

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DO COMPOSTO TITANATO DE MAGNÉSIO NA FORMA DE BULK PARA FUTURA APLICAÇÃO TECNOLÓGICA EM CÉLULAS SOLARES

CRISTIANE SCHWARTZ VENZKE¹; MATEUS MENEGHETTI FERRER²; MARIO LUCIO MOREIRA³

¹ Universidade Federal de Pelotas – crisvenzke@hotmail.com

² Universidade Federal de Pelotas – mateusmferrer@gmail.com

³ Universidade Federal de Pelotas – mlucio3001@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

O titanato de magnésio (MgTiO_3) é um óxido misto do tipo ilmenita, conhecido como geikeilite e pertencente ao grupo espacial $R\bar{3}$, cuja célula unitária é romboédrica/trigonal. Este composto é um semicondutor que apresenta propriedades interessantes e que podem ser utilizadas em diversas aplicações tecnológicas e científicas (SILVA, 2018) (BHAGWAT et al., 2019).

Neste estudo, explorou-se as propriedades estruturais e eletrônicas do bulk de MgTiO_3 a partir do desenvolvimento da otimização estrutural e do estudo de suas frequências, a fim de verificar se o material será um forte candidato à aplicação de fotoeletrodos em células solares.

Assim, afim de obter informações sobre tais propriedades do composto, uma metodologia amplamente utilizada é a Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, *Density Functional Theory* - DFT) (HOHENBERG et al., 1964), que possibilita investigar propriedades de diversos sistemas com bastante detalhamento e eficiência.

2. METODOLOGIA

Para a realização dos cálculos utilizou-se a DFT, que é um método para resolver problemas de muitos corpos usando a densidade eletrônica do sistema para se calcular o estado fundamental do mesmo. Para a descrição desses observáveis, o método DFT utiliza funcionais como o B3LYP, que é um funcional híbrido e o PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof), que está dentro da Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA), sendo uma aproximação semi-local. Ambos serão utilizados neste trabalho.

As simulações e os cálculos de otimização, energia total, frequências vibracionais e de band gap realizados para investigar as propriedades do bulk do material foram executados via DFT por meio do pacote computacional CRYSTAL09 (DOVESI et al., 2005), o qual se encontra disponível no departamento de física da Universidade Federal de Pelotas (UFPEl).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme já comentado, neste trabalho foram realizados cálculos de otimização de estrutura, energia total, band gap e análises de modo vibracionais Raman para avaliar as propriedades estruturais e eletrônicas do bulk de MgTiO_3 via DFT usando o pacote computacional CRYSTAL09.

O desejo deste estudo era conseguir avaliar diferentes funcionais, a fim de encontrar a melhor aproximação com resultados experimentais. A Tabela 1 mostra os valores de energia total obtidos com o auxílio dos funcionais PBE e B3LYP.

Tabela 1 - Cálculo da energia total da estrutura otimizada por meio do método DFT, para ambos funcionais, B3LYP e PBE.

	Energia total da estrutura otimizada	Quantidade de ciclos até obter a otimização
DFT + B3LYP	-2.5508309008446.10 ³	40
DFT + PBE	-2.5456100097232.10 ³	43

Após o cálculo da energia total, foram realizados cálculos de band gap, cujos valores são apresentados na Tabela 2. Para as simulações utilizou-se a DFT juntamente dos funcionais B3LYP e PBE. O valor obtido para o band gap com DFT + B3LYP foi de 5.74 eV; já com DFT + PBE, o band gap foi de 3.62 eV. Portanto, ao comparar tais resultados com os dados experimentais da literatura (3.53 eV), pode-se observar que o funcional PBE apresenta um valor mais apropriado e próximo do valor experimental do que o valor superestimado encontrado com o funcional B3LYP.

Tabela 2 - Valor do gap encontrado com os funcionais B3LYP e PBE.

	BAND GAP
DFT + PBE	3.62 eV.
DFT + B3LYP	5.74 eV.
EXPERIMENTAL*	3.53 eV.

*Síntese pelo método hidrotérmico e subsequente calcinação em condições ambientes (ZHANG et al., 2016)

Tabela 3 - Frequências Raman ativas obtidas para a estrutura otimizada utilizando os funcionais PBE e B3LYP em comparação às frequências retiradas da literatura e calculadas por Wang et al. (2008) de modo experimental.

FREQUÊNCIA CALCULADA POR DFT + PBE COM CRYSTAL09	FREQUÊNCIA CALCULADA POR DFT + B3LYP COM CRYSTAL09	FREQUÊNCIA OBTIDA DE MODO EXPERIMENTAL (WANG et al., 2008)
212 cm ⁻¹	239 cm ⁻¹	225 cm ⁻¹
279 cm ⁻¹	304 cm ⁻¹	281 cm ⁻¹
291 cm ⁻¹	321 cm ⁻¹	306 cm ⁻¹
310 cm ⁻¹	344 cm ⁻¹	328 cm ⁻¹
337 cm ⁻¹	384 cm ⁻¹	353 cm ⁻¹
431 cm ⁻¹	456 cm ⁻¹	398 cm ⁻¹
473 cm ⁻¹	516 cm ⁻¹	486 cm ⁻¹
499 cm ⁻¹	545 cm ⁻¹	500 cm ⁻¹
646 cm ⁻¹	695 cm ⁻¹	641 cm ⁻¹
709 cm ⁻¹	763 cm ⁻¹	715 cm ⁻¹

Quanto ao cálculo das frequências Raman ativas apresentadas na Tabela 3, pode-se observar que os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com o esperado. Entretanto, enfatiza-se que os valores dos modos vibracionais obtidos com o método DFT + PBE (coluna 1) estão mais próximos dos dados

experimentais (coluna 3), como pode ser visto através da análise linha por linha da Tabela 3.

Dessa forma, pode-se concluir que os cálculos de DFT simulados com o funcional PBE descrevem melhor tanto o gap quanto as vibrações.

4. CONCLUSÕES

Conclui-se que os resultados obtidos para a parte estrutural e eletrônica do composto estudado foram satisfatórios, uma vez que os cálculos de band gap e dos modos vibracionais do bulk de MgTiO_3 foram condizentes com dados da literatura.

Salienta-se que a otimização estrutural foi importante porque permitiu minimizar a energia total do sistema fazendo com que ela convergisse ao estado de menor energia; ou seja, ao estado fundamental da estrutura em questão.

O estudo das frequências torna-se essencial para investigar a interação entre a radiação e a matéria, prever condições estruturais do objeto de estudo, auxiliar no reconhecimento de configurações de mínima energia a partir das frequências determinadas, como também, para identificar a luminescência gerada quando elétrons atravessam a banda proibida, influenciando na condutividade elétrica do material.

Além disso, vale ressaltar que com esta pesquisa conseguiu-se descobrir que o funcional PBE foi mais adequado para descrever o material em questão do que o funcional híbrido B3LYP, em relação às propriedades que foram analisadas. Com isso, espera-se dar continuidade aos estudos explorando-se estruturas de bandas e densidade de estados do bulk de MgTiO_3 utilizando o funcional PBE na realização das simulações, visto que este se mostrou mais próximo da realidade, apresentando valores mais fechados com os dados experimentais retirados da literatura.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BHAGWAT, U. O.; WU, J. J.; ASIRI, A. M.; ANANDAN, S. Synthesis of MgTiO_3 Nanoparticles for Photocatalytic Applications, **Chemistry Select**, 4(3), 788 –796, 2019.

Dovesi, R.; Orlando, R.; CIVALLERI, B.; ROETTI, C.; SAUNDERS, V. R.; ZICOVICH-WILSON, C. M. **Z. Kristallogr.** 220, 571, 2005.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas, **Phys. Rev.**, 136, B864, 1964.

SILVA, T. G. **Síntese e caracterização do zirconato de cálcio (CaZrO_3)**. Dissertação de Mestrado em Química. Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, 2018.

WANG, C.-H.; JING, X.-P.; FENG, W.; LU, J. Assignment of Raman-active vibrational modes of MgTiO_3 , **Journal of Applied Physics**, 104, 034112, 2008.



Zhang, N.; Qu, Y.; Pan, K.; Wang, G.; Li, Y. Synthesis of pure phase $\text{Mg}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{O}_5$ and MgTiO_3 nanocrystals for photocatalytic hydrogen production, **Nano Res**, 9: 726, 2016.