

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ**

**CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ESTUDO DFT DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS,  
ELETRÔNICAS E ÓPTICAS DO CRISTAL DO  
TRIÓXIDO DE TUNGSTÊNIO.**

**WELLITON SILVA COSTA**

**ORIENTADOR: PROF. DR. ANTONIO DE MACEDO FILHO**

**CO-ORIENTADOR: PROF. DR. ACRÍSIO LINS DE AGUIAR**

**PROF. DR. AGMAEL MENDONÇA SILVA**

Teresina – PI  
2019

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ**

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTUDO DFT DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS  
ELETRÔNICAS E ÓPTICAS DO CRISTAL DO  
TRIÓXIDO DE TUNGSTÊNIO**

**WELLITON SILVA COSTA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química Teórica e Computacional  
Orientador: Prof. Dr. Antonio de Macedo Filho.

Teresina – PI

2019

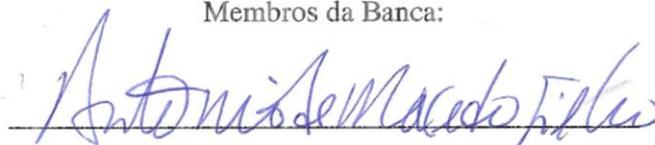
**“ESTUDO DFT DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E ÓPTICAS DO CRISTAL WO<sub>3</sub>”.**

**Welliton Silva Costa**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química

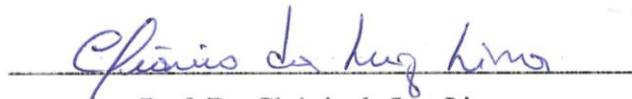
Aprovado em 23 de julho de 2019.

Membros da Banca:



Prof. Dr. Antonio de Macedo Filho

(Presidente da Banca – UESPI)



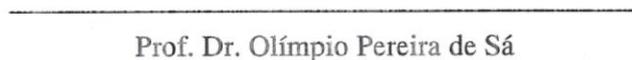
Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima

(Membro Titular – UFPI)



Prof. Dr. José Joaquim de Sousa Melo

(Membro Titular – IFMA)



Prof. Dr. Olímpio Pereira de Sá

(Membro Titular – UESPI)

Teresina – PI

2019

*À minha mãe e  
minha vó Francisca Araújo (in memoriam).*

## AGRADECIMENTOS

---

- ❖ Primeiramente agradecer à Deus por ter me dado paciência, força e determinação para perseverar nessa difícil caminhada.
- ❖ À minha família, em especial a minha mãe Maria do Socorro e minha tia Maria de Lourdes pelo apoio.
- ❖ Ao professor Dr. Antonio de Macedo Filho, pela orientação, pela paciência e pela liberdade de trabalho.
- ❖ Ao professor Dr. Acrísio Lins de Aguiar pela grande ajuda e assistência com o SIESTA, pelos *scripts* e todas as soluções que ele é capaz.
- ❖ Ao professor Dr. Cleânio da Luz lima e ao professor Dr. Agmael Mendonça Silva que disponibilizaram uma fração de seus tempos para uma produtiva discussão desse trabalho.
- ❖ Aos meus amigos (as) e colegas pelo companheirismo, discussões e diversões: Josiel Crispim, Maria do Socorro (Socorrinha), Rudielson, Rayla, e todos que estiveram presentes ao longo dessa caminhada.
- ❖ Ao Programa de Pós-Graduação em Química.
- ❖ Ao grupo de Física Teórica e Modelagem Computacional (FTMC) UESPI/Piripiri.
- ❖ Ao FisMat/UFPI e ao Laboratório de Simulação Computacional Cajuína (LSCC) pelo apoio computacional.
- ❖ À FAPEPI pelo apoio financeiro e ao CNPQ.

*“O insucesso é apenas uma oportunidade para  
recomeçar com mais inteligência.”*

*(Henry Ford)*

## RESUMO

Nos últimos anos, devido às suas características de semicondutor e potencial aplicação industrial, o  $\text{WO}_3$  atraiu atenção e interesse consideráveis. Assim, neste trabalho, investigamos as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas referentes aos cristais cúbico, ortorrômbico, tetragonal e monoclinico. Todas as propriedades de interesse foram obtidas da teoria do funcional da densidade empregando o método de aproximação do gradiente generalizado. Nossos resultados numéricos corroboram com dados experimentais, ratificando o caráter semicondutor do cristal  $\text{WO}_3$ . Um resultado peculiar é aquele apresentado pela fase cristalina tetragonal, na qual se fornece um valor de gap em torno de 0,18eV, relativamente menor que as outras fases, caracterizando, além disso, uma transição pseudo-direta. Por outro lado, obtivemos uma transição indireta ( $R \rightarrow \Gamma$ ) para a fase cúbica e transição direta ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ) para as fases cristalinas ortorrômbica e monoclinica. Quanto aos cálculos de estados de densidade parcial, a maior contribuição referente às bandas de valência e condução corresponde aos orbitais  $p$  e  $d$ , ambos relacionados aos átomos de oxigênio e tungstênio, respectivamente. Ainda encontramos uma anisotropia óptica de baixo grau para o coeficiente de absorção e função dielétrica.

**Palavras-chave:** cálculos DFT, Trióxido de tungstênio, semicondutor, anisotropia baixa.

## ABSTRACT

In recent years, due to its semiconductor characteristics and potential industrial application,  $\text{WO}_3$  has attracted considerable attention and interest. Thus, in this work, we investigate the structural, electronic and optical properties related to cubic, orthorhombic, tetragonal and monoclinic crystals. All properties of interest were obtained from the theory of functional density using the generalized gradient approximation method. Our numerical results corroborate with experimental data, confirming the semiconductor character of the  $\text{WO}_3$  crystal. A peculiar result is that presented by the tetragonal crystalline phase, in which a gap value around 0,18eV is provided, relatively smaller than the other phases, characterizing, in addition, a pseudo-direct transition. On the other hand, we obtained an indirect transition ( $R \rightarrow \Gamma$ ) for the cubic phase and direct transition ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ) for the orthorhombic and monoclinic crystalline phases. As for the calculations of partial density states, the largest contribution for the valence and conduction bands corresponds to the p and d orbitals, both related to the oxygen and tungsten atoms, respectively. We still find a low degree optical anisotropy for the absorption coefficient and dielectric function.

**Keywords:** DFT calculations, Tungsten trioxide, semiconductor, low anisotropy

## LISTA DE FIGURAS

---

- Figura 2.1.1.** Espetros Raman com efeito da temperatura na estrutura. a) efeitos em amostra com tamanho de 4 nm. b) efeitos em amostras com tamanhos de 16nm.....19
- Figura 3.1.1.** Diagrama com métodos utilizados no SIESTA para a resolução da Equação de Schrödinger e obtenção das propriedades do WO<sub>3</sub> cristalino.....23
- Figura 4.2.1.** a) Estrutura de bandas do cristal cúbico do WO<sub>3</sub>, calculada com GGA-PBE na faixa de -1 a 4eV. são mostrados *gaps* indiretos de 1,89eV (gap principal) e 1,9eV (gap secundário). O intervalo principal é conectado a partir do máximo da banda de valência até o mínimo da banda de condução ao longo do caminho R →  $\Gamma$ . b) Painéis que retratam as contribuições dos orbitais Os, Op, Ws, Wp e Wd para a densidade de estados dos elétrons.....28
- Figura 4.2.2.** a) Estrutura de bandas do cristal ortorrômbico do WO<sub>3</sub>, calculada com GGA-PBE na faixa de -1 a 4eV. É mostrado um gap direto em torno de 1,45eV (gap principal) e *gaps* indiretos de 1,47eV, 1,48eV e 1,50 eV (gaps secundário). O gap principal é conectado a partir do máximo da banda de valência até o mínimo da banda de condução ao longo do caminho  $\Gamma \rightarrow \Gamma$ , já os secundários ao longo dos caminhos X →  $\Gamma$ ,  $\Gamma \rightarrow Y$  e  $\Gamma \rightarrow X$ . b) Painéis que retratam as contribuições dos orbitais Os, Op, Ws, Wp e Wd para a densidade de estados dos elétrons.....29
- Figura 4.2.3.** a) Estrutura de bandas do cristal tetragonal do WO<sub>3</sub>, calculada com GGA-PBE na faixa de -1 a 4eV. É retratado um gap em torno de 0,18eV ao longo do caminho  $\Gamma$  e Z para as bandas de valência e condução. A característica de banda plana nos leva a seguir possíveis transições  $\Gamma \rightarrow \Gamma$ , Z →  $\Gamma$ ,  $\Gamma \rightarrow Z$  e Z → Z. b) Painéis que retratam as contribuições dos orbitais Os, Op, Ws, Wp e Wd para a densidade de estados dos elétrons.....31
- Figura 4.2.4.** a) Estrutura de bandas do cristal monoclinico do WO<sub>3</sub>, calculada com GGA-PBE na faixa de -1 a 4eV. aqui é mostrado um gap em torno de 1,52eV (gap principal) e *gaps* indireto em torno de 1,55eV e 1,56eV (gaps secundário). O intervalo principal é conectado a partir do máximo da banda de valência até o mínimo da banda de condução ao longo do caminho  $\Gamma \rightarrow \Gamma$ . b) Painéis que retratam as contribuições dos orbitais Os, Op, Ws, Wp e Wd para a densidade de estados dos elétrons.....32
- Figura 4.3.1.** a) Função dielétrica do cristal cúbico do WO<sub>3</sub>, mostrando suas partes real (preta) e imaginária (vermelha). A função dielétrica apresenta o mesmo comportamento em todas as direções 001, 100, 010 e POLY da incidência de luz. b) representação do coeficiente de absorção de

sobreposição relativo às direções 001, 010 e 100 e POLY sem anisotropia.....	35
<b>Figura 4.3.2.</b> a) Função dielétrica do cristal ortorrômbico do $WO_3$ , mostrando suas partes real (preta) e imaginária (vermelha). Aqui é possível ver uma anisotropia fraca, sendo mais acentuada para a direção 100. b) representação do coeficiente de absorção de sobreposição relativo às direções 001,010 e 100 e POLY.....	37
<b>Figura 4.3.3.</b> a) Função dielétrica do cristal tetragonal do $WO_3$ , mostrando suas partes real (preta) e imaginária (vermelha). b) representação do coeficiente de absorção de sobreposição relativo às direções 001,010 e 100 e POLY.....	38
<b>Figura 4.3.4.</b> a) Função dielétrica do cristal monoclinico do $WO_3$ , mostrando suas partes real (preta) e imaginária (vermelha). b) representação do coeficiente de absorção de sobreposição relativo às direções 001,010 e 100 e POLY.....	40
<b>Figura 4.3.5.</b> Extrapolação linear dos coeficientes de absorção calculados via DFT. a) extrapolação para a fase cúbica. b) extrapolação para a fase ortorrômbica.....	41
<b>Figura 4.3.6.</b> Extrapolação linear do coeficiente de absorção calculado via DFT, da fase tetragonal. As extrapolações foram realizadas em dois pontos. À esquerda em baixa energia e à direita, em energia mais elevada.....	42
<b>Figura 4.3.7.</b> Extrapolação linear do coeficiente de absorção calculado via DFT, da fase monoclinica.....	43

## LISTA DE TABELAS

---

<b>Tabela 2.1.1.</b> valores de gap calculados com funcionais híbridos correspondentes à fase tetragonal.....	17
<b>Tabela 3.1.1.</b> Parâmetros estruturais otimizados via DFT, a partir dos parâmetros experimentais dos cartões ICSD. ....	21
<b>Tabela 4.1.1.</b> Diferentes formas cristalinas do $WO_3$ . Essa tabela apresenta os parâmetros de rede, ângulos e volume correspondentes às quatro fases investigadas, obtidos via <i>SIESTA</i> . À esquerda da tabela, está ilustrada a supercélula correspondente à cada fase do $WO_3$ .....	25

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

---

**DZP** – (Função de base Polarizada Double Zeta).

**Ry** – (Rydberg).

**eV** – (eletron-volt).

**Å** – (Angstrom).

**GGA** – (Aproximação do Gradiente Generalizado).

**LDA** – (Aproximação da Densidade Local).

**DFT** – (Teoria do Funcional da Densidade).

**SIESTA** – (Spanish Initiative for Electronic Simulations With Thousands of Atoms).

## SUMÁRIO

---

<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
1.1 Estado da arte .....	13
1.2 Características do trióxido de tungstênio (WO <sub>3</sub> ) .....	13
1.3 Objetivos .....	15
<b>CAPÍTULO 2 – REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>16</b>
2.1 Revisão da literatura .....	16
2.1.1 Óxidos de metais de transição/WO <sub>3</sub> .....	16
2.2 Propriedades do trióxido de tungstênio .....	16
2.2.1 Efeitos da pressão e temperatura nas propriedades do WO <sub>3</sub> .....	18
<b>CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA</b> .....	<b>21</b>
3.1 Parâmetros estruturais .....	21
3.2 Detalhes computacionais .....	22
<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>24</b>
4.1 Propriedades estruturais .....	24
4.2 Propriedades eletrônicas .....	27
4.3 Propriedades ópticas .....	34
<b>CAPÍTULO 5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>44</b>
<b>CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>45</b>
<b>APÊNDICE A*</b> .....	<b>48</b>

# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

---

### 1.1 Estado da arte

### 1.2 Características do trióxido de tungstênio (WO<sub>3</sub>)

O trióxido de tungstênio (WO<sub>3</sub>), é um material bastante estudado por apresentar diferentes estruturas, propriedades físicas e químicas de interesses e diversas aplicações [1]. Trabalhos mostram que esse material apresenta características de um semicondutor do tipo *n* com gap eletrônico ajustável pode ser modificado através do processo de dopagem [2,3,4].

O WO<sub>3</sub> não é prejudicial ao meio ambiente, apresentando excelentes propriedades de adsorção [5]. Por ser um material polimorfo, pode ser encontrado em diversas fases, as quais dependem do processo e das condições de sintetização, como concentração, temperatura e pressão [6]. Na sua forma cristalina, o WO<sub>3</sub> é encontrado nas estruturas hexagonal, monoclinica, ortorrômbica, tetragonal, triclinica e cúbica. Logo, é possível que ocorra transformações estruturais e transições de fase com propriedades químicas e físicas aprimoradas, que lhes confere alto potencial em aplicações científicas e tecnológicas em diferentes campos.

Citam-se o WO<sub>3</sub> aplicado em dispositivos eletrocromicos, em janelas inteligentes, sensores de gás, células solares e catálise que é um dos pilares fundamentais da química verde, a qual consiste em processos que reduzem ou eliminam o uso e a geração de substâncias perigosas [7].

Aproveitando suas propriedades TIE, L. *et al.* 2018, usaram o WO<sub>3</sub> modificado, objetivando melhorar seu desempenho fotocatalítico. Testes em degradação do Cloreto de Metiltionina, que é um corante considerado prejudicial ao meio ambiente, mostraram a eficiência do óxido sendo ativado sob a radiação inclusive na região do visível [3].

HASANI, A. et al. 2018, também utilizou o óxido dopado para melhorar as propriedades eletrocromicas e desenvolver dispositivos mais eficientes. Pretendendo-se desta forma, conservar mais energia e/ou bloqueando a luz solar e também moderar a temperatura [4].

GOVINDASAMY, M. *et al.* 2019, realizaram estudos visando sintetizar eletrodos baseados em  $WO_3$  modificado, para detectar o hormônio progesterona em baixa concentração. Sendo que um nível considerado anormal revela alguns problemas em mulheres que incluem alterações de humor, ansiedade, depressão entre outros [8].

Explorando as propriedades optoeletrônicas do óxido de metal, KAVITHA V. S. *et al.* 2019, fizeram estudos do  $WO_3$  visando melhorar o desempenho de células solares levando em consideração que é um desafio aumentar seu tempo de duração [1].

De grande relevância um estudo recente foi desenvolvido por SINGH S. *et al.* 2019, em que visaram produzir um sensor de trióxido de tungstênio funcionalizado para a captura de bactérias Gram-positivas. A detecção rápida destas, ajuda a decidir o rumo do tratamento, controlar a propagação de doenças e monitorar resistência à antibióticos [9].

Nesse trabalho, objetivamos confrontar nossos resultados com os encontrados na literatura, tanto experimentais quanto teóricos. Aqui pretendemos realizar cálculos teóricos na determinação das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do  $WO_3$  em quatro fases, considerando sua forma cristalina pura. Utilizamos o código computacional SIESTA sendo esse, um programa diferente da maioria dos outros trabalhos encontrados para simulação dos cálculos, empregando o método de Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA-PBE), abinitio a DFT, pois a maioria dos trabalhos teóricos encontrados, empregam métodos semi-empíricos, cujos envolvem parâmetros experimentais, diferentemente, do utilizado neste trabalho. Em resumo, uma das maiores contribuições neste, são informações concedidas sobre algumas alterações que possivelmente, venham a ocorrer nas propriedades, observadas no material em estudo e diferenciadas dos encontrados na literatura.

### 1.3 Objetivos

Esta dissertação visa desenvolver um estudo teórico, haja vista que o uso do método DFT empregado em trabalhos disponíveis na literatura, mostra-se eficiente no cálculo de propriedades para sistemas de muitos corpos. Sobretudo, uma compreensão detalhada dos processos eletrônicos e óptico através de sua caracterização, facilita muito a otimização em seus respectivos dispositivos aplicados. Em resumo, objetivamos obter uma compreensão detalhada de possíveis fatores que possam influenciar até no desempenho de dispositivos óptico e eletrônico.

Especificamente, incluem como meta em nossa proposta, o seguinte:

- Determinar propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do  $\text{WO}_3$ ;
- Para a elucidação destas, pretende-se realizar cálculos de otimização das quatro fases (cúbica, tetragonal, ortorrômbica e monoclinica) do trióxido de tungstênio, para a corroboração delas;
- Realizar cálculos de estrutura de bandas, para a determinação do valor e do tipo de gap de energia e Densidade de Estados Parciais (PDOS) que mostram contribuições de orbitais atômicos na formação das bandas de valência e condução;
- Informar a magnitude de absorção em suas respectivas faixas de energia, através do coeficiente de absorção e com valor do gap óptico, além de sua função dielétrica.

# Capítulo 2

## REFERENCIAL TEÓRICO

---

### 2.1 Revisão da literatura

#### 2.1.1 Óxidos de metais de transição / $WO_3$

Os óxidos de metais de transição constituem uma classe de materiais intensamente investigados atualmente. As propriedades intrínsecas desse tipo de material estão diretamente relacionadas ao seu tamanho e características estruturais. Geralmente na faixa de nano-escala, os materiais tendem a apresentar melhorias nas propriedades mecânicas, físicas e químicas, devido apresentarem uma alta relação área/volume que aumentam à medida que o tamanho das partículas diminui [9]. Neste contexto muitos óxidos foram relatados nos últimos anos, mas os mais investigados são os de baixo custo, não tóxico e abundantes entre outras características. Alguns podem ser sintetizados com facilidade, além de serem ecologicamente viáveis. Os óxidos de metais de transição podem exibir características únicas que os torna uma classe de materiais versátil [4].

Diversas técnicas foram desenvolvidas em trabalhos experimentais, assim como muitos métodos teóricos, visando investigar as propriedades eletrônicas e ópticas do trióxido de tungstênio para várias finalidades.

### 2.2 Propriedades do trióxido de tungstênio

WANG, F. et al. 2011, realizaram um estudo teórico das propriedades eletrônicas de algumas fases do  $WO_3$  e em diferentes temperaturas usando alguns funcionais híbridos, empregando o método DFT. Nesse trabalho, foi possível observar a influência do volume no gap em algumas daquelas fases, assim como compará-lo com os obtidos com outros funcionais. Os resultados mostraram gaps característicos de semicondutores, como o obtido pelo funcional HSE06 pw, que é um dos métodos mais precisos entre os utilizados naquele trabalho [10].

Percebe-se também para diferentes fases, como a tetragonal, valores bem pequenos, 0,69eV, 0,4eV, 0,3eV, 0,41eV e 0,55eV obtidos respectivamente pelos funcionais RPBE pw, PW91 pw, LDA FP-LMTO, PW91 pw (US) e PW91 gto, outros valores podem ser observados na Tabela 2.1.1. Já o método Hartree-Fock determinou um valor exageradamente elevado. A fase monoclinica à temperatura ambiente, nesse trabalho, foi determinada como a mais estável entre as estudadas [10,11].

**Tabela 2.1.1.** valores de gap calculados com funcionais híbridos correspondentes à fase tetragonal [10].

Funcionais	Bases	Volume ( $\text{\AA}^3/\text{cel}$ )	Gap (eV)	Tipo
HF	gto	55,5	8,10	D
RPBE	pw	57,2	0,66	ID
PW91	US	57,1	0,40	PD
PW91	PAW	57,6	0,54	PD
PW91	gto	57,8	0,52	PD
HSE06	pw	55,9	1,71	PD
B3LYP	gto	57,6	1,85	PD
PBE0	gto	56,1	2,28	PD

Muitos trabalhos relatam através de diferentes técnicas experimentais, valores de gap óptico do  $\text{WO}_3$  em torno de 2,6eV e 2,7eV [12]. BULLETT, D. W. 1983, relata os valores experimentais, 2,5eV e 3,5eV obtidos também com técnicas diversas [13,14]. Observando a influência da estrutura, cada fase apresenta valores divergentes de gap óptico, podendo atingir 3,6eV [15].

Teoricamente, PING, Y et al. 2013, com cálculos de primeiros princípios, obtiveram *gaps ópticos* de 2,8eV e 2,9eV para duas fases estudadas. Além desses, outros valores teóricos também podem ser visualizados [12].

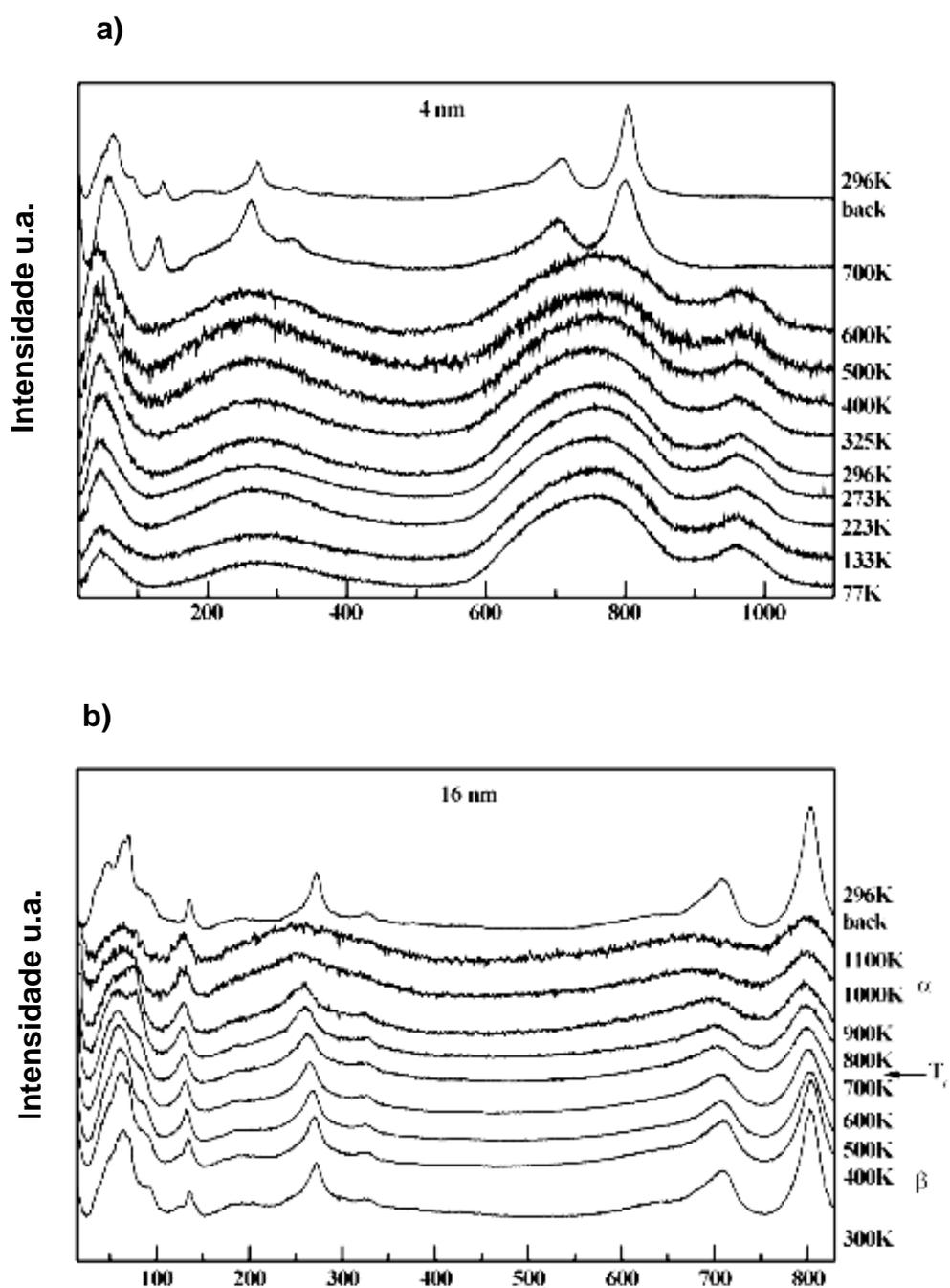
Resultados calculados na maioria das vezes, tem seus valores subestimados ou superestimados com o uso dos funcionais LDA e GGA.

### 2.2.1 Efeitos da pressão e temperatura nas propriedades do WO<sub>3</sub>

De grande importância são os trabalhos que abordam a influência de alguns parâmetros sobre as propriedades eletrônicas e ópticas de um material. Em seu trabalho, PAGNIER, T. e PASTUREL, A. 2003, realizaram um estudo com cálculos de primeiro princípio observando o efeito da pressão. Nele observou-se, que o polimorfismo do WO<sub>3</sub> pode resultar conseqüentemente da aplicação de distintos valores de pressão e temperatura [2,11,16,17,18], assim como do processo de dopagem [19]. Nota-se que essas condições provocam distorções na estrutura, e que há temperaturas específicas que permite a existência de determinadas fases. A pressão pode causar uma compactação dos octaedros na estrutura chegando a alterar os comprimentos de ligação [11]. Claramente, são observadas variações de volumes com o emprego de pressão e temperatura. A Figura 2.1.1 mostra o efeito da temperatura sobre a estrutura cristalina do WO<sub>3</sub>, exposto no espectro Raman. Nesses espectros, é observado alterações significativas, sendo que sua magnitude varia com o tamanho da amostra. Na Fig.2.1.1b. é indicada a temperatura de transição de fase.

BOULOVA, M. *et al.*, 2002, observaram variações de 1,4Å a 2,14Å dos comprimentos de ligações decorrentes da compressibilidade. Em outros estudos, é possível notar a versatilidade do material em ser mais facilmente comprimido que expandido em decorrência da rigidez dos ângulos formados pelas ligações W-O-W, assim como sob pressão externa, há uma alteração em sua energia total afetando sua estabilidade, porém não é um comportamento observável para todas as fases do material em estudo [16].

Torna perceptível com esses estudos, que o tamanho da estrutura cristalina é fortemente afetado, tanto pela temperatura quanto pela pressão. Efeitos também são observados nos valores de gap. BULLET D. W. 1983, observou que distorções, levam à aumento significativo no gap de energia, assim como alterações no nível de Fermi [13,14]. WIJS, A. G. *et al.*, 1999, em seu trabalho, confirmam essa relação da estrutura eletrônica com distorções. Além disso, o alargamento entre as bandas é explicado pelo caráter covalente do material, sendo que a interação entre orbitais vizinhos sobrepostos é o principal fator responsável [16]. Distorções também podem ser observadas quando se dopa um material e afetando seu volume possivelmente, sofre influência também no seu valor de *gap* [19].



**Figura 2.1.1.** Espectros Raman com efeito da temperatura na estrutura. a) efeitos em amostra com tamanho de 4 nm b) efeitos em amostras com tamanhos de 16nm [17].

Para a fase cúbica, por ser uma estrutura com simetria elevada, seria previsível um *gap direto*. Foi determinado no trabalho de GONZÁLEZ-BORRERO, P. P. et al. 2010 tanto transição direta, quanto indireta [5].

CORÁ, F. et al. 1997, mostraram que apesar das estruturas de bandas apresentarem grandes semelhanças quando se faz presente um elemento químico (metal de transição) em comum em materiais diferentes, suas propriedades eletrônicas podem ser totalmente diferentes, haja vista que o número de elétrons de valência por célula unitária, seja diferente.

É importante relatar que a fase cúbica do  $\text{WO}_3$  é de difícil existência experimental, devido a condições de temperatura por exemplo, que provoca distorções e reduz sua simetria característica e logo transforma-se numa outra fase com maior estabilidade. A existência dessa fase, é relatada em trabalhos que considera o material modificado. Em geral, com uso de metais por exemplo, tem-se a possibilidade de esses doarem elétrons para a banda de condução, o que estabiliza, na forma, o material. A estabilidade nesse caso, está associada ao número de elétrons de valência e à ocupação da banda de condução [18]. Já as outras fases existem experimentalmente, com suas respectivas características e estabilidade em certas condições, já que suas simetrias são normalmente reduzidas.

# Capítulo 3

## METODOLOGIA

---

### 3.1 Parâmetros estruturais

Os parâmetros de rede calculados das quatro fases cristalinas do  $\text{WO}_3$ , foram construídos a partir de parâmetros experimentais coletados de banco de dados cristalinos específicos (cartões ICSD). De acordo com eles, suas constantes de rede referente a fase cúbica são  $a=b=c= 3,88 \text{ \AA}$ , da tetragonal  $a=b= 5,44 \text{ \AA}$  e  $c= 3,91 \text{ \AA}$ , da ortorrômbica  $a = 7,67 \text{ \AA}$ ,  $b= 7,73 \text{ \AA}$ , e  $c= 7,77 \text{ \AA}$ , e da fase monoclinica  $a= 7,71 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,68 \text{ \AA}$ , e  $c= 7,75 \text{ \AA}$ .

Os parâmetros e outros dados relativos aos ângulos e volumes calculados das fases citadas, podem ser vistos na Tabela 3.1.1.

A discrepância dos valores calculados com os experimentais, que é pequena pode ser considerada insignificante e ainda ocorre devido a superestimação que resulta dos cálculos com o funcional GGA (Aproximação do Gradiente Generalizado).

A partir desses dados foi possível calcular as outras propriedades (eletrônicas e ópticas).

**Tabela 3.1.1.** Parâmetros estruturais otimizados via DFT, a partir dos parâmetros experimentais dos cartões ICSD.

Fases	Parâmetros de rede (Å)			Ângulos			Volume em (Å) <sup>3</sup>
	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	
Cúbica	3,89	3,89	3,89	90°	90°	90°	58,86
Ortorrômbica	7,35	7,66	7,88	90°	90°	90°	55,50
Tetragonal	5,37	5,37	4,08	90°	90°	90°	59
Monoclinica	7,38	7,62	7,88	90°	91,62	90°	55,49

**Fonte:** dados da pesquisa.

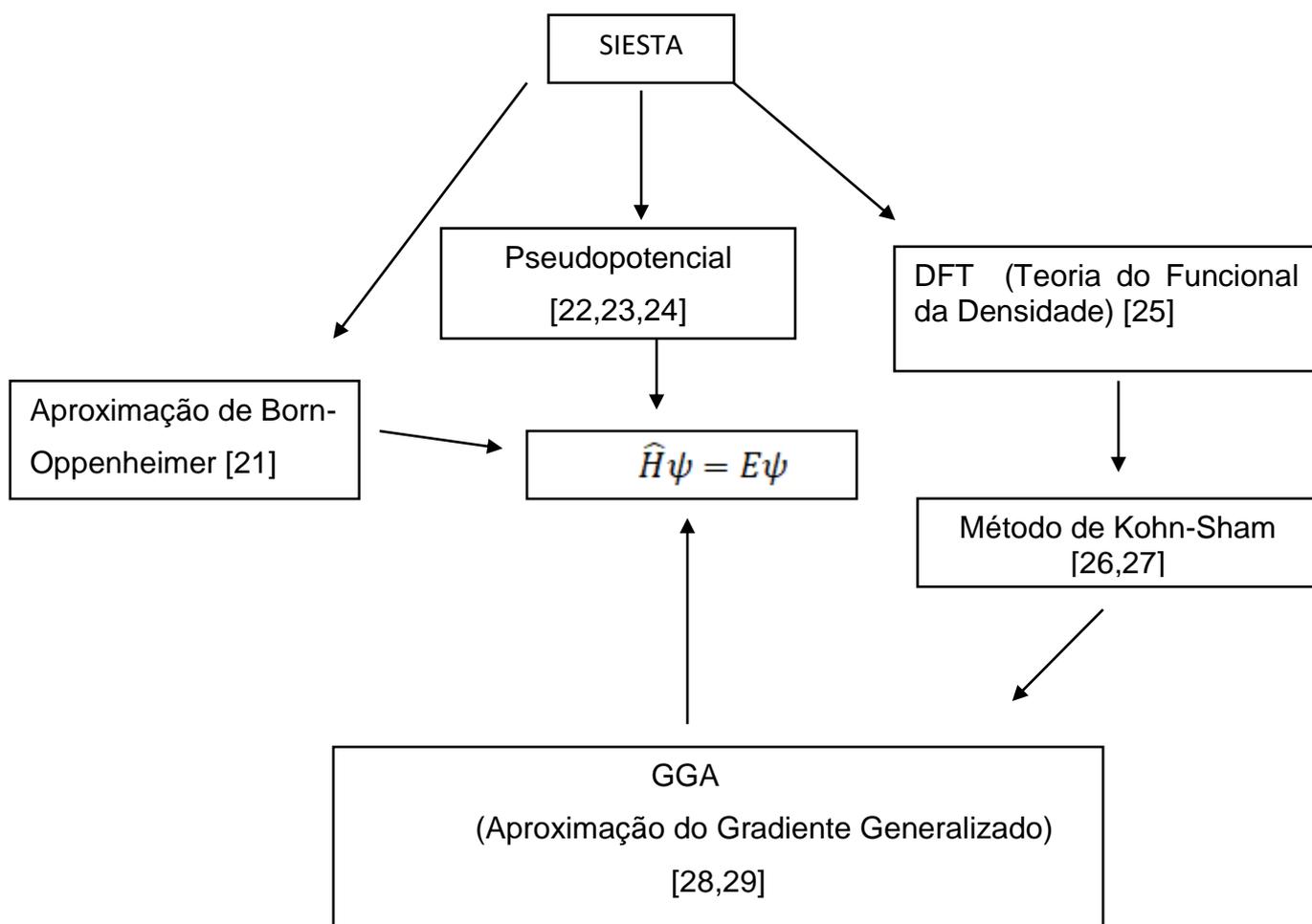
## 3.2 Detalhes computacionais

Neste trabalho, utilizamos o código computacional SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations With Thousands of Atoms*), baseado em DFT, considerando a aproximação do gradiente generalizado (GGA).

O  $\text{WO}_3$  foi modelado nas quatro fases cristalinas já mencionadas previamente. Inicialmente, os cálculos foram realizados com volume constante e observando-se as energias correspondentes às suas respectivas estruturas. Após isso, realizamos cálculos de otimização sem vínculos (ou constantes de rede relaxadas). Com isso, foi possível observar posteriormente, a influência, por exemplo, dos parâmetros de rede e do volume em suas propriedades eletrônicas.

Nos cálculos de otimização, utilizamos uma energia de corte para a base igual a 600 Ry e conjunto de base do tipo DZP (funções bases Polarizadas Double Zeta). Foi empregada uma amostragem na zona de Brillouin de Monkhorst-Pack tipo  $10 \times 10 \times 10$ . A minimização da energia total através da otimização dos parâmetros de rede e relaxamento das posições atômicas, foi obtida através do cálculo das forças de Hellman-Feynman [20]. O relaxamento estrutural foi interrompido quando as forças nos átomos eram menores que  $0,01 \text{ eV} / \text{Å}$ . Utilizamos 25 pontos-K para o cálculo da estrutura de bandas para cada caminho dentro da zona de Brillouin. Realizamos testes com mais pontos, mas a energia total, densidade de estados parciais e estruturas de bandas não sofreram mudanças significativas ao aumento de pontos. Para os cálculos de propriedades ópticas, usamos como energia mínima 0Ry e máxima de 5Ry para seu espectro de frequência para diferentes direções, 001, 010, 100 e policristalina.

Os métodos utilizados e o procedimento de execução de cálculos pelo programa SIESTA é mostrado na Fig 3.1.1. Esse processo consiste na resolução da equação Schrödinger e ocorre através de ciclos que se repetem até que não ocorram mais variações do resultado de modo que seja autoconsistente.



**Figura 3.1.1.** Diagrama com métodos utilizados no SIESTA para a resolução da Equação de Schrödinger e obtenção das propriedades do  $\text{WO}_3$  cristalino.

# Capítulo 4

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

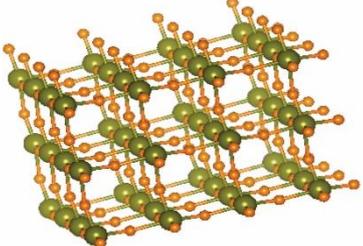
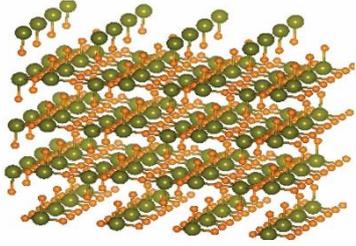
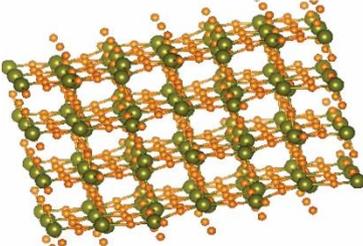
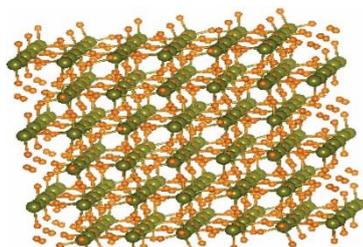
---

### 4.1 Propriedades estruturais

A tabela 4.1.1, apresenta as supercélulas das fases cúbica simples, tetragonal, ortorrômbica e monoclinica do  $\text{WO}_3$  investigadas neste trabalho. A estrutura cúbica simples possui grupo espacial Pm-3m, com um total de quatro átomos por célula unitária. Nesta fase o átomo de tungstênio é cercado por seis átomos de oxigênios. Durante a otimização estrutural apenas a constante de rede  $a$  é otimizada (devido a estrutura ser simétrica), sobretudo, os cálculos foram realizados com volume constante. WANG, F. *et. al.*, 2011, [10] realizaram estudos dessa natureza e comparativamente, o parâmetro determinado apresenta um valor igual a 3,89Å ( $a=b=c$ ), aproximando-se bastante do valor obtido pelos métodos PW91 pw (US), PW91 pw (PAW) e B3LYP gto. Se mostrou bem próximo também do valor obtido experimentalmente, equivalente a 3,77 Å. Em nossos cálculos, o volume de equilíbrio obtido é igual a 58,86Å<sup>3</sup>, aproximando-se do valor obtido pelo método PW91 pw (PAW), seguido do PW91 pw (US) e do PW91 gto. Além disso, nossos resultados estão em boa concordância com aqueles apresentados pelos autores ZHENG, H. *et. al.* 2011 e WANG, W. *et. al.*, 2017 [19]. O comprimento das ligações W-O varia de 2,10 Å e 1,81Å. Para a ligação W-W, seu comprimento equivale aproximadamente a 3,89 Å e ângulos iguais a 90°, caracterizando a fase cúbica simples, observe o apêndice A.

A razão para estudo da estrutura cúbica é dada pelo fato de que tal estrutura é ideal e de difícil sintetização, além disso pode dá origem a outras fases estruturais por sua distorção [30].

**Tabela 4.1.1.** Diferentes formas cristalinas do  $\text{WO}_3$ . Essa tabela apresenta os parâmetros de rede, ângulos e volume correspondentes às quatro fases investigadas, obtidos via *SIESTA*. À esquerda da tabela, está ilustrada a supercélula correspondente à cada fase do  $\text{WO}_3$ .

<b>Formas polimórficas do <math>\text{WO}_3</math></b>			
<b>Fases do <math>\text{WO}_3</math></b>	<b>Parâmetros de rede/ ângulos</b>	<b>Volume (<math>\text{Å}^3</math>)</b>	
<b>Cúbica</b>	 $a = b = c = 3,89 \text{ (Å)}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	58,86	
<b>Tetragonal</b>	 $a = b = 5,37 \text{ (Å)}$ $c = 4,08 \text{ (Å)}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	59,0	
<b>Ortorrômbica</b>	 $a = 7,35 \text{ (Å)}$ $b = 7,66 \text{ (Å)}$ $c = 7,88 \text{ (Å)}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	55,50	
<b>Monoclínica</b>	 $a = 7,38 \text{ (Å)}$ $b = 7,62 \text{ (Å)}$ $c = 7,88 \text{ (Å)}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 91,62^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	55,49	

**Fonte:** dados da pesquisa.

O  $\text{WO}_3$  ortorrômbico, com grupo espacial  $\text{Pmnb}$ , contém 24 átomos de oxigênio e 8 átomos de tungstênio, totalizando 32 átomos em sua célula unitária. Os parâmetros de rede determinados possuem os valores  $a=7,35\text{Å}$ ,  $b=7,66\text{Å}$  e  $c=7,88\text{Å}$ . Estudos de WANG, F. *et. al* 2011, [10] mostraram que esses valores estão em bom acordo com os obtidos pelo método PBE0. Além disso, o valor do parâmetro  $a$  concorda bem com o experimental, mostrando-se linear ao resultado do método HSE06 pw. O valor do parâmetro  $b$  apresenta-se paralelo ao obtido pelo método HSE0 pw, do PBE0 gto seguido do valor experimental. Já o parâmetro  $c$  obtido, está em boa concordância com o valor obtido pelo método PW91 pw (PAW) seguido pelos métodos PW91 gto, PBE0 gto, B3LYP gto, aproximando-se também do valor experimental. Observamos também boa concordância com os resultados obtidos pelos autores WANG, W. *et. al.*, 2017 [19].

Para a fase tetragonal, o grupo espacial é  $\text{P4/nmm}$ , a célula unitária contém duas unidades de fórmula  $\text{WO}_3$ , somando um total de 8 átomos. Na otimização da estrutura, as constantes de rede  $a$  e  $b$  ( $a=b=5,37\text{Å}$ ) são mantidos fixos, variando-se apenas o parâmetro  $c$ , obtendo-se,  $4,08\text{Å}$ , e ângulos  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Os parâmetro de rede  $a=b$  obtidos corroboram com os obtidos pelo método PW91 gto, bem como aqueles obtidos pelos métodos PW91 pw, PW91 pw (US) e PW91 pw (PAW), ( $a=b=5,35\text{Å}$  e  $3,36\text{Å}$ ). O parâmetro de rede  $c$  também, está de acordo com o determinado pelo método PW91 gto ( $c=4,01$  e  $4,04\text{Å}$ ). Estes resultados estão em boa concordância também, com os obtidos por WANG, W. *et. al.*, 2017 [19].

Por fim, obtivemos os parâmetros de rede da fase monoclinica. Esta fase possui grupo espacial  $\text{P21/n}$  e sua célula unitária consiste de 8 átomos de tungstênio e 24 átomos de oxigênio, totalizando também 32 átomos por célula unitária. Para os parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  foram encontrados, respectivamente, os valores  $7,38\text{Å}$ ,  $7,62\text{Å}$  e  $7,88\text{Å}$ .

De acordo com os autores Wang, F. *et. al.*, 2011, o valor obtido para o parâmetro  $a$  é quase exatamente o mesmo valor obtido pelo método HSE06 pw ( $a=7,39\text{Å}$ ) também do LDA pw ( $a=7,38\text{Å}$ ), do B3LYP gto ( $a=7,44\text{Å}$ ) e pelo PBE0 ( $a=7,33\text{Å}$ ) gto, com os respectivos valores. Apresentou-se linear ao valor experimental. O parâmetro  $b$  apresentou-se próximo do valor obtido pelo método PW91 pw ( $b=7,62\text{Å}$ ), seguido dos métodos HSE06 pw e PBE0 gto ( $b=7,33\text{Å}$ ), e indo bem próximo ao valor experimental. Já o parâmetro de rede  $c$  apresentou-se bem próximo dos valores dos métodos teóricos PW91 gto, B3LYP gto e PW91 pw (PAW).

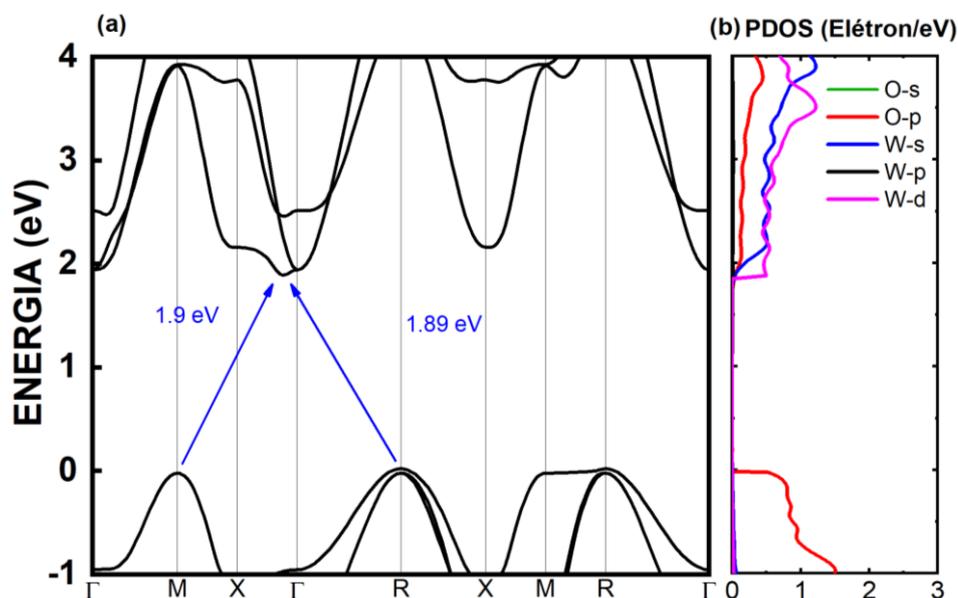
Os valores experimentais relatados no trabalho de Wang, F. et al., 2011, foram  $a=7,31\text{\AA}$ ,  $b=7,54\text{\AA}$  e  $c=7,69\text{\AA}$ . Com respeito aos ângulos que encontramos, também combinam bem com os da literatura. Resultados similares, experimentais e teóricos, também podem ser observados no trabalho dos autores WANG, W. et al., 2017 [19]. Os comprimentos de ligações para as quatro fases, podem ser observadas no apêndice A.

## 4.2 Propriedades eletrônicas

Observamos na estrutura de bandas da fase cúbica (Fig 4.2.1a), que o *gap* principal entre o ponto máximo da banda de valência em R e o mínimo da banda de condução em  $\Gamma$  é de aproximadamente 1,89eV, sendo assim uma transição indireta (transição entre os pontos  $R \rightarrow \Gamma$ ). Este resultado está em boa concordância com os obtidos teoricamente com uso de funcionais híbridos no trabalho de Wang, F. et al., 2011, que obteve o mesmo valor *gap* usando especificamente o funcional B3LYP gto, também com transição indireta. Além desse valor, com o método HSE06 pw fornece um valor bem próximo [10]. Um *gap* secundário também é observado, com valor de aproximadamente 1,9eV, correspondendo a um *gap* indireto do ponto máximo da banda de valência ao ponto mínimo da banda de condução ao longo do caminho  $M \rightarrow \Gamma$ . Percebe-se que, na banda de valência, entre os caminhos M e R existe uma parte plana da banda (*flat band*), mostrando que há uma diferença de energia muito pequena entre esses pontos de alta simetria inclusive do ponto  $\Gamma$ .

Nossos cálculos, de forma geral, estão em bom acordo com a literatura. Além disso, nossos resultados concordam com o obtido teoricamente pelos autores WANG, W et al., 2017 [19].

CHATTEN, R. et al., 2004, relatam um *gap* menor, porém sua transição é indireta ao longo do caminho  $R \rightarrow \Gamma$  assim, como no nosso trabalho [31].

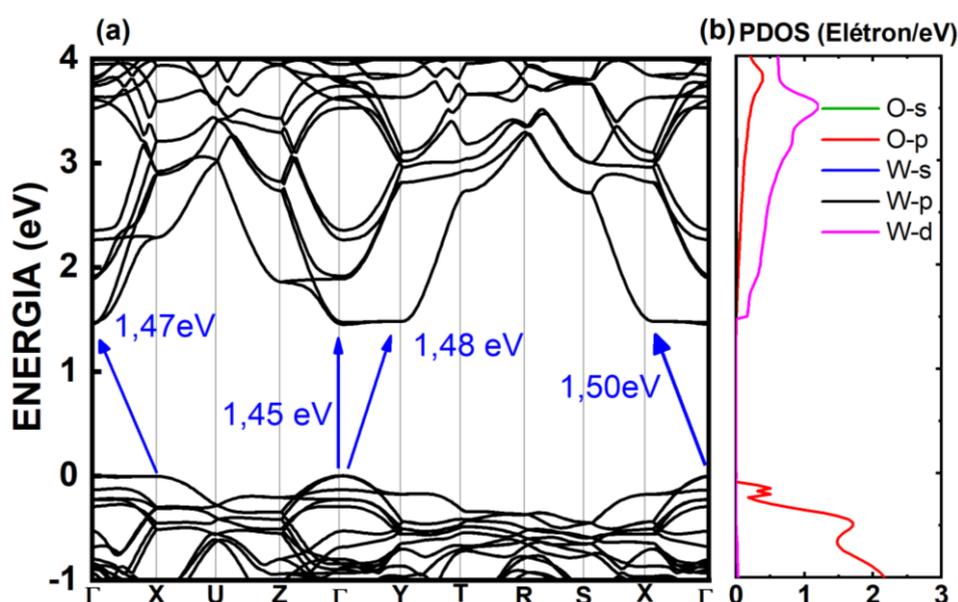


**Figura 4.2.1** a) Estrutura de bandas do cristal cúbico do  $\text{WO}_3$ , calculada com GGA-PBE na faixa de -1 a 4eV. são mostrados *gaps* indiretos de 1,89eV (*gap* principal) e 1,9eV (*gap* secundário). O intervalo principal é conectado a partir do máximo da banda de valência até o mínimo da banda de condução ao longo do caminho  $\text{R} \rightarrow \Gamma$ . b) Painéis que retratam as contribuições dos orbitais Os, Op, Ws, Wp e Wd para a densidade de estados dos elétrons.

É necessário relatar que é difícil a existência experimental da fase cúbica, pois é considerada instável pelo deslocamento do metal Tungstênio (W) em certas direções, como afirma CORÁ, F. *et. al.*, 1997 [18]. Cálculos teóricos são realizados para essa fase por razões de simplicidade computacional, além de permitir comparações entre as diversas técnicas e métodos utilizadas [31]. Prever-se distorções para essa estrutura. É interessante notar que o valor da lacuna de banda também pode aumentar por compressão. BHATT, D. M. e LEE, S. J., 2015, [32] mostraram que a fase cúbica é altamente iônica com distorções que causam aumento na covalência entre o átomo de **W** e o átomo de oxigênio mais próximo.

Como pode ser visualizado na PDOS (Fig. 4.2.1b), para a fase cúbica, a banda de valência apresenta bem próximo da região do *gap*, o caráter do orbital **p** do átomo de oxigênio (**O**) que também contribui com a banda de condução, enquanto que o orbital **s** contribui fracamente com a banda de condução, sem contribuição significativa para a banda de valência. Já para o metal **W**, o orbital **s** não tem contribuição significativa para esta banda, contribuindo apenas com as

bandas mais altas da banda de condução. De forma similar ao orbital **s**, o orbital **p** não apresenta contribuição significativa para a banda de valência. Já o orbital **d** contribui significativamente na formação da banda de condução. Comparando as contribuições entre os orbitais do **O** e do **W**, temos que o orbital **p** do **O** apresenta maior contribuição para a banda de valência, enquanto o orbital **d** do **W** é quem se destaca na banda de condução. Contribuições semelhantes foram encontradas no trabalho de CORÁ, F. *et. al.*, 1997 e WANG, F *et al.*,2011 [10,18].



**Figura 4.2.2.** a) Estrutura de bandas do cristal ortorrômbico do  $\text{WO}_3$ , calculada com GGA-PBE na faixa de -1 a 4eV. É mostrado um gap direto em torno de 1,45eV (gap principal) e gaps indiretos de 1,47eV, 1,48eV e 1,50 eV (gaps secundário). O gap principal é conectado a partir do máximo da banda de valência até o mínimo da banda de condução ao longo do caminho  $\Gamma \rightarrow \Gamma$ , já os secundários ao longo dos caminhos  $X \rightarrow \Gamma$ ,  $\Gamma \rightarrow Y$  e  $\Gamma \rightarrow X$ . b) Painéis que retratam as contribuições dos orbitais Os, Op, Ws, Wp e Wd para a densidade de estados dos elétrons.

Para a fase ortorrômbica obtivemos um *gap* aproximadamente de 1,45eV, sendo que o ponto máximo da banda de valência situa-se no ponto  $\Gamma$  e o ponto mínimo da banda de condução, também no ponto de alta simetria  $\Gamma$ , correspondendo a um *gap* direto no Caminho  $\Gamma \rightarrow \Gamma$ , como se observa na Fig.4.2.2a. Percebe-se que a banda de valência apresenta bandas planas com pontos de alta simetria energeticamente bem próximos. Na banda de condução três pontos ( $\Gamma$ , Y e X)

apresentam energias similares. Assim, podem existir *gaps* secundários. Esses, são representados pelos valores 1,47eV, 1,48eV e 1,50eV.

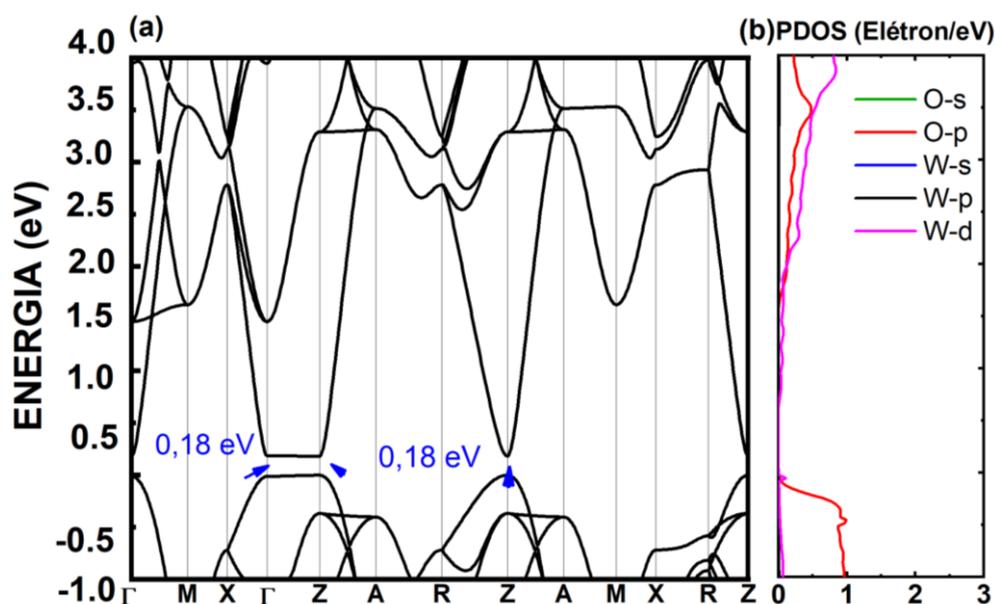
Os *gaps* secundários correspondem à transições indiretas, tomados nos caminhos  $X \rightarrow \Gamma$  (1,47eV),  $\Gamma \rightarrow Y$  (1,48eV) e  $\Gamma \rightarrow X$  (1,50eV).

Em comparação com outros métodos, observamos que o nosso resultado está bem próximo do obtido pelo RPBE pw no trabalho dos autores WANG, F. et. al., 2011, com *gap* de 1,50eV, bem como do *gap* determinado pelo método PW91 pw (PAW) e PW91 gto. Estes métodos também indicam *gap* direto do ponto de alta simetria  $\Gamma$  na banda de valência para o ponto  $\Gamma$  na banda de condução ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ) [6]. Pode-se observar concordância também entre os *gaps* secundários e principal daquele trabalho. Intervalo de bandas similar foi relatado pelos autores BHATT, D. M e LEE, S. J., 2015 em seu trabalho ( $E_g = 1,44\text{eV}$ ) [6].

A faixa de bandas de valência da fase ortorrômbica apresenta, próximo da região do *gap*, caráter decrescente dos orbitais  $O_p$ ,  $W_d$  e  $W_p$  (orbital **p** do átomo de oxigênio, orbital **d** e **p** do metal tungstênio, respectivamente), como mostrado na Fig.4.2.2b. O orbital **s** do **O** não contribui significativamente nessa faixa, assim como o orbital **s** do metal **W** também não participa. A banda de condução apresenta caráter predominante do orbital **d** do metal **W**, seguido pelo orbital **p** do **O**, próximo do ponto mínimo desta banda. CHATTEN, R. et. al., 2004, [31] também mostraram resultado similar. O orbital **s** do **W** contribui fracamente para as bandas mais altas na banda de condução, enquanto que o orbital **p** não participa desta banda, da mesma forma que o orbital **s** do **O**.

Para a fase tetragonal do cristal do  $WO_3$  o *gap* principal é de aproximadamente 0,18eV. O intervalo do ponto  $\Gamma$  ao ponto Z, tanto da banda de valência, quanto da banda de condução, apresentam bandas planas (*Flat band*) (ver Fig. 4.2.3a. Não se observa diferença energética entre esses pontos. Sendo assim, apresenta-se o mesmo valor de *gap*, o que indica que esse pode apresentar transição do tipo direta ou indireta classificado como *pseudodireto*. Desse modo, as transições principais possíveis, são  $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ,  $Z \rightarrow \Gamma$ ,  $\Gamma \rightarrow Z$  e  $Z \rightarrow Z$ . Em comparação com os resultados teóricos dos autores WANG, F. et. al., 2011, nosso valor de *gap* apresenta-se próximo dos obtidos pelos métodos PW91 pw (US), PW91 pw (PAW), PW91 gto e RPBE pw, assim como o tipo de transição em todos esses métodos estão em estreita concordância (todos menores que 1eV e transição tipo Pseudodireta), observe a Tab.2.1.1 [10].

Resultados similares são relatados pelos autores WIJS, A. G. et. al., 1999 [16]. Neste trabalho, é observado estrutura eletrônica em boa concordância com nossos resultados ou seja, com intervalo de bandas estreito, com pontos das bandas próximos energeticamente, entre os pontos de alta simetria  $\Gamma \rightarrow Z$ . Relata-se ainda, a ocorrência de deformações da fase cúbica simples em tetragonal com gap em boa concordância com nossos resultados [16]. Não é observado variação de *gap* com o volume. Considera-se a fase tetragonal com características semicondutoras de gap pequeno.

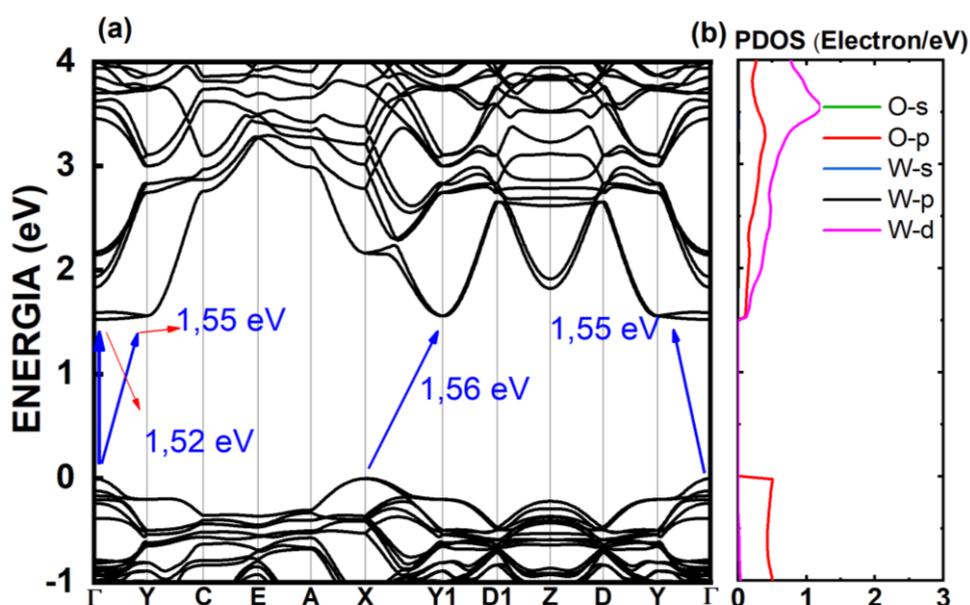


**Figura 4.2.3.** a) Estrutura de bandas do cristal tetragonal do  $\text{WO}_3$ , calculada com GGA-PBE na faixa de -1 a 4eV. É retratado um gap em torno de 0,18eV ao longo do caminho  $\Gamma$  e Z para as bandas de valência e condução. A característica de banda plana nos leva a seguir possíveis transições  $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ,  $Z \rightarrow \Gamma$ ,  $\Gamma \rightarrow Z$  e  $Z \rightarrow Z$ . b) Painéis que retratam as contribuições dos orbitais Os, Op, Ws, Wp e Wd para a densidade de estados dos elétrons.

A banda de valência apresenta o caráter decrescente dos orbitais **d**, **p** e **s** para o átomo de **W**. Majoritariamente, para o **O** apenas o orbital **p** contribui nesta banda, enquanto que o orbital **s** não contribui significativamente. A banda de condução apresenta caráter predominante do orbital **d** do **W**, principalmente na região mais próxima do *gap*. Os outros orbitais, **s** e **p**, deste átomo apresentam maior contribuição para as bandas mais altas da banda de condução (ver a Fig.4.2.3b). Para o átomo de **O** a contribuição para a banda de condução vem do

orbital  $p$ , não havendo participação do orbital  $s$  do referente átomo. CHATTEN, R. *et al.*, 2004 [31] em seu trabalho mostraram também, orbitais com suas respectivas energias e valores de *gaps* das bandas de valência e condução, bem como o excesso de estados eletrônicos localizados em  $\Gamma$ .

Para a fase monoclinica o *gap* principal obtido é de 1,52eV, sendo um *gap* com transição direta, com seus pontos, tanto mínimo quanto o máximo, localizados no mesmo vetor de onda,  $\Gamma$  ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ), como mostra a Fig.4.2.4a. Em decorrência da proximidade energética dos pontos  $\Gamma$  e X na banda de valência e Y1 na banda de condução, apresenta-se um *gap* secundário equivalente a 1.56eV, com transição indireta, ocorrendo ao longo do caminho  $X \rightarrow Y1$ .



**Figura 4.2.4.** a) Estrutura de bandas do cristal monoclinico do WO<sub>3</sub>, calculada com GGA-PBE na faixa de -1 a 4eV. aqui é mostrado um *gap* em torno de 1,52eV (*gap* principal) e *gaps* indireto em torno de 1,55eV e 1,56eV (*gaps* secundário). O intervalo principal é conectado a partir do máximo da banda de valência até o mínimo da banda de condução ao longo do caminho  $\Gamma \rightarrow \Gamma$ . b) Painéis que retratam as contribuições dos orbitais Os, Op, Ws, Wp e Wd para a densidade de estados dos elétrons.

Em comparação com outros métodos vemos que o *gap* estimado em nosso trabalho está em boa concordância com aquele encontrado por WANG, F. *et. al.*, 2011, aproximando com os obtidos pelos métodos PW91 gto (1,57eV), PW91 pw (PAW) (1,36eV), coincidindo ainda com o tipo de transição. Proximidade maior se tem com os gaps secundários 1,55eV e 1,56eV, observados na Fig. 4.2.3a. Do ponto de vista experimental, observa-se uma variação no seu valor (2,6eV-3,2eV) [10]. Os autores GONZÁLEZ-BORRERO *et. al.*, 2010 e JOHANSSON, B. M. *et. al.*, 2013, mostram valores de *gap* que justificam as variações destes com a pressão em diferentes métodos. Pode-se encontrar também resultados que mostram a contribuição dos orbitais nas bandas, concordando razoavelmente com os nossos resultados [5]. Levando em consideração que a Teoria do Funcional da Densidade se aplica no cálculo de propriedades de equilíbrio, é importante ressaltar, que podem surgir algumas pequenas divergências nos resultados.

Para a referida fase, a banda de valência, apresenta predominantemente o caráter do orbital **p** do átomo de **O**, sem contribuição do orbital **s**, principalmente na região próxima ao *gap*, seguido da contribuição do orbital **d** do átomo de **W**. Para este último os orbitais **s** e **p** não contribuem significativamente para esta banda. Para a banda de condução os orbitais que contribuem para a sua formação são o orbital **p** do átomo de **O** e o orbital **d** do **W**, este último com maior contribuição. Os orbitais **s** e **p** do **W** contribuem com as bandas de energias mais elevadas da banda de condução, como mostra a Fig. 4.2.4b.

### 4.3 Propriedades ópticas

Nesta seção apresentamos os resultados da função dielétrica e absorção óptica para as fases estudadas na incidência de luz polarizada nas direções 001, 010, 100 e POLY.

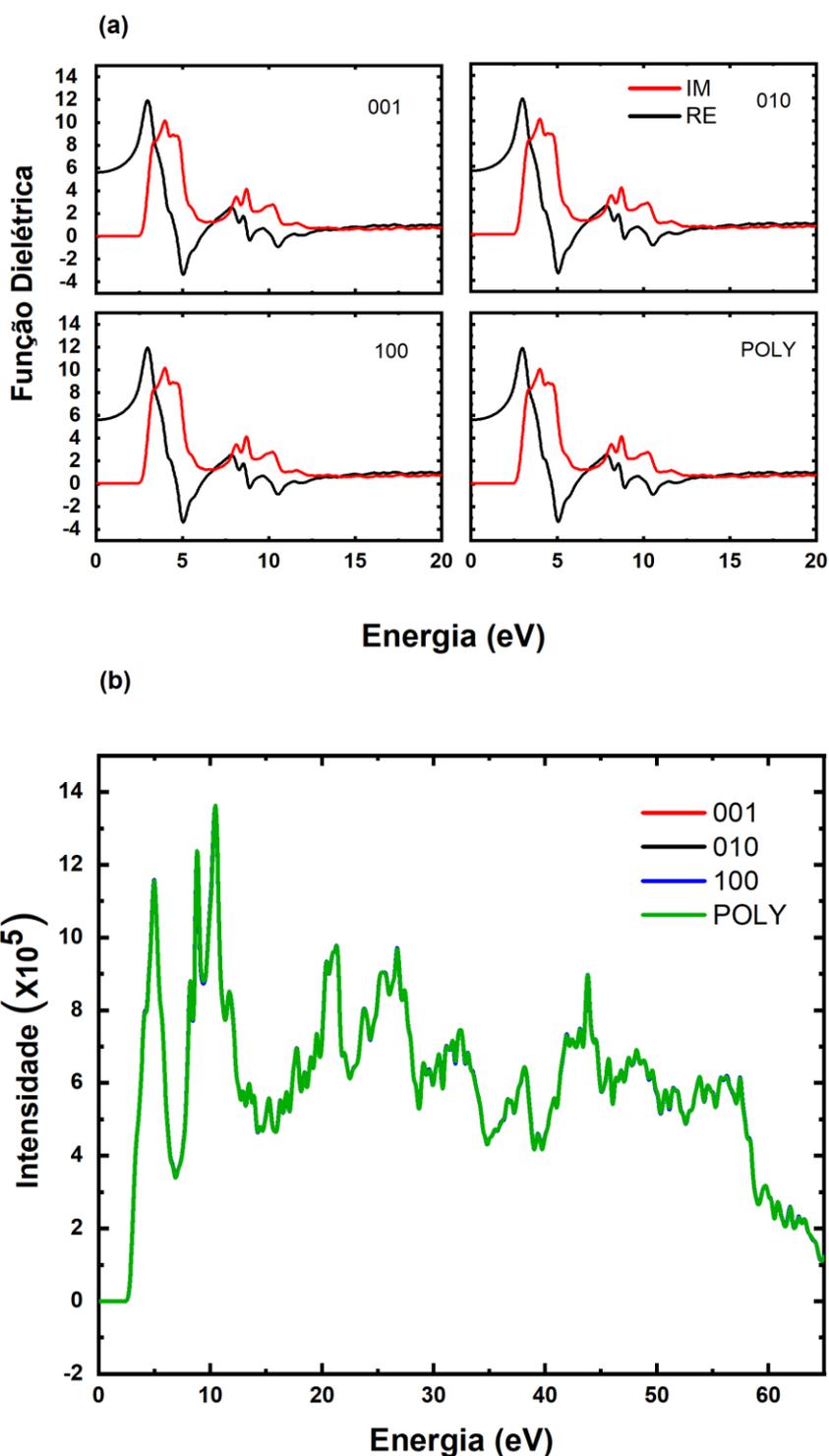
Experimentalmente, alguns pesquisadores usaram a função dielétrica na identificação de mudanças na região do espectro num processo de coloração do material, devido a alterações químicas induzidas, objetivando aplicações práticas de dispositivos baseados em  $\text{WO}_3$  [33].

A parte real está relacionada com o índice de refração, assim seu valor determina quanto o meio diminui a velocidade da luz. A parte imaginária dá uma ideia sobre a absorção de energia [1].

Na Fig.4.3.1a, a função dielétrica para a fase cúbica não apresenta anisotropia, já que corresponde a um material simétrico. Assim, para cada direção da luz incidente (001, 010, 100), cada amplitude da parte real, bem como da parte imaginária são iguais. Os valores máximos da parte real ocorrem às energias 2,99eV, 7,84eV, 8,52eV, 9,64eV e 11,44eV. Os Mínimos ocorrem para energias 5,04eV, 8,28eV, 8,88eV e 10,52eV.

A parte imaginária possui máximos, mais acentuados, em alguns pontos, ocorrendo em 3,98eV, 8,12eV, 8,70eV e 10,22eV. Já os mínimos ocorrem nas energias 6,38eV, 8,40eV, 9,26eV e 10,96eV. Pode-se observar, através do coeficiente de absorção, o comportamento isotrópico mais acentuado dessa fase na Fig.4.3.1b.

O coeficiente de absorção óptica foi obtido considerando a incidência de luz polarizada ao longo de planos cristalinos selecionados e uma amostra policristalina. Foi observado picos definidos na faixa de energia entre 4eV e 58eV.



**Figura 4.3.1.** a) Função dielétrica do cristal cúbico do  $WO_3$ , mostrando suas partes real (preta) e imaginária (vermelha). A função dielétrica apresenta o mesmo comportamento em todas as direções 001, 100, 010 e POLY da incidência de luz. b) representação do coeficiente de absorção de sobreposição relativo às direções 001,010 e 100 e POLY sem anisotropia.

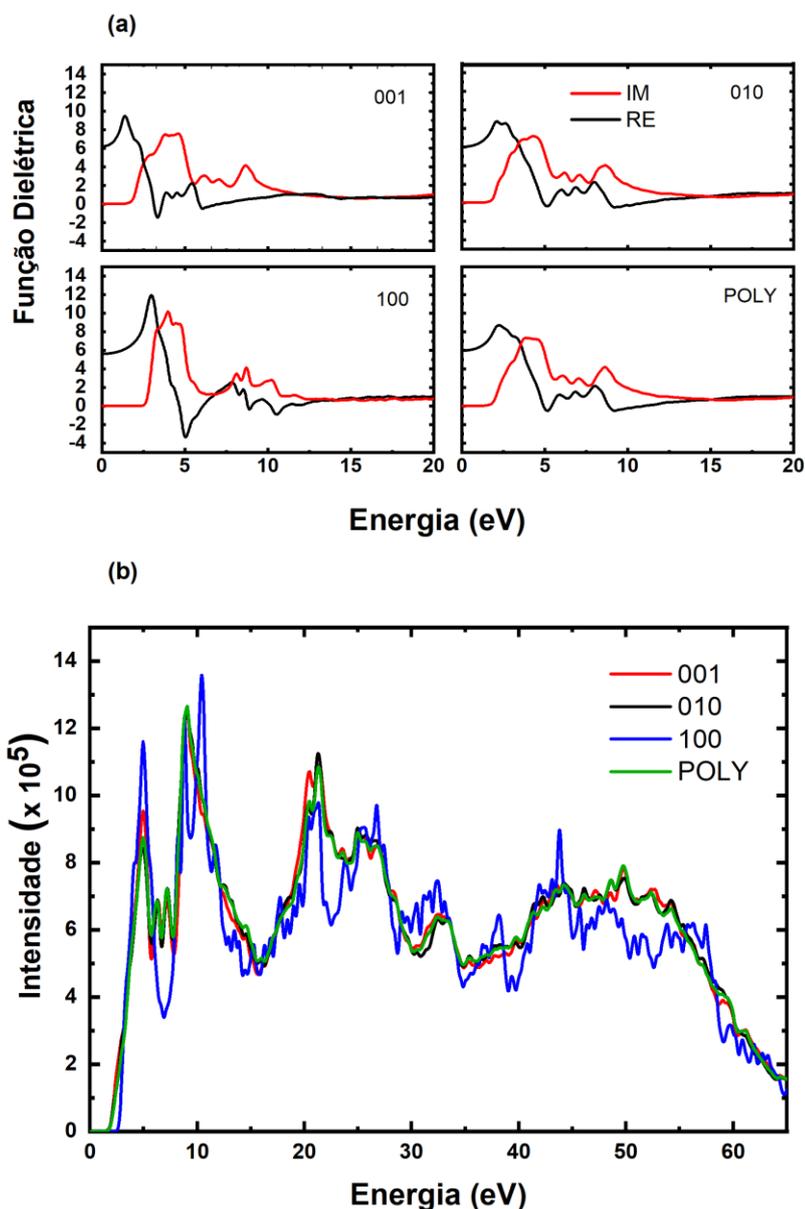
Analisando a Fig.4.3.1b, observa um pico de absorção mais acentuado em aproximadamente 10,44eV, seguido de outros picos em 4,96eV, 8,80eV, 21, 32eV, 26,74eV, 32,40eV, 38,14eV, 43,80eV e 48,20eV. Uma diminuição significativa da absorção é observada em torno 57,50eV. É possível observar para os planos de polarização 001, 010, 100, que a amostra policristalina se comporta de forma semelhante às demais, já que se trata de um material com geometria simétrica, confirmando o observado na função dielétrica. Nas outras fases esse comportamento se torna mais evidente (quando ocorre anisotropia).

De acordo com a Fig. 4.3.2a, correspondente a função dielétrica da fase ortorrômbica, nota-se que esta apresenta uma anisotropia fraca, sendo mais perceptível na direção 100, apresentando picos com forma e em energias diferentes das outras direções (010, 001 e POLY). Este resultado está em boa concordância com o resultado experimental dos autores VALYUKH, I. *et. al.*, 2014 [34]. O valor máximo para a parte real ocorre para energias de 3eV para o plano de polarização 100 da fase ortorrômbica. Por outro lado, o valor mínimo ocorre em 5,04eV. A parte imaginária possui máximo em 3,98eV. Observa-se ainda, que acima da energia de 13eV, aproximadamente, tanto a parte real quanto a parte imaginária passam a oscilar menos, tornando-se aproximadamente nulas. Já as direções 001, 010 e POLY exibem comportamentos semelhantes.

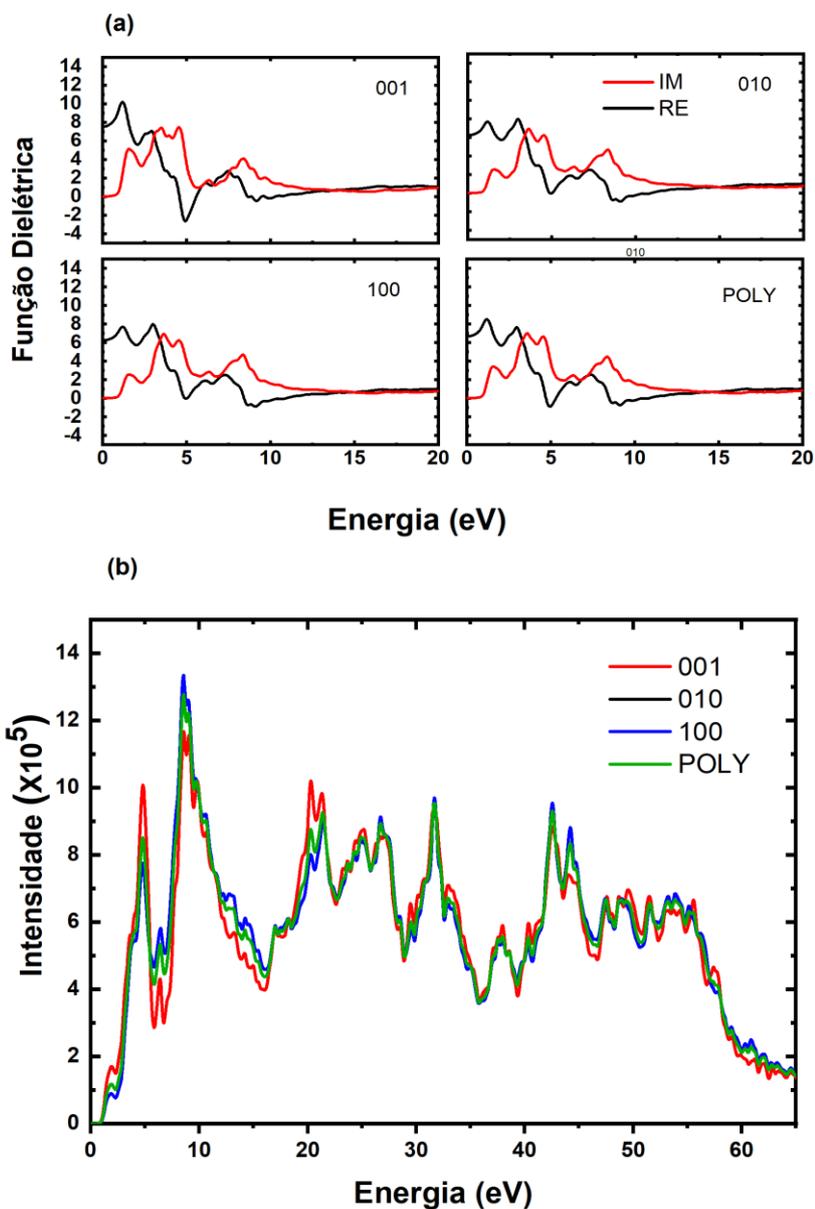
No coeficiente de absorção, da fase ortorrômbica (Fig.4.3.2b), é possível observar a diferença entre a direção 100 e as outras (001, 010 e POLY). Esta direção apresenta vários picos de absorção, sendo os mais definidos entre 4eV e 50eV. As direções 001, 010 e POLY apresentam comportamentos semelhantes para as energias 4,96eV, 9,04eV, 21,32eV e 49,74eV, com intensidades pouco diferenciadas. A direção 100 possui picos mais intensos, sendo o de maior intensidade em 10,40eV. Para os planos 001, 010 e POLY o pico mais expressivo se situa em torno de 21,32eV. Uma diminuição da absorção é observada aproximadamente até 65eV.

A função dielétrica da fase tetragonal para os planos 001, 010, 100 e POLY é mostrada na Fig.4.3.3a. Nota-se que a absorção se inicia em baixas energias, o que significa que a função é imaginária. Para energias acima de 10eV, a função dielétrica tende à zero. Para o plano 001 de incidência da luz, a função dielétrica é anisotrópica (é mais perceptível para esse plano, diferença dos outros na posição

energética e intensidade dos picos). A parte real da função dielétrica apresenta valor máximo para energia 1,16eV.



**Figura 4.3.2.** a) Função dielétrica do cristal ortorrômbo do  $\text{WO}_3$ , mostrando suas partes real (preta) e imaginária (vermelha). Aqui é possível ver uma anisotropia fraca, sendo mais acentuada para a direção 100. b) representação do coeficiente de absorção de sobreposição relativo às direções 001,010 e 100 e POLY.



**Figura 4.3.3.** a) Função dielétrica do cristal tetragonal do  $\text{WO}_3$ , mostrando suas partes real (preta) e imaginária (vermelha). b) representação do coeficiente de absorção de sobreposição relativo às direções 001,010 e 100 e POLY.

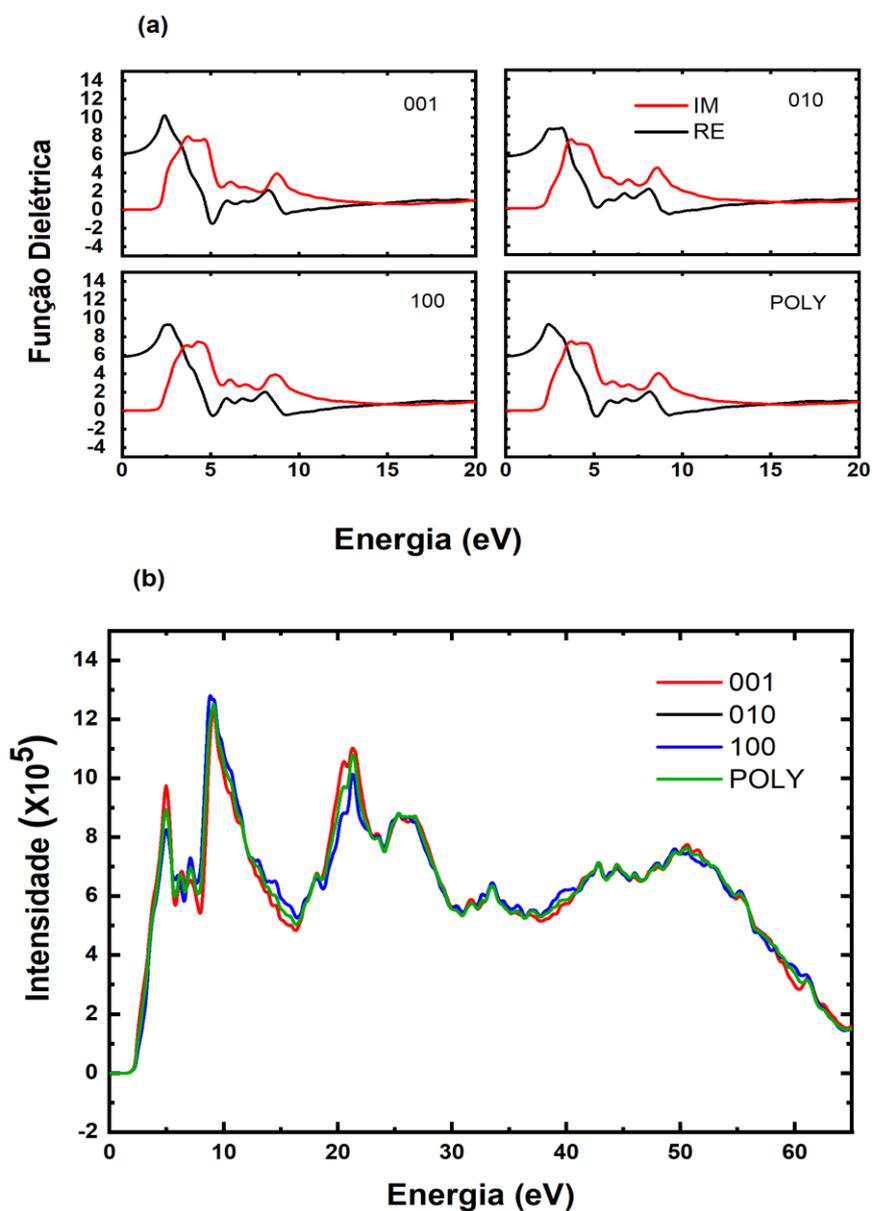
O valor mínimo ocorre para energia de 5,12eV. A parte imaginária possui máximo acentuado para energia 4,54eV. A polarização nas direções 100, 010 e POLY apresentam comportamentos paralelos, ocorrendo pequenas variações de intensidades.

Para o coeficiente de absorção da fase tetragonal (Fig.4.3.3b) é possível notar para direções 100, 010 e POLY um comportamento semelhante com intensidades ligeiramente diferentes. Os principais picos aparecem para a faixa de energia entre 4eV e 45eV. Os mais expressivos se situam nas energias 4,80eV, 8,56eV, 21,36eV, 26,72eV, 31,68eV, 42,56eV e 44,20eV para as direções 100, 010 e POLY. O pico mais intenso ocorre para as direções 100 e 001 para energia 8,52eV. Para o POLY ocorre em 8,56eV, um pouco menos intenso. A direção 001 apresenta pico acentuado para a energia de 1,16eV em relação aos planos 010, 100 e POLY, assemelhando-se a uma anisotropia fraca, aparecendo ainda para a mesma direção, entre as energias 24 eV e 26eV. Acima de 60eV as curvas são semelhantes para todas as direções de incidência da luz.

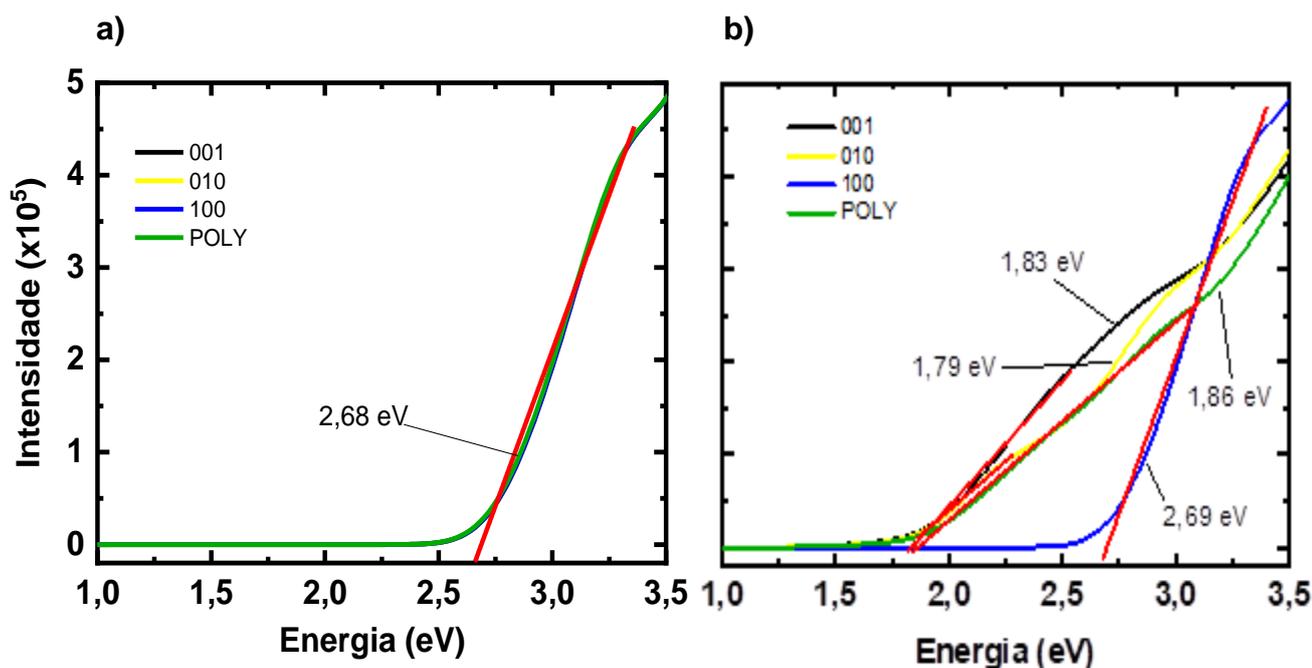
Para a fase monoclinica (Fig.4.3.4a) é notável uma anisotropia fraca em torno das direções 001, 100, 010 e POLY. Para energias menores que 3eV não existe absorção óptica. Aproximadamente entre 3eV e 9eV a função torna-se imaginária. Percebe-se para todas as direções, que aproximadamente para energias acima de 15eV a função dielétrica torna-se nula. A parte real da função dielétrica apresenta valor máximo para energia 2,40eV para o plano de polarização 001. O mínimo ocorre para energia 5,12eV também para o plano de polarização 001.

A parte imaginária possui máximo mais intenso para energia 3,72eV. Nota-se ainda a presença de um pico, bem definido, a mais para as direções 100 e POLY em torno das energias 6,10eV e 6,04eV, respectivamente.

O coeficiente de absorção para a fase monoclinica (Fig.4.3.4b) apresenta alguns picos de absorção bem definidos em uma direção, diferentemente das outras direções. A direção 001 é a mais evidente, apresentando dois picos, os quais não aparecem nas outras direções (100, 010 e POLY), com baixa intensidade em torno das energias 33eV e 34,5eV. As direções 100, 001 e POLY têm comportamento semelhantes para as energias 4,96eV, 9,12eV e 21,28eV. Acima de 60eV, assim como nas outras fases, a absorção passa a diminuir.



**Figura 4.3.4.** a) Função dielétrica do cristal monoclinico do  $WO_3$ , mostrando suas partes real (preta) e imaginária (vermelha). b) representação do coeficiente de absorção de sobreposição relativo às direções 001,010 e 100 e POLY.



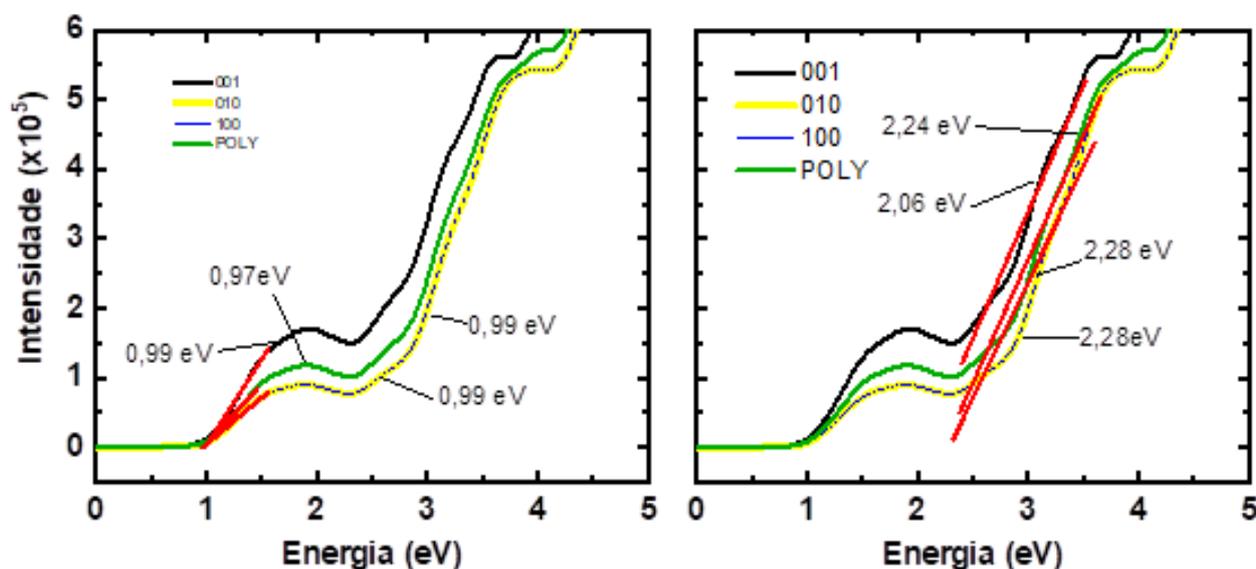
**Figura 4.3.5.** Extrapolação linear dos coeficientes de absorção calculados via DFT. a) extrapolação para a fase cúbica. b) extrapolação para a fase ortorrômbica.

É importante acrescentar, que em processos de coloração e em certas condições, que a absorção óptica pode ser trocada nas faixas da região do visível e infravermelho. Com esse objetivo em seu trabalho, PASCUAL, E. et al., 1998, mostraram variações de absorção aproximadas com as determinadas em nosso trabalho. Essas variações podem ser observadas pela parte imaginária da função dielétrica.

Extrapolações linear dos coeficientes de absorção das fases cúbica e ortorrômbica podem ser observadas na Fig.4.3.5. Observa-se na Fig.4.3.5a, que todas as direções em estudo (001, 010, 100 e POLY) apresentam o mesmo valor, equivalente ao considerado *gap óptico* de 2,68eV. Observações interessantes são feitas no trabalho de VEMURI, V. S. *et al.* 2012, que fazem relação da variação de oxigênio com o *gap* do WO<sub>3</sub>, ocorre um aumento com sua concentração, crescendo de 2,78eV à 3,25eV [35].

A fase ortorrômbica (Fig.4.3.5b) apresenta uma variedade de valores correspondentes a cada direção (001, 010, 100 e POLY). Como é sabido, ocorre essa divergência em decorrência da assimetria estrutural dessa fase. Entre essa e a fase cúbica, na direção 100, seus valores são bastantes próximos e encontram dentro da faixa de *gaps* estudados experimentalmente.

Para a fase tetragonal observada na Fig.4.3.6, é notado valores pequenos na primeira extrapolação, mostrada na figura à esquerda.

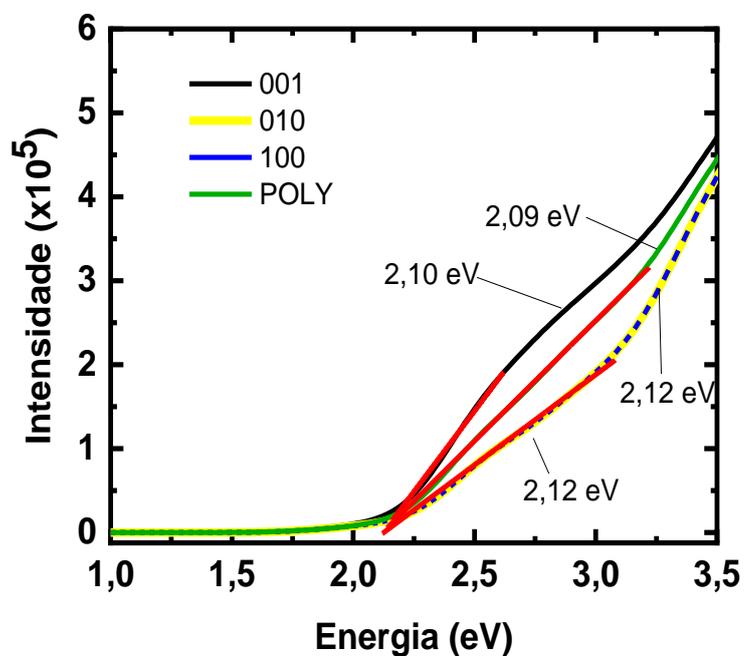


**Figura 4.3.6.** Extrapolação linear do coeficiente de absorção calculado via DFT, da fase tetragonal. As extrapolações foram realizadas em dois pontos. À esquerda em baixa energia e à direita, em energia mais elevada.

À direita da Fig.4.3.6 é mostrado valores da segunda extrapolação da fase tetragonal. É perceptível valores maiores que varia de 2,06eV à 2,28eV. Cada valor corresponde a direções diferentes. Para a direção 100 e 010 seus valores são similares (2,28eV), já a direção 001 e a amostra policristalina apresentam os valores 2,06eV e 2,24eV respectivamente.

Como é esperado para materiais que apresentam estruturas distorcidas, a fase monoclinica também apresentou valores variados, equivalentes a *gaps ópticos* que variam em torno de 2,09eV à 2,12eV, observe a Fig.4.3.7.

JOHANSSON, M. B. *et al.* 2013, mostraram em seu trabalho, que o *gap óptico* do WO<sub>3</sub> monoclinico varia com a pressão ao mesmo tempo em que pode sofrer transformação de fase além disso, a concentração/quantidade de dopante é outro fator que provoca alterações em seus valores [1,36].



**Figura 4.3.7.** Extrapolação linear do coeficiente de absorção calculado via DFT, da fase monoclinica.

# Capítulo 5

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

---

Em resumo, investigamos o cristal  $\text{WO}_3$  em suas fases cúbica, ortorrômbica, tetragonal e monoclinica. Como objetivos, propomos obter as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do cristal  $\text{WO}_3$  para cada fase. Neste contexto, nossos cálculos indicam que o cristal  $\text{WO}_3$  apresenta um caráter semicondutor em relação às fases cúbica, ortorrômbica e monoclinica, com o intervalo principal relatado em torno de 1,89eV, 1,45eV e 1,52eV, respectivamente. Por outro lado, a fase tetragonal indica um caráter de semicondutor quase semi-metálico, caracterizado por um valor de *gap* de aproximadamente 0,18eV, para a qual é revelada uma banda plana com transição ao longo do caminho  $\Gamma$  e Z, relacionado às bandas de valência e condução.

A característica da banda plana nos leva a concluir a existência das seguintes transições possíveis  $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ,  $Z \rightarrow \Gamma$ ,  $\Gamma \rightarrow Z$  e  $Z \rightarrow Z$ . A seguir, em relação ao PDOS, nossos cálculos mostraram que a maior contribuição para banda de valência refere-se ao orbital *p* do O, enquanto o orbital *d* do átomo de tungstênio contribui com a banda de condução.

Além disso, no que diz respeito às propriedades ópticas, encontramos uma anisotropia óptica de baixo grau para incidir a luz polarizada juntamente com os planos 001, 010 e 100. A fase ortorrômbica apresenta claramente picos em diferentes bandas de energia ao longo do plano 100.

Todas as fases também apresentam divergências em cada intensidade de absorção. No entanto, nossos resultados estão de acordo com a literatura.

Já os valores das extrapolações dos coeficientes de absorção, coincidiram com valores de *gaps ópticos* relatados na literatura na faixa de 0,97eV- 2,69eV.

O estudo sobre o  $\text{WO}_3$  tem ganhado bastante interesse devido ao aumento de suas aplicações. Ainda tem como perspectivas para este trabalho, realizar cálculos das propriedades vibracionais, IV e Raman, além das propriedades mecânicas para as quatro fases em estudo, visando aplicações mais específicas.

# Capítulo 6

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1]. Kavitha VS, Suresh S, Chalana SR, Mahadevan Pillai VP. Luminescent Ta doped WO<sub>3</sub> thin films as a probable candidate for excitonic solar cell applications. ***Appl Surf Sci.*** 2019;466(October 2018):289-300. doi:10.1016/j.apsusc.2018.10.007.
- [2]. Manuja M, Sarath K V, Thomas T, Jose J, Jose G, George KC. Metal insulator transition driven by hydrated water of tungsten trioxide. ***J Alloys Compd.*** 2019;779:15-21. doi:10.1016/j.jallcom.2018.11.193.
- [3]. Tie L, Yu C, Zhao Y, et al. Fabrication of WO<sub>3</sub> nanorods on reduced graphene oxide sheets with augmented visible light photocatalytic activity for efficient mineralization of dye. ***J Alloys Compd.*** 2018;769:83-91. doi:10.1016/j.jallcom.2018.07.176.
- [4]. Akbari A, Amini M, Tarassoli A, Eftekhari-Sis B, Ghasemian N, Jabbari E. Transition metal oxide nanoparticles as efficient catalysts in oxidation reactions. ***Nano-Structures and Nano-Objects.*** 2018;14:19-48. doi:10.1016/j.nanoso.2018.01.006.
- [5]. González-Borrero PP, Sato F, Medina AN, et al. Optical band-gap determination of nanostructured WO<sub>3</sub> film. ***Appl Phys Lett.*** 2010;96(6):2010-2013. doi:10.1063/1.3313945.
- [6]. Yan F, Kong D, Fu Y, Ye Q, Wang Y, Chen L. Construction of carbon nanodots/tungsten trioxide and their visible-light sensitive photocatalytic activity. ***J Colloid Interface Sci.*** 2016;466:268-274. doi:10.1016/j.jcis.2015.12.043.
- [7]. Anastas PT, Kirchhoff MM, Williamson TC. Catalysis as a foundational pillar of green chemistry. 2001;221:3-13.
- [8]. Govindasamy M, Subramanian B, Wang SF, Chinnapaiyan S, Jothi Ramalingam R, Al-lohedan HA. Ultrasound-assisted synthesis of tungsten trioxide entrapped with graphene nanosheets for developing nanomolar electrochemical (hormone) sensor and enhanced sensitivity of the catalytic performance. ***Ultrason Sonochem.*** 2019;56(March):134-142. doi:10.1016/j.ultsonch.2019.03.021.
- [9]. Singh S, Moudgil A, Mishra N, Das S, Mishra P. Vancomycin functionalized WO<sub>3</sub> thin film-based impedance sensor for efficient capture and highly selective detection of Gram-positive bacteria. ***Biosens Bioelectron.*** 2019;136:23-30. doi:10.1016/j.bios.2019.04.029.

- [10]. Wang F, Di Valentin C, Pacchioni G. Electronic and structural properties of  $\text{WO}_3$ : A systematic hybrid DFT study. *J Phys Chem C*. 2011;115(16):8345-8353. doi:10.1021/jp201057m.
- [11]. Pagnier T, Pasturel A. An ab initio study of  $\text{WO}_3$  under pressure up to 30 GPa. *J Phys Condens Matter*. 2003;15(19):3121-3133. doi:10.1088/0953-8984/15/19/313.
- [12]. Ping Y, Rocca D, Galli G. Optical properties of tungsten trioxide from first-principles calculations. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys*. 2013;87(16):1-8. doi:10.1103/PhysRevB.87.165203.
- [13]. STATES IN METALLIC SODIUM TUNGSTEN BRONZES  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ . 1983;46(7):575-577.
- [14]. Laboratories B, Hill M. IS THE RIGID BAND MODEL APPLICABLE TO THE SODIUM TUNGSTEN BRONZES 1981;40:931-932.
- [15]. Li Z, Wu S, Wang Z, Fu YQ. Doping induced structural transformation in tungsten trioxide. *J Alloys Compd*. 2016;672:155-160. doi:10.1016/j.jallcom.2016.02.082.
- [16]. Wijs G, Boer P, Groot R, Kresse G. Anomalous behavior of the semiconducting gap in  $\text{WO}_3$  from first-principles calculations. *Phys Rev B*. 1999;59(4):2684-2693. doi:10.1103/PhysRevB.59.2684.
- [17]. Boulova M, Lucazeau G. Crystallite Nanosize Eject on the Structural Transitions of  $\text{WO}_3$  Studied by Raman Spectroscopy. 2002;434:425-434. doi:10.1006/jssc.2002.9649.
- [18]. Corà F, Stachiotti MG, Catlow CRA, Rodriguez CO. Transition Metal Oxide Chemistry: Electronic Structure Study of  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ReO}_3$ , and  $\text{NaWO}_3$ . *J Phys Chem B*. 1997;101(20):3945-3952. doi:10.1021/jp963724z.
- [19]. Wang W, Janotti A, Van De Walle CG. Phase transformations upon doping in  $\text{WO}_3$ . *J Chem Phys*. 2017;146(21). doi:10.1063/1.4984581.
- [20]. Feynman RP. Forces on Molecules. *Phys Rev*. 1939;56(4):340-343. doi:10.1103/PhysRev.56.340.
- [21]. ARAÚJO R. de. **Propriedades estruturais , eletrônicas , ópticas e vibracionais do cristal I-treonina** : Simulações computacionais no formalismo DFT . Roniel de Lima Araújo Propriedades estruturais , eletrônicas, ópticas e vibracionais do cristal. 2017.
- [22]. Silva CP da. **Computação de Alto Desempenho com Placas Gráficas para Acelerar o Processamento da Teoria do Funcional da Densidade**. *Pontifícia Univ Católica do Rio Janeiro*. 2010;(1):88. doi:10.5935/0100-4042.20140081.

- [23]. Soler JM, Artacho E, Gale JD, et al. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *J Phys Condens Matter*. 2002;14(11):2745-2779. doi:10.1088/0953-8984/14/11/302.
- [24]. Bachelet GB, Hamann DR, Schlüter M. Pseudopotentials that work: From H to Pu. *Phys Rev B*. 1982;26(8):4199-4228. doi:10.1103/PhysRevB.26.4199.
- [25]. Kohn W, Becke AD, Parr RG. Density functional theory of electronic structure. *J Phys Chem*. 1996;100(31):12974-12980. doi:10.1021/jp960669l.
- [26]. Densidade DA, Marques MAL, Paula E, et al. Física. 2006;29.
- [27]. W. KOHN AND L. J. SHAM. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical review*. V.140. N.4<sup>a</sup>. 1965;385(1951).
- [28]. Gomes V da S, DA SILVA GOMES V. Estudo das Propriedades Estruturais , Eletrônicas e Vibracionais do Cristal Anidro da Uracila. 2014:114
- [29]. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Perdew, Burke, Ernzerhof - 1997 - Generalized Gradient Approximation Made Simple(2). 1996;(3):3865-3868.
- [30]. Sandil D, Kumar S, Arora K, et al. Biofunctionalized nanostructured tungsten trioxide based sensor for cardiac biomarker detection. *Mater Lett*. 2017;186:202-205. doi:10.1016/j.matlet.2016.09.107
- [31]. Chatten R, Chadwick A V., Rougier A, Lindan PJD. The oxygen vacancy in crystal phases of WO<sub>3</sub>. *J Phys Chem B*. 2005;109(8):3146-3156. doi:10.1021/jp045655r
- [32]. Bhatt MD, Lee JS. Recent theoretical progress in the development of photoanode materials for solar water splitting photoelectrochemical cells. *J Mater Chem A*. 2015;3(20):10632-10659. doi:10.1039/c5ta00257e.
- [33]. Pascual E, Martí J, Garcia E, Canillas A, Bertran E. Infrared and UV-visible ellipsometric study of WO<sub>3</sub> electrochromic thin films. *Thin Solid Films*. 1998;313-314:682-686. doi:10.1016/S0040-6090(97)00977-2.
- [34]. Valyukh I, Jiao Z, Arwin H, Sun XW. Optical properties of hydrated tungsten trioxide 3WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O. *Thin Solid Films*. 2014;571(P3):644-647. doi:10.1016/j.tsf.2014.04.049.
- [35]. Vemuri RS, Engelhard MH, Ramana C V. Correlation between Surface Chemistry, Density , and Band Gap in Nanocrystalline WO<sub>3</sub> Thin Films. 2012:39.
- [36]. Johansson MB, Baldissera G, Valyukh I, et al. Electronic and optical properties of nanocrystalline WO<sub>3</sub> thin films studied by optical spectroscopy and density functional calculations. *J Phys Condens Matter*. 2013;25(20). doi:10.1088/0953-8984/25/20/205502.

# Apêndice A\*

## COMPRIMENTOS DE LIGAÇÕES

---

APÊNDICE A – Comprimentos de ligações das quatro fases do WO<sub>3</sub>.

**Tabela A.1.** Comprimentos de ligações da fase cúbica.

Comprimentos de ligações da fase cúbica obtidos via GGA.	
Ligações	Comprimentos (Å)
(W <sub>1</sub> -O <sub>2</sub> )	1,812
(W <sub>1</sub> -O <sub>3</sub> )	1,812
(W <sub>1</sub> -O <sub>4</sub> )	1,812
(W <sub>2</sub> -O <sub>5</sub> )	2,106
(W <sub>3</sub> -O <sub>17</sub> )	2,106
(W <sub>4</sub> -O <sub>49</sub> )	2,106
(W <sub>5</sub> -O <sub>6</sub> )	1,812
(W <sub>5</sub> -O <sub>7</sub> )	1,812
(W <sub>5</sub> -O <sub>8</sub> )	1,812
(W <sub>6</sub> -O <sub>9</sub> )	2,106
(W-W)	3,891

**Tabela A.2.** Comprimentos de ligações da fase tetragonal.

Comprimentos de ligações da fase tetragonal obtidos via GGA.	
Ligações	Comprimentos (Å)
(W <sub>1</sub> -O <sub>3</sub> )	1,757
(W <sub>1</sub> -O <sub>131</sub> )	2,323
(W <sub>1</sub> -O <sub>133</sub> )	1,927
(W <sub>1</sub> -O <sub>136</sub> )	1,927
(W <sub>2</sub> -O <sub>4</sub> )	1,757
(W <sub>2</sub> -O <sub>5</sub> )	1,927
(W <sub>2</sub> -O <sub>6</sub> )	1,927
(W <sub>4</sub> -O <sub>130</sub> )	2,323
(W <sub>7</sub> -O <sub>34</sub> )	1,927
(W <sub>8</sub> -O <sub>34</sub> )	1,927
(W <sub>9</sub> -O <sub>11</sub> )	1,757
(W <sub>9</sub> -O <sub>134</sub> )	1,927

(W <sub>9</sub> -O <sub>135</sub> )	1,927
(W <sub>9</sub> -O <sub>139</sub> )	2,323
(W <sub>9</sub> -O <sub>141</sub> )	1,927
(W <sub>9</sub> -O <sub>144</sub> )	1,927
(W <sub>10</sub> -O <sub>12</sub> )	1,757
(W <sub>10</sub> -O <sub>13</sub> )	1,927
(W <sub>10</sub> -O <sub>14</sub> )	1,927
(W <sub>1</sub> -O <sub>3</sub> )	1,757

**Tabela A.3.** Comprimentos de ligações da fase ortorrômbica.

<b>Comprimentos de ligações da fase ortorrômbica obtidos via GGA.</b>	
<b>Ligações</b>	<b>Comprimentos (Å)</b>
(W <sub>1</sub> -O <sub>14</sub> )	1,916
(W <sub>1</sub> -O <sub>17</sub> )	1,805
(W <sub>1</sub> -O <sub>18</sub> )	2,127
(W <sub>1</sub> -O <sub>30</sub> )	1,778
(W <sub>1</sub> -O <sub>32</sub> )	2,227
(W <sub>2</sub> -O <sub>10</sub> )	1,946
(W <sub>2</sub> -O <sub>18</sub> )	1,805
(W <sub>2</sub> -O <sub>26</sub> )	2,227
(W <sub>2</sub> -O <sub>317</sub> )	1,778
(W <sub>3</sub> -O <sub>16</sub> )	1,916
(W <sub>3</sub> -O <sub>19</sub> )	1,805
(W <sub>3</sub> -O <sub>20</sub> )	2,126
(W <sub>3</sub> -O <sub>25</sub> )	1,778
(W <sub>3</sub> -O <sub>27</sub> )	2,227
(W <sub>3</sub> -O <sub>43</sub> )	1,946
(W <sub>4</sub> -O <sub>12</sub> )	1,946
(W <sub>4</sub> -O <sub>20</sub> )	1,805
(W <sub>4</sub> -O <sub>28</sub> )	2,227
(W <sub>4</sub> -O <sub>111</sub> )	1,916
(W <sub>4</sub> -O <sub>115</sub> )	2,127

**Tabela A.4.** Comprimentos de ligações da fase monoclinica.

<b>Comprimentos de ligações da fase monoclinica obtidos via GGA.</b>	
<b>Ligações</b>	<b>Comprimentos (Å)</b>
(W <sub>1</sub> -O <sub>11</sub> )	2,219
(W <sub>1</sub> -O <sub>19</sub> )	1,985
(W <sub>1</sub> -O <sub>30</sub> )	2,100
(W <sub>1</sub> -O <sub>32</sub> )	1,817

(W <sub>2</sub> -O <sub>12</sub> )	2,219
(W <sub>2</sub> -O <sub>20</sub> )	1,985
(W <sub>2</sub> -O <sub>29</sub> )	2,100
(W <sub>2</sub> -O <sub>31</sub> )	1,816
(W <sub>2</sub> -O <sub>118</sub> )	1,883
(W <sub>2</sub> -O <sub>302</sub> )	1,778
(W <sub>3</sub> -O <sub>23</sub> )	2,018
(W <sub>3</sub> -O <sub>30</sub> )	1,814
(W <sub>3</sub> -O <sub>41</sub> )	2,232
(W <sub>3</sub> -O <sub>47</sub> )	1,778
(W <sub>3</sub> -O <sub>64</sub> )	2,098
(W <sub>4</sub> -O <sub>24</sub> )	2,018
(W <sub>4</sub> -O <sub>29</sub> )	1,814
(W <sub>5</sub> -O <sub>11</sub> )	1,778
(W <sub>5</sub> -O <sub>13</sub> )	2,219
(W <sub>5</sub> -O <sub>20</sub> )	1,883

