas (com valores múltiplos dos obtidos neste trabalho) com a intenção de obter cristais com outras estruturas. Com isso, foi verificado sete possíveis estruturas diferentes para o cristal simulado do TiO₂ e onze possíveis estruturas para o cristal simulado do PbO₂.

Figura 12 - Árvores de Wulff para a) o dióxido de titânio e b) o dióxido de chumbo.

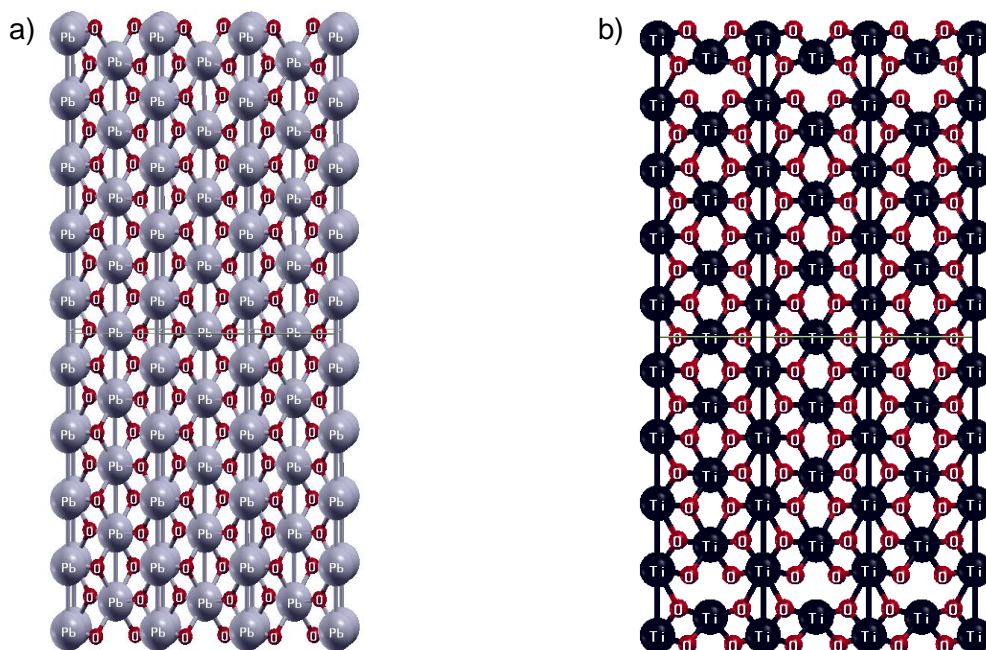


Fonte: Próprio Autor.

4.2.1 Superfície (001)

Uma representação da superfície (001) de ambos os materiais é apresentada na Fig. 13. É possível observar que há uma diferença na estrutura das superfícies, o que se deve ao tamanho dos átomos e ao ângulo de ligação diferente. Por outro lado, em função dessas diferenças, há uma mudança no arranjo da estrutura na busca por maior estabilidade.

Figura 13 - a) Superfície (001) para o PbO_2 e b) Superfície (001) para o TiO_2 .



Fonte: Próprio Autor.

A Tabela 4 mostra a variação do relaxamento das posições (Δx , Δy e Δz), após a otimização para a superfície (001) de ambos os materiais. Observa-se que, mesmo com a otimização do *bulk*, ainda há ajustes nas posições dos átomos. Esse comportamento também será observado nas outras superfícies e ocorre, pois o sistema procura sempre a mínima energia e, com o corte da superfície, os átomos mais externos sofrem influência tanto aos átomos internos quanto aos efeitos de borda.

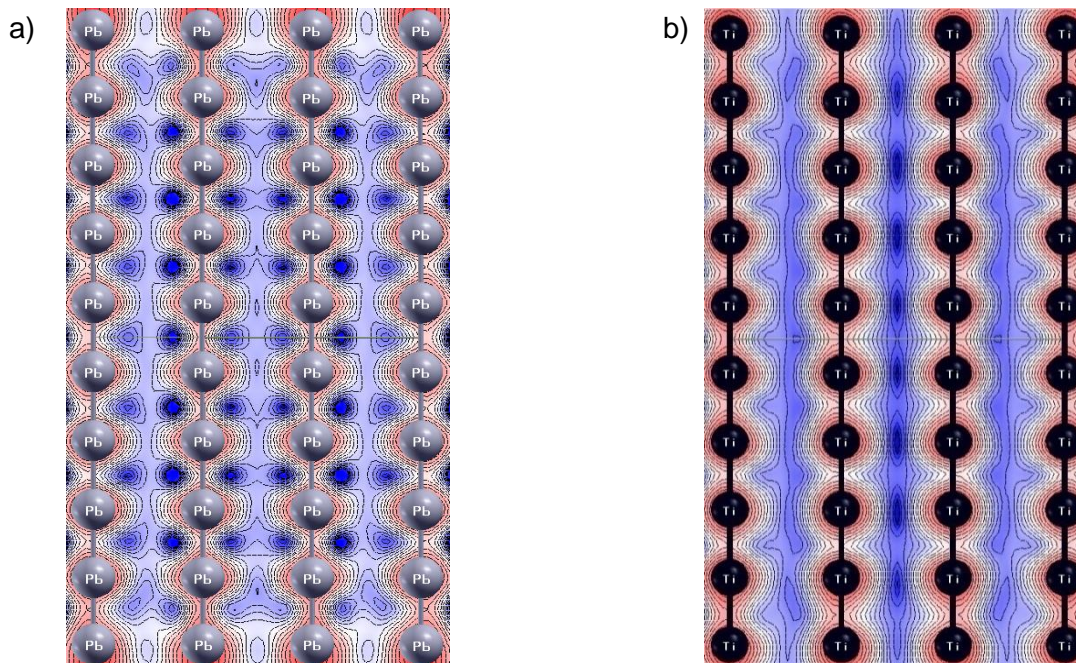
Vale ressaltar a diferença entre as densidades de cargas entre os materiais, o que pode ser visto na Fig. 14, em que, no PbO_2 , é possível observar pontos característicos entre os oxigênios, diferente do TiO_2 , em que a densidade de carga não é tão pontual, sendo possível observar um fluxo mais contínuo dos elétrons.

Tabela 4 - Variação do relaxamento das posições (Δx , Δy e Δz) para a superfície (001) dos materiais simulados.

Posição	Átomos	$\Delta x(\text{Å})$	$\Delta y(\text{Å})$	$\Delta z(\text{Å})$	Átomos	$\Delta x(\text{Å})$	$\Delta y(\text{Å})$	$\Delta z(\text{Å})$
1	Pb	0,00	0,00	0,31	Ti	0,00	0,00	0,08
2	O	0,02	0,02	-0,03	O	0,00	0,00	0,09
3	O	-0,02	-0,02	-0,03	O	0,00	0,00	0,09
4	Pb	0,00	0,00	-0,01	Ti	1,00	1,00	0,09
5	O	0,01	-0,01	0,19	O	0,00	0,00	0,08
6	O	-0,01	0,01	0,19	O	0,00	0,00	0,08
7	Pb	0,00	0,00	0,18	Ti	0,00	0,00	0,06
8	O	0,00	0,00	0,06	O	0,00	0,00	0,06
9	O	0,00	0,00	0,06	O	0,00	0,00	0,06
10	Pb	0,00	0,00	0,05	Ti	1,00	1,00	0,06
11	O	0,00	0,00	0,12	O	0,00	0,00	0,06
12	O	0,00	0,00	0,12	O	0,00	0,00	0,06

Fonte: Próprio Autor.

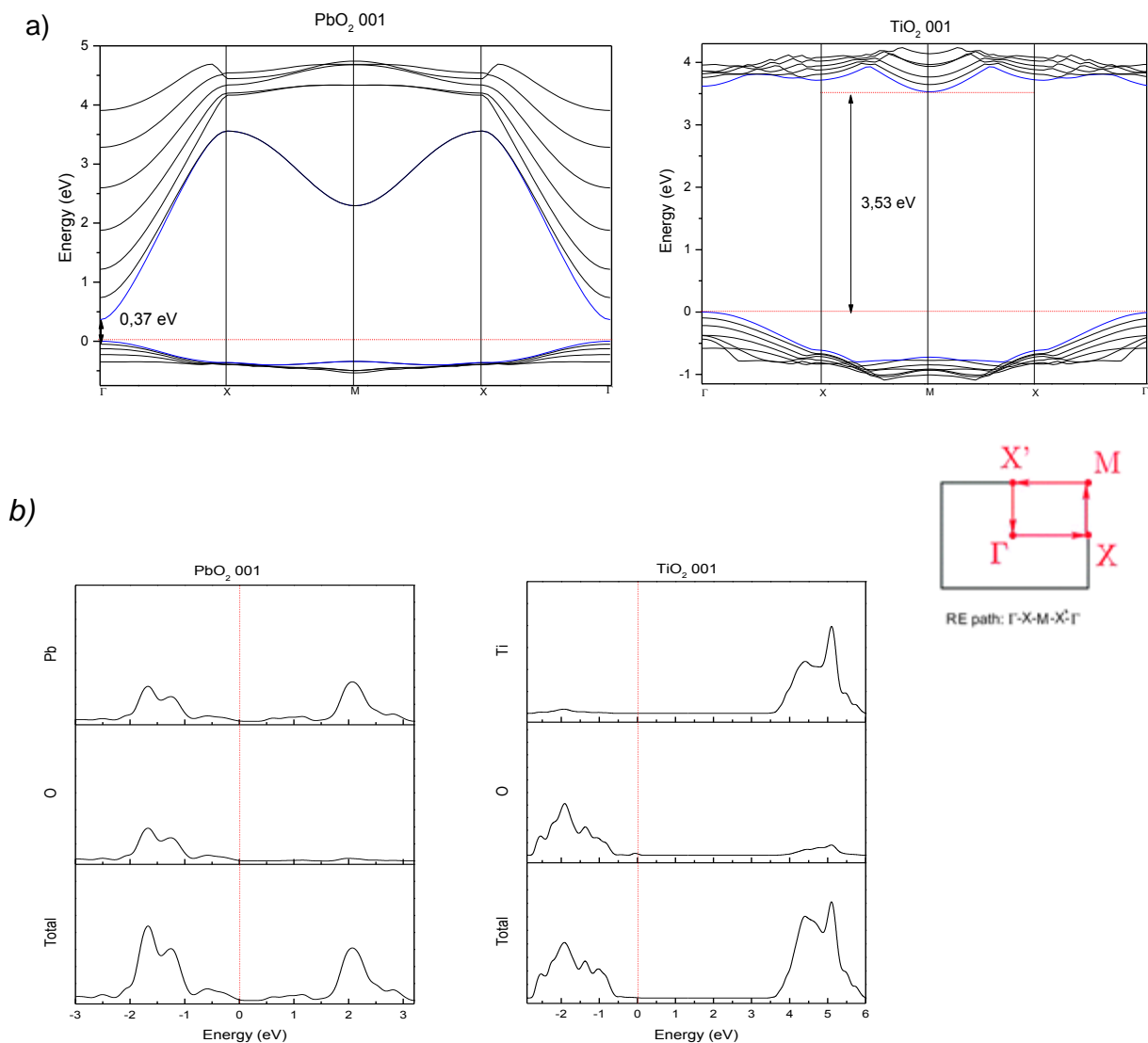
Figura 14 - Densidade de carga para a superfície (001) do a) PbO_2 e do b) TiO_2 .



Fonte: Próprio Autor.

A Fig. 15 mostra os resultados de estrutura de bandas e densidades de estado para a superfície (001) dos materiais. Na densidade de estados de ambos os óxidos observa-se o mesmo padrão: uma contribuição majoritária dos oxigênios na banda de valência, com uma pequena contribuição dos metais e, na banda de condução, uma contribuição majoritária dos metais e pouca contribuição do oxigênio, seguindo o mesmo comportamento dos *bulks*. Como se pode observar nos gráficos de estrutura de bandas, diferente dos *bulks*, na superfície (001) o *bandgap* do *slab* do PbO_2 ficou direto no ponto Γ com um valor de 0,37 eV e, para o TiO_2 , o *bandgap* ficou indireto entre Γ e M mantendo o valor de 3,5 eV.

Figura 15 - a) Estrutura de banda e b) densidade de carga dos *slabs* do óxido de chumbo e titânio na superfície (001).

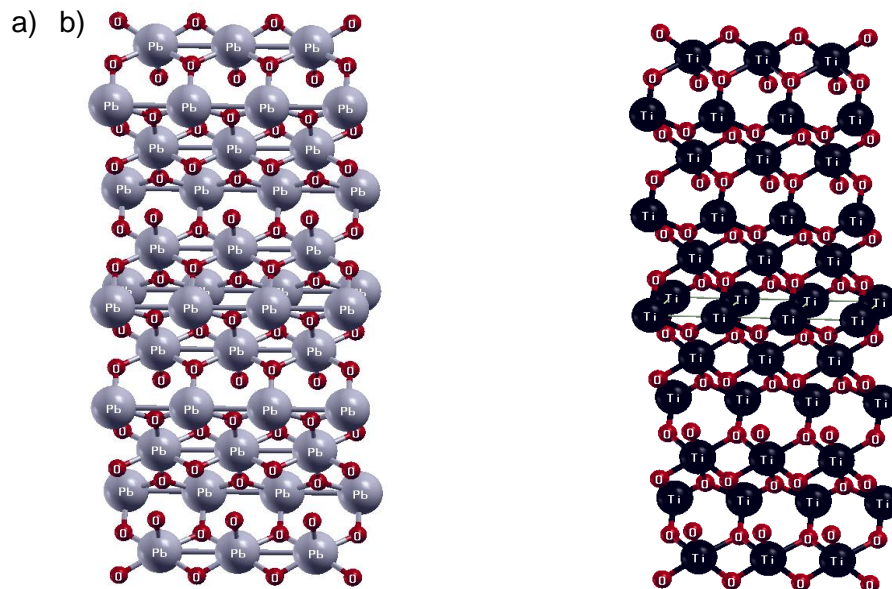


Fonte: Próprio Autor.

4.2.2 Superfície (010)

Um esquema da superfície (010) para ambos os materiais é apresentado na Fig. 16. Diferentemente da superfície (001), nota-se que não há diferenças na estrutura das superfícies de ambos os materiais, o que mostra um crescimento igual dessa superfície, mesmo os materiais tendo uma estrutura de grão diferente (Fig.12). Há algumas diferenças entre as estruturas, devido à diferença de raio atômico, mas não são tão significantes quanto nas outras superfícies.

Figura 16 - a) Superfície (010) para o PbO_2 e b) Superfície (010) para o TiO_2 .



Fonte: Próprio Autor.

A Tabela 5 mostra a variação do relaxamento das posições (Δx , Δy e Δz), após a otimização da superfície (010), tanto para o PbO_2 quanto para o TiO_2 . Da mesma forma que no caso anterior, é possível notar que ainda há um ajuste na posição dos átomos otimizados anteriormente no *bulk* para estabilizar o filme.

Vale à pena analisara diferença entre as densidades de cargas entre os materiais, o que pode ser visto na Fig. 17. Nota-se no PbO_2 uma grande área com uma mesma densidade de carga e apenas nos oxigênios externos aparece uma variação na densidade de carga, diferente do TiO_2 , em que é

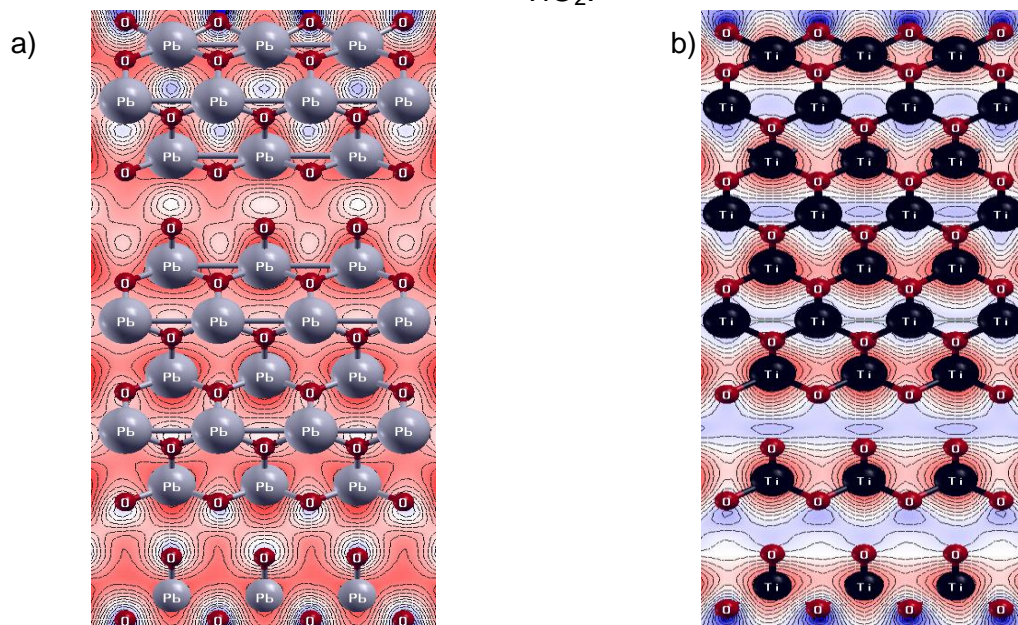
possível observar que a densidade de carga está separada por lamelas entre os átomos de titânio e oxigênio.

Tabela 5 - Variação do relaxamento das posições (Δx , Δy e Δz) para a superfície (010) dos materiais simulados.

Posição	Átomos	$\Delta x(\text{Å})$	$\Delta y(\text{Å})$	$\Delta z(\text{Å})$	Átomos	$\Delta x(\text{Å})$	$\Delta y(\text{Å})$	$\Delta z(\text{Å})$
1	O	0,00	0,03	0,04	O	0,00	0,07	-0,06
2	Pb	0,00	-0,01	0,12	Ti	0,00	-0,02	0,01
3	O	0,00	0,07	-0,15	O	0,00	0,05	-0,12
4	O	0,00	0,05	0,34	O	0,00	0,03	0,01
5	Pb	0,00	0,00	0,13	Ti	0,00	-0,01	-0,04
6	O	0,00	-0,04	-0,10	O	0,00	0,01	-0,05
7	O	0,00	-0,04	0,31	O	0,00	0,01	0,01
8	Pb	0,00	0,00	0,10	Ti	0,00	-0,01	0,00
9	O	0,00	0,04	-0,13	O	0,00	0,01	-0,02
10	O	0,00	0,04	0,28	O	0,00	0,01	0,01
11	Pb	0,00	0,00	0,06	Ti	0,00	0,00	-0,01
12	O	0,00	-0,04	-0,15	O	0,00	0,00	-0,01

Fonte: Próprio Autor.

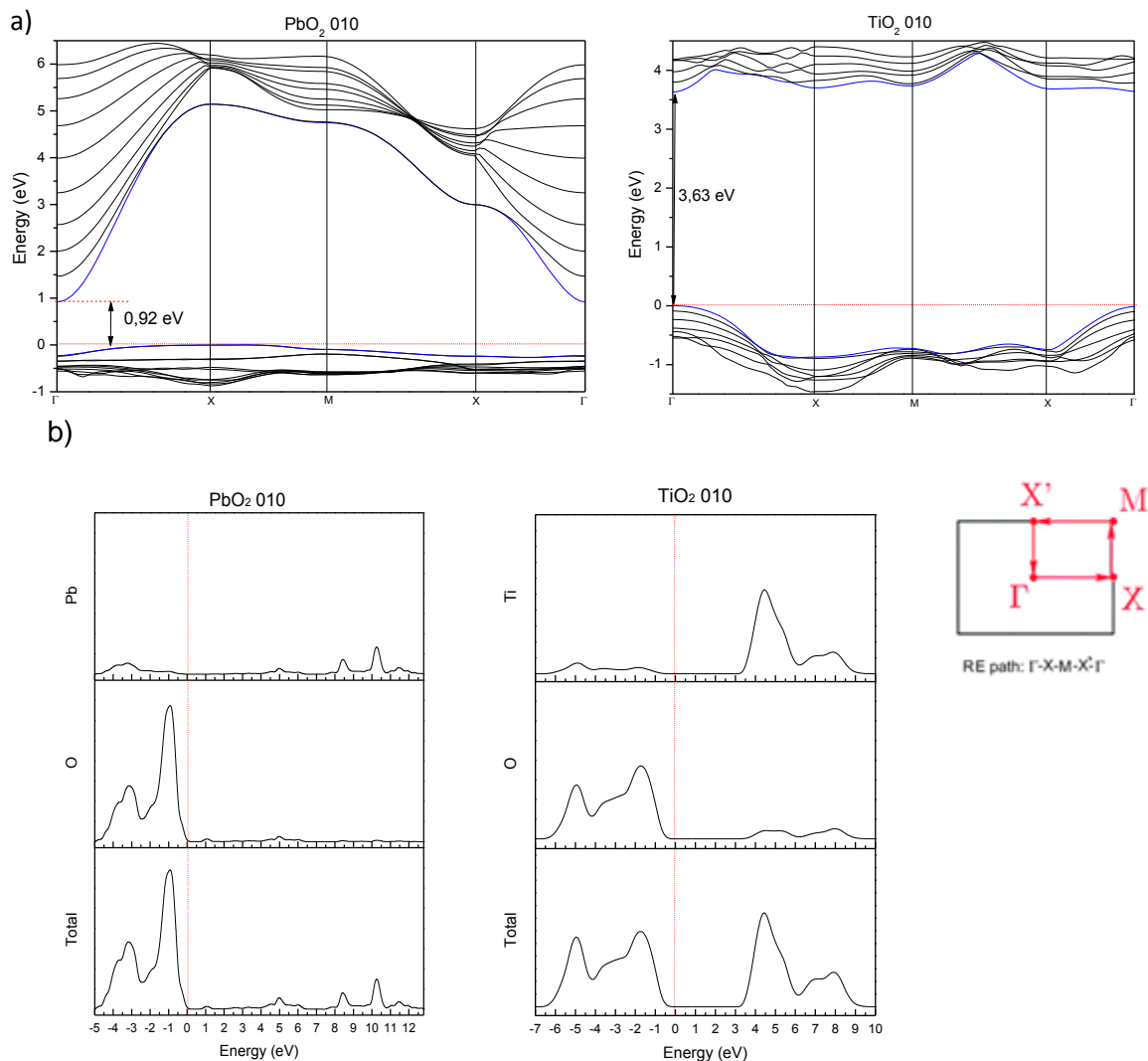
Figura 17 - Densidade de carga para a superfície (010) do a) PbO_2 e do b) TiO_2 .



Fonte: Próprio Autor.

A Fig. 18 mostra os resultados de estrutura de bandas e densidades de estado para a superfície (010) dos materiais. Em ambos os óxidos observa-se o mesmo padrão: uma contribuição majoritária dos oxigênios na banda de valência, com uma pequena contribuição dos metais e, na banda de condução, uma contribuição majoritária dos metais e pouca contribuição do oxigênio, seguindo o mesmo comportamento dos *bulks*. Da mesma forma que nos *bulks*, na superfície (010) o *bandgap* do *slab* do PbO_2 é indireto entre o ponto Γ e o ponto M com um valor de 0,92 eV e, para o TiO_2 , o *bandgap* é direto em Γ com o valor de 3,6 eV.

Figura 18 - a) Estrutura de banda e b) densidade de carga dos *slabs* do oxido de chumbo e titânio na superfície (010).

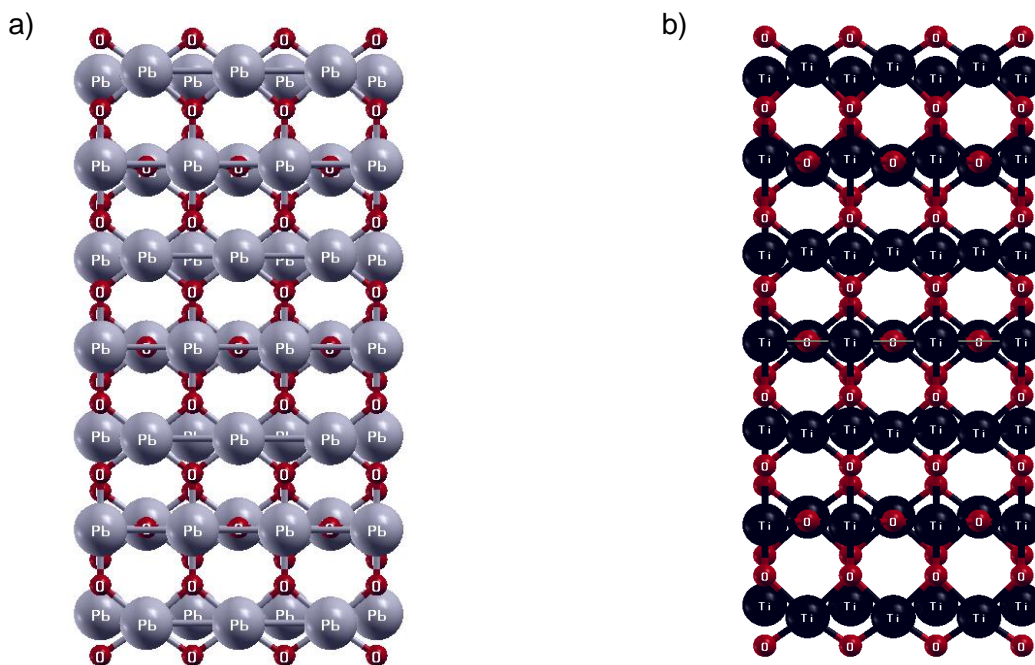


Fonte: Próprio Autor.

4.2.3 Superfície (110)

Uma representação da superfície (110) é apresentada na Fig. 19 para ambos os materiais. Observa-se que, diferente da superfície (001) e igual a superfície (101), não há diferenças na estrutura das superfícies de ambos os materiais, o que mostra um crescimento igual dessa superfície, mesmo os materiais tendo uma estrutura de grão diferente (Fig. 4). Como já notado nos casos anteriores, há pequenas diferenças entre as estruturas, devido à diferença de raio atômico.

Figura 19 - a) Superfície (110) para o PbO_2 e b) Superfície (110) para o TiO_2 .



Fonte:Próprio Autor.

A Tabela 6 mostra a variação (Δx , Δy e Δz) do relaxamento das posições, após a otimização para a superfície (110) de ambos os materiais. Pode-se notar que ocorrem variações na posição dos átomos otimizados anteriormente no *bulk*, o que significa que criado o filme é necessário alterações nas coordenadas atômicas para haver estabilidade da estrutura.

Para essa superfície em particular, vale ressaltar a semelhança entre as densidades de cargas dos materiais, o que pode ser visto na Fig.20. Mesmo o PbO_2 tendo uma área menor de densidade de carga, é grande a semelhança

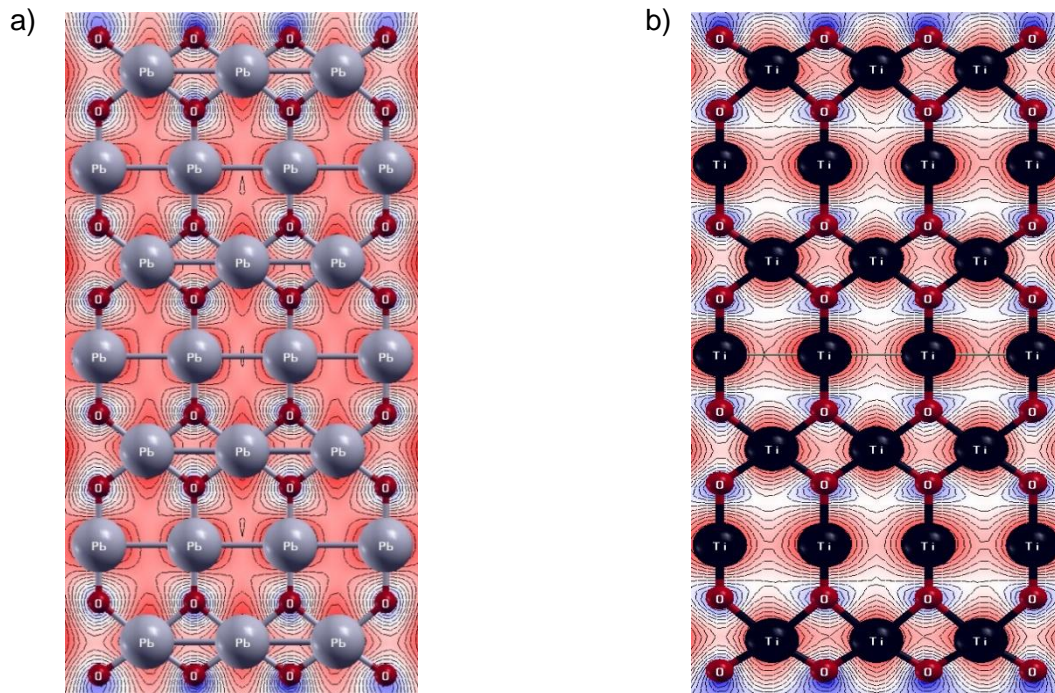
com a densidade de carga do TiO_2 . Em ambos os materiais é possível observar uma área de densidade de carga em volta dos oxigênios internos e superficiais, e um caráter covalente entre os átomos dos metais.

Tabela 6 - Variação do relaxamento das posições (Δx , Δy e Δz) para a superfície (110) nos materiais simulados.

Posição	Átomos	$\Delta x(\text{Å})$	$\Delta y(\text{Å})$	$\Delta z(\text{Å})$	Átomos	$\Delta x(\text{Å})$	$\Delta y(\text{Å})$	$\Delta z(\text{Å})$
1	O	0,00	0,00	-0,16	O	0,00	0,00	-0,07
2	Pb	0,00	0,00	0,12	Ti	0,00	0,00	0,15
3	Pb	0,00	0,00	-0,24	Ti	0,00	0,00	-0,27
4	O	0,00	0,01	-0,18	O	0,00	0,01	-0,19
5	O	0,00	-0,01	-0,18	O	0,00	-0,01	-0,19
6	O	0,00	0,00	-0,10	O	0,00	0,00	-0,05
7	O	0,00	0,00	0,07	O	0,00	0,00	-0,03
8	Pb	0,00	0,00	-0,11	Ti	0,00	0,00	-0,19
9	Pb	0,00	0,00	0,11	Ti	0,00	0,00	0,10
10	O	0,00	0,00	-0,03	O	0,00	0,00	-0,04
11	O	0,00	0,00	-0,03	O	0,00	0,00	-0,04
12	O	0,00	0,00	0,05	O	0,00	0,00	-0,01

Fonte: Próprio Autor.

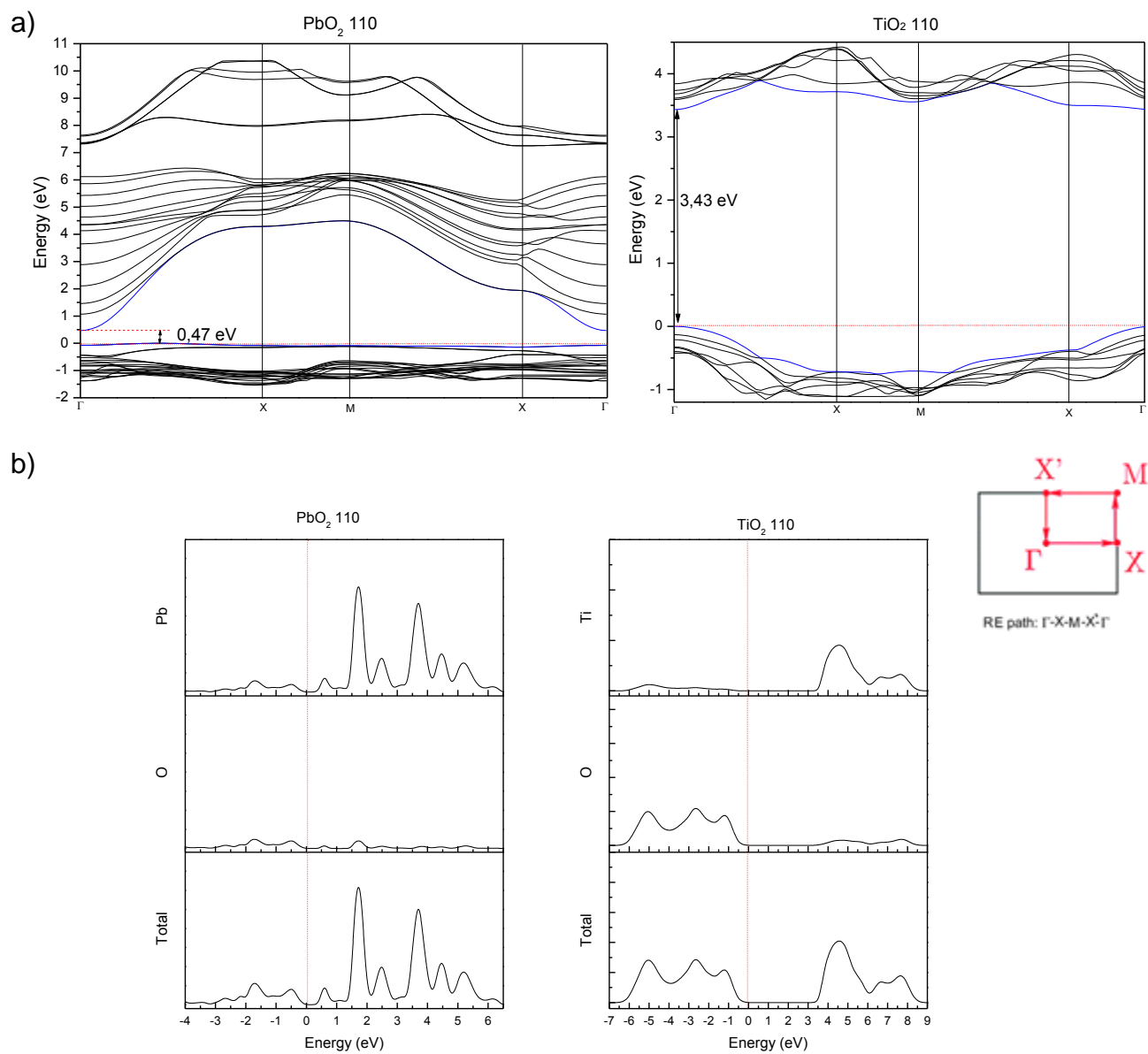
Figura 20 - Densidade de carga para a superfície (110) do a) PbO_2 e do b) TiO_2 .



Fonte: Próprio Autor.

A Fig.21 mostra os resultados de estrutura de bandas e densidades de estado para a superfície (110) dos materiais. Para ambos os óxidos nessa superfície, observa-se o mesmo padrão anteriormente notado: uma contribuição majoritária dos oxigênios na banda de valência, com uma pequena contribuição dos metais e, na banda de condução, uma contribuição majoritária dos metais e pouca contribuição do oxigênio, seguindo o mesmo resultado dos *bulks*. Igualmente aos *bulks*, na superfície (010) o *bandgap* do *slab* do PbO_2 é indireto entre o ponto Γ e o ponto X com um valor de 0,47 eV e, para o TiO_2 , o *bandgap* é direto em Γ com o valor de 3,4 eV.

Figura 21 - a) Estrutura de banda e b) densidade de carga dos *slabs* do óxido de chumbo e titânio na superfície (110).

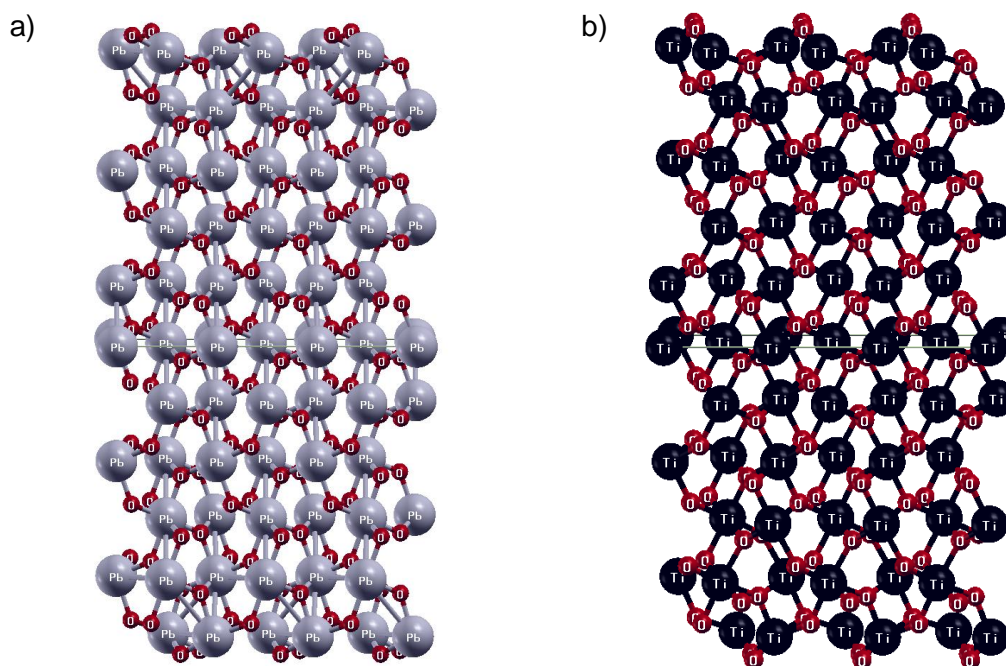


Fonte: Próprio Autor.

4.2.4 Superfície (101)

Uma representação da superfície (101) de ambos os materiais é apresentada na Fig.22. É possível observar que há uma diferença na estrutura das superfícies, o que se deve ao tamanho dos átomos e ao ângulo de ligação diferente. Por outro lado, em função dessas diferenças, há uma mudança no arranjo da estrutura na busca por maior estabilidade.

Figura 22 - a) Superfície (101) para o PbO_2 e b) Superfície (101) para o TiO_2 .



Fonte: Próprio Autor.

A Tabela 7 mostra a variação (Δx , Δy e Δz) do relaxamento das posições, após a otimização para a superfície (101) de ambos os materiais. Pode-se notar que ocorrem variações na posição dos átomos otimizados anteriormente no *bulk*, o que significa que criado o filme é necessário alterações nas coordenadas atômicas para haver estabilidade da estrutura.

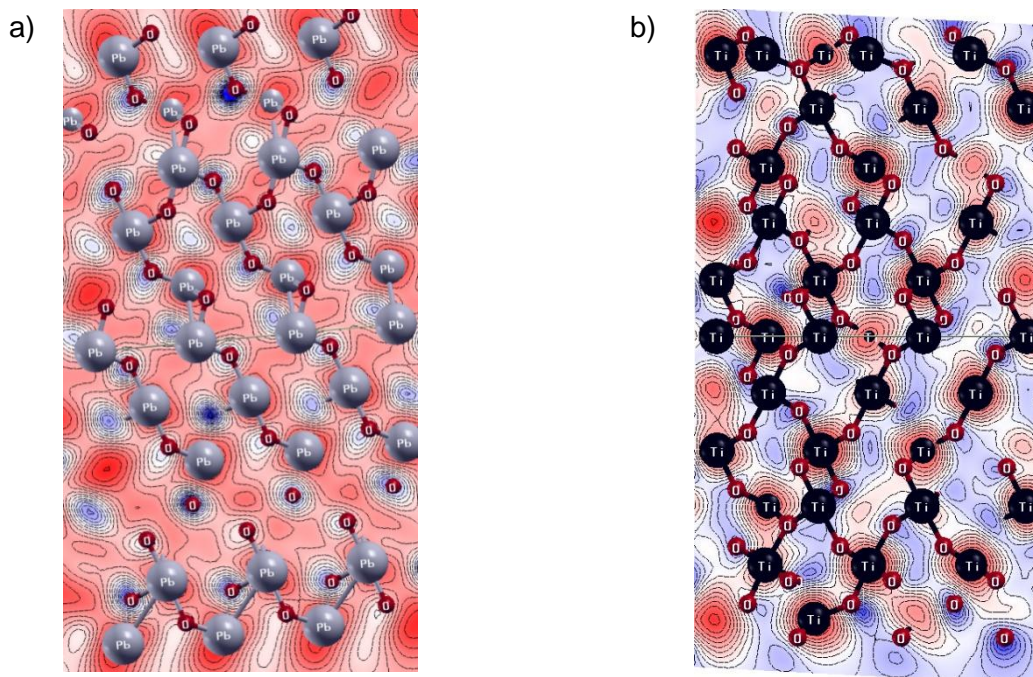
É interessante destacar a diferença entre as densidades de cargas nos materiais, o que pode ser visto na Fig. 23. Nota-se no PbO_2 pontos característicos entre os oxigênios, diferente do TiO_2 , em que é possível observar um fluxo de elétrons mais contínuo.

Tabela 7 - Variação do relaxamento das posições (Δx , Δy e Δz) para a superfície (101) nos materiais simulados

Posição	Átomos	$\Delta x(\text{Å})$	$\Delta y(\text{Å})$	$\Delta z(\text{Å})$	Átomos	$\Delta x(\text{Å})$	$\Delta y(\text{Å})$	$\Delta z(\text{Å})$
1	O	-0,04	-0,01	0,10	O	0,00	0,01	-0,03
2	O	0,04	-0,01	0,10	O	0,00	0,00	0,10
3	Pb	-0,03	0,00	0,15	Ti	0,00	0,00	-0,17
4	Pb	-0,97	0,00	0,15	Ti	0,00	-0,02	-0,20
5	O	0,04	0,03	-0,05	O	0,00	-0,01	-0,15
6	O	-0,04	0,03	-0,05	O	0,00	0,00	-0,05
7	O	-0,04	-0,02	0,25	O	0,00	0,00	-0,02
8	O	0,04	-0,02	0,25	O	0,00	0,01	-0,18
9	Pb	0,01	0,01	0,10	Ti	0,00	0,00	0,11
10	Pb	-0,01	0,01	0,10	Ti	0,00	-0,02	-0,03
11	O	0,04	0,03	-0,02	O	0,00	-0,01	-0,05
12	O	-0,04	0,03	-0,02	O	0,00	0,00	-0,02

Fonte: Próprio Autor.

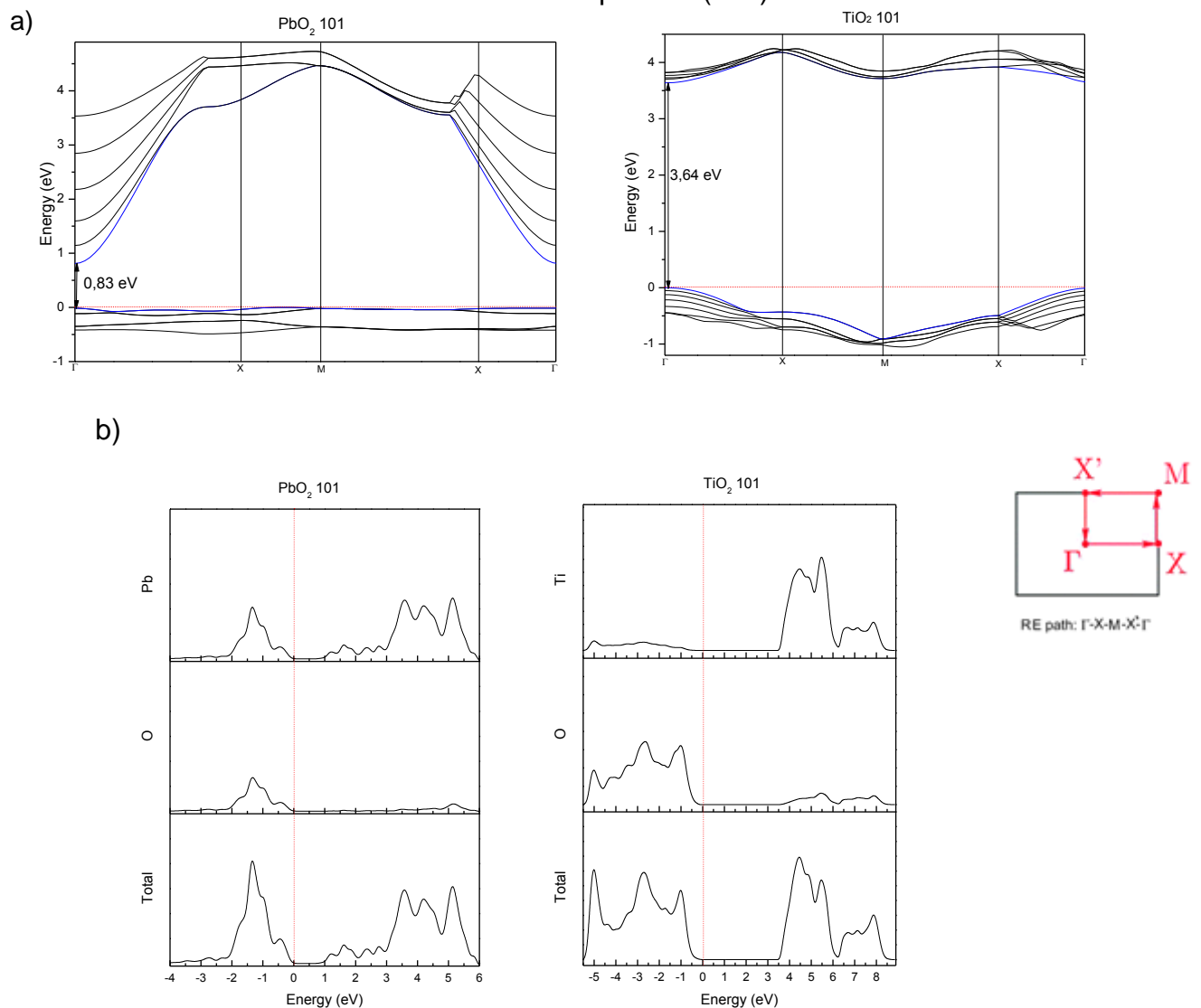
Figura 23 - Densidade de carga para a superfície (101) do a) PbO_2 e do b) TiO_2 .



Fonte: Próprio Autor.

A Fig. 24 mostra os resultados de estrutura de bandas e densidades de estado para a superfície (101) dos materiais. Em ambos os óxidos observa-se um padrão um pouco diferente das outras superfícies: uma contribuição majoritária dos oxigênios na banda de valência, com uma contribuição maior que nas outras superfícies dos metais na mesma (orbitais s e p dos metais), e, na banda de condução, uma contribuição majoritária dos metais e pouca contribuição, ainda que maior que nas outras superfícies, do oxigênio. Igual observado na superfície (110), na superfície (101) o *bandgap* do *slab* do PbO_2 ficou direto no ponto Γ com um valor de 0,83 eV e, para o TiO_2 , o *bandgap* também direto no ponto Γ com um valor de 3,64 eV.

Figura 24 - a) Estrutura de banda e b) densidade de carga dos *slabs* do oxido de chumbo e titânio na superfície (101).



Fonte: Próprio Autor.

Observando os resultados obtidos para as superfícies de ambos os materiais, percebe-se que o *bandgap* dos filmes de PbO₂ varia de acordo com a superfície (de 0,37 a 0,92 eV), o que sugere que esses filmes poderiam ter diferentes aplicações apenas com a formação do filme fino em direções diferentes.

Já para as superfícies do TiO₂, os *bandgaps* variaram de 3,42 a 3,64 eV, o que é uma variação menor entre as superfícies e o *bulk* (3,5 eV). Se, por um lado, esse comportamento impossibilita a obtenção de filmes com diferentes propriedades eletrônicas em função da direção de crescimento, por outro lado, significa um menor controle sobre o crescimento de superfície (ou menor custo) para obter um material com resposta parecida.

4.3 Slabs de TiO₂ dopados com PbO₂

Com a dopagem, também é possível observar um rearranjo dos átomos. Com isso, o material busca a mínima energia para se manter estável e, com essas condições, é possível obter os valores das energias de superfícies. O cálculo da energia de superfície para um material dopado é dada na seguinte expressão (61,62):

$$E_{\text{surf}} \approx \frac{E_{\text{slab}} - n_1 E_{\text{bulk 1}} - n_2 E_{\text{bulk 2}}}{2A} \quad (6)$$

em que: neste caso, E_{slab} é a energia total do *slab*, E_{bulk1} é a energia total do *bulk* do TiO₂, dividida pelo o número de moléculas repetidas no *bulk*, n_1 é o número de moléculas repetidas no *slab*, E_{bulk2} é a energia total do *bulk* do PbO₂, dividida pelo número de moléculas repetidas no *bulk*, n_2 é o número de moléculas repetidas no *slab* e A é a área do *slab*.

A Tabela 8 mostra os resultados de energia de superfície obtidos para as diferentes superfícies simuladas. Observa-se que a superfície (110) no TiO₂ puro é a que apresenta menor energia entre as superfícies, enquanto que na matriz PbO₂/TiO₂/PbO₂, ela é a de maior energia. Esse resultado mostra que a energia superficial é altamente dependente da dopagem e que, portanto, esta técnica pode ser muito útil para a obtenção de filmes com propriedades

eletrônicas específicas.

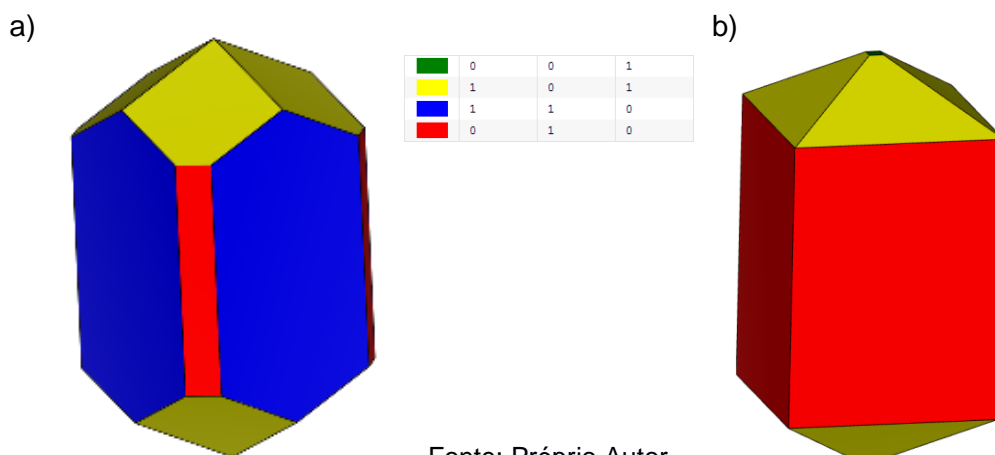
Tabela 8 - Densidades de energia de superfície para o óxido de titânio dopado com chumbo em ordem de estabilidade (maior para menor).

PbO₂/TiO₂/PbO₂	
Superfície	E _{surf} (J/m ²)
010	0,4904
101	0,8221
001	0,9603
110	1,5873

Fonte: Próprio Autor.

Uma informação interessante sobre a análise das energias de superfícies é a obtenção da possível estrutura que o material teria após a dopagem. A Fig.25 mostra o modelo de Wulff para o óxido de titânio após a dopagem com chumbo, mostrando o desaparecimento da superfície (110) no material dopado e um começo de crescimento na superfície (001) em relação à estrutura do óxido de titânio puro. Vale ressaltar que a possível estrutura obtida se encontra nas árvores de Wulff (pág. 49) de ambas as matérias com a mesma superfície modificada (o que era esperado, já que são da mesma estrutura), mas com valores diferentes.

Figura 25 - a) Estrutura do TiO₂ puro, b) possível estrutura para o TiO₂ após a dopagem com chumbo.

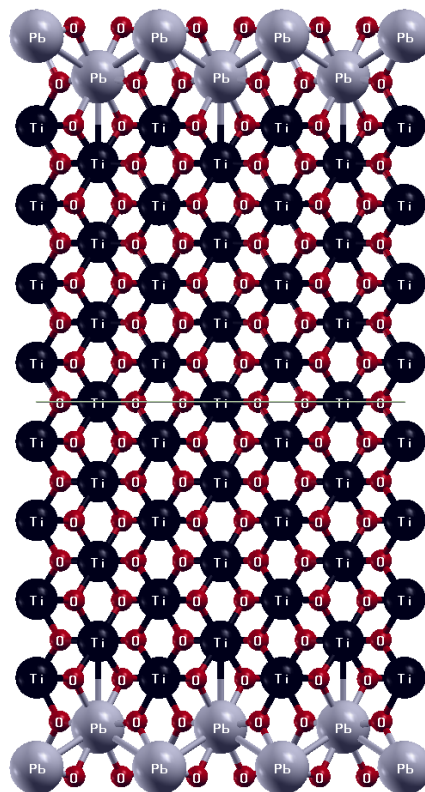


Fonte: Próprio Autor.

4.3.1 Superfície (001)

Uma representação da superfície (001) do TiO_2 dopado é apresentada na Fig. 26. É possível observar um deslocamento na estrutura da superfície devido à presença do chumbo e ao rearranjo dos átomos.

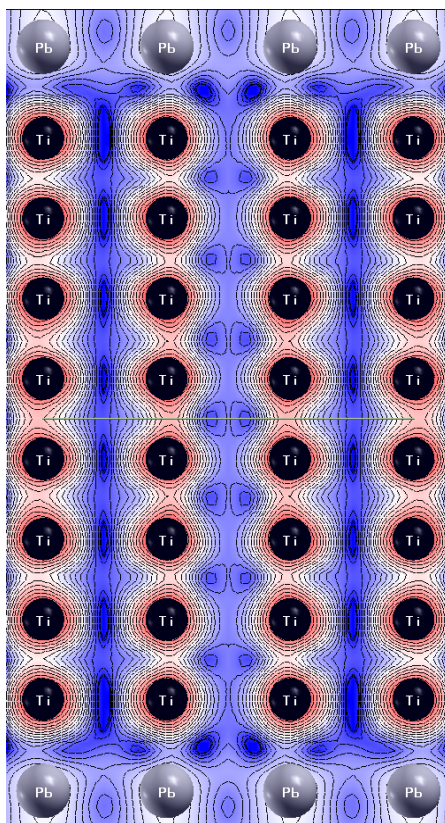
Figura 26 - Superfície (001) para o TiO_2 dopado.



Fonte: Próprio Autor.

A Tabela 9 mostra a variação do relaxamento das posições (Δx , Δy e Δz) da superfície após a otimização. Nas variações, é possível notar que ainda que os *slabs* puros tenham sido previamente otimizados, ainda há um ajuste para melhor posicionamento dos átomos. Isso é devido ao raio atômico do chumbo que, ao ser adicionado na matriz, faz com que os outros átomos se ajustem. Novamente, esse comportamento é observado nas outras superfícies.

Na Fig. 27 é mostrado o mapa de densidade superficial de cargas do material. Como se pode observar há um forte caráter covalente entre os átomos de titânio, sendo que o Pb é um agente que quebra essa covalência.

Figura 27 - Densidade de carga para a superfície (001) do TiO₂ dopado.

Fonte: Próprio Autor.

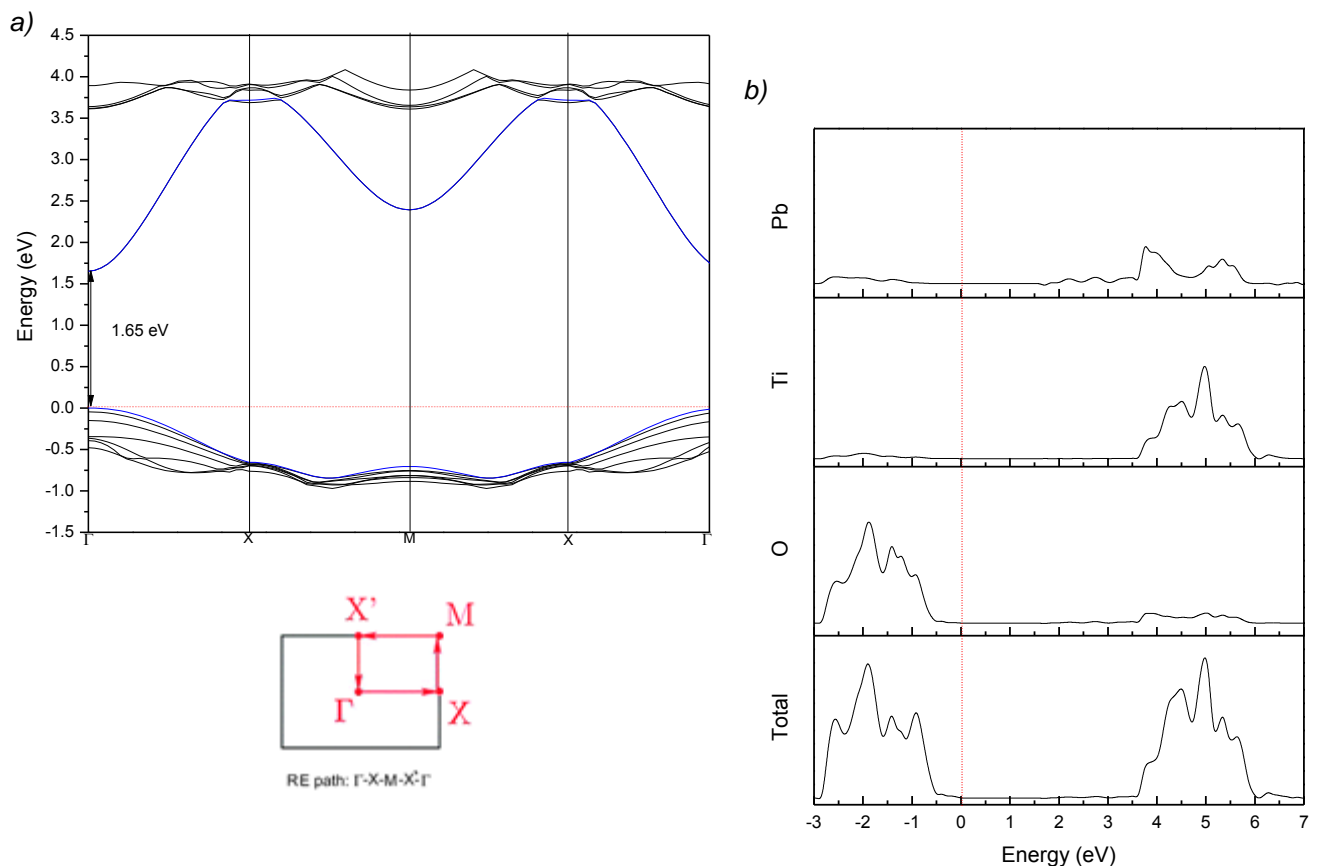
Tabela 9 - Variação do relaxamento das posições (Δx , Δy e Δz) para a superfície (001) no TiO₂ dopado.

Posição	Átomos	$\Delta x(\text{Å})$	$\Delta y(\text{Å})$	$\Delta z(\text{Å})$
1	Pb	0,00	0,00	-0,29
2	O	0,00	0,00	-0,62
3	O	0,00	0,00	-0,62
4	Pb	1,00	1,00	-0,25
5	O	-0,01	0,01	-0,04
6	O	0,01	-0,01	-0,04
7	Ti	0,00	0,00	0,11
8	O	0,01	0,01	0,06
9	O	-0,01	-0,01	0,06
10	Ti	1,00	1,00	-0,02
11	O	0,00	0,00	0,03
12	O	0,00	0,00	0,03

Fonte: Próprio Autor.

A Fig. 28 mostra os resultados de estrutura de bandas e densidades de estado para a superfície (001) do TiO_2 dopado. Observa-se o mesmo padrão dos *slabs*: uma contribuição majoritária dos oxigênios na banda de valência, com uma pequena contribuição dos metais e, na banda de condução, uma contribuição majoritária dos metais e pouca contribuição do oxigênio, seguindo o mesmo resultado dos *bulks*. Na superfície (001), o TiO_2 dopado apresenta *bandgap* direto no ponto Γ com um valor de 1,65 eV. Essa diminuição do *bandgap* pode ser explicada quando se observa o DOS, em que é possível perceber a contribuição do chumbo com uma menor energia no começo da banda de valência.

Figura 28 - a) Estrutura de banda e b) densidade de carga do *slab* de TiO_2 dopado na superfície (001).

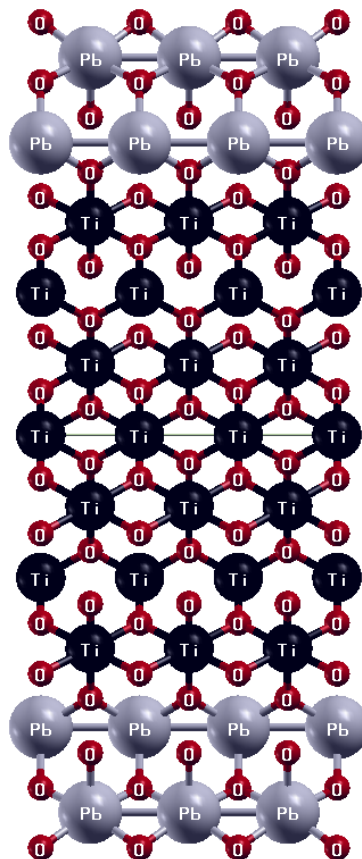


Fonte: Próprio Autor.

4.3.2 Superfície (010)

A estrutura de um *slab* crescido na direção da superfície (010) dopado com Pb é apresentada na Fig. 29. É possível observar um deslocamento na estrutura da superfície devido à influência do chumbo na superfície e ao rearranjo dos átomos.

Figura 29 - Superfície (010) para o TiO_2 dopado.

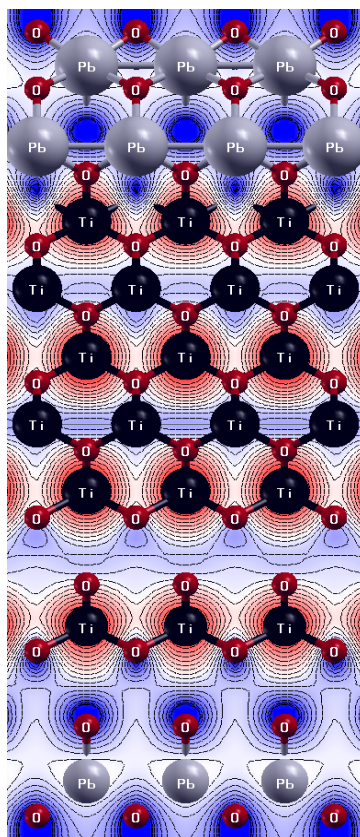


Fonte: Próprio Autor.

A Tabela 10 mostra a variação do relaxamento das posições (Δx , Δy e Δz) da superfície após a otimização. Nas variações, é possível notar que ainda que os *slabs* puros tenham sido previamente otimizados, ainda há um ajuste para melhor posicionamento dos átomos.

Na Fig. 30 é mostrado o mapa de densidade superficial de cargas do material. Como se pode observar, há um caráter covalente entre os titânios horizontalmente, tendo o chumbo como um agente de quebra desse caráter, diferente da superfície (001) em que esse padrão é vertical.

Figura 30 - Densidade de carga para a superfície (010) do TiO₂ dopado.



Fonte: Próprio Autor.

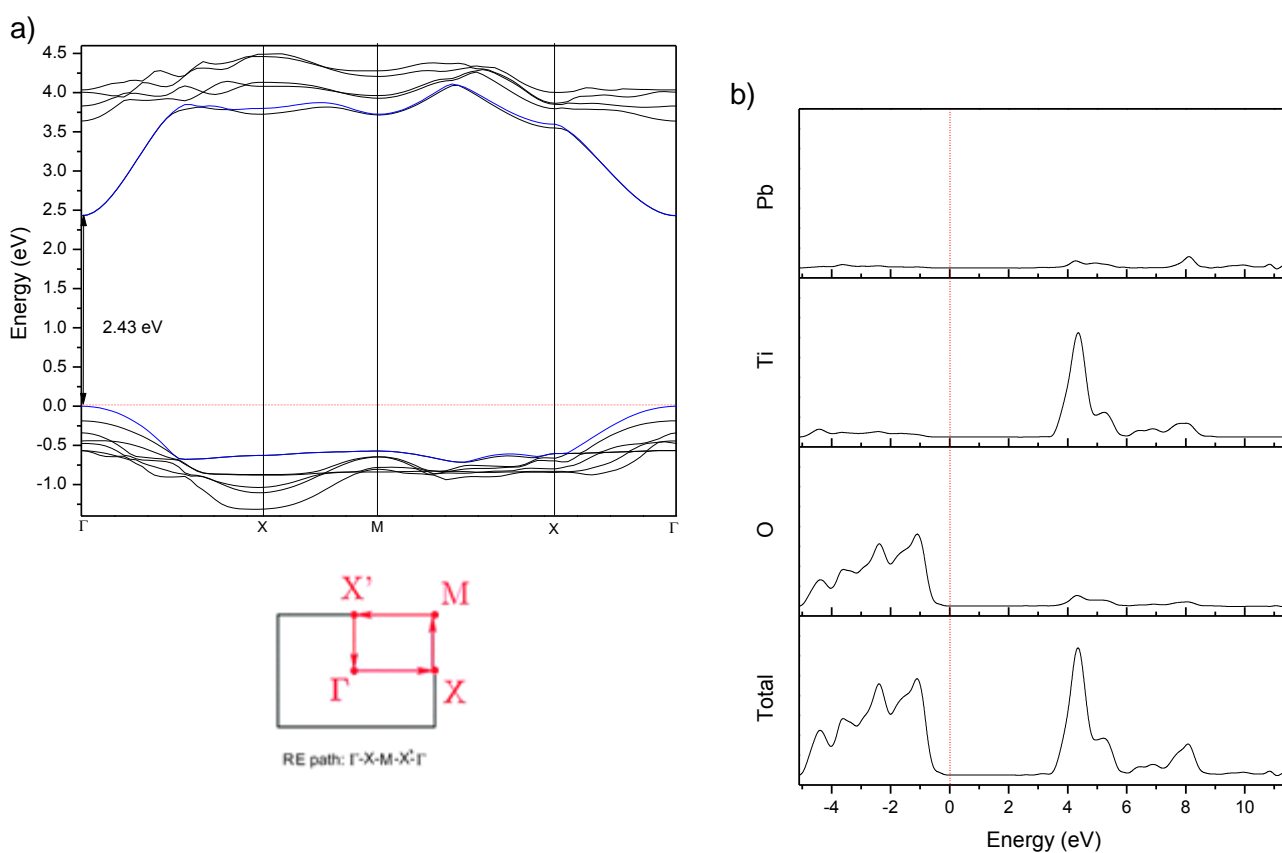
Tabela 10 - Variação do relaxamento das posições em todos os pontos cartesianos (Δx , Δy e Δz) para a superfície (010) do TiO₂ dopado.

Posição	Átomos	$\Delta x(\text{Å})$	$\Delta y(\text{Å})$	$\Delta z(\text{Å})$
1	O	0,00	0,02	-0,71
2	Pb	0,00	-0,01	-0,48
3	O	0,00	0,08	-0,60
4	O	0,00	0,07	0,00
5	Pb	0,00	0,00	-0,08
6	O	0,00	-0,04	-0,05
7	O	0,00	0,00	0,21
8	Ti	0,00	-0,01	0,12
9	O	0,00	0,02	0,04
10	O	0,00	0,01	0,13
11	Ti	0,00	0,00	0,07
12	O	0,00	0,00	0,04

Fonte: Próprio Autor.

A Fig. 31 mostra os resultados de estrutura de bandas e densidades de estado para a superfície (010) do TiO_2 dopado. Observa-se o mesmo padrão dos *slabs*: uma contribuição majoritária dos oxigênios na banda de valência, com uma pequena contribuição dos metais e, na banda de condução, uma contribuição majoritária dos metais e pouca contribuição do oxigênio, seguindo o mesmo resultado dos *bulks*. Na superfície (010), o *bandgap* do TiO_2 dopado ficou direto no ponto Γ com um valor de 2,43 eV.

Figura 31 - a) Estrutura de banda e b) densidade de carga do TiO_2 dopado na superfície (010).

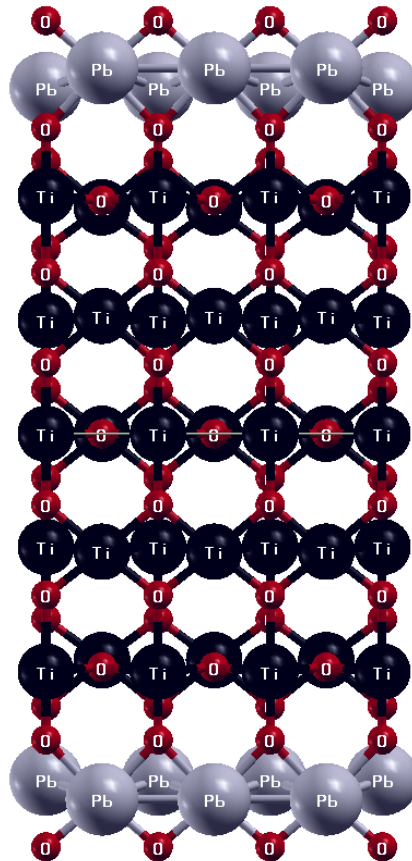


Fonte: Próprio Autor.

4.3.3 Superfície (110)

Uma representação da superfície (110) do TiO_2 dopado é apresentada na Fig. 32. É possível observar um deslocamento na estrutura da superfície devido à presença do chumbo e ao rearranjo dos átomos.

Figura 32 - Superfície (110) para o TiO_2 dopado.



Fonte: Próprio Autor.

A Tabela 11 mostra a variação do relaxamento das posições (Δx , Δy e Δz) da superfície após a otimização. Nas variações, é possível notar que ainda que os *slabs* puros tenham sido previamente otimizados, ainda há um ajuste para melhor posicionamento dos átomos.

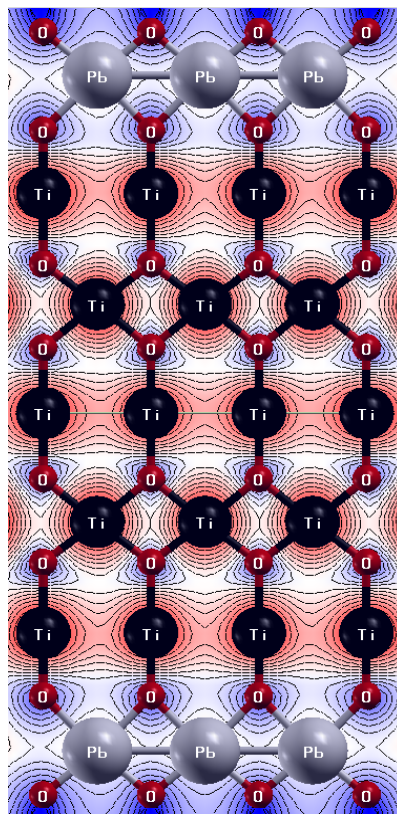
Na Fig. 33, é mostrado o mapa de densidade superficial de cargas do material. Como se pode observar há um grande caráter covalente entre os titânios horizontalmente, sendo que o Pb é um agente que quebra essa covalência, igual da superfície (010).

Tabela 11 - Variação do relaxamento das posições em todos os pontos cartesianos (Δx , Δy e Δz) para a superfície (110) do TiO_2 dopado.

Posição	Átomos	$\Delta x(\text{Å})$	$\Delta y(\text{Å})$	$\Delta z(\text{Å})$
1	O	0,00	0,00	-0,44
2	O	1,00	-0,31	-0,41
3	O	0,00	0,62	-0,35
4	Pb	1,00	-0,31	-0,37
5	Pb	0,00	0,00	0,09
6	O	0,00	0,00	-0,17
7	O	0,00	0,00	0,06
8	Ti	0,00	0,00	-0,21
9	O	1,00	0,00	-0,09
10	O	0,00	0,00	-0,09
11	Ti	1,00	0,00	0,09
12	O	0,00	0,00	0,00

Fonte: Próprio Autor.

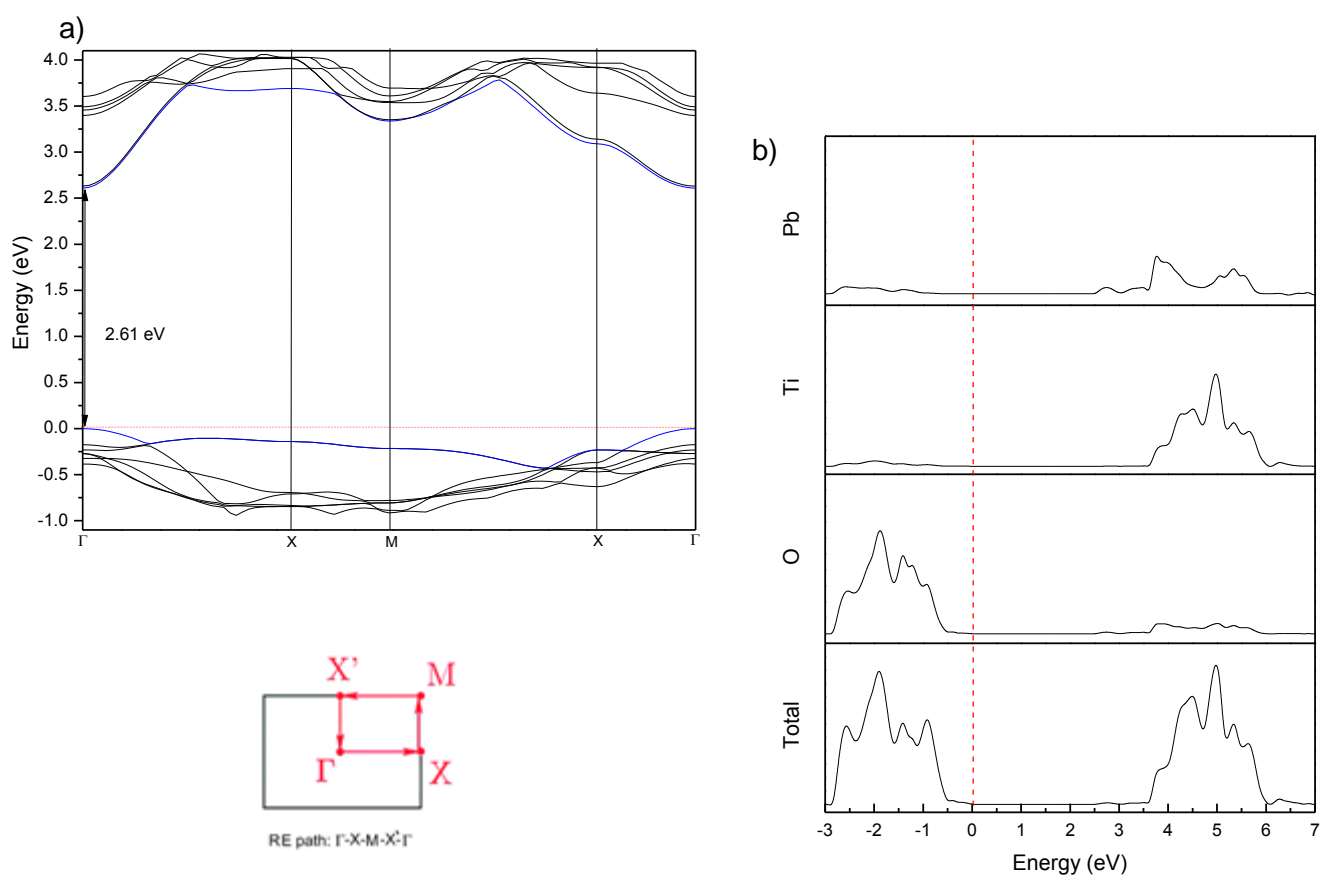
Figura 33 - Densidade de carga para a superfície (110) para o TiO_2 dopado.



Fonte: Próprio Autor.

A Fig. 34 mostra os resultados de estrutura de bandas e densidades de estado para a superfície (110) do TiO_2 dopado. Observa-se, que nessa superfície observa-se o mesmo padrão: uma contribuição majoritária dos oxigênios na banda de valência, com uma pequena contribuição do titânio e, na banda de condução, uma contribuição majoritária do titânio e pouca contribuição do oxigênio. Na superfície (110) o *bandgap* do TiO_2 dopado ficou direto no ponto Γ com um valor de 2,61 eV.

Figura 34 - a) Estrutura de banda e b) densidade de carga dos *slabs* do oxido de chumbo e titânio na superfície (110).

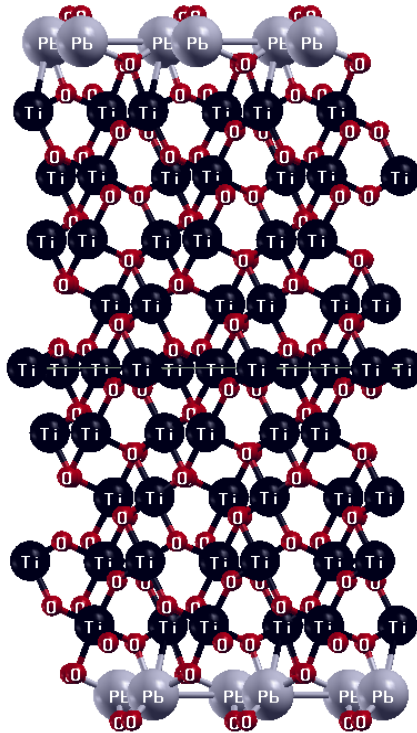


Fonte: Próprio Autor.

4.3.4 Superfície (101)

A estrutura de um *slab* crescido na direção da superfície (101) dopado com Pb é apresentada na Fig. 35. É possível observar um deslocamento na estrutura da superfície devido à influência do chumbo na superfície e ao rearranjo dos átomos.

Figura 35 - Superfície (101) para o TiO_2 dopado.



Fonte: Próprio Autor.

A Tabela 12 mostra a variação do relaxamento das posições (Δx , Δy e Δz) da superfície após a otimização. Nas variações, é possível notar que ainda que os *slabs* puros tenham sido previamente otimizados, ainda há um ajuste para melhor posicionamento dos átomos.

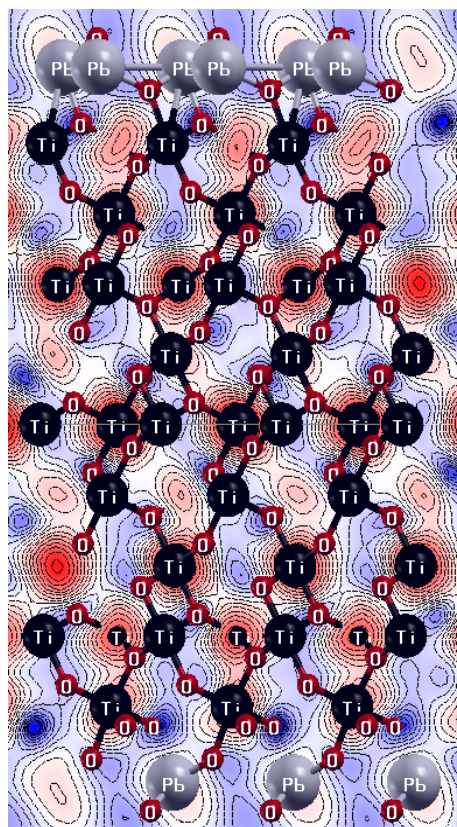
Para essa superfície, diferente das outras superfícies dopadas, as densidades de cargas (Fig. 36) estão mais pontuais, o que foi observado para a densidade de carga do *slab* puro para a mesma superfície.

Tabela 12 - Variação do relaxamento das posições em todos os pontos cartesianos (Δx , Δy e Δz) para a superfície (101) do TiO_2 dopado.

Posição	Átomos	$\Delta x(\text{Å})$	$\Delta y(\text{Å})$	$\Delta z(\text{Å})$
1	O	-0,07	-0,06	-0,41
2	O	0,07	-0,06	-0,41
3	Pb	-0,03	0,97	-0,16
4	Pb	-0,97	-0,03	-0,16
5	O	0,04	0,01	-0,10
6	O	-0,04	0,01	-0,10
7	O	0,01	0,01	0,10
8	O	-0,01	0,01	0,10
9	Ti	0,00	0,01	0,03
10	Ti	-1,00	0,01	0,03
11	O	0,00	0,01	0,01
12	O	0,00	0,01	0,01

Fonte: Próprio Autor.

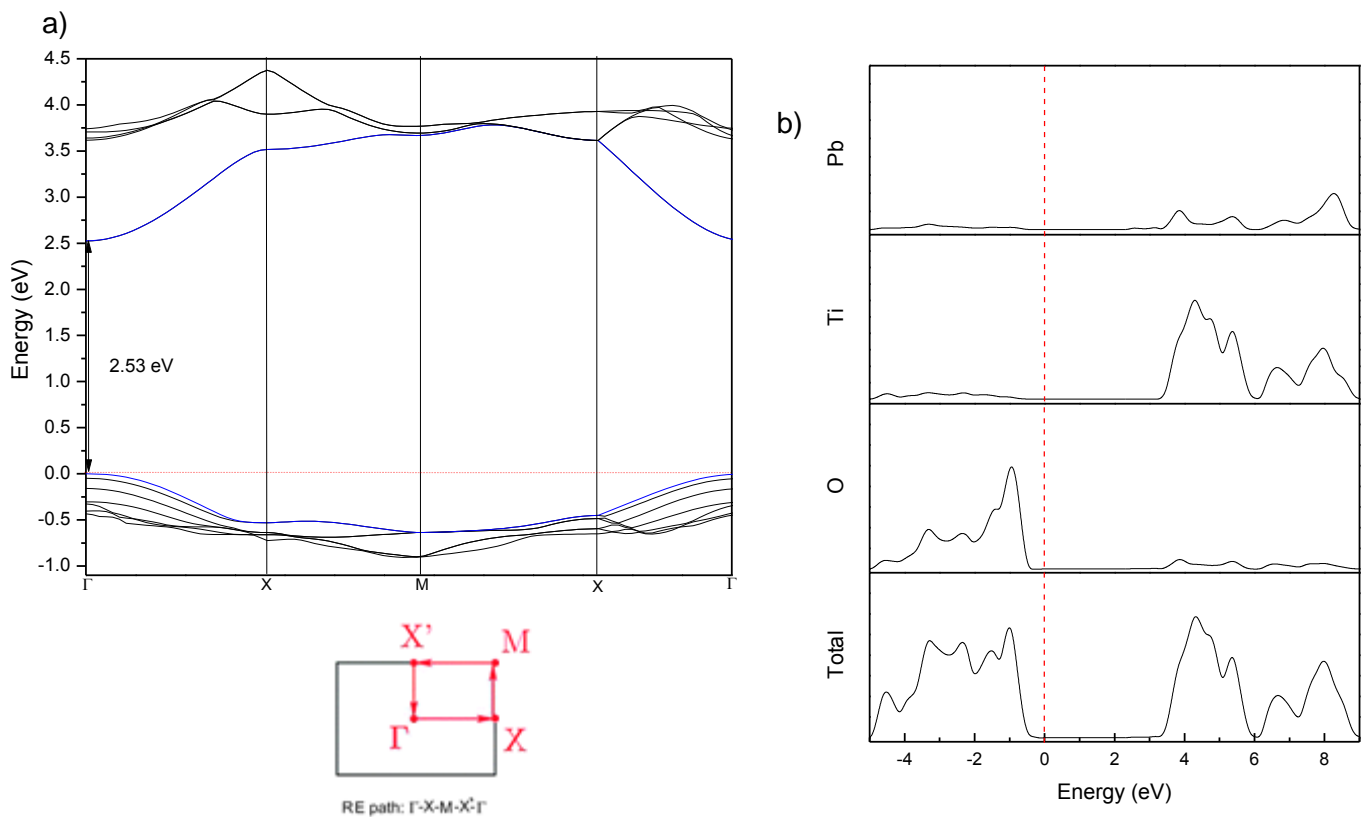
Figura 36 - Densidade de carga para a superfície (101) para o TiO_2 dopado.



Fonte: Próprio Autor.

A Fig. 37 mostra os resultados de estrutura de bandas e densidades de estado para a superfície (101) do TiO_2 dopado. Observa-se o mesmo padrão: uma contribuição majoritária dos oxigênios na banda de valência, com uma pequena contribuição dos metais e, na banda de condução, uma contribuição majoritária dos metais e pouca contribuição do oxigênio, seguindo o mesmo resultado dos *bulks*. Na superfície (101), o *bandgap* do TiO_2 dopado ficou direto no ponto Γ com um valor de 2,53 eV.

Figura 37 - a) Estrutura de banda e b) densidade de carga dos *slabs* do oxido de chumbo e titânio na superfície (110).



Fonte: Próprio Autor.

Observando os resultados obtidos para a matriz, percebe-se que a dopagem no material fez com que o *bandgap* diminuísse para todas as superfícies no mínimo 1 eV, com exceção da superfície (001) que obteve uma diminuição de 2 eV, tendo o menor *bandgap* (1,65 eV) entre as superfícies dopadas.

As outras superfícies obtiveram *bandgaps* menores que do TiO_2 puro (de 2,43 a 2,61 eV) mas também apresentando uma pequena variação. Outro

ponto a se ressaltar, é que em todas as superfícies o *bandgap* foi direto, não sendo observado para os *slabs* puros (de ambos os materiais).

5 CONCLUSÕES

Várias combinações de conjuntos de bases utilizando o funcional híbrido B3LYP foram testadas para os materiais estudados, com o que se obteve boa concordância com os parâmetros de rede e *bandgap* experimentais para os *bulks* dos óxidos. Partindo desses resultados, os modelos também conseguiram descrever as propriedades dos *slabs* puros e dopados com êxito.

Observou-se também que mesmo com dados experimentais, é necessária a otimização das estruturas em todos os passos das simulações, pois, como foi observada em alguns casos, a mudança das posições atômicas foram de até 1 Å.

Os resultados evidenciam a influência da dopagem do chumbo na matriz de titânio, o que sugere a aplicação desses materiais como TCO e/ou outros tipos de tecnologias como sensores, com uma pouca quantidade de dopante.

O trabalho permitiu também, pela utilização dos modelos de Wulff, prever quais estruturas são possíveis de se obter para cada óxido em diferentes condições de síntese, e qual seria a forma do cristal após a dopagem das superfícies do dióxido de titânio com chumbo.

Comparando-se o *bandgap* das superfícies, é possível observar que a superfície (110) do TiO₂ puro apresentou o menor valor (3,43 eV), sendo menor até mesmo que do *bulk* e, uma menor energia de superfície, o que implica em maior estabilidade. Por outro lado, a superfície (001) possui a maior energia de superfície, com conseqüente menor estabilidade.

Para o PbO₂ puro, comparando a energia do *bandgap* das superfícies, é possível observar que a superfície (001) apresentou o menor valor (0,37 eV) mas, diferente do TiO₂, seu valor é maior que do *bulk* e, possui maior energia de superfície, o que significa menor estabilidade. Por outro lado, a superfície (101) é a que possui maior estabilidade.

Com a dopagem do TiO₂ com chumbo, observou-se que o *bandgap* de todas as superfícies diminuiu pelo menos 1 eV, sendo a superfície (001) a que

possui o menor valor (1,65 eV). A densidade de estados apresenta o mesmo padrão em todos os casos: uma contribuição majoritária dos oxigênios na banda de valência, com uma pequena contribuição dos metais (tanto Pb quanto Ti) e, na banda de condução, uma contribuição majoritária dos metais e pouca contribuição do oxigênio, seguindo o mesmo resultado dos *bulks*.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Pretende-se estudar futuramente:

- Analisar das funções de base para obtenção das simulações em função dos funcionais disponíveis na biblioteca do CRYSTAL;
- Dopagens superficiais dos *slabs* de PbO_2 com titânio e otimizá-los, como as obtidas neste trabalho;
- Análises de IR e RAMAN para *bulks*, *slabs* e *slabs* dopados em ambos os sistemas ($\text{PbO}_2/\text{TiO}_2/\text{PbO}_2$ e $\text{TiO}_2/\text{PbO}_2/\text{TiO}_2$).

REFERÊNCIAS

- 1 SAKURAI, J. J. **Modern quantum mechanics**. Los Angeles: Addison-wesley Publishing Company, 1994.
- 2 FORTUNATO, E.; GINLEY, D.; HOSONO, H.; PAINE, D. C. Transparent conducting oxides for photovoltaics. **MRS Bulletin**, New York, v. 32, p. 242-247, 2007
- 3 PAYNE, D. J.; EGDELL, R. G.; WALSH, A.; WATSON, G. W.; GUO, J.; GLANS, P. A.; LEARMONTH, T.; SMITH, K. E. Electronic origins of structural distortions in post-transition metal oxides: experimental and theoretical evidence for a revision of the lone pair model. **Physical Review Letters**, College Park, v. 96, n. 15, p.1-4. 2006.
- 4 SCANLON, D. O.; KEHOE, A. B.; WATSON, G. W.; JONES, M. O.; DAVID, W. I. F.; PAYNE, D. J.; EGDELL, R. G.; EDWARDS, P. P.; WALSH, A.; Nature of the band gap and origin of the conductivity of PbO_2 revealed by theory and experiment. **Physical Review Letters**, College Park, v. 107, n. 24, p.1-5. 2011.
- 5 PAYNE, D. J.; EGDELL, R. G.; LAW, D. S. L.; GLANS, P.; LEARMONTH, T.; SMITH, K. E.; GUO, J.; WALSH, A.; WATSON, G. W. Experimental and theoretical study of the electronic structures of $\alpha\text{-PbO}$ and $\beta\text{-PbO}_2$. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 17, n. 3, p. 267-277. 2007.
- 6 MEDVEDEVA, J. E.; HETTIARACHCHI, C. L. Tuning the properties of complex transparent conducting oxides: role of crystal symmetry, chemical composition, and carrier generation. **Physical Review B**, College Park, v. 81, n. 12, p.125116, 2010.
- 7 MOELLMANN, J.; EHRLICH, S.; TONNER, R.; GRIMME, S. A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO_2 modifications. **J. Phys.: Condens. Matter**, Bristol, v. 24, n. 42, p. 424206. 2012.
- 8 ROBERTSON, J. **Handbook of transparent conductors**. Cambridge: Ginley, 2010.
- 9 GILLISPIE, M. A. **Metal oxide-based transparent conducting oxides**. 2006. 154 f. Dissertation (Major in Materials Science and Engineering) - Iowa State University, Ames, 2006.
- 10 YAMADA, N.; NAKAO, S.; HIROSE, Y.; HASEGAWA, T.; HITOSUGI, T. Properties of TiO_2 -based transparent conducting oxides. **Physica Status Solidi A**, Weinheim, v. 207, n. 7, p. 1529–1537, 2010.
- 11 STADLER, A. Transparent conducting oxides: an up-to-date overview. **Materials**, Basel, v. 5, n. 4, p. 661-683, 2012.

- 12 WALSH, A.; KEHOE, A. B.; TEMPLE, D. J.; WATSON, G. W.; SCANLON, D. O. PbO_2 : from semi-metal to transparent conducting oxide by defect chemistry control. **Chemical Communications**, Cambridge, v. 49, n. 5, p.448-450. 2012.
- 13 DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surf. Science Reports**, Dana Point v. 48, p. 53-229. 2003.
- 14 MOELLMANN, J.; EHRlich, S.; TONNER, R.; GRIMME, S. A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO_2 modifications. **J. Phys.:Condens. Matter**, Bristol, v. 24, n. 42, p. 424206, 2012.
- 15 RAMAMOORTHY, M.; VANDERBILT, D.; KING-SMITH, R. D. First-principles calculations of the energetics of stoichiometric TiO_2 surfaces. **Physical Review B**, College Park, v. 49, p.16721-16727.1994.
- 16 SHIRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A. **Química inorgânica**. Tradução Roberto de Barros Faria. Porto Alegre: [s. n], 2008.
- 17 LEAL, A. **Titânio**. [S. l.]: Info Escola [2014]. Disponível em: <http://www.infoescola.com/elementos-quimicos/titanio/>. Acesso em: 25 ago. 2015.
- 18 HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W. Y.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, Washington, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.
- 19 LINSEBIGLER, A. L.; LU, G. Q.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. **Chemical Reviews**. v. 95, n. 1, p. 735-758. 1995.
- 20 YU, J. C.; HO, W. K.; YU, J. G.; YIP, H.; WONG, P. K.; ZHAO, J. C. Efficient visible-light-induced photocatalytic disinfection on sulfur-doped nanocrystalline titania. **Environmental Science & Technology**, Dordrecht, v. 39, n. 4, p. 1175–1179, 2005.
- 21 LEVINE, I. N. **Quantum chemistry**. New York: Prentice-hall, 2000.
- 22 SAITO, T.; IWASE, T.; HORIE, J.; MORIOKA, T. Mode of photocatalytic bactericidal action of powdered semiconductor TiO_2 on mutants streptococci. **Journal of Photochemistry and Photobiology B. Biology**, Amsterdam, v. 14, n. 4, p. 369–379, 1992.
- 23 WEI, C.; LIN, W. Y.; ZAINAL, Z.; WILLIAMS, N. E.; ZHU, K.; KRIZIC, A. P.; SMITH, R. L.; RAJESHWAR, K. Bactericidal activity of TiO_2 photocatalyst in aqueous media: toward a solar-assisted water disinfection system. **Environmental Science & Technology**, Dordrecht, v.28, p. 934–938, 1994.

- 24 PRADA, S. M. **A importância do chumbo na história**. São Paulo: Conselho Regional de Química, [2010]. Disponível em: <http://www.crq4.org.br/a_importancia_do_chumbo_na_historia>. Acesso em: 18 ago. 2015.
- 25 COSTA, F. R.; SILVA, L. M. Fatores que Influenciam a formação da fase β - PbO_2 em filmes eletrosintetizados galvanostaticamente sobre substrato de tecido de carbono. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, p.962-967, 2012.
- 26 VELICHENKO, A. B.; KNYSH, V. A.; LUK'YANENKO, T. V.; DEVILLY, D.; DANILOV, F. I. PbO_2 - TiO_2 Composites Electrosynthesis and Physicochemical Properties. **Russian Journal of Applied Chemistry**, Moscow, v. 81, p. 994-999, 2008.
- 27 LI, X.; PLETCHER, D.; WALSHA, F. C. Electrodeposited lead dioxide coatings. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 40, n. 7, p. 3879-3894, 2011.
- 28 GRIFFITHS, D. J. **Introduction to quantum mechanics**. Nova Jérsei: Prentice Hall, 1994.
- 29 HOHENBERG, P.; KOHN, W. The inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, College Park, v. 136, p. B864-B871, 1964.
- 30 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, College Park, v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138. 1965.
- 31 MORGON, N. H.; COUTINHO, K. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007.
- 32 TRZESNIAK, D. **Métodos teóricos em química molecular**. São Paulo: USP, 2015. Disponível em: <teses.usp.br/teses/disponiveis/43/43134/tde.../TESE_A4_3.pdf>. Acesso em: 18 ago. 2015.
- 33 ANDRÉS, J.; BELTRAN, J. **Química teórica y computacional**. Castellón de la Plana: Universidade Jaime I, 2000.
- 34 SANTOS, M. A. **Estudo mecânico-quântico ab initio da propriedade fotoluminescente em compostos PbWO_4 , BaWO_4 , SrWO_4 e dos processos de intercalação e difusão de Li no composto $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{O}_4$** . 2008. 104 F. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.
- 35 ANTUNES, A.; SANTOS, A. S.; SILVA, M. F. Hartree-Fock method: Two examples soluble analytically. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 1, p.221-232, 1998.

- 36 NAKASHIMA, P. N. H.; SMITH, A. E.; ETHERIDGE, J.; MUDDLE, B. C.; The bonding electron density in aluminum. **Science**, Washington, v. 331, p. 1583-1586. 2002.
- 37 KOHN, W. Nobel Lecture: electronic structure of matter: wave functions and density functionals. **Reviews of Modern Physics**, Hoboken, v. 71, n. 5, p. 1253-1266. 1999.
- 38 GRIFFITHS, D.J. **Introduction to quantum mechanics**. Nova Jérsei: Prentice Hall, 1994.
- 39 BECKE, A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 98, v. 7, p. 5648-5652, 1993.
- 40 DELLEY, B. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. **The Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 92, n. 1, p. 508, 1990.
- 41 CATTI, M. **Quantum-mechanical ab.initiation calculation of the properties of crystalline materials**. Amsterdam: Elsevier, 1996. (Lectures Notes in Chemistry)
- 42 PARR, R. G.; WEITAO, Y. **Density functional theory of atoms and molecules**. New York: Oxford University Press, 1994.
- 43 MORGON, N. H.; CUSTÓDIO, R. **Teoria do funcional de densidade**. São Paulo: Química Nova, v. 18, p. 44–55, 1994.
- 44 LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, College Park, v. 37, n. 2, p. 785–789, 1988.
- 45 IZMAYLOV, A. F.; SCUSERIA, G. E. Efficient evaluation of analytic vibrational frequencies in Hartree-Fock and density functional theory for periodic nonconducting systems. **Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 127, n. 14, 2007.
- 46 RAMZAN, M.; LI, Y.; CHIMATA, R.; AHUJA, R. Electronic, mechanical and optical properties of Y_2O_3 with hybrid density functional (HSE06). **Computational Materials Science**, Amsterdam, v. 71, n. 7, p. 19–24, 2013.
- 47 KRUKAU, A. V.; VYDROV, O. A.; IZMAYLOV, A. F.; SCUSERIA, G. E. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. **Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 125, n. 22, p. 224106-1 - 224106-5, 2006.

- 48 LIMA, R.C.; MACARIO, L.R.; ESPINOSA, J. W.; LONGO, V. M.; ERLO, R.; MARANA, N. L.; SAMBRANO, J. R.; SANTOS, M. L.; MOURA, A. P.; PIZANI, P. S.; ANDRÉS, J.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Toward an understanding of intermediate- and short-range defects in ZnO single crystals. A combined experimental and theoretical study. **Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v. 112, n. 38, p. 8970–8978, 2008.
- 49 PISKUNOV, S.; HEIFETS, E.; EGLITIS, R. I.; BORSTEL, G. Bulk properties and electronic structure of SrTiO₃, BaTiO₃, PbTiO₃ perovskites: an ab initio HF/DFT study. **Comp. Mat. Science**, Amsterdam, v. 29, p. 165-178, 2004.
- 50 NIZAM, M.; BOUTEILLER, Y.; SILVI, B.; PISANI, C.; CAUSA, M.; DOVESI, R. A theoretical investigation of electronic structure and some thermodynamical properties of PbF₂. **J. Phys. C: Solid State Phys.**, Bristol, v. 21, n. 31, p. 5351, 1988.
- 51 CORÀ, F. The performance of hybrid density functionals in solid state chemistry: the case of BaTiO₃. **Mol. Phys.**, New York, v. 103, n. 18, p. 2483-2496. 2005.
- 52 SPACKMAN, M. A.; MITCHELL, A. S. Basis set choice and basis set superposition error (BSSE) in periodic Hartree-Fock calculations on molecular crystals. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, Cambridge, v. 3, p. 1518-1523, 2001.
- 53 HU, C. H.; CHONG, D. P. **Encyclopedia of computational chemistry**. Chichester: Wiley, 1998.
- 54 DOVESI, R.; SAUNDERS, V. R.; ROETTI, C.; ORLANDO, R.; ZICOVICH WILSON, C. M.; PASCALE F.; CIVALLERI B.; DOLL, K.; HARRISON, N. M.; BUSH, I. J.; D'ARCO, PH.; LLUNELL, M. **CRYSTAL14** : user's manual. Torino: University of Torino, 2014.
- 55 GRIMME, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. **J. Comput. Chem.**, Hoboken, v. 27, n. 15, p. 1787–1799. 2006.
- 56 CANEPA, P.; UGLIENGO, P.; ALFREDSSON, M. Elastic and vibrational properties of α - and β -PbO. **J. Phys. Chem. C**, Hoboken, v. 116, n. 40, p. 21514-21522, 2012.
- 57 MAKI-JASKARI, M. A.; RANTALA, T. T. Band structure and optical parameters of the SnO₂(110) surface. **Phys. Rev. B**, College Park, v. 64, n. 7, p. 075407, 2001.
- 58 MINERAL of the week. New York: Fine Minerals, [201?]. Disponível em: <<http://www.johnbetts-fineminerals.com/>>. Acesso em: 21 nov. 2016.
- 59 HUDSON INSTITUTE OF MINERALOGY. **Mineralogy database**. Disponível em: <www.mindat.org/>. Acesso em: 18 maio 2016.

- 60 BELTRÁN, A.; ANDRÉS, J.; SAMBRANO, J. R.; LONGO, E. Density functional theory study on the structural and electronic properties of low index rutile surfaces for $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ and $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ composite systems. **J. Phys. Chem. A.**, Moscow, v. 112, n. 38, p. 8943-8952, 2008.
- 61 FIORENTINI, V.; METHFESSEL, M. J. Extracting convergent surface energies from slab calculations. **Phys. Condens. Mater.**, Bristol, v. 8, p. 6525, 1996.
- 62 MARLO, M.; MILMAN, V. Density-functional study of bulk and surface properties of titanium nitride using different exchange-correlation functionals. **Phys. Rev. B.**, College Park, v. 62, n. 4, p. 2899, 2000.

APÊNDICE A - Conjunto de bases utilizados no trabalho

1. Ti_HAYWSC-411(311d)G_piskunov_2004

222 6

HAYWSC

0 1 4 8.0 1.0

16.66279950 0.00528827652 -0.00247236521

3.823520980.34888152900-0.49078702500

3.76734787 0.200000000000.500000000000

1.33437747 -0.846874184000.047543444500

0 1 1 2.0 1.0

0.772569201.000000000001.000000000000

0 1 1 0.0 1.0

0.436929601.000000000001.000000000000

0 3 3 2.0 1.0

21.429541000.08807898080

6.08722431 0.41737395600

2.07945196 1.000000000000

0 3 1 0.0 1.0

0.83103270 1.000000000000

0 3 1 0. 1.

0.356274401.000000000000

2. Pb_DURAND-31G*_nizam_1988

282 2

DURAND

0 1 3 4.0 1.0

2.21543000 0.16604000000 0.035015000000

1.07263000-0.56943000000-0.086718000000

0.208360000.873710000000.431380000000

0 1 1 0.0 1.0

0.085990001.000000000000 1.000000000000

3. O_8-411d1_cora_2005

8 5

0 0 8 2.0 1.0

8020.00 0.00108

1338.00 0.00804
 255.400 0.05324
 69.2200 0.16810
 23.9000 0.35810
 9.2640 0.38550
 3.8510 0.14680
 1.2120 0.07280
 0 1 4 6.0 1.0
 49.430 -0.00883 0.00958
 10.470 -0.091500.06960
 3.235 -0.040200.20650
 1.217 0.37900 0.34700
 0 1 1 0.0 1.0
 0.500 1.000001.00000
 0 1 1 0.0 1.0
 0.191 1.000001.00000
 0 3 1 0.0 1.0
 0.500 1.00000

4. O_6-31d1_gatti_1994

8 4
 0 0 6 2.0 1.0
 0.5484671660D+04 0.1831074430D-02
 0.8252349460D+03 0.1395017220D-01
 0.1880469580D+03 0.6844507810D-01
 0.5296450000D+02 0.2327143360D+00
 0.1689757040D+02 0.4701928980D+00
 0.5799635340D+01 0.3585208530D+00
 0 1 3 6.0 1.0
 0.1553961625D+02 -0.1107775490D+00 0.7087426820D-01
 0.3599933586D+01 -0.1480262620D+00 0.3397528390D+00
 0.1013761750D+01 0.1130767010D+01 0.7271585770D+00
 0 1 1 0.0 1.0
 0.2700058226D+00 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
 0 3 1 0.0 1.0
 0.8000000000D+00 0.1000000000D+01

APÊNDICE B - Artigos submetidos

- “Conducting behavior of crystalline α -PbO₂ as revealed by DFT calculations”, para a Computational Materials Science;
- “Computational simulations of morphological transformations by surface structures: The case of rutile TiO₂ phase”, para a Materials Research;

Artigos em andamento:

- “DFT study of structural and electronic properties of β -PbO₂ thin films”;
- “Structural and Electronic Properties of Thin Films of TiO₂ doped with Lead”;