Influência da dopagem com Fe nas propriedades estruturais e eletrônicas do TiO₂ anatase e rutilo.

Ericson H. N. S. Thaines¹(PG), Juliana K. C. Salgado¹(PG), Ailton J. Terezo¹(PQ), Paulo R. G. Gonçalves²(PG), Gabriel L.C. Souza¹(PQ), Hélio A. Duarte²(PQ), Renato G. Freitas¹(PQ).

Email: rgfreitas@ufmt.br

¹Departamento de Química/LCM, UFMT, 78060-900 Cuiabá-MT Brasil

²Departamento de Química, UFMG, 31270-901 Belo Horizonte-MG, Brasil.

Palavras-chave: TiO₂, Semicondutor, DFT, Rietveld.

O Dióxido de titânio (TiO₂) é um semicondutor que tem apresentado um crescente interesse devido à sua versatilidade em aplicações tecnológicas¹. As fases cristalinas anatase e rutilo do TiO₂ destacam-se nas aplicações, apresentando um valor de *band-gap* de 3.2 e 3,0 eV, respectivamente. A inserção de átomos dopantes nas estruturas cristalinas podem modificar as propriedades dos semicondutores como o decréscimo no *band-gap* ou na taxa de recombinação elétron-buraco. Assim, o átomo de Fe tem sido uma alternativa para a dopagem na estrutura do TiO₂². O presente trabalho apresenta um estudo teórico/experimental do TiO₂ dopado com ferro.

Nanopartículas de TiO₂ puras e dopadas com ferro foram sintetizadas através do método de Pechini. A difração de raio-X (DRX) foi utilizada para a caracterização estrutural e pelo refinamento de Rietveld foi obtido os parâmetros de rede das estruturas cristalinas. Os cálculos teóricos foram realizados através da Teoria do Funcional da Densidade (DFT)^{3,4} implementado no pacote computacional Quantum-ESPRESSO⁵ e um funcional de troca-correlação descrito por Perdew e Wang (PW91)⁶.

A Fig. 1-a mostra o difratograma experimental para o TiO₂ dopado com 0,5% de Fe, sugerindo que tal átomo ocupou um sítio na estrutura cristalina do TiO₂, uma vez que não foi observado a fase Fe₂O₃.

Figura 1 – (a) Refinamento de Rietveld para TiO₂(0,5%Fe). Cálculos relax da supercélula dopada com Fe para (b) Anatase (100) e (c) Rutilo (100).

Para o estudo da dopagem, foi construída uma supercélula para anatase Fig. 1-b e rutilo Fig.1-c com 48 átomos com o objetivo de simular a dopagem experimental. Observa-se que a introdução de um átomo de Fe na estrutura cristalina do TiO₂ diminui o valor de *band-gap* e provocou uma modificação na distribuição da densidade de estados parciais (PDOS). Modificações significativas nos valores de ELF e mapa de carga também foram observadas. Portanto, a dopagem de Fe em TiO₂ pode ser obtida experimentalmente e cálculos teórico colaboram para elucidação dos sítios de dopagem. Os autores agradecem ao CNPq (427167/2016-9), FAPEMAT (214599/2015) e INCT-ACQUA.

[1] Diebold, U.; Surf. Sci. Rep. 2003, 48, 53.

[2] Wang, X.H. *et al.*; J. Phys.Chem. B. 2006, 110, 21.

[3] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev., 1964, 136, B864.

[4] W.Kohn and L.J.Sham, Phys. Rev., 1965,140, A1133.

[5] G. Paolo *et al.*, J. Phys.:Condens. Matter, 2009, 21.

[6] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B, 1986, 33.