Investigação Teórica do $SnTiO_3$ Cúbico: um estudo de Perovskita ferroelétrica livre de Chumbo

Eduardo Felipe Neves (PIBIC),Luis Henrique da Silveira Lacerda (Co-Orientador),
Sergio Ricardo de Lazaro (Orientador),
e-mail: lazaro.sergio6@gmail.com

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Engenharia de Materiais

1.06.00.00-0 - Química/ 1.06.03.00-0 - Fisico-Química

Palavras-chave: DFT, $SnTiO_3$, Química Computacional

Resumo

O conjunto de base TZVP, ECP28MDF-411(51d)G e 6-31d1 para Ti, Sn e O respectivamente junto ao modelo estrutural do $SnTiO_3$ foi baseado no grupo espacial P4mm (221). Ao todo seis diferentes funcionais foram empregrados para a descrição de troca-correlação da teoria do funcional da densidade (DFT). A eficiência de cada funcional foi determinada pela determinação do erro relativo em relação aos pa râmetros de rede empregados e a energia total do sistema. Todas as simulações foram realizadas no software CRYSTAL09, aplicando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). O truncamento para as integrais mono e bi eletrônicas foi determinada para 10^{-8}. O parâmetro Monkhost-Pack foi determinado como 6x6. A metodologia teórica computacional DFT/PBE0 se mostrou representativa para descrever as propriedades do $SnTiO_3$, visto que os resultados obtidos estão de acordo com os resultados experimentais. O funcional propôs um band gap de 2.89 eV, tal comprimento de onda se encontra na região do visível, o que possibilita o uso do material em processo de fotocatálise e desenvolvimento de células solares.

Introdução

Os materiais semicondutores são amplamente empregados no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos variados. Dentre os materiais semicondutores, destaca-se a classe de materiais perovskita; tais materiais apresentam estequiometria ABX3, onde: os cátions A são de um metal monovalente ou bivalente; os cátions B são de um metal pentavalente ou tetravalente, enquanto que, os ânions X representam um elemento não metálico (na maioria dos casos, o oxigênio). Observa-se que para tais materiais, a estrutura ideal é cubica de face centrada e grupo espacial Pm-3m (221). Os materiais na estrutura perovskita são altamente empregados no desenvolvimento de tecnologia uma vez que apresentam excelentes propriedades piezo e ferroelétricas, ferromagnéticas, ópticas e elásticas. Tais propriedades possibilitam sua aplicação em dispositivos de memória, dispositivos de armazenamento de energia, sensores e microssensores, sensores piezelétricos, capacitores, sensores de umidade, etc.

Revisão de literatura

Os métodos teórico-computacionais têm auxiliado químicos e físicos no desenvolvimento de materiais com maior velocidade. Isso porque, por meio da investigação teórica de um material é possível avaliar as características e as limitações para aplicação em um tempo mais reduzido. Embora existam inúmeros métodos computacionais para avaliação das propriedades de um material, nos últimos trinta anos a Teoria do Funcional de Densidade (DFT – Density Functional Theory) transformou o mundo oferecendo a melhor relação entre precisão dos resultados e tempo de estudo.
A DFT utiliza funcionais de troca-correlação para descrição da interação entre os elétrons de um sistema. No presente trabalho, alguns funcionais foram selecionados para investigação do $SnTiO_3$ (STO). Tal metodologia computacional aplicada no software CRYSTAL09 foi empregada para a investigação teórica do STO na estrutura cristalina cúbica, tetragonal e R3C.
O STO é um material ferroelétrico cujas propriedades podem ser comparadas ao $PbTiO_3$ (PTO) e, por esse motivo, tem recebido grande interesse por parte dos pesquisadores como uma perovskita ferroelétrica livre de Pb em sua composição. Contudo, a obtenção desse material através de técnicas convencionais de síntese tem se mostrado difícil devido ao desproporcionamento do Sn^{2+} sob altas temperaturas e também a dificuldade para estabilização desses íons no sítio A na estrutura ABO3. Mesmo que os problemas de síntese sejam observados, a STO mostra-se como uma alternativa em potencial para substituição do PTO no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, piezoelétricos e ferroelétricos uma vez que não oferece ameaças de toxicidade ao meio ambiente. O modelo de STO investigado apresenta estrutura cristalina tetragonal com grupo espacial P4mm com posições atômicas Sn (0,0 0,0 0,0), Ti (0,5 0,5 0,55) e O (0,5,0 , 5.1134); (0,0 0,5 0,662) e os parâmetros de rede a = b = 3,80 Á e c = 4,09 Á. Os átomos de Ti, Sn e O foram descritos pelos conjuntos de base TZVP, ECP28MDF-411(51d)G e 6-31d1, respectivamente. A análise de funcionais de troca-correlação envolveu seis diferentes funcionais, foram eles o B3LYP, PBE0, B3PW, PBE, LDA e o PBESOL. A eficiência do funcional foi determinada com base no erro relativo para determinação das propriedades estruturais e do band gap do STO. O software CRYSTAL09 foi usado para todas as simulações, aplicando a Teoria do Funcional de Densidade. O truncamento das integrais bi e mono-eletrônicas empregadas foi de 10^{-8}, enquanto a rede Monkhost-Pack foi definida como 6x6.

Resultados e Discussão

Dentre todas essas combinações, foram selecionadas 6, as quais apresentaram melhores resultados, dispostas na Tabela 1.
O conjunto TZVP, ECP28MDF-411(51d)G 6-31d1, para os átomos de Ti, Sn e O, respectivamente; foi o que melhor descreveu o titanato de estanho, visto que apresentou uma configuração estrutural mais estável e uma descrição para os parâmetros de rede a e c com baixos valores para erro absoluto percentual, sendo eles 1,53% e 2,32%, respectivamente. Tal fato pode ser entendido pela maior descrição do átomo de Ti através da base TZVP, isto é, esta base tem descrição três vezes maior para cada orbital do átomo, gerando uma configuração energética mais estável.

Tabela 1 – Melhores descrições dos conjuntos de base, considerando propriedades estruturais do $SnTiO_3$, na estrutura tetragonal e utilizando o funcional híbrido B3LYP.

Conjuntos de Base			Erro absoluto percentual em relação aos parâmetros de rede		Energia total (eV)	Band Gap (eV)
			a	c		
8-6411(31d)G	ECP28MDF-411(51d)G	6-31d1	1,78	2,91	-3,50887E+004	2,66
86-411(d31)G	ECP28MDF-411(51d)G	6-31d1	1,63	3,24	-3,50883E+004	2,81
8-6411(d311f)	ECP28MDF-411(51d)G	6-31d1	1,57	3,29	-3,50888E+004	2,53
86-51(3d)G	ECP28MDF-411(51d)G	6-31d1	1,97	2,96	-3,50870E+004	2,86
HAYWSC-411(311d)G	ECP28MDF-411(51d)G	6-31d1	1,56	3,00	-1,35566E+004	2,63
TZVP	ECP28MDF-411(51d)G	6-31d1	1,53	2,32	-3,50897E+004	2,75

Fonte: O autor.

Após uma combinação de conjuntos de base selecionada, foi realizado um estudo variando-se os funcionais locais, semi-locais e híbridos. Para isso 6 funcionais, entre eles o B3LYP, PBE0, B3PW, PBE e LDA e PBESOL. Os resultados obtidos foram dispostos na Tabela 2.

Tabela 2 – Avaliação das propriedades estruturais, considerando a capacidade dos funcionais

Funcional	Erro absoluto percentual em relação aos parâmetros de rede		Energia total (eV)	Band Gap (eV)
	a	c		
B3LYP	1,532267	2,322791	-3,50897E+004	2,75
PBE0	0,936996	-0,744413	-3,50831E+004	2,89
B3PW	1,109720	-0,239907	-3,50939E+004	2,57
PBE	2,051408	-1,130746	-3,50832E+004	2,33
LDA	1,486214	-3,351487	-3,48534E+004	1,19
PBESOL	1,053654	-3,112261	-3,50321E+004	1,14

Fonte: O autor.

Dentre todos os funcionais pesquisados, três deles estão mais coerentes com os descritos na literatura, como o B3LYP, PBE0 e o B3PW. Os três de maneira geral apresentaram bons valores devido a descrição do efeito de troca-correlação, para o PBE0 é utilizada uma descrição sem parametrizações, enquanto que, os funcionais B3LYP e B3PW são conhecidos como híbridos porque a descrição da energia de troca-correlação é baseada em parametrizações. Todavia, o tipo de parametrização implementada em cada funcional é diferente.

Como o funcional PBE0 apresentou uma maior fidelidade aos resultados de parâmetros de rede encontrados na literatura, uma nova etapa foi realizada, utilizando-se o mesmo nível de cálculo para investigar propriedades entre as estruturas cristalinas cúbica (Pm3m), tetragonal (P_4mm) e R3C. Podemos notar o comportamento e a diferença entre as propriedades na Tabela 3.

Tabela 3 – Avaliação da capacidade do funcional PBE0 em diferentes estruturas

Estrutura	Erro absoluto percentual em relação aos parâmetros de rede		Energia total (eV)	Band Gap (eV)
	a	c		
Tetragonal	0,94	0,74	-3,50831E+004	2,89
Cúbica	0,29	---	-3,50891E+004	2,91
R3C	4,76	2,93	-7,01793E+004	3,26

Fonte: O autor.

Nota-se que para a estrutura tetragonal e para cúbica as aproximações foram muito boas, todas abaixo de 1% para parâmetros de rede. O erro na estrutura R3C se deve a complexidade da simetria e o funcional PBE0 não foi tão eficiente para essa estrutura. Entretanto, a estrutura R3C demonstrou melhores propriedades em relação às outras simetrias devido à maior distorção da estrutura; particularmente, ela apresentou um band-gap considerável, dentro do comprimento de onda do visível.

Conclusões

O conjunto de base TZVP, ECP28MDF-411(51d)G e 6-31d1 para Ti, Sn e O respectivamente, assim como o funcional PBE0 se demonstraram eficazes para inferir as respectivas propriedades para o STO em 3 diferentes estruturas. Vale ressaltar os promissores resultados obtidos para a estrutura R3C. O estudo tem realizado possui um alto potencial de contribuir para práticas experimentais. Os comprimentos de onda obtidos para as três estruturas possuem comprimento de onda na faixa do visível, o que sugere a sua aplicação em materiais semicondutores, em assuntos de foto-catálise e em células solares.

Agradecimentos

O autor agradece ao Cnpq, CAPES, Fundação Araucária e UEPG

Referências

MATAR, S. F.; BARAILLE, I.; SUBRAMANIAN, M. A. First principles studies of $SnTiO_3$ perovskite as potential environmentally benign ferroelectric material. Chemical Physics, v. 355, n. 1, p. 43-49, 2009

TAIB, M. F. M.; YAAKOB, M. K.; HASSAN, O. H.; YAHYA, M. Z. A. Structural, Electronic, and Lattice Dynamics of PbTiO3, $SnTiO_3$, and $SnZrO_3$: A Comparative First-Principles Study. Integrated Ferroelectrics, v. 142, n. 1, p. 119-127, 2013.