

Defeitos intrínsecos em superfícies de PbSe

RESUMO

Fellipe de Souza Reis
fellipe@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil

Ernesto Osvaldo Wrasse
ewrasse@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil

O seleneto de chumbo (PbSe) e o telureto de chumbo (PbTe) são materiais semicondutores cujas propriedades eletrônicas permitem aplicações em dispositivos eletrônicos e termoelétricos. Superfícies desses materiais pertencem a uma nova classe de materiais chamada isolantes topológicos, onde o bulk é isolante e a superfície é condutora. Defeitos como vacâncias e antissítios são comuns nesses materiais, e entender qual a influência desses defeitos nas propriedades estruturais e eletrônicas é fundamental para a aplicação dos mesmos. Nesse trabalho utilizamos o formalismo da Teoria do Funcional da Densidade para analisar as propriedades estruturais e eletrônicas de defeitos em superfícies de PbSe e PbTe. Nossos resultados mostram que as vacâncias são mais prováveis que os antissítios, pois apresentam energias de formação menores. Analisamos a energia de formação para diferentes tamanhos de células unitárias, o que mostrou uma dependência da energia de formação com o tamanho das células.

PALAVRAS-CHAVE: superfícies, defeitos, DFT

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por dispositivos eletrônicos mais eficientes e que ocupam menor espaço vem despertando o interesse pelo estudo de novos materiais. Além da proposição de materiais que venham a suprir as necessidades tecnológicas atuais, a pesquisa de materiais leva a questões de ciência básica. Uma nova classe de sistemas que vem recebendo especial atenção são as nanoestruturas, que apresentam ao menos uma das suas dimensões na ordem de nanômetros (10^{-9} m). Alguns exemplos são os nanotubos, nanofitas, nanofios, dentre outros. Esses sistemas em geral apresentam propriedades diferentes da fase *bulk*, tornando-os interessantes tanto do ponto de vista da física fundamental quanto da aplicação tecnológica.

O seleneto de chumbo (PbSe) e o telureto de chumbo (PbTe) são semicondutores de gap pequeno (0,15 eV e 0,11 eV, respectivamente), [1] e apresentam propriedades promissoras para aplicações em dispositivos termoelétricos. Nos dispositivos termoelétricos ocorre a conversão de diferenças de temperatura em corrente elétrica, devido ao efeito Seebeck. Apesar do *bulk* apresentar uma baixa eficiência termoelétrica, cálculos de primeiros princípios apontam os nanofios desses materiais como bons candidatos a dispositivos termoelétricos eficientes. Recentemente o PbSe foi proposto como o primeiro isolante topológico cristalino bidimensional, uma nova classe de materiais onde o *bulk* é isolante e a superfície possui estados metálicos.

No processo de crescimento de nanoestruturas é comum a presença de defeitos intrínsecos, tais como vacâncias e antissítios. Uma vacância é a falta de um átomo na estrutura, por exemplo, a vacância de Pb no PbTe significa que há um átomo de Pb a menos. No caso do antissítio um átomo de uma espécie ocupa o lugar de outro, como exemplo o antissítio de Se no PbSe é quando um átomo de Se ocupa o sítio de um átomo de Pb. Esses defeitos podem influenciar as propriedades eletrônicas do PbSe e PbTe, o que acarreta em mudanças nas propriedades termoelétricas e topológicas. Em nosso trabalho analisamos a influência dos defeitos intrínsecos nas propriedades estruturais de superfícies de PbSe e PbTe, analisando a dependência dessa influência com o tamanho da célula unitária. Empregamos o formalismo da Teoria do Funcional da Densidade (do inglês *Density Functional Theory*), [2,3] que será descrito na próxima seção.

2 METODOLOGIA

Para descrever as propriedades eletrônicas de um material temos que tratar o problema em um nível atômico, e para isso a descrição adequada é dada pela mecânica quântica. A solução de um problema nesse formalismo significa resolver a equação de Schrödinger para um sistema de N átomos e n elétrons interagentes, que é escrita como:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi,$$

onde Ψ é a função de onda de todos os constituintes do sistema (núcleos e elétrons), E é a energia total, e \hat{H} é o hamiltoniano do sistema descrito por:

$$\hat{H} = T_N^\wedge + T_e^\wedge + V_{ee}^\wedge + V_{eN}^\wedge + V_{NN}^\wedge$$

Os termos no hamiltoniano descrevem a energia cinética dos núcleos e dos elétrons (T_N^{\wedge} e T_e^{\wedge} , respectivamente), a repulsão entre os elétrons (V_{ee}^{\wedge}), a atração entre os elétrons e os núcleos (V_{eN}^{\wedge}), e a repulsão entre os núcleos (V_{NN}^{\wedge}). Como os núcleos são mais massivos que os elétrons e se movem com velocidades menores, podemos usar a aproximação de Born-Oppenheimer. Nessa aproximação consideramos que os elétrons se movem em um campo de núcleos em repouso, de forma que o primeiro termo do hamiltoniano é nulo e o último termo uma constante.

Com a aproximação de Born-Oppenheimer separamos o problema eletrônico do nuclear, mas ainda assim o problema é de difícil solução. Isso se deve ao fato de termos uma única função de onda para todos os elétrons do sistema, o que significa que temos uma equação e 3i variáveis (3 variáveis espaciais para os i elétrons que compõem o sistema). A saída é utilizar a DFT, onde o objeto fundamental é a densidade eletrônica ao invés da função de onda. Utilizamos esse formalismo, implementado no código computacional VASP, [4] para estudar a influência de defeitos intrínsecos nas propriedades estruturais de superfícies de PbSe, conforme será descrito a seguir.

3 RESULTADOS

Em nossas simulações consideramos diferentes tamanhos de células unitárias, com 16, 36, 64 e 100 átomos. Dessa forma podemos analisar a influência dos defeitos de acordo com a concentração dos mesmos. Uma informação importante quando analisamos o efeito de defeitos nas propriedades estruturais de um material é a energia de formação. Quanto menor o valor dessa grandeza, mais provável que ele ocorra.

A energia de formação é dada pela equação abaixo:

$$E^f = E(PbSe: X) - E(PbSe) \pm n_{Pb}\mu_{Pb} \pm n_{Se}\mu_{Se} ,$$

onde $E(PbSe: X)$ é a energia do PbSe com um defeito X, $E(PbSe)$ é a energia da superfície sem defeito, n_{Pb} (n_{Se}) é o número de átomo de Pb (Se) que participam do defeito, e μ_{Pb} (μ_{Se}) é o potencial químico do Pb (Se). Conforme podemos observar na Tabela 1, o defeito com a menor energia de formação é o antissítio Se_{Pb} , onde um átomo de Se substitui um átomo de Pb. O segundo defeito mais estável a vacância de Pb, o que indica que no crescimento de superfícies de PbSe é mais provável que tenhamos átomos de Pb a menos do que de Se.

Tabela 1 – Energias de formação de defeitos intrínsecos em superfícies de PbSe

Defeito	16 átomos	32 átomos	64 átomos	100 átomos
V_{Pb}	1,27 eV	1,01 eV	0,82 eV	0,69 eV
V_{Se}	2,05 eV	1,60 eV	1,40 eV	1,30 eV
Se_{Pb}	0,87 eV	0,69 eV	0,61 eV	0,57 eV
Pb_{Se}	2,56 eV	2,83 eV	2,94 eV	2,84 eV

Os resultados obtidos para as superfícies são similares para o estudo de defeitos intrínsecos em nanofios de PbSe, onde foi mostrado que o antissítio Se_{Pb} apresenta a menor energia de formação. [5]

Podemos ver que as energia de formação dependem do número de átomos na célula unitária, mostrando um efeito da concentração de defeitos nessa grandeza. No entanto para todas as concentrações estudadas sempre o antissítio Se_{Pb} é o de menor energia de formação, seguido da vacância de Pb, da vacância de Se, e do antissítio Pb_{Se} .

4 CONCLUSÕES

Nossos resultados mostram que a concentração de defeitos influencia o valor da energia de formação, mas não altera o defeito mais favorável energeticamente. Em todos os casos o antissítio Se_{Pb} é o mais estável, resultado similar ao obtido para nanofios de PbSe.

Como continuidade do trabalho vamos avaliar a influência dos defeitos intrínsecos nas propriedades eletrônicas de superfícies de PbSe, analisando em que posição da estrutura de bandas estarão localizados os níveis de defeito.

Intrinsic defects on PbSe surfaces

ABSTRACT

Lead selenide (PbSe) and lead telluride (PbTe) are semiconductor materials whose electronic properties allow applications in electronic and thermoelectric devices. Surfaces of these materials belong to a new class of materials called topological insulators, where the bulk is insulation and the surface is conductive. Defects such as vacancies and antisities are common in these materials, and understanding the influence of these defects on structural and electronic properties is critical to their application. In this work we use the formalism of the Density Functional Theory to analyze the structural and electronic properties of defects on PbSe and PbTe surfaces. Our results show that the vacancies are more likely than the antissitis because they have lower formation energies. We analyzed the formation energy for different unit cell sizes, which showed a dependence of the formation energy on the size of the cells.

KEY WORDS: surfaces, defects, DFT

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro da Fundação Araucária, e as facilidades computacionais do Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho (CENAPAD) da UNICAMP e do Laboratório Nacional de Computação Científica (LNCC) Santos Dumont.

REFERÊNCIAS

- [1] MADELUNG, O. ; RÖSSLER, U.; SCHULZ, M. Semiconductors: Group IV elements, IV-VI and III-IV Compounds. **Spinger-Verlag**, Berlim, 2005.

- [2] HOHENBERG K.; KOHN W. ANDUJAR, A. M. Phys. Rev. 136, B864 (1964).

- [3] KOHN, W.; SHAM J., Phys. Rev. 140, A1133 (1965)

- [4] KRESSE, G.; HAFNER J., Phys. Rev. B 49, 14251 (1994)

- [5] WRASSE, E.O.; VENEZUELA, P.; BAIERLE, R.J., J. Appl. Phys. 116, 183703

Recebido: 31 ago. 2017.

Aprovado: 02 out. 2017.

Como citar:

REIS, F. S. et.al. Defeitos intrínsecos em superfícies de PbSe. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UTFPR, 22., 2017, Londrina. **Anais eletrônicos...** Londrina: UTFPR, 2017. Disponível em: <<https://eventos.utfpr.edu.br/sicite/sicite2017/index>>. Acesso em: XXX.

Correspondência:

Felipe de Souza Reis

Rua Cristo Rei, 19, Toledo, Paraná,

Direito autoral:

Este resumo expandido está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição-NãoComercial 4.0 Internacional.

