



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS,
ELETRÔNICAS E MORFOLÓGICAS DO SiO_2 NA FASE
FLUORITA: UM ESTUDO TEÓRICO-COMPUTACIONAL**

CHANTAL DÓRIS JACOMELLI

Florianópolis
Dezembro/2024

Chantal Dóris Jacomelli

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E
MORFOLÓGICAS DO SiO_2 NA FASE FLUORITA: UM ESTUDO TEÓRICO-
COMPUTACIONAL**

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao curso de Química do Centro de Ciências Físicas e Matemáticas da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharela em Química.

Orientador: Prof. Dr. Luis Henrique da Silveira Lacerda

Florianópolis
Dezembro/2024

Jacomelli, Chantal Dóris

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E MORFOLÓGICAS DO SiO_2 NA FASE FLUORITA: UM ESTUDO TEÓRICO-COMPUTACIONAL / Chantal Dóris Jacomelli ; orientador, Luis Henrique da Silveira Lacerda, 2024.

57 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Graduação em Química - Bacharelado, Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

1. Química - Bacharelado. 2. Semicondutor. 3. Química do estado sólido. 4. Química teórica. 5. Estrutura eletrônica. I. da Silveira Lacerda, Luis Henrique . II. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Química - Bacharelado. III. Título.

Chantal Dóris Jacomelli

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E MORFOLÓGICAS
DO SiO₂ NA FASE FLUORITA: UM ESTUDO TEÓRICO-COMPUTACIONAL

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de Bacharel em Química e aprovado em sua forma final pelo Bacharelado em Química.

Florianópolis, 11 de Dezembro de 2024.

Coordenação do Curso



Documento assinado digitalmente

Luis Henrique da Silveira Lacerda

Data: 16/12/2024 09:08:28-0300

CPF: ***.967.749-**

Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof. Dr. Luis Henrique da Silveira Lacerda, Dr. Orientador



Documento assinado digitalmente

Chantal Doris Jacomelli

Data: 15/12/2024 22:50:22-0300

CPF: ***.516.689-**

Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Chantal Dóris Jacomelli

*Dedico este trabalho aos meus país, Marivone e Roque,
que sob muita neve e frio, fizeram-me chegar até aqui,
aquecida.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço aos meus pais, Roque e Marivone, que são os responsáveis por detrás de todo essa jornada, sem eles eu não teria chegado até aqui. Obrigada ao meu pai, que é meu herói e sempre fez de tudo para me ver feliz seguindo meus sonhos e por sempre acreditar e me incentivar. A minha mãe que sempre me deu todas as oportunidades do mundo e por sempre me apoiar independentemente da situação que fosse. Vocês são o meu mundo.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luis Henrique por todos seus ensinamentos e muita paciência por aguentar todos os meus ‘surto’s. Obrigada por essa oportunidade fantástica na química computacional e orientação tanto na química quanto em conselhos ótimos para a vida.

A minha melhor amiga, Ana Beatriz, que sempre esteve comigo nos momentos bons e ruins, por sempre me lembrar que não estou sozinha e por todo seu amor e gentileza ao longo de todos esses anos.

A todas as amigas formadas dentro e fora do laboratório, que deixaram a graduação mais leve e calma.

Por fim, também agradeço as agências de financiamento, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). E não menos importante, a Universidade Federal de Santa Catarina, que disponibilizou uma educação de excelência gratuita.

“O acaso só favorece a mente preparada.”

- Louis Pasteur

RESUMO

A química do estado sólido compreende o estudo de metodologias sintéticas e outras abordagens para projetar materiais com propriedades físico-químicas adequadas às mais diversas aplicações, tendo como foco de estudo materiais cerâmicos, metais e semicondutores. Estes últimos, por sua vez, têm alto potencial tecnológico, sendo aplicados no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e em processos fotocatalíticos. O dióxido de silício (SiO_2) é conhecido por apresentar estruturas no estado cristalino e amorfo, o que garantem ao óxido inúmeras estruturas distintas de caráter isolante. Em sua forma cristalina, o SiO_2 já foi investigado em diferentes polimorfos, sendo alguns destes pouco explorados, tanto por abordagens experimentalistas quanto abordagens teórico-computacionais. Esse é o caso da fase fluorita, que apresenta arranjo cúbico e simetria Fm-3m, no qual o Si se encontra em um sítio octa-coordenado. Diante da escassez de estudos a respeito das propriedades desse polimorfo, a estrutura pura e dopada com nióbio (Nb) é foco do presente trabalho. Para tanto, o material em sua forma de *bulk* e diferentes superfícies foram investigadas por meio de simulações computacionais baseadas na Teoria do Funcional de Densidade (DFT), usando o software CRYSTAL23. Os resultados obtidos demonstraram que a energia das superfícies da fase fluorita do SiO_2 é mais dependente do número de ligações faltantes ao redor do átomo de silício que do que das espécies químicas expostas. No caso das propriedades eletrônicas, observou-se um *band gap* semiconductor de 3,36 eV característico de materiais semicondutores para o material em sua forma *bulk*. Para as superfícies, por sua vez, foram encontrados valores esperados para materiais condutores. A análise das características dos portadores de carga e potenciais de borda das bandas de valência e condução indica que propriedades fotocatalíticas são esperadas apenas para o material na forma *bulk*, em virtude do valor do *band gap* obtido para este. Por sua vez, a dopagem com Nb em seu estado de oxidação Nb^{5+} influencia principalmente sobre os níveis de energia próximos ao nível de Fermi, mantendo os *gaps* condutores encontrados para a superfície. Embora o *gap* condutor permaneça inalterado, a dopagem exerce influência significativa sobre a concentração dos portadores de carga, aumentando a densidade de elétrons, classificando este como uma impureza doadora. De modo geral, os resultados obtidos indicaram que todas as superfícies puras e dopadas apresentaram alto potencial tecnológico para desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, enquanto o *bulk* do polimorfo fluorita se destacou por apresentar propriedades semicondutoras.

Palavras-chave: Semicondutor, Química do Estado sólido, Química Teórica, Estrutura eletrônica.

ABSTRACT

Solid-state chemistry encompasses the study of synthetic methodologies and other approaches to design materials with physicochemical properties tailored for diverse applications, focusing primarily on ceramic materials, metals, and semiconductors. The latter, in particular, possess significant technological potential and are used in the development of electronic devices and photocatalytic processes. Silicon dioxide (SiO_2) is well-known for exhibiting both crystalline and amorphous states, which provide the oxide with a wide variety of insulating structures. In its crystalline form, SiO_2 has been studied in various polymorphs, some of which remain underexplored through both experimental and theoretical-computational approaches. One such case is the fluorite phase, characterized by a cubic arrangement and $Fm\bar{3}m$ symmetry, where silicon occupies an octa-coordinated site. Given the scarcity of studies on the properties of this polymorph, the pure and niobium-doped (Nb) structure is the focus of the present work. To this end, the bulk material and various surfaces were investigated using computational simulations based on Density Functional Theory (DFT) with the CRYSTAL23 software. The results showed that the surface energy of the fluorite phase of SiO_2 is more dependent on the number of missing bonds around the silicon atom than on the exposed chemical species. Regarding electronic properties, a semiconductor band gap of 3.36 eV, typical of semiconducting materials, was observed for the bulk material. For the surfaces, however, values characteristic of conductive materials were found. An analysis of charge carrier characteristics and the edge potentials of the valence and conduction bands indicated that photocatalytic properties are expected only for the bulk material, due to its band gap value. Meanwhile, Nb doping in its Nb^{5+} oxidation state primarily affects energy levels near the Fermi level, maintaining the conductive gaps observed for the surface. Although the conductive gap remains unchanged, doping significantly influences the concentration of charge carriers, increasing electron density and classifying niobium as a donor impurity. Overall, the results indicated that all pure and doped surfaces showed high technological potential for the development of electronic devices, while the fluorite bulk polymorph stood out for its semiconducting properties.

Keywords: Semiconductor, Solid-State Chemistry, Theoretical Chemistry, Electronic Structure.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	16
2.1 Teoria do Estado Sólido	16
1.2 Dióxido de Silício	22
1.3 Modificação da Rede por Dopagem	25
1.4 Química Teórico Computacional	26
3. OBJETIVOS	29
3.1 Objetivo Geral.....	29
3.2 Objetivos Específicos.....	29
4. METODOLOGIA.....	30
4.1 SiO ₂	30
4.2 SiO ₂ dopado com Nb.....	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
5.1 SiO ₂	35
5.1.1 Propriedades Estruturais.....	35
5.1.2 Propriedades Eletrônicas	38
5.1.3 Propriedades Morfológicas.....	43
5.2 SiO ₂ dopado com Nb.....	46
5.2.1 Propriedades Estruturais.....	46
5.2.2 Propriedades Eletrônicas	47
6. CONCLUSÕES.....	50
7. PERSPECTIVAS FUTURAS	52
8. REFERÊNCIAS.....	53

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. (a) Posições atômicas numa célula unitária cúbica (b) Eixos ortogonais x, y, z utilizados para localizar as posições dos átomos nas células unitárias cúbicas.....	19
Figura 2. Representação de níveis eletrônicos (a) em um único átomo, (b) em um sistema com poucos átomos e (c) em um sistema de N de átomos.	20
Figura 3. Representação esquemática dos níveis eletrônicos de semicondutores de Si dopados do tipo n e p.	22
Figura 4. Estrutura bidimensional do SiO ₂ nas formas (a) cristalina e (b) amorfa.	23
Figura 5. Diagrama de fases dos principais polimorfos cristalinos naturais de SiO ₂	24
Figura 6. Estrutura Cristalina do SiO ₂ na fase fluorita.....	35
Figura 7. Densidade dos estados projetada e estrutura de bandas para o <i>bulk</i> e superfícies da fase fluorita do SiO ₂	39
Figura 8. Potencial da banda de valência (azul) e condução (vermelho) para as superfícies e o bulk do SiO ₂ em relação ao eletrodo padrão de H (NHE).....	43
Figura 9. Conjunto de morfologias possíveis para a fase fluorita do SiO ₂	45
Figura 10. Densidade dos estados projetada e estrutura de bandas para as superfícies da fase fluorita do SiO ₂ dopado com Nb.	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Redes cristalinas de Bravais	17
Tabela 2. Parâmetros de rede para a fase fluorita do SiO ₂	35
Tabela 3. Energias de superfície (γ) calculadas (em J.m ⁻²), composição química das terminações superior (Up) e inferior (Down), número de coordenação e número de vacâncias de O (V _O) para as superfícies do SiO ₂ na fase fluorita.	36
Tabela 4. Band gap e massas efetivas para os buracos e elétrons gerados durante o processo de condução eletrônica para o bulk e superfície do SiO ₂ na fase fluorita.	41
Tabela 5. Densidade de portadores de carga para bulk e superfícies do SiO ₂ em diferentes temperaturas.....	42
Tabela 6. Propriedades estruturais das superfícies de SiO ₂ dopado com Nb	47
Tabela 7. Massas efetivas para os buracos e elétrons para as superfícies do SiO ₂ dopado com Nb.	48
Tabela 8. Densidade de portadores de carga para as superfícies do SiO ₂ dopadas com Nb em diferentes temperaturas.....	49

LISTA DE ABREVIATURAS

BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
DFT	Teoria do Funcional de densidade, do inglês, “ <i>Density functional theory</i> ”
DOS	Densidade de estados, do inglês, “ <i>Density of states</i> ”
EB	Estrutura de Bandas
E_F	Energia de Fermi
HF	Hartree Fock
IBZ	Zona irreduzível de Brillouin, do inglês, “ <i>Irreducible Brillouin zone</i> ”
ROS	Espécie Reativa de Oxigênio, do inglês “ <i>Reactive Oxygen Species</i> ”

1. INTRODUÇÃO

Os materiais estão intrinsecamente ligados ao desenvolvimento de toda civilização, pois seu estudo possibilita que novas tecnologias sejam criadas. Mais especificadamente, os materiais do estado sólido desempenharam um papel fundamental para o progresso da humanidade desde a idade da pedra até os tempos contemporâneos, sendo responsáveis por grandes avanços na era da informação. Tal momento da história refere-se ao período atual e é comumente chamada de Terceira Revolução Industrial¹ ou ainda era do silício. Iniciado em meados do século XX, esse período se caracterizou pelo desenvolvimento e combinação da computação, telecomunicação, armazenamento e processamento de dados.

Tamanho avanço tecnológico foi possível devido a descoberta dos semicondutores, materiais sólidos que conduzem ou isolam eletricidade dependendo das condições físicas estabelecidas. Os semicondutores² são essencialmente empregados desde dispositivos eletrônicos da vida cotidiana até em equipamentos industriais avançados ou tecnologias espaciais. Por esse motivo, sua demanda global sempre foi bastante elevada. Todavia, a ascensão da inteligência artificial na última meia década fez com que a demanda por esse tipo de material crescesse exponencialmente. Como resultado, instalou-se uma corrida global entre as grandes potências econômicas visando o domínio de produção e controle desse *commoditie*.³⁻

4

Entre os materiais semicondutores conhecidos e muito aplicados atualmente estão os baseados em silício (Si), pois além de apresentar fácil processamento e baixo custo de produção, suas características fazem com que o material possa ser dopado. A dopagem consiste na adição de uma quantidade controlada de impurezas, possibilitando a modificação de suas propriedades e, conseqüentemente, a ampliação de sua aplicabilidade em dispositivos eletrônicos ou processos de interesse.²

É importante mencionar que, para que um material seja potencialmente aplicado no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos variados, algumas condições precisam ser atendidas, tais como resistência e durabilidade, baixo custo econômico, a-toxicidade ao meio ambiente. Além disso, é imprescindível que suas propriedades levem ao aprimoramento de dispositivos e processos conhecidos ou também a proposta de novas tecnologias.⁵⁻⁶

A pandemia do COVID-19 agravou o panorama mundial também na demanda por semicondutores fechando fábricas e aumentando a crise ao redor desses dispositivos.⁷ Isso deixou países emergentes como o Brasil em déficit comercial devido ao fato do país carecer de autoprodução, sendo sua demanda interna não atendida por fabricantes nacionais, resultando na

necessidade de importação. Frente a isso, se fazem necessários a pesquisa e desenvolvimento de semicondutores capazes de suprir a necessidade nacional por esse tipo de material e que também se tornem uma vantagem econômica ao país.

Nesse contexto, materiais a base de nióbio (Nb), surgem como uma excelente alternativa para estudos como possível dopante em semicondutores. Sabe-se que Brasil detém cerca de 98% das reservas conhecidas desse elemento, além de ser responsável por mais de 90% do volume comercializado, com reservas na faixa de 840 milhões de toneladas. O elemento é encontrado principalmente na forma do óxido garantindo a ele diferentes estados de oxidação cujo potencial como dopante ainda é pouco explorado, podendo então ser uma solução para a crise interna de autoprodução de semicondutores.⁸

Atualmente, o desenvolvimento de materiais tem sido realizado por meio de abordagens experimentalistas ou teórico-computacionais. A Química Teórica e Computacional⁹ desenvolve metodologias que permitem simular o comportamento da matéria, fornecendo dados precisos de reatividade, comprimentos de ligação, defeitos, estrutura de bandas, entre outros. A possibilidade de obter e racionalizar a geometria e propriedades estruturais, assim como compreender processos de nucleação e crescimento de partículas representam um grande avanço para a ciência de materiais. Dessa maneira, um estudo capaz de elucidar aspectos eletrônicos, estruturais e morfológicos de um material pode acelerar o desenvolvimento de novos candidatos para aplicação tecnológica.¹

Diante da necessidade de novos materiais semicondutores, este projeto de pesquisa adota uma abordagem teórico-computacional fundamentada na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para investigação do SiO₂ na fase fluorita em sua forma pura e dopada com Nb. O estudo foca nas propriedades da forma fluorita, descrevendo suas características estruturais, eletrônicas e fotocatalíticas. A partir dos resultados obtidos, pode-se apontar o potencial dos materiais investigados em aplicações que vão desde dispositivos eletrônicos até processos de remediação ambiental, incluindo o tratamento de efluentes contaminados com microplásticos e outros contaminantes orgânicos.

2. REVISÃO DA LITERATURA

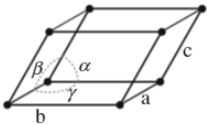
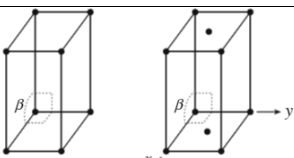
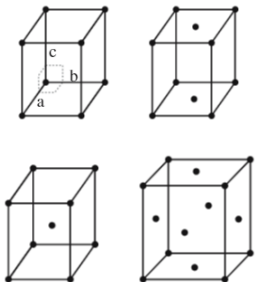
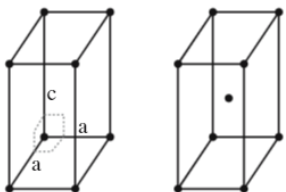
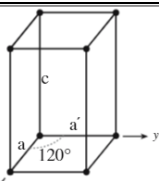
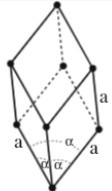
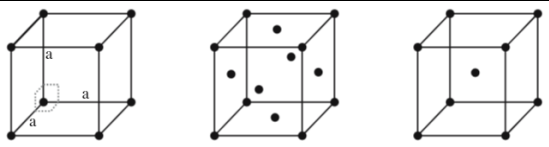
2.1 Teoria do Estado Sólido

A química do estado sólido compreende o estudo de metodologias sintéticas e abordagens para desenvolvimento de materiais com propriedades físico-químicas adequadas, visando as mais diversas aplicações. Nesse contexto, incluem-se materiais como cerâmicas, metais e semicondutores, sendo esse último encontrado na forma de compósitos, materiais heterogêneos e multifásicos compostos por dois ou mais componentes. Dessa maneira, a Teoria do Estado Sólido é empregada para descrição da matéria nesse estado físico, descrevendo principalmente sólidos amorfos, quase-cristais e cristalinos.¹⁰

Os sólidos amorfos apresentam seus átomos constituintes sem nenhum grau de ordenamento a longas distâncias, podendo apresentar, no entanto, ordenamento de curto alcance. Enquanto os quase-cristais possuem uma estrutura ordenada, mas não periódica, isto é, seus padrões de organização seguem uma simetria, porém sem repetição translacional.¹¹

Por sua vez, sólidos cristalinos se caracterizam pelo ordenamento periódico dos átomos que o formam ao longo de toda a estrutura do material. Uma vez que tal ordenamento existe, a estrutura de um sólido cristalino pode ser representada por uma unidade mínima chamada de célula unitária, sendo esta capaz de descrever a estrutura do material em sua totalidade. A estrutura desse tipo de materiais do estado sólido foi amplamente estudada ao longo dos dois últimos séculos e a descrição mais abrangente para tal vem do trabalho de Bravais. Ela descreve quatorze tipos diferentes de células unitárias, provenientes da combinação entre os quatro tipos de células unitárias (simples, corpo centrado, face centrada e base centrada) e os sete diferentes tipos de simetrias possíveis (triclínico, monoclínico, ortorrômbico, romboédrico, hexagonal, tetragonal e cúbico). As células cristalinas previstas por Bravais diferem entre si em termos de parâmetros de rede (a , b e c , e ângulos α , β e γ) e o grau de simetria em cada uma destas. As redes cristalinas de Bravais são apresentadas na **Tabela 1**. Em particular, o grau de simetria em cada tipo de célula aumenta na ordem triclínico < monoclínico < ortorrômbico < romboédrico < hexagonal < tetragonal < cúbico.¹²

Tabela 1. Redes cristalinas de Bravais

Sistema Cristalino	Relação entre os parâmetros de rede	Rede de Bravais
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$	
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma \neq 90^\circ$	
Trigonal ou Romboédrico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	

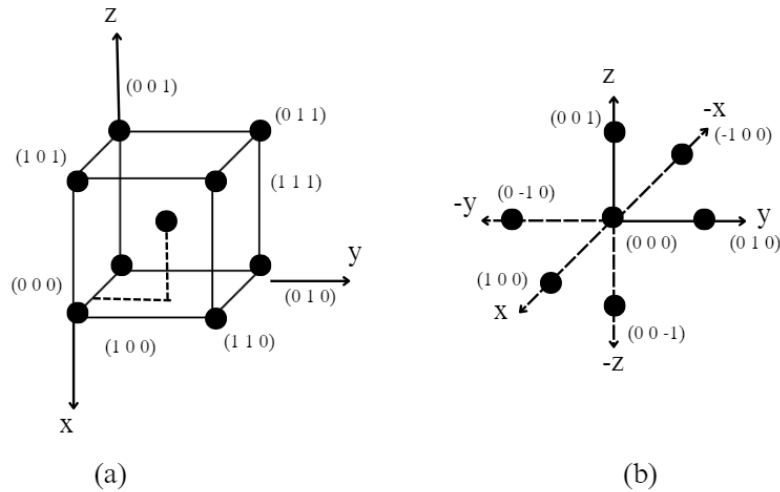
Fonte: Adaptado de BARRY CARTER, 2007.

A construção de redes cristalinas também pode ser realizada no espaço recíproco. Esse conceito, amplamente utilizado em física e matemática, refere-se à transformada de Fourier de uma rede definida no espaço real, permitindo a descrição das propriedades periódicas do cristal de maneira complementar e simplificada no domínio recíproco. Os pontos que compõem a rede recíproca são compostos de todas as combinações lineares de uma base vetorial no espaço recíproco. Na cristalografia, os pontos da rede recíproca da rede Bravais correspondem às direções nas quais a difração por um cristal pode ser observada. A representação de células unitárias no espaço recíproco pode ser feita pela construção da célula de Wigner-Seitz, que recebe o nome de Zona Irredutível de Brillouin (IBZ). A importância da zona de Brillouin reside na descrição dos estados eletrônicos, que determinam o comportamento óptico de sólidos cristalinos.¹³⁻¹⁴

Ademais, índices de Miller, introduzidos em 1839 pelo mineralogista britânico William Hallows Miller, formam um sistema de notação em cristalografia para planos em redes de Bravais. Uma família de planos cristalinos é determinada por três números inteiros h , k e ℓ , denominados índices de Miller. Dessa forma o plano cristalino é definido por no mínimo três pontos não colineares da rede direta, sendo o estudo desses planos e direções atômicas importante para a determinação da estrutura cristalina e também usada para determinar os parâmetros do reticulado de um cristal.¹³⁻¹⁴

Um aspecto fundamental das estruturas cristalinas é que qualquer posição em uma rede cristalina é estruturalmente equivalente às posições correspondentes em outras células da mesma estrutura. Essas posições estão interconectadas por translações que são múltiplos inteiros das constantes reticulares ao longo das direções paralelas aos eixos cristalográficos. Em cristalografia, o eixo x positivo geralmente aponta para fora do plano da página, o eixo y positivo aponta para a direita, e o eixo z positivo se dirige para cima. Os sentidos negativos desses eixos correspondem às direções opostas.¹³⁻¹⁴

Figura 1. (a) Posições atômicas numa célula unitária cúbica (b) Eixos ortogonais x, y, z utilizados para localizar as posições dos átomos nas células unitárias cúbicas.



Fonte: adaptada de MISRA, 2012.

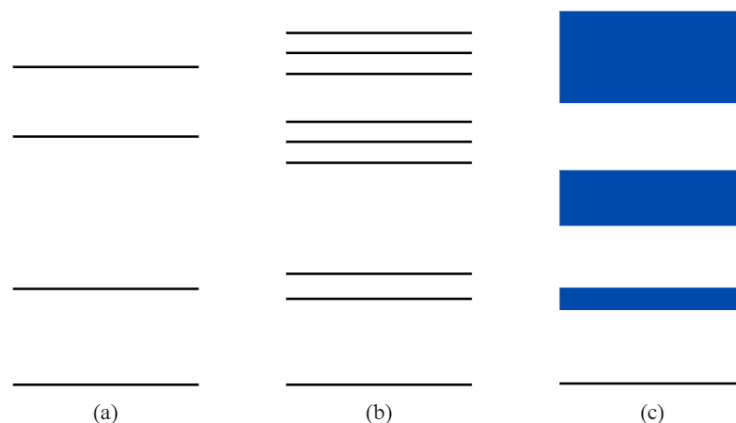
O emprego de materiais no estado sólido em diferentes fins tecnológico se justifica por seu conjunto único de propriedades. Dentre as propriedades com maior relevância atualmente destacam-se as propriedades eletrônicas, ópticas, elásticas, ferroelétricas, piezoelétricas, ferroelásticas, magnéticas e fotocatalíticas. Vale ressaltar que o grau de simetria da estrutura cristalina é de grande impacto sobre as propriedades de um material sendo que, de modo geral, os materiais com centros assimétricos apresentam as melhores propriedades para aplicação tecnológica devido ao surgimento de comportamentos ferroelétricos e piezoelétricos, por exemplo.^{10;12}

Uma das propriedades de maior interesse para esses materiais é sua capacidade de conduzir eletricidade sendo esta dependente de sua estrutura eletrônica, descrita pela teoria de banda dos sólidos mostrada na **Figura 2**. Em um átomo, os níveis de energia são quantizados e discretos, correspondendo aos orbitais atômicos descritos pela Equação de Schrödinger. Quando átomos interagem entre si para formar moléculas, os orbitais atômicos dos átomos envolvidos se superpõem dando origem aos orbitais moleculares.^{11;15}

No caso dos materiais de estado sólido, a formação dos níveis de energia se dá de forma mais complexa, visto que os orbitais de um átomo são levemente afetados pelos níveis de energia dos átomos ao seu redor. Em função do grande número de átomos que compõe um sólido, têm-se a formação de um grande número de estados eletrônicos com energias muito semelhantes, formando bandas quase contínuas de energia. Ao todo, duas bandas de energia

são formadas, sendo essas separadas por uma região sem estados eletrônicos disponíveis, conhecida como *band gap*.¹⁵

Figura 2. Representação de níveis eletrônicos (a) em um único átomo, (b) em um sistema com poucos átomos e (c) em um sistema de N de átomos.



Fonte: adaptada de Ropp, 2003

Os níveis de menor energia são ocupados por elétrons e dão origem a banda de valência (BV), enquanto os níveis não preenchidos compõem a banda de condução (BC). O *band gap* de um material descreve o quanto de energia é necessária para que um elétron da BV seja excitado para a BC. A partir do valor de *band gap* observado para um material, este pode ser classificado como condutor, semicondutor ou isolante. Os materiais condutores apresentam *band gap* com valores menores do que 0,1 eV, enquanto materiais isolantes apresentam valores superiores a 4 eV. Ademais, os materiais semicondutores surgem como uma classe de materiais com valores de *band gap* intermediários (entre 0,1 eV e 4 eV).^{11;15}

Cabe ressaltar que a condutividade dos materiais semicondutores é afetada pela temperatura, uma vez que pode ser aprimorada em função do aumento da temperatura conforme representado pela alteração do nível de Fermi, um nível estatístico que determina os estados ocupados de maior energia.¹⁰

Sobretudo, no caso de um material semicondutor, o processo de excitação eletrônica (também chamado de condução eletrônica) é responsável pela formação de um par elétron-buraco, pois no momento que um elétron é excitado para a BC um buraco é formado na BV. Por esse motivo, a condutividade desses materiais não depende unicamente da energia necessária para que um elétron seja excitado da BV para BC, mas também das características das quase-partículas que se formam nesse processo, os elétrons (e^-) e buracos (h^+). As quase

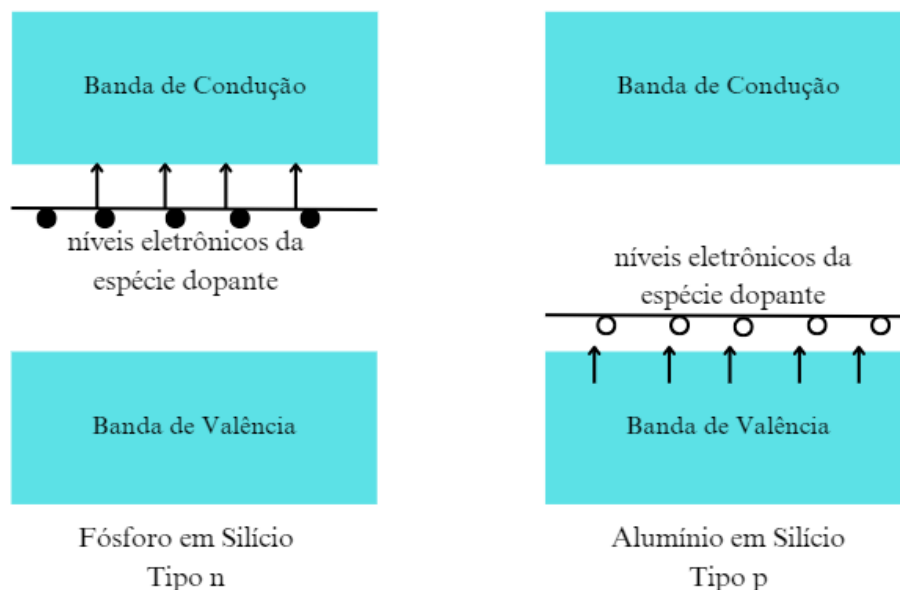
partículas são também chamados de portadores de carga e são responsáveis pela mobilidade elétrica e separação de cargas no material. Uma vez formado, o par elétron-buraco tende a se recombinar rapidamente (processos na escala de fentosegundos). A taxa de recombinação entre os portadores de carga varia de material para material e é fundamental para se conhecer a eficiência de diferentes processos, como a fotocatalise.¹⁵⁻¹⁶

Por volta da metade do século XX, laboratórios de indústrias e universidades dos Estados Unidos da América voltaram suas pesquisas para os denominados de semicondutores elementares ou intrínsecos, focando principalmente nos materiais silício e germânio (Ge). Nesse período, o desenvolvimento de semicondutores se baseava principalmente na forma de cristais de alta pureza. Outros semicondutores contendo elementos químicos do grupo V também foram propostos, tendo como exemplo o arsenato de gálio (GaAs), usado em diferentes dispositivos optoeletrônicos.^{2;17}

No entanto, os semicondutores dessa classe têm sua aplicação em dispositivos limitada pela condutividade baixa e sua relação com a temperatura, levando ao desenvolvimento de novos materiais conhecidos como semicondutores extrínsecos a partir do processo de dopagem. Em uma descrição mais moderna, a dopagem consiste na modificação química de um material a partir da inserção de uma quantidade conhecida de um elemento químico diferente dos que já compõe o material a fim de modificar as suas propriedades.¹⁸ Os semicondutores dopados apresentam uma condutividade que não varia tanto com a temperatura comparado aos intrínsecos, sendo o controle da concentração de impurezas crucial para o desenvolvimento de uma variedade de dispositivos eletrônicos.¹⁷⁻¹⁸

Por exemplo, a substituição de um átomo de Si por um alumínio (Al) no retículo cristalino de semicondutores de Si, resulta em um elétron a menos no sistema, criando um buraco de carga positiva, caracterizando um semicondutor do tipo p. Nos semicondutores do tipo p, as impurezas introduzidas criam níveis não ocupados um pouco acima da BV, permitindo que os elétrons sejam facilmente excitados para esses níveis eletrônicos compostos por orbitais atômicos oriundos das impurezas.¹⁷ Por outro lado, a inserção de um átomo de P resulta em um semicondutor do tipo n, no qual há um excesso de elétrons ocupando estados eletrônicos parcialmente preenchidos abaixo da banda de condução. Os elétrons desse nível são mais facilmente excitados para a BC com um custo energético reduzido. Os estados eletrônicos dos semicondutores extrínsecos do tipo p e n são apresentados na **Figura 3**.¹⁵

Figura 3. Representação esquemática dos níveis eletrônicos de semicondutores de Si dopados do tipo n e p.



Fonte: adaptada de Ropp, 2003

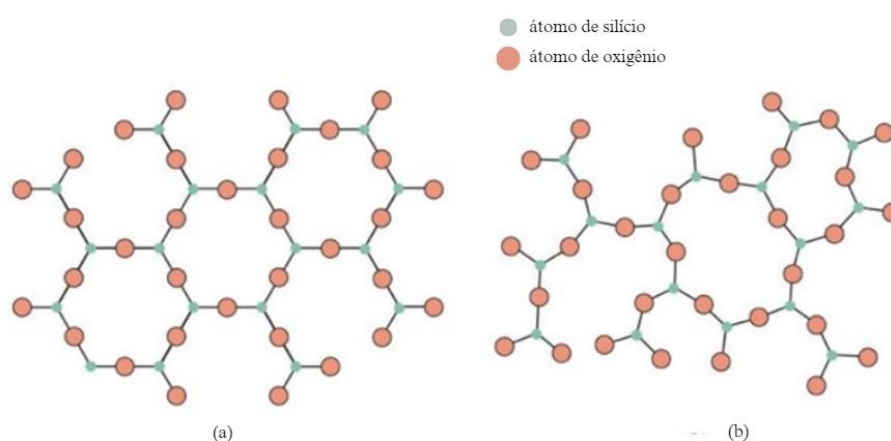
É importante mencionar também que, atualmente, o principal tipo de semiconductor empregado nas diferentes áreas são óxidos metálicos, tais como óxido de zinco (ZnO) e dióxido de titânio (TiO₂). Essa classe de material pertence naturalmente a classe dos semicondutores extrínsecos, podendo, da mesma maneira, originar semicondutores extrínsecos através de processos de dopagem. Em particular, os óxidos semicondutores em sua forma pura são classificados como do tipo p ou n, a partir da maior concentração de buracos ou elétrons, respectivamente.¹⁷ Isso é possível devido ao surgimento de defeitos na estrutura do material, como vacâncias de oxigênio (O), que levam a modificação da estrutura eletrônica e consequente alteração do processo de condução eletrônica.^{15;17}

1.2 Dióxido de Silício

O silício é o sétimo elemento mais abundante do universo e o segundo da crosta terrestre. Pertencendo ao grupo 4 da tabela periódica, esse elemento pode ser encontrado em uma estrutura cristalina semelhante à do diamante. Além disso, apresenta também propriedades semelhantes ao C, sendo capaz de realizar quatro ligações covalentes estáveis com átomos de Si ou outros elementos, formando compostos estáveis com o nitrogênio (N), carbono (C) e

oxigênio. Sendo um material abundante, o Si pode ser encontrado em duas formas principais. A primeira estrutura alotrópica desse elemento é a fase amorfa (a-Si), também chamada de forma não cristalina, amplamente usadas em películas LCD's (telas de cristal líquido, do inglês *liquid crystal display*) e células solares. Outra forma na qual esse elemento pode ser observado é usualmente encontrada na natureza como dióxidos (SiO_2)¹⁹ e silicatos (SiO_4). No caso específico dos óxidos, tanto estruturas amorfas quanto cristalinas são possíveis (**Figura 4**).²⁰

Figura 4. Estrutura bidimensional do SiO_2 nas formas (a) cristalina e (b) amorfa.



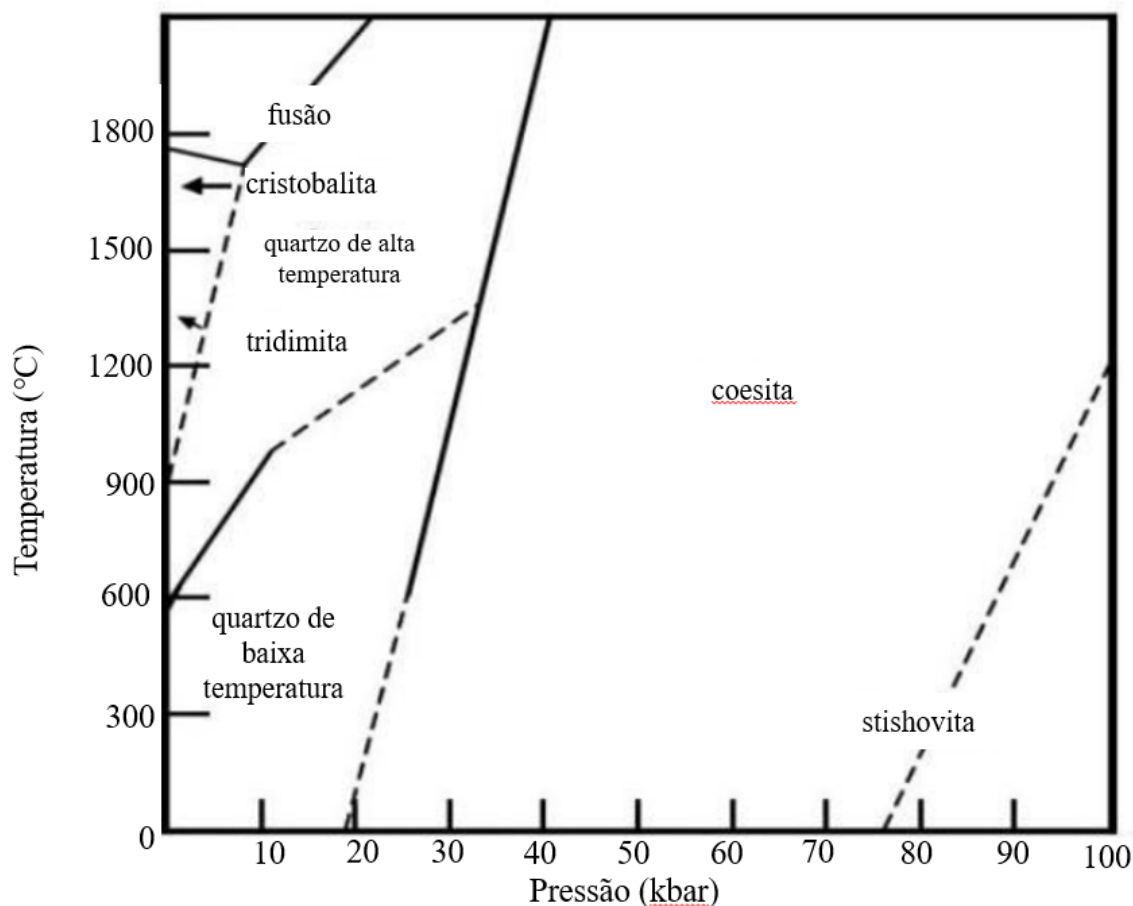
Fonte: Callister, 2000.

Em ambas as formas alotrópicas, as ligações de caráter covalente acentuado conferem a essa dureza e difícil deformação, além do elevado ponto de fusão. Entretanto, diferente dos demais sólidos covalentes que apresentam baixa condutividade térmica e elétrica, a sílica possui uma condutividade elétrica intermediária²¹ caracterizando o material como um bom semicondutor.^{20;22}

Até o momento, mais de 40 polimorfos cristalinos de sílicas já foram reportados na literatura. Dentre as fases termodinamicamente estáveis na forma pura, destacam-se o α -quartzo, β -quartzo, α -cristobalita, β -cristobalita, tridimita e stishovita. A **Figura 5** apresenta o diagrama de fases²³ dos polimorfos do dióxido de silício mais comuns. Na grande maioria de polimorfos de sílica estudados, os átomos de silício são cercados por um arranjo tetraédrico de átomos de oxigênio (quatro ligações), onde o ângulo O-Si-O fica próximo ao ideal de uma ligação tetraédrica ($109,28^\circ$). Keskar, Nitin R. et al.²⁴ reporta alguns exemplos de polimorfos do SiO_2 como o α -quartzo, β -quartzo, α -cristobalita, β -cristobalita, tridimita, stishovita,

fluorita e Pa_3 ;²⁴ dentre as oito estruturas apresentadas, apenas seis tiveram valores de parâmetros de rede e coordenadas internas experimentalmente avaliados.

Figura 5. Diagrama de fases dos principais polimorfos cristalinos naturais de SiO_2



Fonte: adaptada de Vlach, S. R. F. (2002)

O polimorfo stishovita, foi a primeira forma conhecida de sílica em que os átomos de silício ocupam sítios octaédricos. Essa fase é obtida sob altas pressões e possui estrutura rutílica. Não obstante, outras pesquisas sugerem que a stishovita possa ser transformada em outros polimorfos, sendo um deles a fluorita, cujo nome faz literal alusão ao mineral CaF_2 (fluoreto de cálcio) pois ambos apresentam o mesmo grupo espacial, Fm-3m . Por apresentarem estrutura cúbica o átomo de silício apresenta coordenação óctupla, isto é, cada átomo de silício se liga a oito átomos de oxigênio. Esse polimorfo ainda não foi obtido experimentalmente, uma vez que os resultados apontam que a transição entre as fases ocorra apenas sob pressões acima de 100 GPa.²⁴

Estudos teóricos focados na fase fluorita indicam maior densidade da sua estrutura e, frente às altas pressões requeridas para que tais polimorfos sejam obtidos, esperam-se altas razões elásticas e baixas compressibilidade.²⁵ Embora tais estudos tenham sido reportados, pouco ainda se sabe sobre o SiO₂ na fase fluorita. Diante da escassez de estudos a respeito das propriedades estruturais, eletrônicas e morfológicas desse material, o presente trabalho foca na investigação sistemática desse polimorfo da sílica.

1.3 Modificação da Rede por Dopagem

Os processos de dopagem na matriz de óxidos constituem uma abordagem útil para modificar as propriedades do material, possibilitando a modulação do *band gap*, estabilização de determinada fase cristalina, controle da morfologia das partículas ou alteração de densidade de portadores de carga na superfície. A vasta gama de possíveis dopantes na estrutura de um semicondutor amplia drasticamente suas aplicações tecnológicas, contribuindo para a versatilidade de um mesmo material.¹⁷

São inúmeras as possibilidades de espécies dopantes já investigadas em materiais de Si.²¹ A dopagem com Nb, por sua vez, ainda foi pouco explorada. O nióbio é um elemento de transição pertencente ao grupo V, que se caracteriza por apresentar alta condutividade térmica e elétrica, maleabilidade, ductilidade, alta resistência ao calor, a corrosão e ao desgaste. Os óxidos desse metal são encontrados em diferentes formas, variando a partir do seu estado de oxidação, de tal modo que Nb³⁺, Nb⁴⁺ e Nb⁵⁺ dão origem ao Nb₂O₃, NbO₂ e Nb₂O₅, respectivamente. Essa ampla faixa de estados de oxidação pode permitir com que o Nb atue como dopante tipo-n ou tipo-p.²⁶

O nióbio já foi relatado como um exímio dopante por apresentar características como estabilidade, não toxicidade e versatilidade²⁷, tornando-o promissor para reações fotocatalíticas. No caso de materiais TiO_x dopados com Nb, Park et al.²⁸ mostraram que a inserção do Nb aumentou a mobilidade eletrônica, levando uma melhor estabilidade dos portadores de carga do material.²⁸ Em particular, Thebe et al.²⁹relata uma mudança nas propriedades elétricas dos diodos de silício devido à dopagem com nióbio.²⁹ No caso, um comportamento ôhmico foi observado e um pico de capacitância de baixa tensão no sistema dopado, demonstrando que um mecanismo de distribuição de carga foi alterado e passa a ser dominado por centros de defeitos de recombinação no material. Ademais, outros trabalhos publicados apresentam possíveis rotas de síntese de compostos de sílica dopada com nióbio.³⁰

Entretanto, a literatura ainda carece de dados sobre o comportamento do SiO₂ modificado com Nb para possíveis aplicações tecnológicas baseadas em materiais semicondutores, bem como uma análise geral do efeito dessa dopagem sobre as propriedades do sistema. Motivado por essa lacuna no conhecimento científico, o presente trabalho de conclusão apresenta uma descrição do efeito da inserção de Nb sobre as propriedades das superfícies da sílica.

1.4 Química Teórico Computacional

Devido ao grande avanço tecnológico, problemas que há cem anos eram vistos como impossíveis, são resolvidos de forma rápida e precisa utilizando computadores. Em meados de 1940, o desenvolvimento da informática começou a influenciar pesquisas na área da química. Soluções para equações de onda de sistemas atômicos complexos que antes eram resolvidas em papel começaram a ser descritas por algoritmos computacionais e, no início dos anos 1950, foram realizados os primeiros cálculos semi-empíricos de orbitais atômicos expandindo a área de atuação da química teórica. A partir de então um novo campo surgiu, denominado de química computacional, utilizada quando um método matemático foi suficientemente desenvolvido de modo que possa ser reproduzido por programação e executado em um computador.³¹

De maneira geral, pode-se dividir os cálculos de estrutura eletrônica em duas abordagens principais, sendo a primeira baseada na análise da função de onda, representada pelos métodos Hartree-Fock³² e pós-Hartree-Fock, enquanto a outra descreve um sistema a partir do comportamento da densidade eletrônica, conforme predito pela Teoria do Funcional da Densidade (DFT, *Density Functional Theory*). Em particular, a DFT ganhou enorme destaque nas últimas décadas³³⁻³⁴ por oferecer bons resultados com custo computacional reduzido em relação aos métodos anteriormente citados, tornando-se uma das abordagens mais amplamente utilizadas em cálculos quânticos de estrutura eletrônica da matéria.⁹

A equação de onda de Schrödinger pode ser definida para átomos com mais de um elétron, mas não pode ser exatamente resolvida nesses casos, pois os elétrons subsequentes introduzem um termo complexo na relação, a repulsão elétron-elétron. A DFT surge como um método para a resolução dessa equação multieletrônica, na qual a densidade eletrônica tem um papel fundamental.³⁵

A função de onda contém, em princípio, todas as informações sobre um determinado sistema. Para o caso de um átomo de hidrogênio, a equação de Schrödinger pode ser resolvida para obter a função de onda que descreve as propriedades eletrônicas do sistema, conforme representado na **Equação 1**, onde Ψ representa a função de onda total do sistema, H o operador

Hamiltoniano e E a energia total do sistema, determinando os estados de energia permitidos do sistema.

$$H\Psi = E\Psi$$

Equação 1

Nesse contexto, a DFT propõe uma alternativa ao problema do hamiltoniano de muitos corpos interagentes no estudo de propriedades do estado fundamental de sistemas moleculares, permitindo a obtenção de uma solução aproximada da equação de Schrödinger. Para um sistema, enquanto a função de onda eletrônica de muitos corpos é uma função de $3N$ variáveis (**Equação 3**) as coordenadas de todos os N átomos no sistema, a densidade de elétrons é uma função escalar que depende apenas da posição $r(x, y, z)$, o que torna o cálculo mais rápido, robusto e com baixo custo operacional.³⁶

A teoria da funcional de densidade foi inicialmente desenvolvida por Kohn e Hohenberg (1964) e mais tarde complementada por Kohn e Sham (1965). Como mencionado, essa teoria não emprega a função de onda e assume que a energia total do sistema é um funcional da densidade eletrônica (**Equação 2**), sendo que qualquer tentativa de função para a densidade apresentará energia maior ou igual àquela do estado fundamental para um sistema real (Equação 3).

$$P_{(x, y, z)} = E_0$$

Equação 2

$$E_{(v)}[\rho_0] \geq E_{(0)}[\rho_0]$$

Equação 3

A DFT descreve a energia do sistema em sua totalidade e, em particular, a descrição da interação entre os elétrons é representada a partir de um termo de troca-correlação (E_{XC}). Uma vez que não se conhece uma função analítica para descrição desse termo, esta é feita por meio de aproximações conhecidas como funcionais de troca-correlação. A escolha desse funcional é fundamental para a obtenção de bons resultados. Isso porque a forma como os elétrons interagem entre si refere-se a 1% da energia total do sistema e a inserção desse termo garante a descrição de 100% da energia total do sistema.

Nesse contexto, destacam-se três classes de funcionais³⁷. Os funcionais locais consideram a distribuição da densidade eletrônica no sistema de forma homogênea, similar a um modelo de gás de elétrons. Os funcionais não-locais, desenvolvidos posteriormente, são baseados em um gradiente de carga, descrevendo assim a densidade eletrônica de maneira um pouco mais realista. Por sua vez, os funcionais híbridos referem-se a classe mais eficiente de funcionais e garantem bons resultados a partir de conexões adiabáticas entre dois sistemas distintos, um com elétrons interagentes e outro no qual os elétrons não interagem entre si. A partir da diferença

entre esses sistemas, a troca-correlação entre os elétrons em um sistema de interesse pode ser melhor representada.³⁸

No momento presente os cálculos baseados na teoria funcional da densidade se desenvolvem pelo teorema proposto por Kohn e Sham como já mencionado. A **Equação 4** descreve a DFT enquanto a **Equação 5** representa os orbitais moleculares. Nestas, ∇^2 representa a energia cinética dos elétrons não integrantes, $u(r)$, representa o potencial de Coulomb para uma determinada densidade de n elétrons, ϕ é o orbital atômico e d o espaço do sistema.³⁹

$$E_{KS} = -\frac{1}{2} \sum \int d^3r \phi_i^*(r) \nabla^2 \phi_i(r) + \int d^3r \left[\frac{1}{2} u(r) + V_{ext}(r) \right] \rho(r) + E_{xc}[\rho] \quad \text{Equação 4}$$

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \phi_i^*(r) = E_i^{KS}(r) \phi_i(r) \quad \text{Equação 5}$$

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como foco principal oferecer um estudo das propriedades de *bulk* e superfícies do semicondutor SiO₂ na fase fluorita pura e dopada com nióbio por meio de simulações computacionais baseadas na DFT.

3.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos desse trabalho são:

- Determinar as propriedades estruturais e eletrônicas do SiO₂ na fase fluorita na forma de *bulk*;
- Determinar as propriedades estruturais e eletrônicas das superfícies do SiO₂ na fase fluorita;
- Determinar a influência da dopagem de Nb sobre as propriedades eletrônicas e estruturais das superfícies do SiO₂ na fase fluorita;
- Estabelecer a relação entre as propriedades observadas para o material e a morfologia, possibilitando um controle morfológico.

4. METODOLOGIA

Primeiramente, os materiais propostos serão investigados em sua forma de *bulk* sem a inserção de dopantes, tendo suas propriedades estruturais, eletrônicas e fotocatalíticas avaliadas. Em seguida, a partir da estrutura obtida para o *bulk*, modelos para as diferentes superfícies de cada material serão construídos e investigados. A terceira etapa, por sua vez, consiste na dopagem dos modelos de superfície com átomos de Nb em quantidades controladas, a fim de se conhecer o efeito da dopagem sobre as propriedades do sistema bem como qual a quantidade ideal para aprimoramento da aplicabilidade dos materiais investigados. Os resultados de superfície, por fim, serão empregados para obtenção das possíveis morfologias para os materiais investigados a partir do modelo termodinâmico de Wulff-Gibbs.⁴⁰

Todas as simulações computacionais realizadas no presente trabalho empregaram o software CRYSTAL na sua versão mais recente, o CRYSTAL23⁴¹. Esse pacote de simulação possui licença comercial adquirida pelo professor orientador desse projeto.

É importante salientar que o presente projeto de pesquisa consistiu em uma abordagem teórico-computacional e, portanto, não houve contato com compostos químicos perigosos, tais como reagentes ou resíduos tóxicos. Da mesma forma, nenhum tipo de resíduo foi gerado durante sua execução.

4.1 SiO₂

A etapa inicial de qualquer estudo computacional envolve a seleção criteriosa dos melhores conjuntos de base e funcionais de troca-correlação para prever com precisão as propriedades do sistema.³⁷ A escolha desses parâmetros de cálculo foi baseada na eficiência de cada um na predição dos parâmetros de rede e band gap do material, minimização da energia total do sistema e custo computacional. No presente trabalho, as simulações computacionais empregaram o funcional híbrido WC1LYP para descrição do termo E_{xc} combinado aos conjuntos de base 8-411 e 65-111G* para representação dos átomos de O e Si, respectivamente. No caso particular dos sistemas dopados, os átomos de Nb foram descritos a partir dos conjuntos de base pseudopotencial HAYWSC-31(31d)G.⁴² Após a escolha do funcional de troca-correlação e dos conjuntos de base, o modelo de *bulk* do SiO₂ fluorita foi construído a partir de parâmetros de rede e posições atômicas reportados por Keskar, Nitin R. et al.²⁴ O modelo produzido foi completamente otimizado em relação à energia total do sistema, e a estrutura relaxada resultante teve suas propriedades estruturais, eletrônicas e fotocatalíticas avaliadas.

A estrutura de *bulk* otimizada foi utilizada como ponto de partida para a obtenção dos modelos de superfície, gerados a partir de cortes paralelos aos planos (hkl). As direções de superfície com maior distância interplanar foram analisadas, uma vez que, conforme previsto pela Lei de Bravais, as faces mais proeminentes de um cristal são aquelas paralelas aos planos internos que têm a maior densidade de nós de rede ou maior espaçamento entre os planos. Segundo o enunciado desta lei, a importância relativa de uma direção de superfície para a forma cristalina é diretamente proporcional a tais características.¹⁴

Uma vez selecionadas as direções de superfície, os modelos foram criados automaticamente por um sistema de empilhamento de camadas atômicas disponível no software CRYSTAL, com as camadas sendo organizadas de acordo com as posições atômicas ao longo do eixo z. Para cada direção de superfície, todos os empilhamentos possíveis foram analisados, buscando identificar o corte de menor energia (mais estável) a partir dos valores calculados pela **Equação 6**. Os termos E_{slab}^{unrlx} e E_{bulk} representam, respectivamente, a energia da superfície não relaxada e a energia do *bulk* otimizado, N refere-se ao número de unidades de *bulk* no modelo, enquanto A é a área da superfície.⁴³

$$E_{cleav}^{unrlx} = \frac{(E_{slab}^{unrlx} - NE_{bulk})}{2A} \quad \text{Equação 6}$$

Nesse contexto, a energia obtida corresponde à energia de clivagem, ou seja, a energia necessária para obter a superfície desejada. Em um ponto de vista químico, a energia de clivagem pode ser interpretada como custo energético relacionado a quebras de ligações químicas e de eventuais mudanças no número de coordenação dos átomos constituintes para obtenção do modelo de superfície construído.

Em seguida, para a corte de menor energia, realizou-se o crescimento do número de camadas mantendo a estequiometria do material. Esse procedimento representa uma alternativa de menor custo computacional para estabilizar a energia do modelo, eliminando a necessidade de reconstrução da superfície ou adsorção de moléculas. Além disso, o crescimento de camadas é essencial para a correta predição das propriedades da superfície, já que modelos com espessura inferior a 10 Å geralmente não são representativos.

Após o aumento do número de camadas, realizou-se o relaxamento de uma das terminações do modelo, permitindo a descrição precisa dos fenômenos de superfície. As camadas internas, no entanto, não foram relaxadas para preservar as características do *bulk*. A partir do modelo relaxado, a energia de superfície (γ) foi calculada a partir da energia dos

modelos (E_{slab}^{rlx}) utilizando a **Equação 7**. A energia de superfície representa a energia livre de Gibbs da superfície e, portanto, superfícies de menor energia possuem maior estabilidade termodinâmica. Em alguns casos, uma mesma direção de superfície pode apresentar terminações distintas sendo necessário relaxar individualmente cada terminação para determinar qual delas está associada a uma maior estabilidade.⁴⁴

$$\gamma = \frac{(E_{slab}^{rlx} - NE_{bulk})}{2A} \quad \text{Equação 7}$$

Uma vez obtidos os modelos de superfície relaxados, a próxima etapa dessa abordagem consistiu na avaliação de suas propriedades. As propriedades estruturais foram analisadas com a partir dos comprimentos de ligação, números de coordenação dos átomos constituintes e densidade de defeitos da estrutura representados pelo número de vacâncias. As propriedades eletrônicas foram investigadas por meio da densidade de estados (DOS) projetada e da estrutura de bandas (EB). Ambas as análises consideraram os cinco últimos níveis da BV e os cinco primeiros níveis da BC, cobrindo assim a região correspondente ao *band gap*. A análise do DOS revelou as contribuições de cada elemento para a formação dos níveis de energia do material, enquanto a EB demonstrou como esses níveis de energia se distribuem ao longo dos pontos de alta simetria na IBZ.

Por meio dos resultados obtidos pela EB, foi possível acessar informações essenciais sobre os portadores de carga formados durante o processo de condução eletrônica, bem como sua influência nesse mecanismo. Isso foi possível empregando o método das massas efetivas⁴⁵ que consiste na interpolação polinomial dos pontos de máximo da BV e mínimo da BC e aplicação dos valores obtidos nas **Equações 8 e 9**. Nessas equações, m^* representa a massa efetiva do portador de carga, k é o vetor de onda, $\hbar$ é a constante reduzida de Planck, v é a taxa de transferência de elétrons e buracos e E corresponde à energia de um portador de carga localizado no vetor de onda k da banda analisada.

$$v = \hbar k / m^* \quad \text{Equação 8}$$

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1} \quad \text{Equação 9}$$

Os valores obtidos desempenham um papel crucial na determinação da mobilidade dos portadores de carga. Isso ocorre porque, quanto maior a massa efetiva de um portador, menor

será sua mobilidade, tornando a condução eletrônica menos eficiente. Além disso, a razão entre as massas efetivas de elétrons e buracos fornece informações sobre a taxa de recombinação desses portadores. Valores entre 0,5 e 1,5 indicam que os buracos formados se recombinam rapidamente com os elétrons excitados, o que impede a separação efetiva das cargas ao longo do material.⁴⁶ Essa característica sugere a ineficiência dos processos fotocatalíticos do material. A recombinação rápida dos portadores de carga também dificulta sua interação com moléculas adsorvidas na superfície do material, limitando seu potencial em aplicações catalíticas, por exemplo⁴⁶

Uma análise final da estrutura eletrônica dos materiais baseia-se na predição dos potenciais das bandas de valência (E_{BV}) e de condução (E_{BC}), utilizando duas relações empíricas descritas nas **Equações 10** e **11**.⁴⁷ Nessas equações, x representa a eletronegatividade absoluta de Mulliken, uma propriedade característica de cada material, enquanto E_e é o potencial do eletrodo padrão de hidrogênio e E_g corresponde ao band gap. Os valores obtidos podem ser comparados aos potenciais de formação de diferentes espécies reativas de oxigênio (ROS), permitindo prever quais reações são possíveis de ocorrer na superfície do material.⁴⁷

$$E_{BV} = x - E_e + \frac{1}{2} E_g \quad \text{Equação 10}$$

$$E_{BC} = E_{BV} - E_g \quad \text{Equação 11}$$

Por fim, os resultados obtidos para a energia de superfície dos materiais permitiram prever sua morfologia, dado que diferentes formatos de nanopartículas são gerados conforme uma ou outra superfície são favorecidas energeticamente. A predição das morfologias foi realizada com base no modelo termodinâmico de Wulff-Gibbs, que utiliza as energias de superfície calculadas para determinar a morfologia ideal da partícula. Então, a partir da alteração arbitrária dos valores de energia de todas as superfícies avaliadas, diferentes morfologias possíveis para o material podem ser analisadas. A análise morfológica foi realizada utilizando o software VESTA.

4.2 SiO₂ dopado com Nb

Os modelos de superfície de SiO₂ obtidos servem como ponto de partida para obtenção dos modelos dopados com Nb. Conforme mencionado anteriormente, o Nb apresenta diferentes números de oxidação, fazendo-se necessário determinar qual estado de oxidação mais estável como impureza na estrutura fluorita do SiO₂. Desse modo, fez-se a dopagem da superfície (110)

com átomos de Nb^{5+} e Nb^{3+} separadamente; os modelos contendo Nb com maior número de oxidação apresentaram menores energias totais, indicando sistemas mais estáveis.

Cabe ressaltar que todo modelo de dopagem de um material de estado sólido deve considerar um balanço de cargas dos átomos constituintes, de modo que este resulte em um modelo sem carga. No SiO_2 na forma fluorita, os átomos de Si apresentam-se na forma Si^{4+} . A dopagem com Nb proposta, por sua vez, assume a substituição desses átomos pelo Nb^{5+} , conforme resultados do teste anterior. Para tanto, para que um balanço de carga adequado seja realizado, dois átomos de Si devem ser substituídos por átomos de Nb e uma vacância de O deve ser inserida no material. Os modelos dopados obtidos apresentaram porcentagens Nb substituído nos átomos de Si de 25%, 40 %, 66,6 % e 22,2 % para as superfícies (110), (210), (311) e (331), respectivamente.

Os modelos de superfícies de $\text{SiO}_2\text{:Nb}$ foram parcialmente otimizados, assumindo a relaxação apenas das camadas contendo átomos dopantes e tiveram suas propriedades estruturais, eletrônicas e fotocatalíticas avaliadas conforme reportado anteriormente.

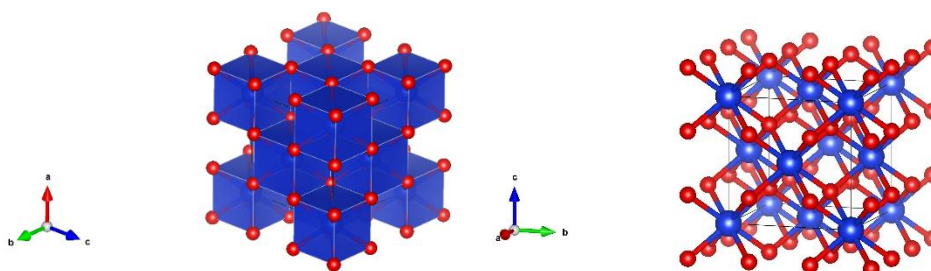
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SiO₂

5.1.1 Propriedades Estruturais

O polimorfo fluorita do SiO₂ apresenta estrutura cristalina com grupo espacial Fm-3m como mostra a **Figura 6**, onde as esferas e cubos azuis representam os átomos de silício e as esferas vermelhas os átomos de oxigênio. Primeiramente, as propriedades estruturais desse material na forma de *bulk* foram avaliadas (**Tabela 2**). Os parâmetros da célula unitária para o SiO₂ obtidos no presente trabalho foram $a=b=c=4.5828\text{ \AA}$ e $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ indicando a obtenção de uma estrutura cúbica esperada para o material. A análise dos sítios estruturais da fluorita indicou que os átomos de Si ocupam sítios octa-coordenados dando origem a clusters [SiO₈] regulares. Os resultados obtidos estão de acordo com os resultados reportados por Keskar, Nitin R. et al.²⁴, evidenciando assim a eficiência da metodologia empregada no presente trabalho.

Figura 6. Estrutura Cristalina do SiO₂ na fase fluorita.



Fonte: elaborado pela autora.

Tabela 2. Parâmetros de rede para a fase fluorita do SiO₂
SiO₂ – Fluorita (Fm-3m)

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
Resultado calculado	4,5661	4,5661	4,5661	90,0	90,0	90,0
Valores da literatura	4,52	4,52	4,52	90,0	90,0	90,0

Fonte: elaborado pela autora

A partir da estrutura de *bulk* completamente relaxada para o SiO₂, foram obtidos diferentes modelos de superfície para as direções (100), (110), (111), (210), (311) e (331). Para cada superfície, foram avaliados os seguintes critérios estruturais: energia de superfície,

composição química das terminações, simetria do modelo, densidade de defeitos e número de coordenação dos sítios de Si. Os resultados obtidos compõem a **Tabela 3** e são discutidos em termos de energias de superfície, composição química, número de coordenação e número de vacâncias de oxigênio (V_O) nas terminações superior (Up) e inferior (Down).

Tabela 3. Energias de superfície (γ) calculadas (em J.m^{-2}), composição química das terminações superior (Up) e inferior (Down), número de coordenação e número de vacâncias de O (V_O) para as superfícies do SiO_2 na fase fluorita.

Superfície	γ	Terminação	Composição	Número de Coordenação	V_O
(111)	0,205	Up = Down	O – Si – O	7	1
(331)	0,886	Up = Down	O – Si – O	6	2
(110)	1,745	Up	Si – O ₂ – Si	6	2
		Down	O ₂ – Si – O ₂	6	2
(311)	2,792	Up	O – O – Si – O	6	2
		Down	Si – O – O – Si	4	4
(210)	3,556	Up	O ₂ – Si – O ₂	6	2
		Down	Si – O ₂ – Si	4	4
(100)	5,927	Up	O ₂ – Si – O ₂	8	0
		Down	Si – O ₂ – Si	4	4

Fonte: elaborado pela autora

Conforme observado, a energia das superfícies decresce na ordem (111) < (331) < (110) < (311) < (210) < (100). Percebe-se, portanto, que a superfície (100) apresenta a maior energia de superfície entre as direções de superfícies analisadas, sugerindo que é a menos estável termodinamicamente. Por outro lado, a superfície (111) possui a menor energia de superfície, sendo a mais estável termodinamicamente. As estabilidades distintas observadas para cada direção de superfície podem ser compreendidas a partir da análise de diferentes aspectos estruturais tais como composição de camadas, número de coordenação do metal e quantidade de vacâncias nas terminações expostas.⁴⁸

A superfície de menor energia, por exemplo, apresenta átomos de silício ocupando sítios hepta-coordenados de Si, dando origem a clusters $[\text{SiO}_7]$. Desse modo, cada sítio de Si

apresenta uma ligação faltante e, portanto, é rodeado por uma vacância de O. Uma menor densidade de vacâncias de O para uma superfície é, conhecidamente, relacionado a uma maior estabilidade termodinâmica⁴⁸⁻⁵⁰. Além disso, a composição química das terminações superior e inferior também influencia diretamente a energia de superfície e sua estabilidade, uma vez que superfícies com terminações simétricas (terminações iguais), como as direções (111) e (331) apresentam menor energia de superfície como consequência do momento dipolo macroscópico reduzido⁵⁰. Outro fator responsável pela menor energia observada para a superfície (111) consiste na espécie química exposta, de modo que átomos de O expostos na superfície conferem uma maior estabilidade, enquanto átomos metálicos expostos garantem energias de superfícies mais elevadas e consequente menor estabilidade termodinâmica do modelo.

Por sua vez, embora também se apresente como uma direção de superfície simétrica e com átomos de O expostos, a superfície (331) apresenta energia significativamente maior em decorrência da existência de duas vacâncias de O ao redor dos clusters $[\text{SiO}_6]$. O aumento de energia de superfície para as demais superfícies é ainda mais pronunciado, sendo esse justificado pelas diferentes composições químicas das terminações superior e inferior, sendo classificados como superfícies assimétricas. No caso particular da superfície (110), tem-se átomos de Si expostos em uma superfície assimétrica com duas vacâncias de O na terminação superior e duas ligações faltantes na terminação inferior. As demais superfícies, embora apresentem terminações com O expostos, apresentam maior energia em virtude da alta densidade de defeitos comparado as superfícies discutidas anteriormente.

A comparação entre as superfícies (210) e (331) mostra que, embora sejam ambas direções de superfície não simétricas contendo o mesmo número de vacâncias de O nas terminações superior e inferior, a existência de um átomo de Si exposto confere a primeira destas uma energia maior. Por fim, a maior energia da superfície (100) deve-se a presença de cluster de Si rodeados por uma alta quantidade de vacâncias ($[\text{SiO}_4]$).

De forma geral, os resultados mostram que o número de vacâncias apresenta maior influência sobre a energia de superfície do que a espécie química exposta. Conforme observado, a energia de superfície cresce com o aumento do número de vacâncias, sendo a existência de metais expostos relevante apenas nos casos em que diferentes superfícies apresentam a mesma densidade de defeito.

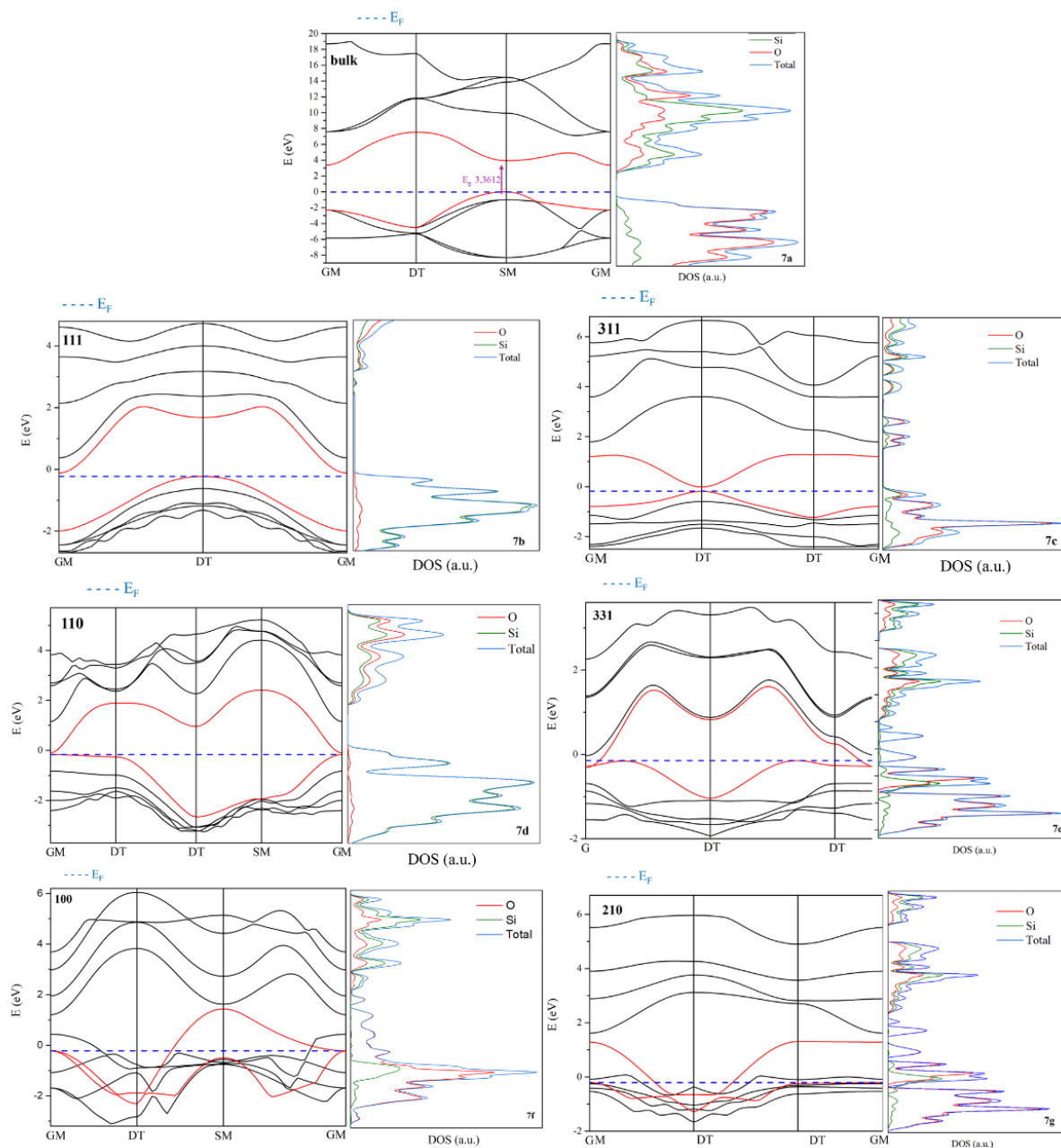
5.1.2 Propriedades Eletrônicas

Uma vez conhecidas as propriedades estruturais do SiO_2 , o próximo passo consiste na análise detalhada de suas propriedades eletrônicas. Para tanto, análises de EB e DOS foram realizadas. Os resultados de DOS obtidos para o SiO_2 na forma de *bulk* (**Figura 7a**) indicam que os átomos de Si contribuem significativamente para a formação da BV junto a uma contribuição ainda maior de átomos de O para tais níveis de energia. No caso da BC, percebe-se a contribuição bastante semelhante dos dois elementos, de tal modo que os átomos de Si apresentem participação levemente acentuada para essa região de níveis eletrônicos. Tal comportamento apresentado pela fluorita está de acordo com outros óxidos relatados como TiO_2 , onde o átomo de oxigênio contribui com mais energia para a BV.⁵¹

No caso das superfícies (**Figuras 7b-g**), os resultados obtidos sugerem que as superfícies (100), (210), (311), seguem as mesmas características de DOS observadas no *bulk*, enquanto as direções (111), (331) e (110) mostram uma inversão dessa característica, uma vez que o Si contribui majoritariamente para a BC. A BV, por sua vez, é formada pelos dois átomos sendo a contribuição do O ligeiramente maior que a do Si. Por mais que as demais superfícies apresentem o mesmo comportamento exibido pelo material na sua forma *bulk*, as superfícies obtidas apresentam *band gaps* bastante reduzidos, caracteristicamente relacionados a materiais condutores.

No caso dos resultados de EB, observa-se que os níveis de energia do topo da BV e mínimo da BC são encontrados em uma ampla faixa de energia, sendo bastante espaçados entre si. Da mesma forma, os níveis apresentam grandes curvaturas sendo fortemente dependentes dos pontos de alta simetria da zona de Brillouin. Para o material na forma *bulk*, foi calculado um *band gap* direto de 3,36 eV entre os pontos SM – SM. Uma vez que não foram encontrados ainda resultados experimentais para a fase fluorita do SiO_2 . Os valores obtidos foram comparados a fase stishovita que é conhecido por ser isolante com um *band gap* de 7,6 eV , e um possível polimorfo precursor, indicando que a obtenção da fase fluorita reduz o gap de energia em mais 50 %.⁵² Essa comparação oferece informações interessantes relacionados a coordenação dos átomos de Si já que polimorfos isolantes, como a fase rutilica, o metal ocupa um sítio octaédrico, enquanto que a obtenção de materiais de Si compostos por clusters octa-coordenados ($[\text{SiO}_8]$) pode levar a polimorfos semicondutores.

Figura 7. Densidade dos estados projetada e estrutura de bandas para o *bulk* e superfícies da fase fluorita do SiO₂.



Fonte: elaborada pela autora

Os resultados eletrônicos vistos acima aliado aos dados da **Tabela 4** demonstraram que a superfície (111) mostrou um band gap indireto de 0,11 eV na transição DT – G, enquanto as superfícies (110) e (311) apresentaram band gaps diretos de 0,16 eV com transição G – G e 0,17 eV com transição DT – DT, respectivamente. As demais superfícies não apresentaram valores de *band gap* como consequência da superposição dos níveis de BV e BC. A análise das

EB para as superfícies demonstra um menor espaçamento entre os níveis de energia, demonstrando a existência do topo da BV e mínimo da BC em uma faixa reduzida de energia.

O presente estudo também foca na análise das propriedades fotocatalíticas do material semiconductor proposto. Nesse contexto, além da interação do material com radiação de comprimentos de onda adequados, definido pelo *band gap* do material, é importante que os portadores de carga fotogerados tenham uma recombinação desacelerada para que o processo possa acontecer de forma eficiente. A estabilidade e mobilidade dos portadores de carga gerados durante o processo de excitação eletrônica pode ser acessada por meio da análise de suas massas efetivas, obtidas através de uma análise estatística da EB. Conforme esperado, portadores de carga com massas efetivas elevadas apresentam mobilidade reduzida. Além disso, elétrons e buracos com valores de massas efetivas semelhantes (indicados por valores para a razão entre 0,5 e 1,5 para a razão de massas efetivas m_h^*/m_e^*) evidenciam uma rápida recombinação do par elétron-buraco, fazendo com que processos fotocatalíticos não sejam eficientes.

Conforme apresentado na **Tabela 4**, as propriedades eletrônicas e fotocatalíticas do *bulk* e superfícies do SiO₂ com estrutura de fluorita foram analisadas em termos de *band gap* (E_g), massas efetivas de buracos (m_h^*) e elétrons (m_e^*). Para que um material possa ser aplicado em processos fotocatalíticos este deve apresentar um *band gap* adequado combinado a boa estabilidade de portadores de carga, possibilitando que estes possam participar de reações de redução e oxidação com moléculas adsorvidas de superfície. Para o *bulk*, o *gap* encontrado é característico de materiais semicondutores combinado a uma taxa de recombinação diferente do esperado para fotocatalisadores, indicando uma rápida recombinação dos portadores de carga.

Embora o presente trabalho avalie as principais características requeridas para um bom fotocatalisador, é importante mencionar que apenas o *bulk* do SiO₂ pode ser considerado para tal finalidade, uma vez que todas as superfícies calculadas apresentaram *band gap* condutores. Esse comportamento é comum para algumas direções de superfícies de um material, sendo geralmente observado para superfícies de baixa estabilidade termodinâmica e de alta concentração de defeitos. No caso particular do presente trabalho, embora algumas superfícies apresentem tais características, a confirmação de que as propriedades eletrônicas calculadas se referem realmente ao sistema real se dará a partir de cálculos adicionais considerando modelos de maior espessura. Caso se confirmem, os valores obtidos sugerem um potencial tecnológico promissor para aplicação em dispositivos eletrônicos.

Em termos das massas efetivas, os resultados obtidos demonstram que as massas efetivas de elétrons e buracos variam amplamente entre as superfícies. No entanto, a taxa de recombinação entre os elétrons em buracos para todas as superfícies mostra-se bastante similar em todos os casos, sendo esperados processos de recombinação retardados para os portadores de carga negativa e positiva na estrutura eletrônica do material.

Tabela 4. *Band gap* e massas efetivas para os buracos e elétrons gerados durante o processo de condução eletrônica para o *bulk* e superfície do SiO₂ na fase fluorita.

	<i>Band gap</i> (eV)	m_h^*/m_e^*	m_h^*	m_e^*
Bulk	3,36	0,68	0,16	0,24
(111)	0,11	5,91	0,47	0,08
(331)	0	4,65	0,49	0,10
(110)	0,16	24,15	4,91	0,20
(311)	0,17	1,46	0,21	0,14
(210)	0	0,42	0,11	0,27
(100)	0	2,78	0,18	0,06

Fonte: elaborado pela autora

Além das massas efetivas, a concentração de portadores de carga no SiO₂ e sua variação em função do aumento da temperatura foram também determinadas. Os resultados obtidos (**Tabela 5**) demonstra uma maior concentração de buracos na estrutura eletrônica do material, indicando maior influência desse portador no processo de condução eletrônica. Esse é o caso das superfícies (331), (311), (210) e (100). Por outro lado, as superfícies (111), (110) e o bulk apresentam maior concentração de elétrons na estrutura eletrônica. A alteração do portador de carga majoritário em função da alteração da direção de superfície se deve aos efeitos dos tipos de defeitos encontrados em cada uma destas, tal comportamento já foi observado na literatura para outros materiais.⁵⁰ Ademais, em todos os casos, a concentração dos portadores de carga aumenta em função do aumento da temperatura, sendo esse comportamento usual de materiais semicondutores.

Tabela 5. Densidade de portadores de carga para *bulk* e superfícies do SiO₂ em diferentes temperaturas.

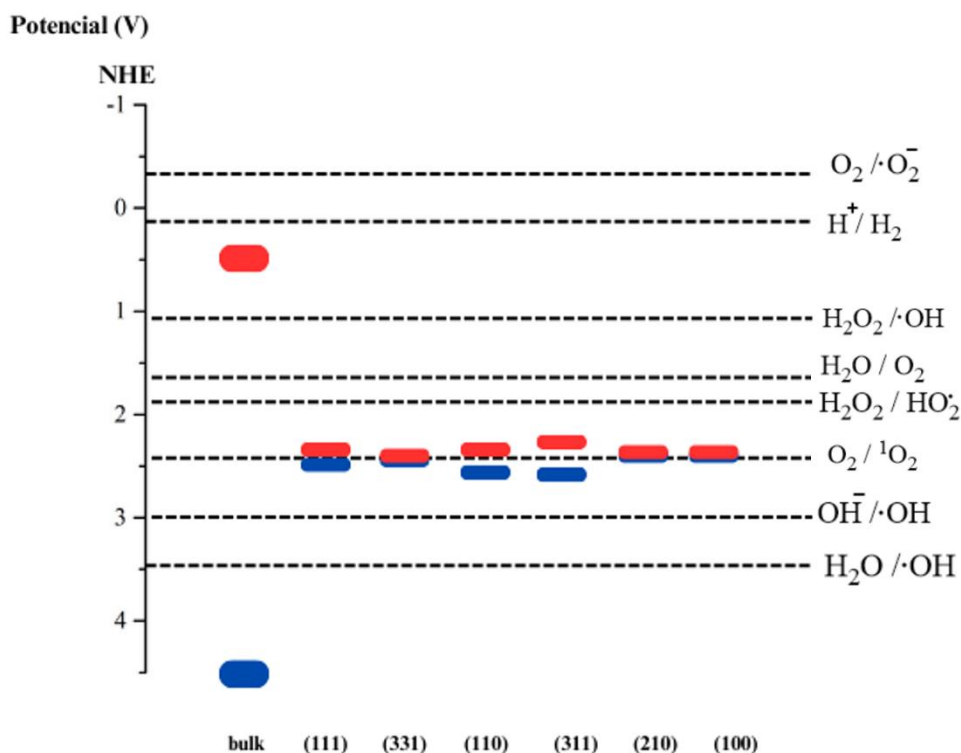
	Portador de carga majoritário	Densidade de Carga (cm ⁻³)					
		300 K		600 K		900 K	
		buracos	elétrons	buracos	elétrons	buracos	elétrons
Bulk	e ⁻	1,69.10 ²²	7,34.10 ²²	1,74.10 ²²	7,52.10 ²²	1,84.10 ²²	7,97.10 ²²
(111)	e ⁻	0,14.10 ²²	1,86.10 ²²	0,14.10 ²²	1,88.10 ²²	0,15.10 ²²	3,35.10 ²²
(331)	h ⁺	0,72.10 ²²	0,22.10 ²²	0,76.10 ²²	0,23.10 ²²	0,82.10 ²²	0,40.10 ²²
(110)	e ⁻	0,04.10 ²²	0,92.10 ²²	0,04.10 ²²	0,96.10 ²²	0,04.10 ²²	1,70.10 ²²
(311)	h ⁺	0,97.10 ²²	0,22.10 ²²	0,99.10 ²²	0,22.10 ²²	1,05.10 ²²	0,39.10 ²²
(210)	h ⁺	0,56.10 ²²	0,12.10 ²²	0,57.10 ²²	0,12.10 ²²	0,60.10 ²²	0,22.10 ²²
(100)	h ⁺	3,57.10 ²²	0,71.10 ²²	3,62.10 ²²	0,72.10 ²²	3,77.10 ²²	1,28.10 ²²

Fonte: elaborado pela autora

A análise da densidade dos portadores de carga (**Tabela 5**) em conjunto das massas efetivas de elétrons e buracos (**Tabela 4**) fornece informações sobre a eficiência do processo de condução eletrônica no material. Desse modo, um processo de condução eletrônica eficiente está relacionado a materiais cujo portador de carga em maior quantidade apresente a menor massa efetiva, ou seja, apresente a maior mobilidade. Para os sistemas investigados, tais características são observadas para as superfícies (110), (111) e (210) do SiO₂, indicando estas como potenciais candidatas para aplicação em dispositivos eletrônicos.

Por fim, cabe mencionar que, em virtude dos valores de *band gap* e estabilidades de portadores de carga encontrados, somente o SiO₂ na forma de *bulk* apresenta potencial fotocatalítico de interesse para aplicações em processos de fotodegradação sob luz visível ou ultravioleta. Uma análise adicional nesse contexto consiste na avaliação dos potenciais de borda BV e BC do material comparada aos potenciais de reação de espécies reativas de O (ROS, do inglês *Reactive Oxygen Species*). Isso se faz importante devido ao papel crucial dessas espécies na degradação de contaminantes orgânicos, microplásticos e na atividade biocida de um material. Conforme resultados obtidos na **Figura 8**, o *bulk* do SiO₂ é capaz de gerar seis diferentes pares *redox* e, portanto, espera-se boa atividade fotocatalítica e biocida, apontando esse material como candidato em potencial para esse tipo de aplicação.

Figura 8. Potencial da banda de valência (azul) e condução (vermelho) para as superfícies e o *bulk* do SiO₂ em relação ao eletrodo padrão de H (NHE).



Fonte: elaborado pela autora

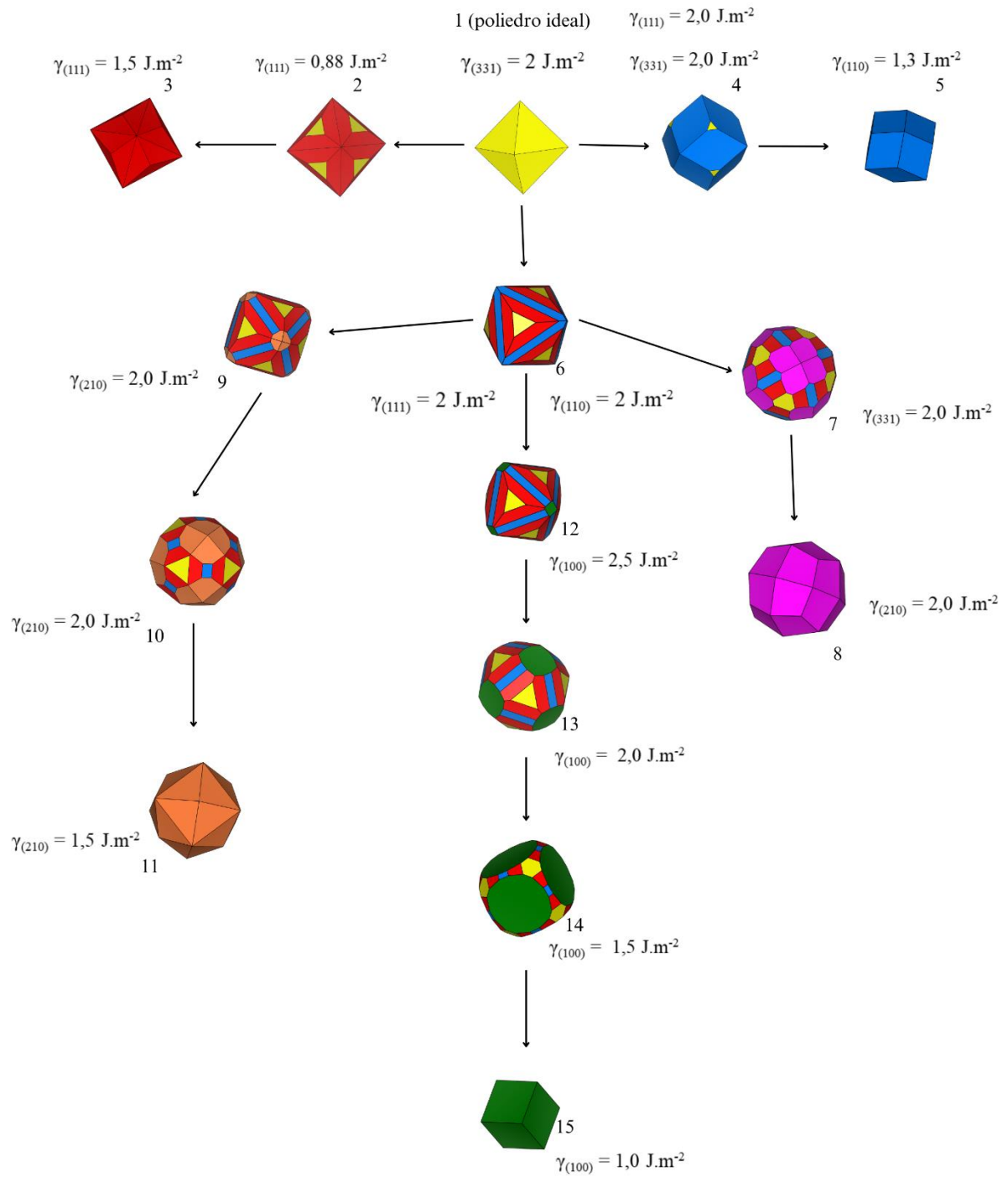
5.1.3 Propriedades Morfológicas

Uma análise morfológica dos materiais foi conduzida utilizando o modelo termodinâmico de Wulff-Gibbs, que permitiu a obtenção de um poliedro ideal a partir dos valores de energia de superfície (γ) calculados para cada direção. Com base nisso, diferentes morfologias foram propostas ao alterar arbitrariamente as energias das superfícies, gerando uma ampla gama de morfologias possíveis para cada material, organizadas em diagramas conhecidos como árvores morfológicas, ilustrada na **Figura 9**. Ressalta-se que diferentes morfologias de um material podem ser acessadas por meio rotas ou condições sintéticas diferentes e que o modelo de Wulff é apenas uma ferramenta teórica para predição de morfologias possíveis e as superfícies expostas em cada uma destas.

As morfologias possíveis incluem morfologias no formato de um prisma (1) para a morfologia ideal, que se subdivide em cinco ramos distintos, sendo obtidas formas cúbicas

compostas unicamente por uma superfície conforme apresentado em 3, 5 e 15. De modo geral, entre os poliedros 6 até o 14, suas formas geométricas são relativamente semelhantes, indicando que as propriedades do material nessas configurações cristalinas também são parecidas. Vale ressaltar que a simulação da morfologia é estritamente teórica, visto que ainda não há dados experimentais a fim de comparações, entretanto, uma vez que as propriedades de cada morfologia dependem de suas superfícies expostas, espera-se que todos os formatos de partícula apresentem ótimas propriedades eletrônicas.

Figura 9. Conjunto de morfologias possíveis para a fase fluorita do SiO₂.



Fonte: elaborada pela autora

5.2 SiO₂ dopado com Nb

Uma vez avaliadas as propriedades de *bulk* e superfície do SiO₂ na forma pura, a próxima etapa desse trabalho consistiu no estudo da influência da dopagem de Nb sobre as propriedades estruturais e eletrônicas das superfícies do material. Para tanto, algumas direções de superfície foram dopadas, em diferentes proporções, com átomos de Nb, em seu estado de oxidação 5⁺, a partir da substituição de átomos de Si na estrutura.

5.2.1 Propriedades Estruturais

Conforme a **Tabela 6** mostra, o número de coordenação dos átomos de Si é bastante afetado após a inserção de átomos de Nb na estrutura, sendo observados sítios tetraédricos ou octa-coordenados para esse elemento. A comparação das superfícies antes e depois da dopagem demonstra também que há uma redução da densidade de defeitos ao redor do átomo de Si, indicando um possível deslocamento de átomos de O para região próxima dessa espécie. Esse comportamento pode ser um indicativo de que as vacâncias de O se acomodam de forma mais estável ao redor dos sítios de impureza. Mais especificamente, esse aumento da coordenação é observado para todas as superfícies exceto a superfície (311) que demonstrou uma redução no número de coordenação do silício

Por sua vez, os resultados demonstram a existência dos átomos de Nb em sítios bastante irregulares na superfície, sendo observados *cluster* [NbO₄], [NbO₆] e [NbO₇]. Cabe mencionar que a energia de superfície para os sistemas dopados não foi avaliada por dois motivos principais. O primeiro deles reside na não obtenção de um modelo de *bulk* dopado em tempo hábil para o fechamento desse trabalho, esse modelo é fundamental pois serve de referência para obtenção do valor de γ (**Equação 6**). A segunda razão que impede a avaliação das energias de superfície é resultado da obtenção de modelos com diferentes porcentagens de dopagens, tornando a comparação das energias inconclusiva. Ademais, vale ressaltar que a única superfície que apresentou uma diminuição no número de coordenação do metal foi a mesma superfície que teve a maior porcentagem de dopante em sua estrutura. A superfície (311) teve 66,6% de seus átomos de silício substituídos por nióbio devido seu pequeno tamanho. Dessa forma, os resultados apresentados por ela podem estar relacionados a grande porcentagem de substituição, sendo necessário novos cálculos em superfícies padronizadas para a avaliação mais confiável desses dados.

Tabela 6. Propriedades estruturais das superfícies de SiO₂ dopado com Nb

Superfície	Número de Coordenação (Nb)	Número de Coordenação (Si)
(331)	7	7
(110)	6	8
(311)	4	4
(210)	6	5

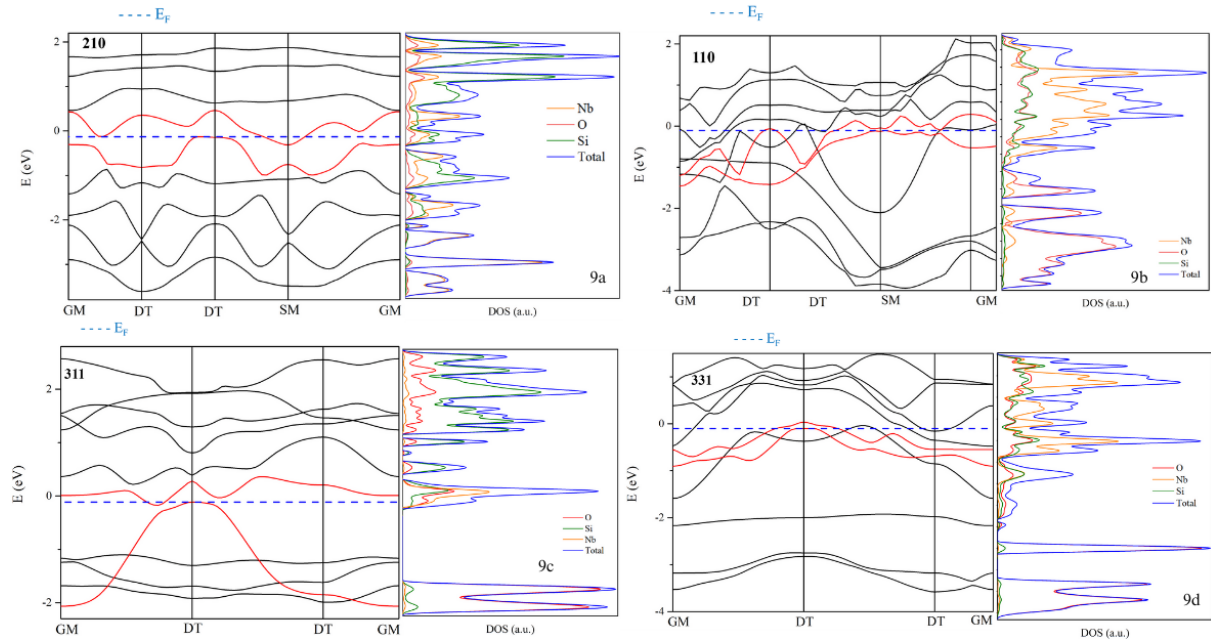
Fonte: elaborado pela autora

5.2.2 Propriedades Eletrônicas

Assim como realizado para a fluorita em sua forma pura, as propriedades eletrônicas do material dopado foram investigadas por meio de análises de DOS e EB (**Figura 9a-d**). Conforme observado, o Nb apresenta maior densidade de estados na região de maior energia, contribuindo para formação da região de E_F . Por sua vez, os átomos de Si e O contribuem para formação dos níveis de energia mais distantes do E_F . De tal modo, pode-se esperar que a transição eletrônica nos materiais dopados seja principalmente relacionada aos níveis oriundos da espécie dopante.

A análise de EB demonstra que o caráter encontrado para o SiO₂ na forma pura se mantém, sendo observados níveis de energia bastante dependentes dos pontos de alta simetria da Zona de Brillouin e com separação de energia bem definida. Por outro lado, os níveis de energia da BC para (311) e (331) e da BC para a superfície (210) apresentaram o comportamento de “*flat bands*”, como mencionado anteriormente. O surgimento de um maior número de níveis com esse comportamento é resultado da maior concentração de vacâncias no sistema, seja pela inserção do dopante ou pela criação de vacâncias necessárias para o balanço de carga na construção do modelo.

Figura 10. Densidade dos estados projetada e estrutura de bandas para as superfícies da fase fluorita do SiO₂ dopado com Nb.



Fonte: elaborado pela autora

As massas efetivas dos portadores de carga também foram avaliadas e os dados fornecem informações importantes sobre como a dopagem influencia o transporte de carga, impactando diretamente a mobilidade dos portadores. Os resultados obtidos (**Tabela 7**) demonstram uma boa razão entre as massas efetivas dos elétrons e buracos gerados, indicando um processo de recombinação desacelerado, mantendo o comportamento encontrado para a fluorita de SiO₂ na forma pura.

Tabela 7. Massas efetivas para os buracos e elétrons para as superfícies do SiO₂ dopado com Nb.

Massas Efetivas				
SiO ₂ (Fluorita dopada)				
	Band gap (eV)	m_h^*/m_e^*	m_h^*	m_e^*
110	0	2,10	0,20	0,09
210	0	2,36	0,39	0,16
311	0	3,08	0,23	0,07
331	0	2,49	0,21	0,085

Fonte: elaborado pela autora

Por sua vez, a análise da concentração dos portadores de carga aponta que a inserção de íons de Nb^{5+} leva a modificação do portador de carga preferencial nas superfícies (110), (311) e (331) que passam a apresentar uma maior dependência de elétrons no processo de condução eletrônica. Para a superfície (210) não houve alteração do portador de carga principal, no entanto, observa-se uma menor diferença na concentração de ambos os portadores de carga, indicando um processo de condução eletrônica menos dependente do portador majoritário. É importante mencionar também o efeito característico de aumento da concentração de portadores em função do aumento da temperatura. Por fim, combinando os resultados apresentados nas **Tabelas 8 e 9**, pode-se estimar a eficiência do processo de condução eletrônica a partir da mobilidade dos portadores em maior quantidade. De tal modo, espera-se processos de condução eletrônica de boa eficiência para todas as superfícies avaliadas.

Tabela 8. Densidade de portadores de carga para as superfícies do SiO_2 dopadas com Nb em diferentes temperaturas.

Portador de carga		Densidade de Carga cm ⁻³					
		300 K		600 K		900 K	
majoritário		buracos	elétrons	buracos	elétrons	buracos	elétrons
110	e ⁻	0,11.10 ²²	1,0.10 ²²	0,12.10 ²²	1,14.10 ²²	0,14.10 ²²	1,91.10 ²²
210	h ⁺	0,33.10 ²²	0,15.10 ²²	0,35.10 ²²	0,17.10 ²²	0,39.10 ²²	0,29.10 ²²
311	e ⁻	0,46.10 ²²	0,46.10 ²²	0,51.10 ²²	0,51.10 ²²	0,56.10 ²²	0,87.10 ²²
331	e ⁻	0,27.10 ²²	0,33.10 ²²	0,30.10 ²²	0,34.10 ²²	0,34.10 ²²	0,61.10 ²²

Fonte: elaborado pela autora

De modo geral, os resultados obtidos demonstram a influência dos átomos de Nb sobre as propriedades eletrônicas do material se dá por meio da inserção de estados de energia próximos ao E_F acentuando o caráter condutor observado para as superfícies de SiO_2 . Em termos do comportamento dos portadores de carga, nota-se que a influência da dopagem se dá através de um aumento na densidade de elétrons na estrutura eletrônica do material, classificando o Nb^{5+} como uma impureza doadora.

6. CONCLUSÕES

A partir do exposto, conclui-se que metodologia da Teoria do Funcional da Densidade foi bastante eficiente para o estudo das propriedades do *bulk* e superfícies de SiO₂ na fase fluorita, desvendando propriedades ainda não relatadas na literatura experimentalmente tais como suas características eletrônicas, estruturais e morfológicas. Dessa maneira foi estimada a energia de *band gap* para a fluorita de 3,36 eV provando que a fase cúbica do polimorfo possui propriedades semicondutoras, diferentemente de seu possível precursor a stishovita e também dos de mais polimorfos de dióxido de silício conhecidos por serem isolantes.

Em relação às propriedades estruturais, os resultados mostraram que de forma geral, a energia de superfície da fase fluorita de SiO₂ é mais dependente do número de ligações faltantes ao redor do átomo de Si que do que da composição química das superfícies. Para as propriedades eletrônicas, foi evidenciado a maior contribuição dos átomos de Si para formação da região da BC, enquanto a banda de valência é majoritariamente formada por átomos de O. No caso das superfícies, os resultados obtidos sugerem que as superfícies apresentam o mesmo comportamento, com exceção das direções (111), (331) e (110) que mostram uma inversão para a contribuição das espécies em cada região de energia. A análise da estrutura eletrônica mostra também a existência de *band gaps* condutores para todas as superfícies e, embora estes sejam aliados a boas estabilidades de portadores de carga, indicam que apenas a forma de *bulk* do SiO₂ possui potencial fotocatalítico. Esse potencial, por sua vez, é corroborado pela capacidade do *bulk* em gerar diferentes espécies reativas de oxigênio.

O estudo de dopagem com Nb⁵⁺ demonstrou uma influência principal sobre os níveis de energia próximos ao nível de Fermi, mantendo os *gaps* condutores encontrados para a superfície. Sobretudo. A respeito das propriedades estruturais, viu-se que a inserção do nióbio diminuiu a quantidade de vacância para mais da metade das superfícies analisadas, podendo indicar um possível deslocamento de átomos de oxigênio para a região próxima dessa espécie. Esse comportamento pode indicar que as vacâncias de oxigênio se acomodaram de forma mais estável ao redor dos sítios de impureza. Destaca-se, por fim, a influência da dopagem sobre a concentração dos portadores de carga, uma vez que a densidade de elétrons aumentou após a dopagem, classificando o Nb como uma impureza doadora.

Por hora os resultados óbitos mostraram que as superfícies estudadas, tanto as da forma pura quanto as dopadas, possuem boas aplicações em dispositivos eletrônicos. Enquanto o *bulk* apresentou características semicondutoras ainda pouco reconhecidas nos polimorfos de dióxido de silício. Uma vez que os diferentes tamanhos de superfície e diferentes porcentagens de

dopagem foram avaliados, cálculos adicionais serão futuramente realizados para uma descrição mais ampla da influência de Nb sobre as propriedades do SiO₂.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

As perspectivas futuras desse trabalho consistem na obtenção de modelos de superfície com espessuras superiores a 10 Å, que garantem maior representatividade dos fenômenos de superfície observados experimentalmente. A partir dos modelos de maior espessura, espera-se também realizar uma análise da dopagem de forma sistemática, de modo que porcentagens similares de Nb sejam consideradas para todas as superfícies, de modo a oferecer uma visão ampla do efeito da dopagem sobre as propriedades do sistema.

8. REFERÊNCIAS

- [1] FITZSIMMONS, J. Information technology and the third industrial revolution. **The Electronic Library**, v. 12, n. 5, p. 295-297, 1994.
- [2] ORTON, J. W. **The Story of Semiconductors**. OUP Oxford, 2004.
- [3] BALAHUROVSKA, I. The Role of Leadership in Industry 4.0 %J System Safety: Human - Technical Facility - Environment. v. 5, n. 1, p. 66-74, 2023.
- [4] OLIVEIRA, G. B. D.; ANJOS, I. M. D. S.; SANTOS, J. A. Conflito entre Estados Unidos e China na relação dos semicondutores. **International Seven Journal of Multidisciplinary**, v. 3, n. 1, 2024.
- [5] FERREIRA, F. R. M.; QUEIROZ, F. A. D.; CARVALHO, L. F. D. S. A Revolução Biotecnológica: história e indústria no Brasil. **Khronos**, n. 16, p. 72-98, 2024.
- [6] NELSON, R.; WINTER, S. In search of useful theory of innovation. **Research Policy**, v. 22, n. 2, p. 108-108, 1993.
- [7] Demanda por semicondutores pode triplicar até 2030, segundo estudo.
. Valor Econômico
2023. Disponível em: < <https://valor.globo.com/mundo/noticia/2023/01/26/demanda-por-semicondutores-pode-triplicar-at-2030-segundo-estudo.ghtml> >. Acesso em: 15/11/2024.
- [8] Brasil lidera produção global de nióbio e se destaca como principal detentor das reservas. 2024. Disponível em: < <https://agenciagov.ebc.com.br/noticias/202403/brasil-lidera-producao-global-de-niobio-e-se-destaca-como-principal-detentor-das-reservas> >. Acesso em: 15/11/2024.
- [9] ZHUO, Y. Computational chemistry review article. **Applied and Computational Engineering**, v. 61, p. 262-273, 2024.
- [10] WEST, A. R. **Basic Solid State Chemistry**. 2. Chichester, England: John Wiley & Sons, 1999. 496.
- [11] PAUFLER, P. Solid state chemistry: an introduction . 3rd Edition. By Lesley E. Smart and Elaine A. Moore. Pp. 407. Boca Raton: Taylor and Francis. **Journal of Applied Crystallography**, v. 39, 2006.

- [12] CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials: Science and Engineering**. Springer New York, 2013.
- [13] MISRA, P. K. Chapter 1 - Basic Properties of Crystals. In: MISRA, P. K. (Ed.). **Physics of Condensed Matter**. Boston: Academic Press, 2012. p.1-35.
- [14] DONNAY, J. D. H.; HARKER, D. A new law of crystal morphology extending the Law of Bravais. **American Mineralogist**, v. 22, n. 5, p. 446-467, 1937.
- [15] ROPP, R. C. **Solid state chemistry / by R.C. Ropp**. 1st ed. Amsterdam ;: Elsevier, 2003.
- [16] RAO, C. N. R.; GOPALAKRISHNAN, J. **New directions in solid state chemistry**. 2. Cambridge, England: Cambridge University Press, 2010.
- [17] REZENDE, S. M. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. Editora Livraria da Física, 2004.
- [18] SWART, J. W. **Semicondutores: FUNDAMENTOS, TECNICAS E APLICAÇÕES**. UNICAMP.
- [19] GUPTA, R. P. Electronic structure of crystalline and amorphous silicon dioxide. **Physical Review B**, v. 32, n. 12, p. 8278-8292, 1985.
- [20] CALLISTER, W. **Ciência e Engenharia de Materiais**. 2004. 910.
- [21] GÜLER, E.; UĞUR, G.; UĞUR, Ş.; GÜLER, M. A theoretical study for the band gap energies of the most common silica polymorphs. **Chinese Journal of Physics**, v. 65, p. 472-480, 2020.
- [22] WARDANI, D. A. P.; HARIYANTO, B.; KURNIAWATI, N.; HAR, N. P.; DARMAWAN, N.; IRZAMAN, I. Functional Groups, Band Gap Energy, and Morphology Properties of Annealed Silicon Dioxide (SiO₂). **Egyptian Journal of Chemistry**, v. 66, n. 3, p. 529-535, 2023.
- [23] VLACH, S. R. F. A classe dos tectossilicatos: guia geral da teoria. **Geologia USP**, v. 1, p. 4, 2002.
- [24] KESKAR, N. R.; CHELIKOWSKY, J. R. Structural properties of nine silica polymorphs. **Physical Review B**, v. 46, n. 1, p. 1-13, 1992.

- [25] ONO, S.; PAWAR, R. Fluorite-type materials in the monolayer limit. **Physical Review Materials**, v. 8, n. 9, p. 094002, 2024.
- [26] DE MORAES BRANCO, P. **Dicionário de mineralogia e gemologia**. Oficina de Textos, 851.
- [27] WANG, J.; WANG, Z.; WANG, W.; WANG, Y.; HU, X.; LIU, J.; GONG, X.; MIAO, W.; DING, L.; LI, X.; TANG, J. Synthesis, modification and application of titanium dioxide nanoparticles: a review. **Nanoscale**, v. 14, n. 18, p. 6709-6734, 2022.
- [28] OK, K.-C.; PARK, Y.; CHUNG, K.-B.; PARK, J.-S. The effect of Nb doping on the performance and stability of TiO_x devices. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 46, p. 295102, 2013.
- [29] THEBE, M. J.; MOLOI, S. J.; MSIMANGA, M. Changes in electrical properties and conduction mechanisms of Pd/n-Si diodes due to niobium dopant. **Materials Science and Engineering: B**, v. 273, p. 115392, 2021.
- [30] ZHANG, L.; YING, J. Y. Synthesis and characterization of mesoporous niobium-doped silica molecular sieves. **AIChE J.**, v. 43, n. S11, p. 2793-2801, 1997.
- [31] JONES, R. O. Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future. **Reviews of Modern Physics**, v. 87, n. 3, p. 897-923, 2015.
- [32] BECKE, A. D. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 2, p. 1372-1377, 1993.
- [33] BURKE, K. Perspective on density functional theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 136, n. 15, 2012.
- [34] BECKE, A. D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. **The Journal of Chemical Physics**, v. 140, n. 18, 2014.
- [35] LEWARS, E. G. **Computational chemistry**. Tucson, AZ: Kluwer Academic, 2003. 484.
- [36] GONÇALVES, M.; SILVA, W. Teoria do Funcional de Densidade (TFD):: Uma Aplicação em Agentes de Contraste. **Ciência ET Praxis**, v. 15, p. 16-24, 2022.
- [37] CORÀ, F.; ALFREDSSON, M.; MALLIA, G.; MIDDLEMISS, D. S.; MACKRODT, W. C.; DOVESI, R.; ORLANDO, R. The Performance of Hybrid Density Functionals in Solid State Chemistry. In: KALTSOYANNIS, N.eMCGRADY, J. E. (Ed.). **Principles and**

Applications of Density Functional Theory in Inorganic Chemistry II. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004. p.171-232.

[38] DE LA PIERRE, M.; ORLANDO, R.; FERRABONE, M.; ZICOVICH-WILSON, C. M.; DOVESI, R. Exploitation of symmetry in periodic Self-Consistent-Field ab initio calculations: application to large three-dimensional compounds. **Science China Chemistry**, v. 57, n. 10, p. 1418-1426, 2014.

[39] PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, v. 23, n. 10, p. 5048-5079, 1981.

[40] WULFF, G. J. Z. F. K.-C. M. XXV. Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Krystallflächen. v. 34, p. 449 - 530, 1901.

[41] DOVESI, R.; ORLANDO, R.; CIVALLERI, B.; ROETTI, C.; SAUNDERS, V. R.; ZICOVICH-WILSON, C. M. CRYSTAL: a computational tool for the ab initio study of the electronic properties of crystals. v. 220, n. 5-6, p. 571-573, 2005.

[42] GOMES, E. O.; FABRIS, G. S. L.; FERRER, M. M.; MOTTA, F. V.; BOMIO, M. R. D.; ANDRES, J.; LONGO, E.; SAMBRANO, J. R. Computational procedure to an accurate DFT simulation to solid state systems. **Computational Materials Science**, v. 170, p. 109176, 2019.

[43] SUN, W.; CEDER, G. Efficient creation and convergence of surface slabs. **Surface Science**, v. 617, p. 53-59, 2013.

[44] DFT Calculations for Surfaces of Solids. In: (Ed.). **Density Functional Theory**, 2009. p.83-112.

[45] WASSERMAN, A. L. Effective Mass☆. In: (Ed.). **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**: Elsevier, 2017.

[46] LACERDA, L. H.; SAN-MIGUEL, M. DFT approaches unraveling the surface and morphological properties of MnMoO₄. **Applied Surface Science**, p. 150882, 2021.

[47] LIU, J.; FU, X.; CHEN, S. Electronic structure and optical properties of Ag₃PO₄ photocatalyst calculated by hybrid density functional method. **Applied Physics Letters**, v. 99, 2011.

[48] DA SILVEIRA LACERDA, L. H.; DE LAZARO, S. R. Theoretical investigation on the surface and morphological properties of lead nickelate multiferroics: vacancy dependency. **Journal of Materials Science**, v. 55, n. 16, p. 6875-6890, 2020.

- [49] LACERDA, L. H. S.; DE LAZARO, S. R. Surface and morphology investigation of FeCrO₃ material in ilmenite-, corundum- and lithium niobate- polymorphs. **Surfaces and Interfaces**, v. 22, p. 100837, 2021.
- [50] LACERDA, L. H. D. S.; SAN-MIGUEL, M. A.; DE LAZARO, S. R. Surface and morphological studies of LiNbO₃: p-type semiconductivity on stoichiometric surfaces. **New Journal of Chemistry**, v. 45, n. 36, p. 16594-16605, 2021.
- [51] MA, Y.; WANG, X.; JIA, Y.; CHEN, X.; HAN, H.; LI, C. Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations. **Chemical reviews**, v. 114, 2014.
- [52] KLIER, K.; SPIRKO, J. A.; LANDSKRON, K. M. Optical absorption anisotropy of high-density, wide-gap, high-hardness SiO₂ polymorphs seifertite, stishovite, and coesite. v. 100, n. 1, p. 120-129, 2015.