

Análise de propriedades estruturais do molibdato de bismuto ($Bi_2(MoO_4)_3$)

Antonio César de Andrade Júnior¹, Antônio Joel Ramiro de Castro¹,
Thiago Werlley Bandeira da Silva¹, Gilberto Dantas Saraiva²

¹Engenharia de Computação–Universidade Federal do Ceará (UFC)
Quixadá–CE–Brasil

²Faculdade de Educação, Ciências e Letras do Sertão Central
Universidade Estadual do Ceará
(Feclesc–UECE)–Quixadá–CE–Brasil

{ceand12@alu., joelcastro@fisica., thiagowerlley@}ufc.br¹
gilberto.saraiva@uece.br²

Abstract. *Condensed matter physics studies the properties of different materials in order to find new ways of using them, for example, in the manufacture of electronic components. Density Functional Theory (DFT) calculations describe material properties, such as structural, vibrational, among others. In this work, the calculation, analysis and comparison, with the results of the literature, on the properties of density of states (DOS) and band structure were performed. Which can, for example, identify the level of conductivity of the material. It is observed that the result obtained is close to the results cited in the literature. For this reason, the same type of study can be carried out on materials that have been little explored, since, through this work, the effectiveness of the methods used was shown.*

Resumo. *A Física da matéria condensada, estuda as propriedades de diversos materiais com o objetivo de encontrar novas formas de uso para os mesmos, por exemplo, fabricação de componentes eletrônicos. Cálculos de Teoria funcional da densidade (DFT), descrevem propriedades de materiais, como estruturais, vibracionais, entre outras. Neste trabalho foi realizado o cálculo, a análise e a comparação, com os resultados da literatura, sobre as propriedades de densidade de estados (DOS) e estrutura de bandas. O que pode, por exemplo, identificar o nível de condutividade do material. Observa-se que o resultado obtido aproxima-se dos resultados citados na literatura. Por esse motivo, o mesmo tipo de estudo pode ser feito em materiais pouco explorados, já que, por meio desse trabalho, foi mostrada a eficácia dos métodos usados.*

1. Introdução

Cálculos de *density functional theory* (DFT), baseados na equação de onda de Schrödinger, descrevem inúmeras propriedades de materiais inorgânicos ou orgânicos. A obtenção de tais propriedades elétricas, condutivas, vibracionais, ópticas, entre outras [M.N.Harrison 2003], possibilita vislumbrar as possibilidades de aplicações em várias áreas do conhecimento.

Algumas das propriedades específicas podem ser analisadas com pacotes de softwares dedicados para cálculos DFT, como: Estrutura de bandas, densidade de estados, superfície de Fermi, densidade, funções dielétricas, propriedades de fônons, como dispersão de fônon, dentre outras. Como observado no trabalho "Temperature dependence Raman spectroscopy and DFT calculations of $Bi_2(MoO_4)_3$ " [G.D.Saraiva 2020].

Este trabalho irá analisar algumas das propriedades do cristal molibdato de bismuto ($Bi_2(MoO_4)_3$), além de comparar os resultados obtidos com os dados, experimentais e teóricos, citados na literatura.

2. Equação de onda de Schrodinger

A equação de onda de Schrödinger (tanto dependente do tempo, mostrada na equação 1, quanto independente do tempo, mostrada na equação 2) é uma equação diferencial parcial linear, não detentora de solução analítica, que descreve a energia e a posição de um elétron no espaço e no tempo, além de também descrever as funções de onda. Por esses fatores, é considerada uma das equações mais importantes na mecânica quântica e é usada na física e na química para analisar a estrutura atômica de materiais [byj 2021].

$$\hat{H}|\psi(\vec{r}, t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(\vec{r}, t)\rangle \quad (1)$$

Onde ψ é a função de onda dependente do tempo, i é a unidade imaginária, \hbar é a constante de Planck dividida por 2π e \hat{H} é um operador auto-adjunto atuando no vetor de estados.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2)$$

Sendo ψ a função de onda independente do tempo, \hbar a constante de Planck dividida por 2π , m a massa da partícula, V a função de energia potencial, E a energia do sistema e $\nabla^2 \psi$ o operador laplaciano em N dimensões aplicado à função ψ , ou seja, é igual a $\sum_{n=1}^N \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_n^2}$.

2.1. Densidade de estados (DOS)

Density of states (DOS), ou densidade de estados, é uma propriedade que quantifica os níveis de energia em um sistema mecânico quântico. Quanto mais alto um DOS em um nível de energia, mais estados estarão disponíveis. Essa propriedade pode ser representada como:

$$g(E) = G(k(E)) \frac{dk}{dE} \quad (3)$$

Em que, k são os vetores de onda e $G(k)$ é igual a $\frac{V k^2}{2\pi^2}$.

2.2. Estrutura de bandas

Estrutura de bandas é a estrutura formada ao se explicitar a relação entre os momentos e energias permitidos e os momentos não permitidos aos elétrons em um determinado

material. Como mostrado na Figura 1, o tamanho da banda proibida, que representa os níveis de energia não permitidos, varia de acordo com o nível de condutividade do material. Isolantes possuem essa divisão mais larga, em semicondutores o tamanho da banda é reduzido e a banda proibida pertencente a condutores é muito pequena ou inexistente.



Figura 1. Representação dos níveis de condução por bandas de energia

3. Procedimentos

Molibdato de bismuto, mostrado na Figura 2, apresenta uma estrutura monoclinica, com 8 átomos de bismuto (Bi), 12 átomos de molibdênio e 48 átomos de oxigênio, totalizando 68 átomos. O cristal de $Bi_2(MoO_4)_3$, é utilizado na indústria em fotocondutores, sensores de gás, entre outras aplicações devido às suas propriedades ópticas e condutivas [G.D.Saraiva 2020].

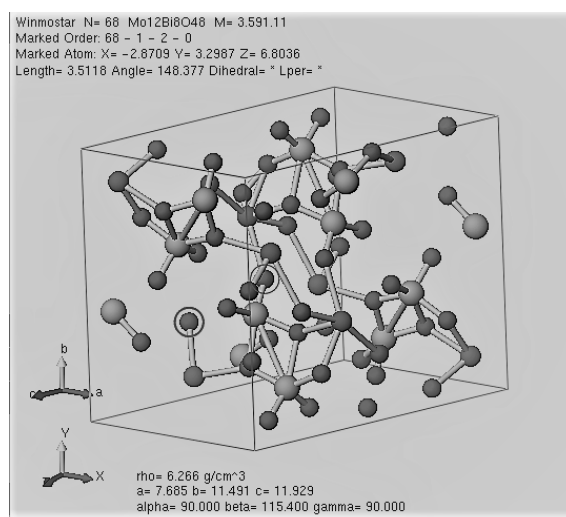


Figura 2. Célula unitária do molibdato de bismuto

Os cálculos foram realizados no pacote de softwares *Quantum Espresso (QE)* [QE 2020]. Além disso, foi usado o software *Winmostar*, que oferece uma assistência gráfica ao QE, já que o mesmo não possui tal interface [Win 2020].

Foi utilizada a funcional *Generalized Gradient Approximations* (GGA), ou aproximações de gradiente generalizado. Esta assume que a densidade de um elétron é heterogênea ao longo de sua estrutura, assim permitindo correções baseadas em mudanças de densidade. Sua representação é [Corso 2019]:

$$E_{XC}^{GGA}[n \uparrow, n \downarrow] = \int \varepsilon_{XC}(n \uparrow, n \downarrow, \nabla n \uparrow, \nabla n \downarrow) n(r) d^3r \quad (4)$$

Primeiramente, foi realizado o cálculo de *self-consistent field* (SCF), ou campo autoconsistente, com os K-pontos 4 2 2, de acordo com o *Monkhorst-Pack* [Hendrik J. Monkhorst 1976] e energia de corte de 350 Ry. Com os resultados do SCF foi obtido o DOS e a estrutura de bandas, esta com o número de bandas de 576 e 300 K-pontos obtidos no software XCrySDen [A.Kokalj 1999].

4. Resultados

Com o gráfico de DOS obtido (Figura 3b), percebe-se que há uma 'fenda' entre os níveis 0 eV e, aproximadamente, 2 eV de energia. Essa abertura é chamada de "gap de energia" e indica que nenhum estado ocupa esse intervalo de energia. Isso também pode ser observado na estrutura de bandas obtida (Figura 3a), que nos dá 2,47 eV de gap e descreve mais detalhadamente os níveis de energia que podem ser ocupados.

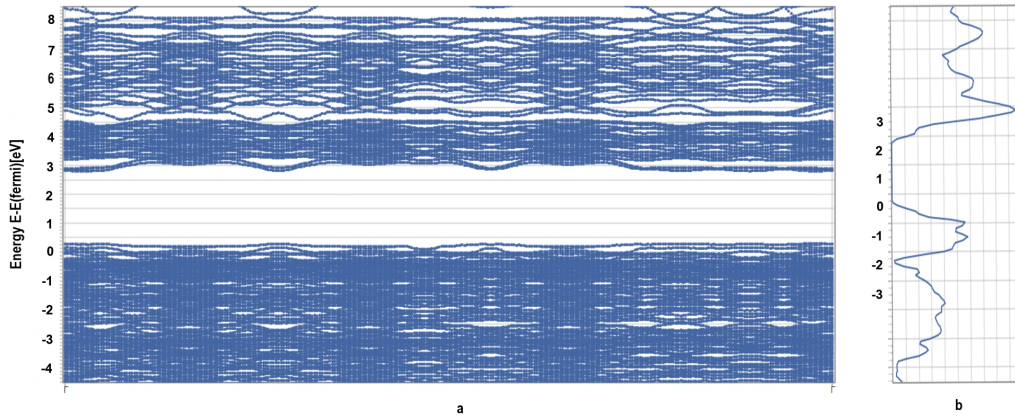


Figura 3. a) Estrutura de bandas do $Bi_2(MoO_4)_3$, b) DOS do $Bi_2(MoO_4)_3$

Observando os resultados obtidos pelo trabalho, já citado anteriormente, "Temperature dependence Raman spectroscopy and DFT calculations of $Bi_2(MoO_4)_3$ " [G.D.Saraiva 2020] e os obtidos no repositório Materials Project [de Jong et al. 2015] [Jain et al. 2013], com gaps de 2.1 eV e 2.635 eV, respectivamente, percebe-se que o intervalo de energia obtido aproxima-se dos citados na literatura.

5. Conclusão

Os resultados encontrados, analisados e comparados com outros trabalhos, indicam que o material " $Bi_2(MoO_4)_3$ " é um semicondutor. Outras propriedades estruturais, futuramente, podem ser encontradas e analisadas, para uma avaliação mais ampla do material. Como também pode ser feito o mesmo tipo de estudo em materiais pouco explorados.

6. Agradecimentos

Dirijo os agradecimentos para a Universidade Federal do Ceará (UFC) pela oportunidade de trabalhar na bolsa de iniciação científica (PIBIC) 2020–2021.

Referências

- (2020). Quantum Espresso. <https://www.quantum-espresso.org/>.
- (2020). Winmostar. <https://winmostar.com/en/>.
- (2021). Aakash byjus. <https://byjus.com/jee/schrodinger-wave-equation/>.
- A.Kokalj (1999). J.mol.graphics modelling. 17.
- Corso, A. (2019). Pseudopotenciais. <https://www.quantum-espresso.org/pseudopotentials>.
- de Jong, M., Chen, W., Geerlings, H., Asta, M., and Persson, K. A. (2015). A database to enable discovery and design of piezoelectric materials. *Scientific Data*, 2.
- G.D.Saraiva, J.G.da Silva Filho, e. a. (2020). Temperature dependence raman spectroscopy and dft calculations of $Bi_2(MoO_4)_3$. *Elservier*, 224(117340).
- Hendrik J. Monkhorst, J. D. P. (1976). Special points for brillouin-zone integrations. *PHYSICAL REVIEW B*, 13(5188).
- Jain, A., Ong, S. P., Hautier, G., Chen, W., Richards, W. D., Dacek, S., Cholia, S., Gunter, D., Skinner, D., Ceder, G., and Persson, K. a. (2013). The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Materials*, 1(1):011002.
- M.N.Harrison (2003). An introduction to density functional theory. *Nato Science Series Sub-Series III Computer and Systems Sciences*, 187.