

ESTUDO TEÓRICO DO MATERIAL MgTiO_3 VIA DFT

CRISTIANE SCHWARTZ VENZKE¹; MATEUS MENEGHETTI FERRER²; MARIO LUCIO MOREIRA³

¹Universidade Federal de Pelotas – crisvenzke@hotmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – mateusmferrer@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – mlucio3001@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Com a finalidade de proteger o meio ambiente, tem-se estudado formas de energias alternativas, como as células solares que geram energia através da excitação eletrônica por meio de fótons.

Tendo essa motivação, escolheu-se para o desenvolvimento desse trabalho o material titanato de magnésio (MgTiO_3), que se trata de um material limpo, possível candidato à aplicação como fotoeletrodo em células solares.

Este composto é um óxido cerâmico semicondutor que possui estrutura romboédrica, pertence ao grupo espacial $R\bar{3}$ e apresenta propriedades interessantes que podem ser utilizadas em diversas aplicações como, por exemplo, em dispositivos e sistemas de microondas (JO et al., 2015) e suportes catalíticos (WANG et al., 2017).

Para a compreensão dos processos fotovoltaicos e verificação da aplicação em energia renovável, é necessário explorar o comportamento eletrônico e estrutural do *bulk* de MgTiO_3 . Além disso, a avaliação estrutural de forma detalhada, como análise acerca dos modos vibracionais Raman, é indispensável para a correlação das mudanças estruturais e das modificações das propriedades finais.

Neste sentido, estudos teóricos são de grande ajuda para explicar esses processos e investigar tais propriedades, podendo ser efetuados por simulação computacional. Sendo assim, estudos teóricos relativos às propriedades do *bulk* de MgTiO_3 serão abordados e se tornam o objetivo do presente trabalho.

2. METODOLOGIA

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (HOHENBERG et al., 1964), foi empregada no desenvolvimento da otimização estrutural, cálculos de propriedades eletrônicas e estudo dos modos vibracionais Raman do material.

Dentro da DFT, escolheu-se o funcional PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof), que é uma aproximação semi-local, para a determinação dos efeitos não clássicos nos cálculos.

Cálculos de DFT foram realizados para o *bulk* de MgTiO_3 por meio de simulação computacional com o programa CRYSTAL17 (DOVESI et al., 2018).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 mostra o cálculo de *band gap* obtido teoricamente comparado com dados experimentais da literatura. Pode-se notar que o valor de *band gap*

obtido com o funcional PBE está condizente com o encontrado na literatura, sendo o valor de 3,81 eV próximo de 3,53 eV.

Tabela 1: Valores de *band gap* para o MgTiO_3 obtidos por meio computacional, comparado com experimental encontrado na literatura.

	BAND GAP
DFT + PBE	3.81 eV
EXPERIMENTAL*	3.53 eV

*Síntese por método hidrotérmico e subsequente calcinação sob condições ambientais (ZHANG et al., 2016)

A estrutura de bandas obtida com o funcional PBE via DFT, apresentada na Figura 1, mostra um gap indireto de transição Γ -L.

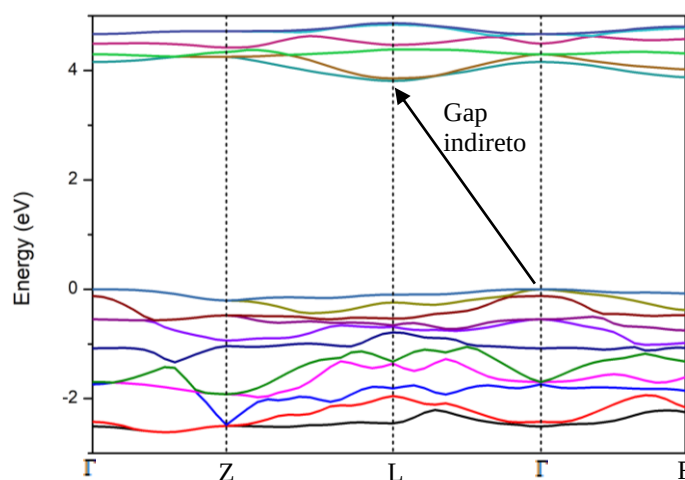


Figura 1: Estrutura de Bandas p/ DFT + PBE.

Na Figura 2, tem-se as projeções das densidade de estados que compõem as bandas de valência e condução. Pode-se notar que os estados de O são os maiores contribuintes na banda de valência e os estados de Ti, na banda de condução, mostrando que o processo de excitação envolve a transição entre orbitais O-Ti. Mais especificamente, a transição eletrônica ocorre entre os estados 4d do titânio e 2p do oxigênio que correspondem à base da banda de condução e ao topo da banda de valência, respectivamente.

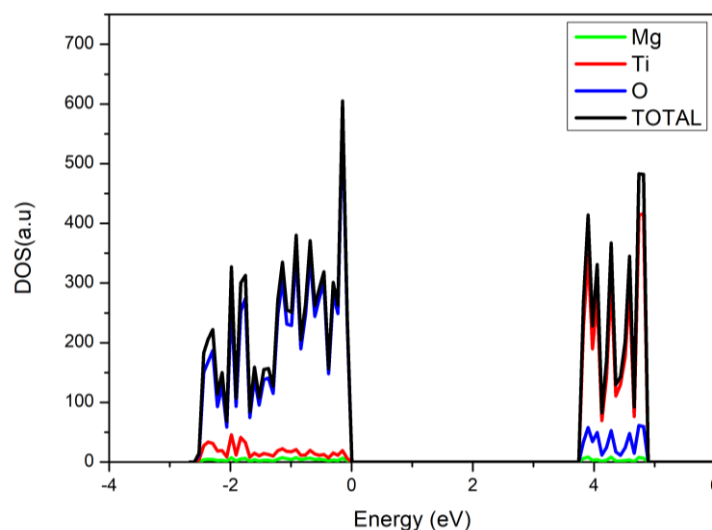


Figura 2: Densidade de Estados (DOS) p/ DFT + PBE.

Após explorar propriedades estruturais e eletrônicas, com a otimização da geometria, fez-se a investigação do espectro Raman do material. A Tabela 2 mostra os valores dos modos vibracionais ativos Raman calculados teoricamente (coluna 2) e comparados com dados experimentais, acerca do mesmo material retirados da literatura, conforme coluna 3.

Tabela 2: Valores de modos vibracionais *Raman* para o MgTiO_3 obtidos por meio computacional, comparados com experimentais encontrados na literatura.

Simetria	Frequências RAMAN obtidas com DFT + PBE (cm^{-1})	Freq. RAMAN experimentais encontradas na literatura por HIRATA et al. (1996) (cm^{-1})
Ag	230	221
Eg	295	281
Ag	314	305
Eg	329	327
Eg	374	352
Ag	437	398
Eg	499	478
Ag	528	501
Eg	680	641
Ag	739	712

A diferença entre os valores dos modos vibracionais ao analisar linha por linha na Tabela 2 é esperada visto que os dados experimentais são obtidos a temperatura ambiente e os simulados teoricamente são obtidos a zero Kelvin. Logo, pode-se concluir que os resultados obtidos estão de acordo com o esperado e corroboram com os dados experimentais achados na literatura. Ainda, na Figura 3, foi estimado o espectro Raman contendo os modos apresentados na Tabela 2. Pode-se observar que todos os dez picos (5Ag+5Eg) esperados e obtidos teoricamente conforme a coluna 2 da Tabela 2 são apresentados na imagem.

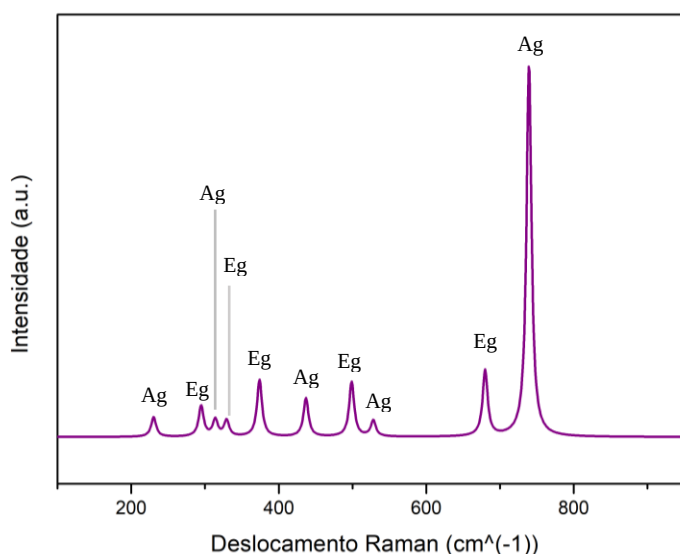


Figura 3: Espectro Raman obtido com DFT + PBE



A partir da Figura 3, de acordo com comparação ao sistema experimental (HIRATA et al, 1996), o modo que apresentou maior discrepância foi o último (Ag). Os demais modos apresentaram uma tendência semelhante ao sistema real, conforme o desejado.

4. CONCLUSÕES

As simulações realizadas para o MgTiO_3 se mostraram até o momento muito úteis, pois permitiram a construção de um modelo sólido para a concepção de uma estrutura em camadas.

Acredita-se que o modelo aqui apresentado é consistente devido a compatibilidade obtida entre os modos vibracionais teóricos e experimentais, assim como a correspondência alcançada entre os gaps eletrônicos.

Sendo assim, o modelo pode ser agora refinado para a realização dos estudos de transferência de carga entre camadas de $\text{MgTiO}_3/\text{TiO}_2$ e o estudo de suas estruturas quanto à respostas mecânicas. Tudo com o intuito de uma futura possível aplicação do material como fotoeletrodo em células solares; visando a ampla utilização destas como energias renováveis e a contribuição ao meio ambiente.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DOVESI, R., ERBA, A., ORLANDO, R., ZICOVICH-WILSON, C. M., CIVALLERI, B., MASCHIO, L., RERAT, M., CASASSA, S., BAIMA, J., SALUSTRO, S., KIRTMAN, B. **WIREs Comput Mol Sci.** 8, e1360, 2018.

HIRATA, T., ISHIOKA, K., KITAJIMA, M. Vibrational Spectroscopy and X-Ray Diffraction of Perovskite Compounds $\text{Sr}_{1-x}\text{M}_x\text{TiO}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Mg}$; $0 \leq x \leq 1$). **Journal of Solid State Chemistry**, 124, 353–359, 1996.

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

JO, H.J., KIM, J.S. AND KIM, E.S. Microwave dielectric properties of MgTiO_3 -based ceramics. **Ceram. Int.** 41, 2015.

WANG, L., YANG, G., PENG, S., WANG, J., JI, D., YAN, W., RAMAKRISHNA, S. Fabrication of MgTiO_3 nanofibers by electrospinning and their photocatalytic water splitting activity. **Inter. J. Hydrogen Energy** 42, 2017.

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.