

## CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS EM PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DO CRISTAL CÚBICO DE SrTiO<sub>3</sub>

M. S. Sena<sup>1\*</sup>, S. K. Medeiros<sup>1</sup>, J. Costa e Silva<sup>1</sup>, E. L. Albuquerque<sup>2</sup>, V. N. Freire<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Campus de Mossoró, Costa e Silva,  
Mossoró, RN 59.625-900 Brasil

<sup>2</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Campus Universitário Lagoa Nova,  
Lagoa Nova, Natal, RN 59078-970 Brasil

<sup>3</sup>Universidade Federal do Ceará, Campus do Benfica, Benfica, Fortaleza,  
CE 60020-181 Brasil

### FIRST-PRINCIPLES CALCULATIONS OF STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF SrTiO<sub>3</sub> CUBIC CRYSTAL

#### ABSTRACT

The electronic structure, energy band structure, total density of states (DOS) and electronic density of perovskite SrTiO<sub>3</sub> in the cubic phase are calculated by the using the framework density functional theory (DFT) with the local density and generalized gradient approximation (LDA and GGA) by CASTEP package. The calculated band structure shows a indirect band gap of 1.85 eV at the  $\Gamma$ -R points in the Brillouin zone. I have concluded that the bonding between Sr and TiO<sub>2</sub> is mainly ionic and that the TiO<sub>2</sub> entities bond covalently, and the results of SrTiO<sub>3</sub> are in good agreement with theoretical and experimental results.

**Keywords:** SrTiO<sub>3</sub>, CASTEP, DFT.

\* E-mail: michael2.senna@gmail.com

## INTRODUÇÃO

Perovskitas com fórmula geral  $ABO_3$ , despertam continuamente grande interesse científico por serem materiais ferroelétricos que possuem características de grande interesse na física de suas transições de fase.<sup>1</sup> São materiais amplamente empregados na indústria de dispositivos piezoelétricos e cerâmicas transparentes, entre outros,<sup>2</sup> e suas estruturas ainda vêm se destacando como uma importante categoria de materiais catalíticos.<sup>3</sup> Dentre os materiais do tipo perovskita, os titanatos recentemente atraíram a atenção de muitos pesquisadores, porque alguns deles são praticamente usados como ferroelétricos, eletrocondutores, materiais fotorrefrativos e fotovoltaicos. É bem sabido que estas aplicações baseiam-se em propriedades elétricas e ópticas dos materiais, e no resultado das suas propriedades de estrutura eletrônica. Portanto, o conhecimento da estrutura eletrônica dos materiais é bastante importante para melhorar as funções elétricas ou ópticas para as suas novas aplicações. Dentre os materiais que compõe esta classe, destacamos o Titanato de Estrôncio ( $SrTiO_3$ ) que tem sido objeto de estudo teórico e experimental devido à sua propriedade dielétrica não usual, que se desvia de todos os outros materiais do tipo perovskita  $ABO_3$ . O  $SrTiO_3$  possui, a altas temperaturas, uma estrutura cristalina cúbica, passando por uma transição AFD a 105 K para a fase tetragonal, em que os átomos de oxigênio apresentam uma pequena rotação ao longo do eixo c, em sentidos opostos aos da célula unitária vizinha.<sup>4,5</sup> Um estudo sistemático sobre as propriedades estruturais e eletrônicas, baseado em cálculos de primeiros princípios serão apresentados neste trabalho, onde a estrutura de banda eletrônica, a densidade de estado e densidade eletrônica do  $SrTiO_3$  na fase cúbica são calculadas pelo método de ondas planas com a teoria DFT, usando as aproximações para o potencial de troca e correlação LDA e GGA. Finalmente, os resultados calculados serão comparados com os dados experimentais disponíveis.

## METODOLOGIA

### Aspectos teóricos e computacionais

Para a realização dos nossos cálculos, utilizamos a estrutura cristalina cúbica do  $SrTiO_3$ , com parâmetro de rede de  $3.898 \text{ \AA}^6$  e simetria pm3m, onde os octaedros de oxigênio apresentam um átomo de titânio no centro. Os cálculos computacionais foram realizados

considerando a origem da célula unitária estando localizada no átomo de Sr, o átomo de Ti como estando no corpo central (0.5, 0.5, 0.5)a e os três átomos de O nas três faces centrais (0.5, 0.5, 0.0)a, (0.0, 0.5, 0.5)a e (0.5, 0.0, 0.5)a. Os cálculos de otimização de geometria foram realizados inicialmente utilizando o software CASTEP<sup>7</sup> dentro da teoria do funcional de densidade (DFT) dentro de duas abordagens para o potencial de troca e correlação: a aproximação da densidade local (LDA) e a aproximação de gradiente generalizado (GGA). Nos cálculos LDA o termo de troca e correlação Perdew-Zunger<sup>8</sup> com a parametrização Ceperley-Alder<sup>9</sup> foram adotadas, enquanto no GGA, foi adotado o Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) como termo de troca e correlação<sup>10</sup> considerando o algoritmo Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shannon<sup>11</sup>, com uma energia de  $2 \cdot 10^{-5}$  eV / átomo para a tolerância na energia total de convergência,  $5 \cdot 10^{-2}$  eV / Å para a tolerância na força máxima iônica,  $2 \cdot 10^{-3}$  Å como deslocamento iônico máximo, e componentes de tensão abaixo de 0.1 GPa, além de um número máximo de 100 interações. Após a célula unitária otimizada, foram calculadas as propriedades eletrônicas e ópticas do SrTiO<sub>3</sub> considerando também as duas aproximações LDA e GGA com uma energia de corte de 700 eV, uma base de ondas planas do tipo ultrasoft e pseudopotenciais do tipo Vanderbilt,<sup>12</sup> com um esquema Monkhorst-Pack para a integração na zona de Brillouin com um *grid* de  $6 \times 6 \times 6$ .<sup>13,14</sup> As massas efetivas foram calculadas de acordo com a definição apresentada por Wolfe *et al.*<sup>15</sup>

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo das propriedades estruturais do SrTiO<sub>3</sub> foi realizado com duas aproximações LDA e GGA, e seus resultados para o parâmetro de rede e volume da célula unitária são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores calculados para o parâmetros de rede  $a_0$  (em Å), volume da célula unitária (em Å<sup>3</sup>) e *Gap* de energia direto e indireto, obtidos com as aproximações LDA, GGA e sX-LDA, comparados com dados experimentais e resultados calculados com a aproximação GGA realizados por outros autores. Mostramos ainda o desvio do valor experimental para os parâmetros de rede.

Método	LDA	GGA	Outros GGA <sup>17</sup>	Esperimental <sup>16</sup>
$a_0$ (Å)	3,856	3,937	3,950	3,905
$\Delta a_0$ (Å)	-0,048	0,032	0,045	-
V (Å <sup>3</sup> )	57,354	61,008	61,629	59,538
$\Delta V$ (Å <sup>3</sup> )	-2,185	1,469	2,091	-
$E_{g(\Gamma-R)}$ (eV)	1,86	1,85	1,76	3,25
$E_{g(\Gamma-I)}$ (eV)	2,19	2,24	2,10	3,75

Os resultados encontrados com o funcional LDA:CA-PZ subestimam os valores experimentais<sup>16</sup> como é esperado com o uso desta aproximação por não levar em consideração os efeitos de correlação exatamente. Já os resultados obtidos com a aproximação GGA e o funcional PBE apresentam valores mais próximos dos dados experimentais com uma margem de erro de 0,032 para mais, valor esse, mais próximo do experimental do que os encontrados na literatura atualmente.<sup>17</sup>

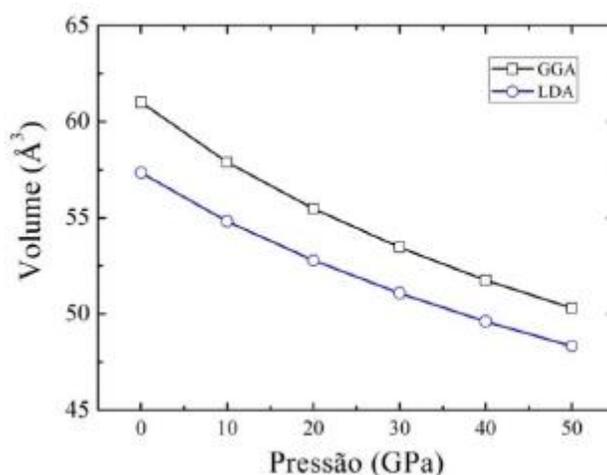


Figura 1. Variação do volume da célula unitária de equilíbrio do SrTiO<sub>3</sub> devido efeitos de *stress* externos variando entre 10 GPa e 50 GPa, calculados com os funcionais LDA:CA-PZ e GGA:PBE.

Cálculos para a energia total de diferentes volumes com relação ao volume da célula unitária de equilíbrio, onde foram aplicados efeitos de stress externos que variam de 10 GPa a 50 GPa, são mostrados na Figura 1. Nesta Figura, podemos perceber a diminuição no volume quando aumentamos o *stress*, tendo uma variação de 2,8 % a 15,5 % do valor experimental.

Os resultados para a estrutura de bandas de energia ao longo dos pontos de alta simetria da zona de Brillouin são mostrados na Figura 2. As linhas em azul representam os resultados obtidos com o funcional LDA:CA-PZ e as linhas em preto, os resultados com o funcional GGA:PBE. Todos os resultados mostram boa aproximação com os dados experimentais.<sup>18,19</sup> Os valores detalhados dos *gaps* de energia estão descritos na Tabela 1. Nos dois casos, o máximo da banda de valência está no ponto R e o mínimo da banda de condução está no ponto  $\Gamma$ . Assim, o *gap* de energia é indireto para ambas as aproximações, tendo valores de 1,86 eV e 1,85 eV para LDA e GGA, respectivamente. Como era de se esperar, os dois

resultados subestimam os dados experimentais por não levarem em consideração os efeitos de correlação exatamente. Mesmo assim, nossos resultados apresentam maior aproximação dos valores experimentais quando comparados a valores publicados atualmente, utilizando os mesmo métodos de aproximação.

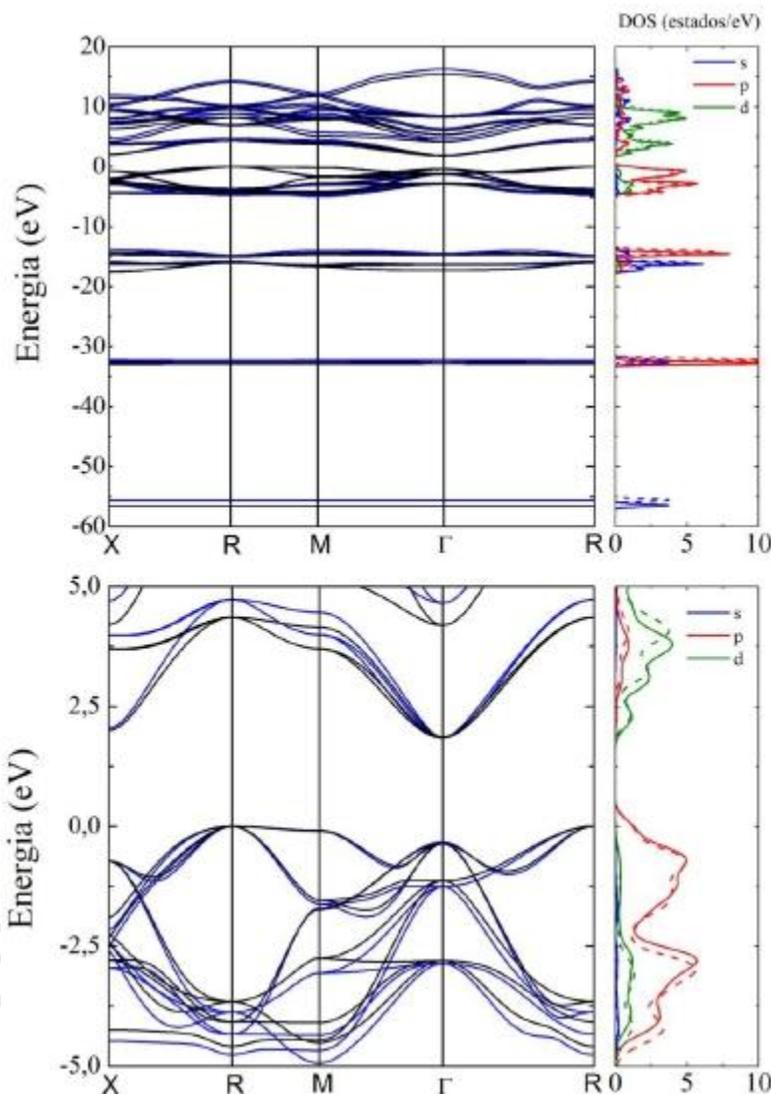


Figura 2. Estrutura de bandas de energia do SrTiO<sub>3</sub>. As linhas em azul mostram os resultados obtidos com o funcional LDA:CA-PZ e as linhas em preto com o funcional GGA:PBE.

A Figura 3 apresenta a variação no *gap* de energia indireto do SrTiO<sub>3</sub> quando submetido a efeitos de *stress* externos. Para as duas aproximações, os resultados são

semelhantes, com o valor do *gap* de energia aumentando gradativamente de 5,4 % a 17,8 %, quando comparados aos resultados sem efeitos de *stress*.

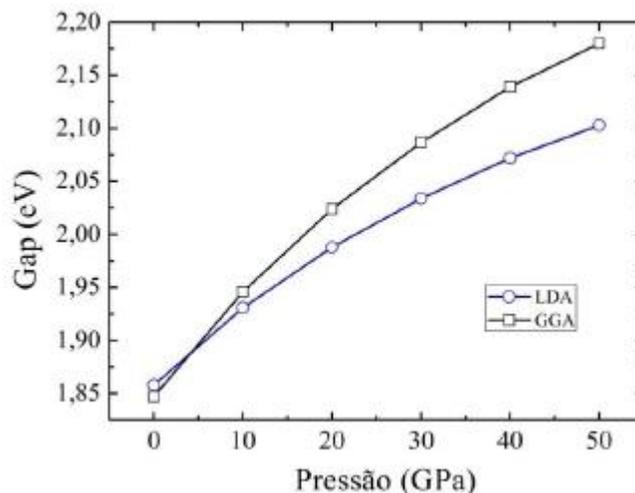


Figura 3 - Variação do *gap* de energia do SrTiO<sub>3</sub> quando submetido a efeitos de *stress* externo.

Nossos cálculos para a densidade de estado parcial (PDOS) do SrTiO<sub>3</sub> está disposto na Figura 4, com a energia de Fermi estando localizada no 0 eV. Os resultados com as aproximações LDA (linhas tracejadas) e GGA (linhas sólidas) apresentam características similares. Para as estruturas cúbicas ABO<sub>3</sub>, os cinco orbitais *d* do átomo B são divididos em orbitais *t*<sub>2g</sub> triplamente degenerados e orbitais *e*<sub>g</sub> duplamente degenerados devido ao campo elétrico do cristal. No limite superior da banda de valência, temos três picos devido à contribuição do átomo de oxigênio O-2p, os dois mais baixos correspondem a O-2p das combinações de oxigênio-oxigênio. A parte superior é originada a partir dos componentes do O-2p não-ligantes.<sup>20</sup>

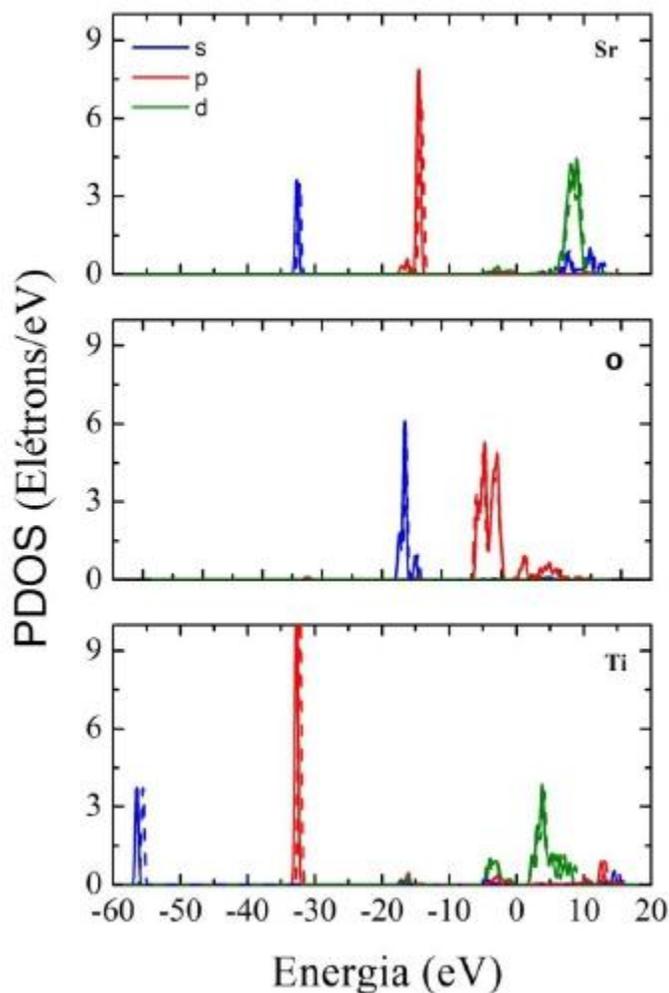


Figura 4 - Densidade de estados parcial, descrita por átomo e por orbital para o SrTiO<sub>3</sub>.

Para baixas energias, em torno de 32,5 eV, a contribuição foi principalmente dos estados Ti-3p, o que pode ser qualificado como estados *semi-core*. Em seguida, a parte mais baixa da banda de valência é dividida em duas regiões: a primeira de -17,5 a 13,5 eV é dividida em duas partes, com o pico mais alto, compreendido na parte com um comprimento de banda de 1,85 eV, causada predominantemente por estados do tipo O-2s e Sr-4p. Experimentalmente a separação entre as bandas e o topo da banda de valência é de 18 eV e 16,5 eV, respectivamente<sup>21</sup>, o que nos mostra a boa aproximação dos nossos resultados com os dados experimentais. A segunda região está compreendida entre -4,5 e 0 eV possuindo contribuição dos orbitais O-2s hibridizados pelos estados Ti e Sr. A partir de 1,85 eV, temos a

banda de condução. Os estados entre 1,85 e 5,5 eV são feitos principalmente pelos estados desocupados do Ti-3d. Para energias entre 6,1 e 10,3 eV a contribuição é predominante pelos orbitais do tipo Sr-3d, e para as altas energias a contribuição é feita por estados híbridos dos átomos de Ti, Sr, e O.

## CONCLUSÕES

Uma investigação sobre as propriedades estruturais e eletrônicas do SrTiO<sub>3</sub> utilizando a teoria DFT foi realizada. Nossos resultados para o parâmetro de rede  $a_0$  apresentaram menor variação do que os já publicados atualmente, utilizando os mesmo métodos de aproximação, se comparados com os dados experimentais. Apresentamos também resultados para a estrutura de bandas de energia deste material, calculadas com as aproximações LGA e GGA, bem como a densidade parcial de estados, e todos os nossos resultados mostraram maior aproximação dos dados experimentais dispostos na literatura. Esperamos assim, que nosso trabalho venha a contribuir na aplicação tecnológica deste material, bem como na motivação para futuros trabalhos de pesquisa.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Lines, M. E. and Glass, A. M.; "Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials," Clarendon, Oxford, 1977.
- [2] Buscaglia, M. T.; Viviani, M.; Buscaglia, V.; Mitoserai, L.; Testino, A.; Nanni, P.; Zludio, Z.; Nygren, M.; Hemagea, C.; Piazza, D.; Galassi, C.; Phys. Rev. B 73, 064114 (2006).
- [3] Wei, M.-D.; Teraoka, Y.; Kagawa, S.; Materials Research Bulletin 35, (4) 521-530.
- [4] Lytle, F. W.; Journal of Applied Physics 35, 2212-2215, (1964).
- [5] Viana, R.; Lunkenheimer, P; Hemberger, J.; Physical Review B 50, 601-605, (1994).
- [6] Lytle, F.W.; J. Appl. Phys. 35, 2212, (1964).
- [7] Segall, M.D.; Lindan, P.L.D.; Probert, M.J.; Pickard, C.J.; Hasnip, P.J.; Clark, S.J.; Payne, M.C.; J. Phys.: Cond. Matter. 14, 2717, (2002).
- [8] Perdew, J.P.; Zunger, A.; Phys. Rev. B 23, 5048, (1981).
- [9] Ceperley, D.M.; Alder, B.J.; Phys. Rev. Lett. 45, 566, (1980).

- [10] Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M.; *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865, (1996).
- [11] Pfrommer, B. G.; Cote, M.; Louie S. G.; Cohen, M. L. J.; *Comput. Phys.* 131, 133-140, (1997).
- [12] Vanderbilt, J.; *Phys. Rev. B* 41, 7892, (1990).
- [13] Monkhorst, H.J.; Pack, J.D.; *Phys. Rev. B* 13, 5188, (1976).
- [14] Pack, J.D.; Monkhorst, H.J.; *Phys. Rev. B* 16, 1748, (1977).
- [15] Wolfe, C.M.; Holonyak Jr. N.; Stillman, G.E.; *Physical Properties of Semiconductors*.
- [16] Lytle, F. W.; *J. Appl. Phys.* 35, 2212, (1964).
- [17] Benrekia, A. R.; Benkhetou, N.; Nassour, A.; Driz, M.; Sahnoun, M.; Lebègue, S.; *Physica B.* 407, 2632-2636, (2012).
- [18] Singh, D. J.; *Phys. Rev. B* 53, 176, (1996).
- [19] van Benthem, K.; Elsässer, C.; Scheu, C.; Sigle, W.; Rühle, M.; *J. Appl. Phys.* 90, 6156, (2001).
- [20] Wolfram, T.; Ellialtioglu, S.; *Electronic and Optical Properties of D-Band Perovskites*, Cambridge University Press, 2006.
- [21] Ahuja, R.; Erikson, O.; *J. Appl. Phys.* 90, 1854, (2001).