

Simulações de bandas de uma malha de PbSe

Simulations of bands of a PbSe surface

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

RESUMO

O seleneto de chumbo (PbSe) trata-se de um material semicondutor com propriedades eletrônicas que o tornam interessante para aplicações em dispositivos eletrônicos e dispositivos termoelétricos. Além disso, a superfície de seleneto de chumbo faz parte de uma classe de materiais denominada isolantes topológicos, que tem como principal característica o fato do bulk ser isolante e a superfície condutora. Este fato faz com que materiais desta classe tenham aplicações em spintrônica. Em nosso trabalho anterior foram estudadas as propriedades estruturais de malhas de seleneto de chumbo na presença de defeitos intrínsecos, ou seja, vacâncias e antisítios. Este trabalho dá continuidade ao trabalho anterior, pois neste trabalho foi estudado a influência que tais defeitos causam nas propriedades eletrônicas do material. Para estudar tais defeitos e sua influência utilizou-se simulações computacionais, mais especificamente foi utilizado o código computacional VASP que utiliza-se do formalismo da teoria do funcional de densidade. O código computacional foi usado no ambiente computacional CENAPAD no qual o mesmo já encontrava-se implementado. Nossos resultados mostram que os defeitos estudados modificam as propriedades eletrônicas da monocamada de Seleneto de Chumbo, tal fato sugere uma mudança nas propriedades termoelétricas deste material, e tais mudanças podem ocasionar também alterações em suas características de material isolante topológico.

PALAVRAS-CHAVE: Superfícies. Defeitos. DFT.

Recebido: 30 ago. 2018.

Aprovado: 04 out. 2018.

Direito autoral:

Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



ABSTRACT

Lead selenide (PbSe) is a semiconductor material with electronic properties that make it interesting for applications in electronic devices and thermoelectric devices. In addition, the lead selenide surface is part of a class of materials called topological insulators, whose main feature is that the bulk is insulation and the conductive surface. This fact makes materials of this class have applications in spintronics. In our previous work the structural properties of lead selenide meshes were studied in the presence of intrinsic defects, that is, vacancies and antisities. This work continues the previous work, because in this work was studied the influence that such defects cause in the electronic properties of the material. To study such defects and their influence, computational simulations were used, more specifically VASP computational code using the formalism of the density functional theory. The computational code was used in the computational environment CENAPAD in which it was already implemented. Our results show that the defects studied modify the electronic properties of the lead Selenite monolayer, which suggests a change in the thermoelectric properties of this material, and such changes may also cause changes in its characteristics of topological insulating material

KEYWORDS: Surfaces. Defects. DFT.



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) é um semicondutor de gap pequeno (0,15 eV), (MADELUNG; RÖSSLER; SCHULZ, 2005) e apresentam propriedades promissoras para aplicações em dispositivos termoeletrônicos e em spintrônica. Nos dispositivos termoeletrônicos ocorre a conversão de diferenças de temperatura em corrente elétrica, devido ao efeito Seebeck. Apesar do bulk apresentar uma baixa eficiência termoeletrônica, cálculos de primeiros princípios apontam os nanofios desses materiais como bons candidatos a dispositivos termoeletrônicos 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 PbSe 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, o que acarreta em mudanças nas propriedades termoeletrônicas e topológicas. Em nosso trabalho analisamos a influência dos defeitos intrínsecos nas propriedades estruturais de superfícies de PbSe, analisando a dependência dessa influência com o tamanho da célula unitária, também analisamos as influências dos defeitos nas propriedades eletrônicas. Empregamos o formalismo da Teoria do Funcional da Densidade (do inglês Density Functional Theory), (HOHENBERG; KOHN, 1964) (KOHN; SHAM, 1965) que será descrito na próxima seção.

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:

$$H\Psi = E\Psi . \quad (1)$$

Onde em (1) Ψ é a função de onda de todos os constituintes do sistema (núcleos e elétrons), E é a energia total, e H é o hamiltoniano do sistema descrito por:

$$H = T_N + T_e + V_{ee} + V_{NN} + V_{eN}. \quad (2)$$

Os termos no hamiltoniano descrevem a energia cinética dos núcleos e dos elétrons T_N e T_e , respectivamente, a repulsão entre os elétrons (V_{ee}), a atração entre os elétrons e os núcleos (V_{eN}), e a repulsão entre os núcleos (V_{NN}). 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 núcleo sem 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, (KRESSE; HAFNER, 1994) para estudar a influência de defeitos intrínsecos nas propriedades estruturais de superfícies de PbSe, conforme será descrito a seguir.

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:

$$E^f = E(\text{PbSe}:X) - E(\text{PbSe}) \pm n_{\text{Pb}}\mu_{\text{Pb}} \pm n_{\text{Se}}\mu_{\text{Se}} \quad (3)$$

Em (3) temos que $E(\text{PbSe}:X)$ é a energia do PbSe com um defeito X, $E(\text{PbSe})$ 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 antisítio Se_{Pb} , onde um átomo de Se substitui um átomo de Pb. O segundo defeito mais estável é 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	36 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

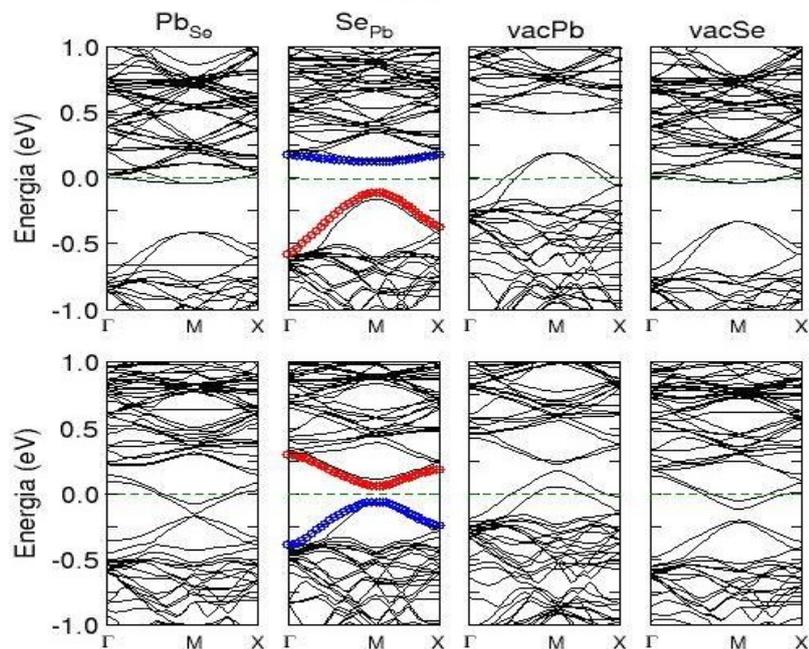
Fonte: Autoria própria (2017).

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. (WRASSE; VENEZUELA; BAIERLE, 2014)

Podemos ver que as energias 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} .

Após obtidas as energias de formação foi simulado as propriedades eletrônicas do material quando o mesmo possui 1 erro a cada 100 átomos para cada um dos erros citados anteriormente, e constatou-se que o material teve uma inversão dos orbitais 6p do chumbo(linha azul) e 4p do selênio(linha vermelha) apenas no antissítio Se_{pb} o que nos revela que para qualquer outro defeito o material perde a característica de isolante topológico.

Figura 1 – Resultado das simulações de bandas de uma malha de PbSe na presença de diferentes defeitos, sem os efeitos de spin-órbita acima e com os efeitos de spin-órbita abaixo.



Fonte: Autoria própria (2018).

CONCLUSÃO

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



Já os resultados obtidos ao tratarmos das propriedades eletrônicas do material revelou que o material perde sua característica de isolante topológico em maior parte dos defeitos intrínsecos, exceto no caso do antissítio Se_{pb} .

REFERÊNCIAS

HOHENBERG, P. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964). **Phys. Rev.**, v. 136, p. B864, 1964.

KOHN, W. Kohn, W., and LJ Sham, 1965, Phys. Rev. 140, A1133. **Phys. Rev.**, v. 140, p. A1133, 1965.

KRESSE, G. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B 49, 14251 (1994). **Phys. Rev. B**, v. 49, p. 14251, 1994.

MADLUNG, O.; RÖSSLER, U.; SCHULZ, M. Semiconductors: Group IV Elements, IV-IV and III-IV Compounds, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol. 41, Pt. A. **A Springer-Verlag**, Berlin, 2005.

WRASSE, E. O.; VENEZUELA, P.; BAIERLE, R. J. Ab initio study of point defects in PbSe and PbTe: Bulk and nanowire. **Journal of Applied Physics**, v. 116, n. 18, p. 183703, 2014.

AGRADECIMENTOS

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