

PROPRIEDADES ÓPTICAS E ESTRUTURAIS DAS INTERFACES DE ZnO/ZnSe E ZnO/ZnTe: UM ESTUDO DE DFT + U

EFRACIO MAMANI FLORES¹; ROGÉRIO ALMEIDA GOUVÊA²; SERGIO DA
SILVA CAVA³; CRISTIANE RAUBACH RATMANN⁴; MÁRIO LÚCIO MOREIRA⁵

¹Universidade Federal de Pelotas – efracio01@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – rogeriog.em@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – sergiocava@gmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas – cricawr@gmail.com

⁵Universidade Federal de Pelotas – mlucio3001@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

O estudo das superfícies sólidas é um subcampo indispensável de pesquisa de materiais, uma vez que uma amostra sólida está sempre em contato com outros meios através de sua superfície. A determinação microscópica da estrutura da superfície de semicondutores é crucial para o entendimento de suas propriedades e pode fornecer orientações importantes para modular as propriedades dos materiais durante o crescimento do cristal. Dentro deste contexto, a maior parte da pesquisa em semicondutores tem sido dedicada à obtenção de compostos do grupo II-VI. Dentre esses compostos ZnO, ZnSe e ZnTe ganharam importância, pelo fato de apresentarem uma baixa toxicidade permitindo assim aplicações na área médicas, bem como uma estrutura eletrônica com band gap direto. (FLORES,2016) Possibilitando a incorporação em dispositivos opto eletrônicos de curto comprimento de onda.

Embora ZnO, ZnSe e ZnTe tenham sido extensivamente investigados experimentalmente, suas combinações em sistemas tipo core/shell ou interfaces são muito raros ainda na literatura (RAUBACH,2012). Usando o cálculos de primeiros princípios dentro do formalismo da Teoria do funcional de densidade (DFT), cálculos DFT + U foram usados para descrever a superfícies de ZnO (1100) e para simular a interface quando se realiza a mistura com o ZnTe. Esta última aproximação + U é encontrada não só para corrigir a localização de energia dos elétrons dos orbitais do Zn-3d e parâmetros associados ao banda, mas também para melhorar a resposta óptica. Apesar da desvantagem do DFT em relação à subestimação dos valores de band gaps, as localizações dos picos principais na dependência da energia calculada os espectros ópticos são encontrados em boa concordância com os dados experimentais.

Deve notar-se que o erro no cálculo do band gap por DFT dentro da LDA e aproximação gradiente generalizada (GGA) é mais severo em semicondutores com efeito de forte correlação de Coulomb como os compostos do grupo II-IV. Isto é devido ao carácter de campo-médio das equações de Kohn-Sham e uma fraca descrição da forte correlação de Coulomb e a troca de interação entre os elétrons no estreitos das bandas d.

Neste trabalho as propriedades de estrutura eletrônica e ópticas do ZnO e ZnSe foram estudadas através de curvas de densidade de estados baseado nos cálculos de primeiros princípios derivados de DFT dentro da LDA, GGA, e LDA + U.

2. METODOLOGIA

Os cálculos de primeiros princípios são realizados dentro da teoria do funcional da densidade (DFT), como implementado no pacote de software de código Quantum-Espresso. Os efeitos de troca-correlação são descritos na aproximação gradiente generalizada (GGA) usando o funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) e a onda aumentada projectada (paw) do método utilizado. Estes pseudopotenciais incluem os elétrons estado de valência para Se, Te e Zn.

Na Tabela 1 são mostrados uma comparação dos cálculos dos parâmetros de rede obtidos de sem uso de DFT+U com os dados obtidos experimental, e as curvas de DOS para GGA puro obtidos nesse trabalho para o ZnO são mostradas na Figura 1.

Tabela 1: Parâmetros de rede determinados por DFT (GGA) para as estruturas estudadas.

Estrutura	Parâmetros de rede calculados	Parâmetros de rede experimentais
ZnO	$a = 3,21 \text{ \AA}$ $c = 5,19 \text{ \AA}$	$a = 3,249 \text{ \AA}$ $c = 5,20 \text{ \AA}$
ZnSe	$a = 5,73 \text{ \AA}$	$a = 5,7120 \text{ \AA}$
ZnTe	$a = 6,17 \text{ \AA}$	$a = 6,1330 \text{ \AA}$

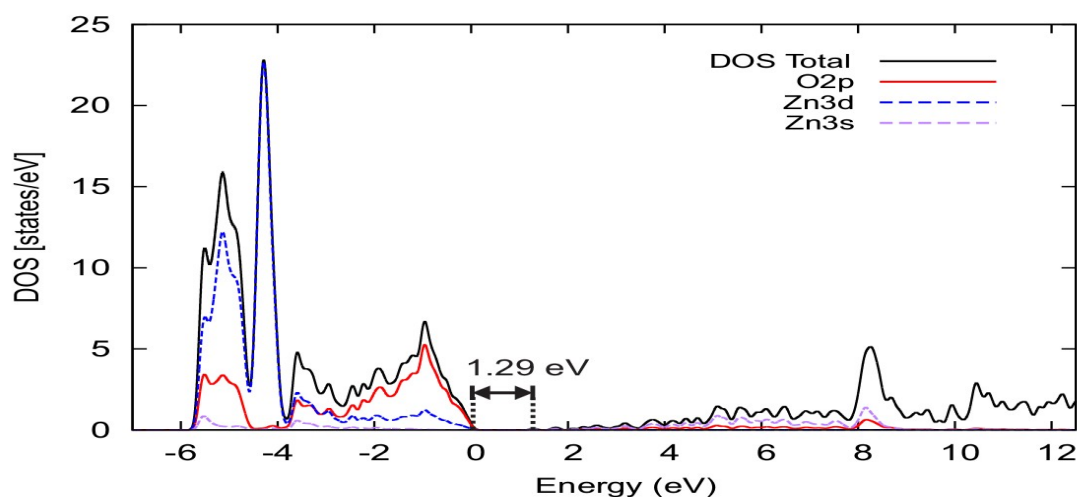


Figura1: A) Gráfico PDOS do ZnO bulk com respectivas composições orbitais

Com os parâmetros de rede determinados prosseguiu-se o cálculo de convergência para determinar a energia de corte de ondas planas e da densidade assim como o grid de pontos-k. Como nesse trabalho testamos heteroestruturas, devemos tomar o maior valor dos parâmetros de convergência entre as estruturas estudadas para garantir que todas estejam bem convergidas. Foi determinada uma energia de corte de 1,36 keV e 10,9 keV para ondas planas e densidade, respectivamente, é suficiente para assegurar convergência de todas estruturas O grid de pontos-k usado para cálculos bulk foi $8 \times 8 \times 8$.

É sabido que os cálculos de DFT dentro LDA e GGA localiza inadequadamente estados Zn-3d na banda de valência, levando a uma falsa hibridização com a banda de O-p, além de reduzir o valor do band gap (ROGÉRIO, 2016). Hoje em dia, esse problema é superado (para materiais correlacionados) usando o LDA + U. Então, primeramente se fizeram várias combinações para conseguir atingir o band gap correto para o ZnO, mas somente uma dessas combinações consegue atender simultaneamente a posição dos estados d na VB e o valor de band gap. Nesse trabalho, conseguimos uma boa coerência nos valores de band gap de 3.3 eV para o ZnO, 3.5 eV e 3.9 eV para os semicondutores Se e Te, respectivamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A correção de Hubbard aplicada foi bem sucedida, garantindo igualdade com o gap experimental e posição correta dos orbitais d para o ZnSe e ZnTe conforme podemos observar nas curvas de DOS mostradas abaixo para cada uma dessas estruturas na Figura 2. Também a aplicação da correção de Hubbard leva a uma diminuição dos parâmetros de rede em comparação com o GGA comum tanto para o ZnO quanto para o ZnSe, conforme mostrado na Tabela 2. Ocorre portanto uma redução do erro em relação ao parâmetro de rede experimental confirmando o sucesso da técnica de DFT+U conforme aplicada para esse sistema.

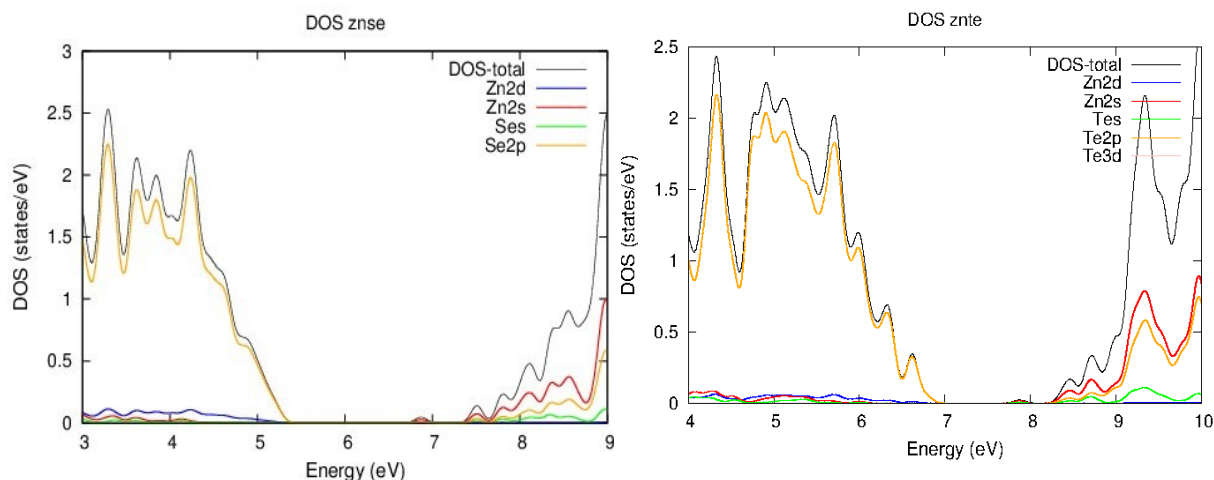


Figura 2: A) As curvas de PDOS do ZnSe nas fases blenda de zinco (a esquerda) e ZnTe(a direita) são mostradas na figura

Tabela 2: Parâmetros de rede determinados por DFT + U para as estruturas estudadas.

Estrutura	Parâmetros de rede calculados	Parâmetros de rede experimentais
ZnO	$a = 3,25 \text{ \AA}$ $c = 5,21 \text{ \AA}$	$a = 3,249 \text{ \AA}$ $c = 5,20 \text{ \AA}$
ZnSe	$a = 5,7085 \text{ \AA}$	$a = 5,7120 \text{ \AA}$
ZnTe	$a = 6,13685 \text{ \AA}$	$a = 6,1330 \text{ \AA}$

As curvas de DOS e PDOS calculadas para a bulk dos ZnO, ZnSe e ZnTe foram mostradas na Figura 2, na primeira os DOS parciais estão separados em orbitais, e destacadas a contribuição para o DOS total dos átomos de Zn e Se, e depois na mesma Figura 2 para os átomos de Zn e Te do bulk. Podemos observar que o gap eletrônico está devidamente corrigido e corresponde ao resultado experimental. Por outro lado, apesar dos resultados iniciais promissores esse trabalho está em proceso de execução e em breve os resultados dos cálculos de superfície para cada material mencionado acima e a interface dessas materiais serão obtidos. Dessa forma concluindo o objetivo final desse trabalho que é uma compreensão a nível atômico da interação desses materiais na superfície.

4. CONCLUSÕES

O trabalho parcialmente realizado já permitiu determinar os valores de correção de Hubbard para os ZnO, ZnSe e ZnTe para atingir os tamanho dos valores de gap eletrônico e a posição dos orbitais d na banda de valência. Os valores da correção foram $U_d = 8.5 \text{ eV}$ para o zinco(wurtsita)(Zn) e $U_p = 7.25 \text{ eV}$ para o oxigênio (O) e $U_p = 3.9 \text{ eV}$ para o telúrio (Te) e $U_p = 3.5 \text{ eV}$ para Selênio

(Se). O sucesso da correção de Hubbard se estendeu para a bulk estudada, obtendo o mesmo valor de gap que aquele calculado por (FLORES, 2016) através de funcional híbrido B3LYP e bases all-electron.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FLORES, E; Cristiane W; Rogério G; Elson L; Sergio C; Mário L. Optical and structural investigation of ZnO@ZnS core-shell nanostructures. **Materials Chemistry and Physics**, Volume 173, 15 April 2016, Pages 347-354, ISSN 0254-0584.

ROGÉRIO A G; Efracio M ; Sérgio S C; Mário L M. A first-principles investigation on the luminescence emissions of BaZrO₃ obtained by microwave-assisted hydrothermal method, **Journal of Luminescence**, Available online 13 July 2016, ISSN 0022-2313.

RAUBACH, C. W.; de Santana, Y. V. B; Ferrer, M. M.; Longo, V. M.; Varela, J. A.; Avansi, W.; Buzolin, P. G. C.; Sambrano, J. R.; Longo. E. "Structural and Optical Approach of CdS@ZnS Core-Shell System". **Chemical Physics Letters**, v. 536, p.96-99, 2012.

ROGÉRIO A G. **Cálculos de Primeiros Princípios para Compreensão de Propriedades Ópticas, Estruturais e Eletrônicas: luminescência do BaZrO₃ e sistema core-shell ZnO/ZnS**. 2015. Dissertação (Graduação) - Curso de Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas.