

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

CRISTIANE SCHWARTZ VENZKE<sup>1</sup>; MATEUS MENEGHETTI FERRER<sup>2</sup>; MARIO LUCIO MOREIRA<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Pelotas – crisvenzke@hotmail.com

<sup>2</sup> Universidade Federal de Pelotas – mateusmferrer@gmail.com

<sup>3</sup>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 <sup>3</sup>	40
DFT + PBE	-2.5456100097232.10 <sup>3</sup>	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 <sup>-1</sup>	239 cm <sup>-1</sup>	225 cm <sup>-1</sup>
279 cm <sup>-1</sup>	304 cm <sup>-1</sup>	281 cm <sup>-1</sup>
291 cm <sup>-1</sup>	321 cm <sup>-1</sup>	306 cm <sup>-1</sup>
310 cm <sup>-1</sup>	344 cm <sup>-1</sup>	328 cm <sup>-1</sup>
337 cm <sup>-1</sup>	384 cm <sup>-1</sup>	353 cm <sup>-1</sup>
431 cm <sup>-1</sup>	456 cm <sup>-1</sup>	398 cm <sup>-1</sup>
473 cm <sup>-1</sup>	516 cm <sup>-1</sup>	486 cm <sup>-1</sup>
499 cm <sup>-1</sup>	545 cm <sup>-1</sup>	500 cm <sup>-1</sup>
646 cm <sup>-1</sup>	695 cm <sup>-1</sup>	641 cm <sup>-1</sup>
709 cm <sup>-1</sup>	763 cm <sup>-1</sup>	715 cm <sup>-1</sup>

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<sub>3</sub> 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<sub>3</sub> 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<sub>3</sub> 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<sub>3</sub>)**. 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<sub>3</sub>, **Journal of Applied Physics**, 104, 034112, 2008.

Zhang, N.; Qu, Y.; Pan, K.; Wang, G.; Li, Y. Synthesis of pure phase  $Mg_{1.2}Ti_{1.8}O_5$  and  $MgTiO_3$  nanocrystals for photocatalytic hydrogen production, **Nano Res.**, 9: 726, 2016.