

ESTUDO COMPUTACIONAL DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DOS CRISTAIS ZnX (X = O, S, Se, Te) via DFT/HSE06

EFRACIO MAMANI FLORES¹; MAURÍCIO JEOMAR PIOTROWSKI²; MÁRIO LÚCIO MOREIRA³

¹*Universidade Federal de Pelotas – efracio01@gmail.com*

²*Universidade Federal de Pelotas – mauriciomjp@gmail.com*

³*Universidade Federal de Pelotas – mlucio3001@gmail.com*

1. INTRODUÇÃO

O *design* de materiais para futuras aplicações como dispositivos exige a compreensão detalhada de suas propriedades eletrônicas e estruturais (FLORES, 2016). A DFT (*Density Functional Theory*) é um dos métodos *ab initio* de maior sucesso na área de ciência computacional de materiais, servindo principalmente como ferramenta de alta precisão para a predição de uma ampla gama de materiais. O limite do poder preditivo da DFT reside na disponibilidade de aproximações precisas para o funcional de troca e correlação (HASNIP, 2014). No presente trabalho, aplicamos os potenciais não-locais *screened*, dentro do método de base ondas planas. Em particular, fizemos uso do funcional *screened* HSE06 de *Heyd-Scuseria-Ernzerhof* (HEYD, 2003), o qual incorpora uma certa fração da troca não local. Os funcionais híbridos melhoram a precisão de resultados em comparação aos funcionais locais e semi-locais convencionais, corrigindo parcialmente o erro de auto-interação. A auto-interação é mais proeminente em materiais com estados localizados, de modo que, espera-se uma melhor descrição dos compostos ZnX (X = O, S, Se, Te), já que, tais sistemas exigem uma descrição mais precisa de suas propriedades estruturais e, consequentemente, das propriedades eletrônicas. Em geral, ocorrem erros de subestimação-LDA (superestimação-GGA) da constante de rede de ZnX, bem como, grandes desvios para parâmetros estruturais (como a relação c/a da célula unitária hexagonal de ZnO). Assim, visando solucionar esses problemas, investigamos o desempenho do funcional híbrido HSE06 para os sistemas cúbicos ZnX (X = S, Se, Te) e hexagonal ZnO. Para efeitos de comparação, também empregamos o funcional de troca e correlação PBE (PERDEW, 1996).

2. METODOLOGIA

Neste trabalho foram realizados simulações computacionais destinadas a estabelecer os parâmetros estruturais adequados para o posterior estudo das propriedades eletrônicas. Assim os cálculos foram realizados empregando a DFT (KOHN, 1965), dentro do método PAW - Projeto de Ondas Aumentadas (BLÖCHL, 1994), conforme implementado no pacote de simulação computacional VASP - *Vienna Ab initio Simulation Package* (KRESSE, 1996). Testes de convergência foram realizados, nos quais definimos uma energia de corte de 500 eV. A integração da zona de Brillouin foi realizada usando o esquema de Monkhorst-Pack de 6×6×6 pontos-k para a célula convencional de 4 átomos de

ZnO e ZnX (X = S, Se, Te). As posições atômicas foram relaxadas com funcional de troca e correlação PBE até as forças residuais serem menores que 0,01 eV/Å.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, realizou-se a otimização dos *bulks*, permitindo-se a relaxação dos pontos da rede (denominada de iônica). Em seguida, fez-se a otimização total, ou seja, a relaxação iônica da estrutura cristalina e do volume dos *bulks* (parâmetros de rede), simultaneamente. Os valores obtidos com as otimizações para os parâmetros de rede foram comparados com os resultados experimentais na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros de rede determinados por DFT (PBE) para as estruturas de *bulks*.

Estrutura	PBE (Å)	Experimental (Å)	Erro (%)
ZnO	a = 3, 21 c = 5, 19	a= 3,249 c = 5, 20 [1]	1,20
ZnS	a=5,44	a=5,42 [2]	0,30
ZnSe	a = 5, 73	a = 5,7120 [3]	0,35
ZnTe	a = 6, 17	a = 6,1330 [3]	0,65

[1] FLORES, 2016.

[2] RAUBACH, 2012.

[3] VANESKI, 2014.

Obtivemos um erro de 1,20% para o sistema ZnO, em relação aos valores experimentais, mostrando na Tabela 1. No entanto, pode-se observar um erro mínimo de 0,30% para o sistema cubico ZnS.

Posteriormente, realizamos os cálculos da densidade de estados total (DOS) para os cristais estudados. Para exemplificar, na Figura 1A mostramos a DOS para o *bulk* de ZnS obtida com o funcional PBE. Observamos que o *gap* obtido é 37,17% menor que o valor reportado experimentalmente (RAUBACH, 2012). Dessa forma, visando melhorar a descrição teórica dos cristais estudados, aplicamos o funcional híbrido HSE06, o qual possui uma porcentagem de troca exata (AEXX) adicionada ao funcional PBE. Variamos o valor de troca exata de 0 a 25% e observamos a ocorrência de uma melhora significativa nas propriedades eletrônicas. Na Figura 1B podemos observar o *gap* corrigido para o cristal de ZnS, o qual está próximo ao valor experimental para o ZnS (RAUBACH, 2012), com um erro de 10%. Verificamos que essa correção do *gap* ocorre para uma porcentagem de 20% de troca exata, indicando que este valor é suficiente para melhorar a descrição do *gap*. Os insets da Figura 1 evidenciam a região correspondente ao topo da banda de valência e a base da banda de condução, mostrando a contribuição dos elementos Zn e S sobre cada uma delas. É importante observar que com o aumento da porcentagem de troca ocorre mudanças notórias sobre as projeções.

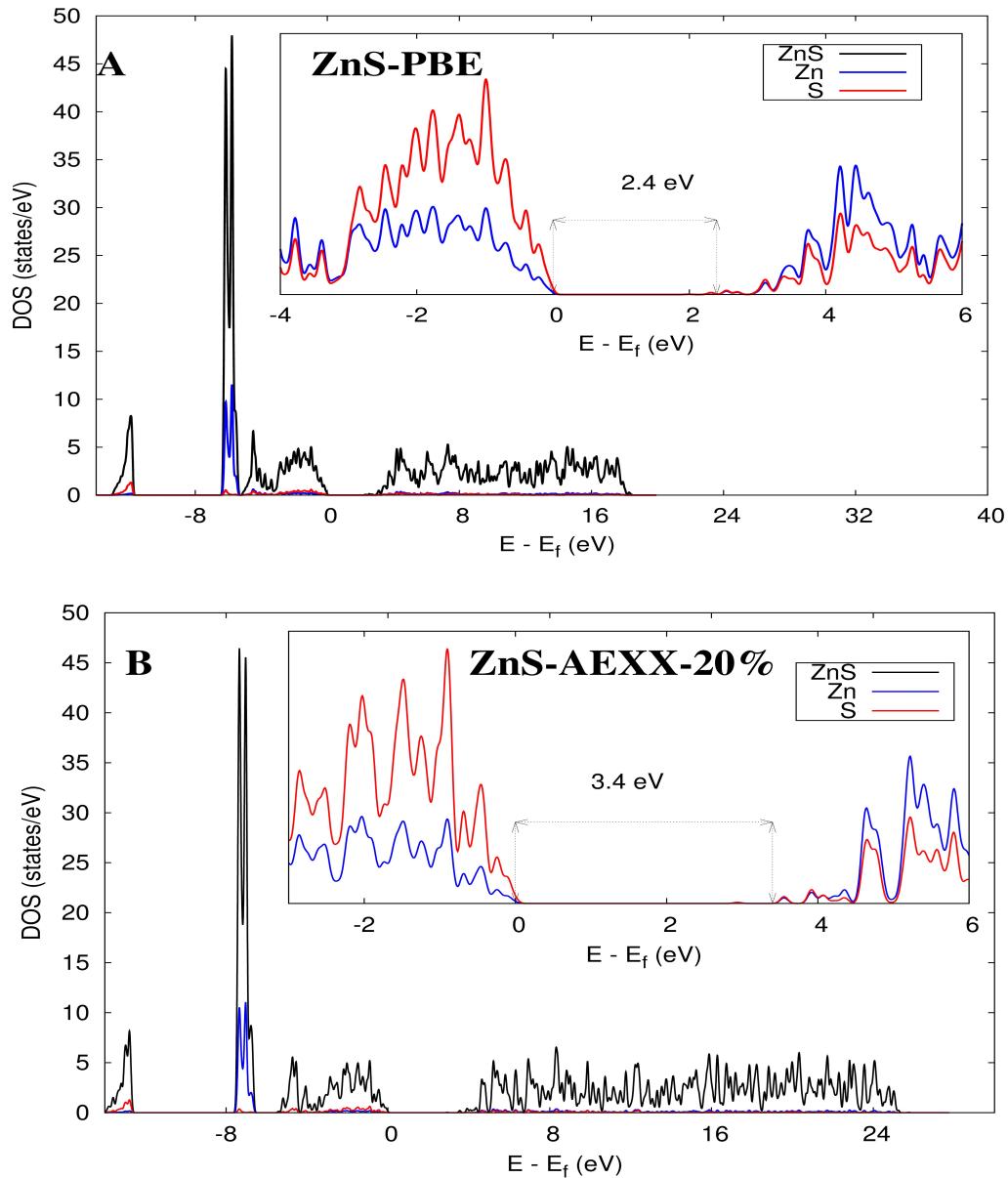


Figura 1: DOS para o *bulk* ZnS com **A)** PBE e **B)** funcional Híbrido HSE06.

4. CONCLUSÕES

No presente trabalho, realizamos um estudo computacional empregando a DFT com funcionais semi-locais e funcionais híbridos, para estudar os cristais de ZnO, ZnS, ZnSe e ZnTe. Os estudos realizados permitiram determinar o melhor conjunto de energia de corte das ondas planas e da malha de pontos k para representar as estruturas cristalinas dos materiais estudados. Verificamos a melhor

descrição das propriedades eletrônicas com o uso dos funcionais híbridos. Para o caso do ZnS a correção no *gap* leva a um erro de apenas 10%, o qual é pequeno comparado com o valor encontrado com funcionais usuais da DFT (erro de 37%). Esperamos, assim, contribuir com a correta sugestão da metodologia que deve ser aplicada para os cálculos de sistemas envolvendo ZnX (X = O, S, Se, Te) e subsequentemente de suas propriedades elétrônicas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- FLORES, E. M., Raubach, C. W., Gouvea, R., Longo, E., Cava, S., & Moreira, M. L. (2016). Optical and structural investigation of ZnO@ZnS core-shell nanostructures. **Materials Chemistry and Physics**, 173, 347-354.
- 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**, 536, 96-99, 2012.
- VANESKI, A., Schneider, J., Susha, A. S., & Rogach, A. L. (2014). Colloidal hybrid heterostructures based on II-VI semiconductor nanocrystals for photocatalytic hydrogen generation. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, 19, 52-61.
- BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Physical Review B**, 50, 17953, 1994.
- HASNIP PJ, Refson K, Probert MIJ, Yates JR, Clark SJ, Pickard CJ. Density functional theory in the solid state. **Philosophical transactions Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences**. 2014;372(2011):20130270. doi:10.1098/rsta.2013.0270.
- HEYD, Jochen, Gustavo E. Scuseria, and Matthias Ernzerhof. "Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential." **The Journal of Chemical Physics** 118.18 (2003): 8207-8215.
- PERDEW, John P., Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. "Generalized gradient approximation made simple." **Physical Review Letters** 77.18 (1996): 3865.
- KOHN, Walter, and Lu Jeu Sham. "Self-consistent equations including exchange and correlation effects." **Physical Review** 140.4A (1965): A1133.
- KRESSE, Georg, and Jürgen Furthmüller. "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set." **Physical Review B** 54.16 (1996): 11169.