

**ESTUDIO DE PRIMEROS PRINCIPIOS EMPLEANDO DFT+U SOBRE TITANIA.
INFLUENCIA DEL PARÁMETRO U EN UNA ADECUADA REPRESENTACIÓN
ESTRUCTURAL Y ELECTRÓNICA DEL ÓXIDO.**

C.I.N. Morgade^(1,3), **G.F. Cabeza**^(1,2) y **N.J. Castellani**^(1,2)

**(1) Grupo de Materiales y Sistemas Catalíticos – IFISUR – UNS Avda. Alem 1253,
Bahía Blanca, Argentina.**

(2) CONICET

(3) UTN-FRBB 11 de Abril 461, Bahía Blanca, Argentina.

cmorgade@frbb.utn.edu.ar

Introducción

La correcta descripción de las propiedades electrónicas de los óxidos de metales de transición es una deficiencia bien conocida de la teoría DFT, en particular por subestimar los anchos de banda prohibida o *band gap* (BG). Una manera de mejorar las aproximaciones LDA [1] y GGA [2] es modificar la interacción coulombiana entre átomos a través de la aproximación LDA+U o GGA+U, donde U es el parámetro de Hubbard [3]. En este modelo un número concreto de orbitales localizados es seleccionado y la correlación electrónica asociada, es tratada de manera altamente dependiente de la elección del parámetro U utilizado [4]. Nuestro estudio se basa precisamente en una investigación rigurosa de este parámetro para la representación de la titania estructura anatasa de importantes propiedades y aplicaciones tecnológicas entre las que figuran por ejemplo, su capacidad fotocatalizadora. Para esta aplicación su BG es un ítem a optimizar en orden de intentar aprovechar un mayor rango de longitudes de onda del espectro de luz y mejorar su eficacia.

La bibliografía con respecto a este óxido es variada y disímil. El conocimiento de la estructura electrónica correcta es de suma importancia en la búsqueda de dopantes, análisis de defectos tales como vacancias o estudio de superficies para lograr una apropiada optimización en su activación y actividad. La optimización propuesta en este trabajo, ha sido ya empleada por nuestro grupo para estudiar a la titania, tanto bulk como en sus superficies más reactivas [5], dopándolas con N, C [6] o V [7], en ausencia y presencia de vacancias de O y los resultados obtenidos concuerdan con los hallados en diferentes trabajos reportados en la literatura.

Los cálculos se realizaron empleando el código VASP [8] dentro del formalismo de la Teoría de la Funcional Densidad, con la inclusión del coeficiente de Hubbard (DFT+U) actuando sobre los estados 3d del Ti. Los valores del coeficiente U fueron variados desde 0 hasta 10. Un valor óptimo de 8 eV nos permite representar correctamente el ancho del BG con un valor de 3.17 eV (ver Tabla), cercano al 3.2 eV observado experimentalmente [9]. Para calcular las interacciones electrón-ión se usaron los pseudopotenciales provistos por el método PAW [10]. Las funciones de onda electrónicas de Kohn-Sham fueron expandidas en una base de ondas planas con una energía de corte de 400 eV para la energía cinética. El cálculo se realizó

considerando la polarización de spin. El sistema se modelizó utilizando 10x10x10 puntos k de acuerdo al esquema de Monkhorst-Pack.

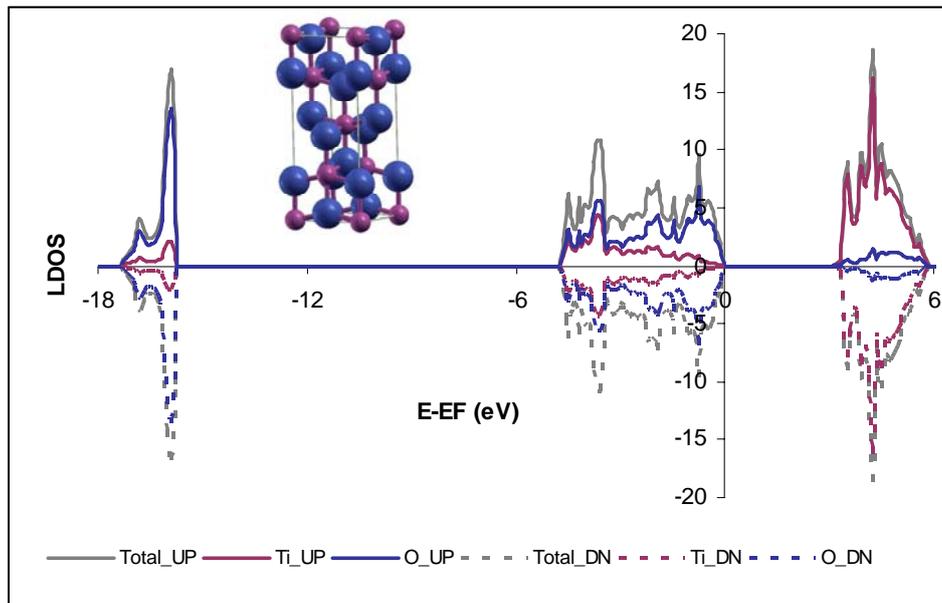
Resultados

Los resultados obtenidos tanto para los parámetros de la celda tetragonal, como para el BG y el módulo de bulk (B) se presentan en la siguiente Tabla. En negrita están resaltados los valores obtenidos para $U = 8$ y entre paréntesis, están expresados los errores respecto a los valores experimentales.

U (eV)	a = b (Å)	c (Å)	BG (eV)	B (GPa)
0	3.767	9.464	2.02	244.0
2	3.792	9.527	2.25	225.5
4	3.819	9.594	2.48	215.3
6	3.849	9.670	2.87	208.8
8	3.879 (2.6%)	9.745 (2.6%)	3.17 (0.9%)	198.8 (10.4%)
10	3.910	9.823	3.34	171.4
<i>exp</i>	3.782 [11]	9.502 [11]	3.20 [9]	180 [12]

Las curvas de densidad total y local de estados se muestran en la siguiente figura donde puede apreciarse el BG obtenido de 3.17 eV. Puede observarse que la banda entre -17 y -15 eV corresponde a los estados 2s de los O, la banda entre -5 y 0 eV corresponde mayoritariamente a los estados 2p de los O aunque se observan también estados 3d de los Ti; la banda de conducción está formada en su mayoría por los estados 3d de los Ti.

Como es sabido, la estructura de la anatasa puede describirse en términos de cadenas de octaedros TiO_6 , donde cada ion Ti^{4+} está rodeado por un octaedro de seis iones O^{2-} . A pesar de esto, el enlace no puede considerarse iónico ya que las bandas que resultan de los cálculos o de espectroscopia de fotoelectrones [9], son apreciablemente anchas. Para completar este análisis, se han calculado las cargas de Bader con valores de +2.76 sobre los Ti y de -1.38 sobre los O.



Conclusiones

Consideramos que la titania estructura anatasa está apropiadamente representada con un valor de U igual a 8 en los cálculos LDA+ U realizados. Con este valor los parámetros de red son de 3.879 Å para a y b , y de 9.745 Å para c . Los valores obtenidos para el BG y el módulo de bulk son de 3.17 eV y 199 GPa, respectivamente, en buen acuerdo con los valores experimentales. Para completar el estudio se presentaron las curvas calculadas de DOS así como las correspondientes cargas de Bader.

Referencias

- [1] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev 140 (1965) A1133.
- [2] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 33 (1986) 8800.
- [3] S.L. Dudarev *et al.*, Phys. Rev. B 57 (1998) 1505.
- [4] M. Cococcioni, S. de Gironcoli, Phys. Rev. B 71 (2005) 035105.
- [5] "Estudio DFT+ U de las propiedades electrónicas de las superficies (100) y (001) de TiO_2 anatasa", C.I.N. Morgade, G.F. Cabeza y N.J. Castellani, 4º EFyQS, La Plata (2009).
- [6] "Estudio teórico de las propiedades electrónicas de la titania dopada con C y N en presencia de vacancias de O", C. I. N. Morgade, G. F. Cabeza, N. J. Castellani, 5º EFyQS, Rosario (2011).
- [7] "Influencia del dopado con V en las propiedades fotocatalíticas de TiO_2 anatasa", G. F. Cabeza, C. I. N. Morgade, N. J. Castellani, XVI CAC, Buenos Aires (2009). CD-Rom 7 páginas.
- [8] G. Kresse, J. Hafner; Phys. Rev. B 47 (1993) 558.
- [9] H. Tang, H. Berger, P.E. Schmid, Solid State Commun. 23 (1977) 161.
- [10] P. Blochl, Phys. Rev. B 50 (1994) 17953.
- [11] J. K. Burdett *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 3639.
- [12] L. S. Dubrovinsky *et al.*, Nature 410 (2001) 653.