

UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE ARAGUAÍNA
LICENCIATURA EM FÍSICA

LUCYLIA TRINDADE DE SOUSA

**Investigação das Propriedades Estruturas e Eletrônicas do CdSe e CdTe utilizando
métodos de primeiros Princípios**

ARAGUAÍNA

2014

LUCYLIA TRINDADE DE SOUSA

Investigação das Propriedades Estruturas e Eletrônicas do CdSe e CdTe utilizando métodos de primeiros Princípios

Monografia apresentada ao curso de Licenciatura em Física da Universidade Federal do Tocantins, como parte dos requisitos exigidos para a conclusão do Curso de Licenciatura em Física.

Orientadora: Prof. Dra Regina Lélis de Sousa

Araguaína

2014

LUCYLIA TRINDADE DE SOUSA

Investigação das Propriedades Estruturas e Eletrônicas do CdSe e CdTe utilizando métodos de primeiros Princípios

Monografia apresentada ao curso de Licenciatura em Física da Universidade Federal do Tocantins, como parte dos requisitos exigidos para a conclusão do Curso de Licenciatura em Física.

Orientadora: Prof. Dra Regina Lélis de Sousa

Aprovada em: ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Regina Lélis de Sousa (Orientadora)

Prof. Dr. Nilo Mauricio Sotomayor Choque

Profa. Dra. Liliana Yolanda Ancalla Dávila

AGRADECIMENTO

“Tudo tem seu tempo determinado, e há tempo para todo propósito debaixo do céu.” Este é o tempo de agradecer. Agradecer por reconhecer o quanto somos terminantemente dependentes de outros para o alcance de nossos fins e de nossa felicidade.

A Deus por sonhar comigo e fazer cumprir seus propósitos sobre mim sem deixar frustrar nenhum de seus pensamentos mesmo para isso se utilize a grandeza do seu nome e sua misericórdia eterna, atributos que lhe são originalmente emanados.

Aos meus pais: Raimundo Lopes e Carmem por me ensinarem a trilhar o caminho do bem, da fé e pelo exemplo deixar o maior legado: o diálogo, o esforço pelo trabalho digno. Além da dedicação exclusiva de desapego aos seus próprios interesses para investirem em nossa formação com muito carinho.

A Lucélia minha outra metade (meu lado sentimental) por sentir o que eu sinto, por dividir comigo o mesmo útero, os mesmos anseios, a mesma chegada, os mesmos amigos, as mesmas brincadeiras, o mesmo dia de aniversário,.... por ser mais velha os seus três minutos...

A Luciana, mana carinhosa, manhosa e amada. Nosso troféu, nosso diferencial por virtude destacadas desde o nascimento, mas que nada nos distancia, só nos orgulha de sermos uma TRINDADE única e especial.

A tia Zeile e família por se importar com nosso bem-estar e abrigar-nos com a proteção de um teto e conforto, nos cedendo moradia. Um lugar aprazível Deus a dará. E um lugar específico você já tem no meu coração.

Aos avós, tios, tias, primos e primas pelo amor, cuidado, afeto construídos gratuitamente, cultivados no dia a dia onde a cada circunstância satisfatória ou adversa, sempre regados com orações aos meu bem.

Aos que se tornaram família: tio Arlan e tia Danda presentes em nosso crescimento e por deixar correr nas veias o amor e através deste sentimento nos fazer alcançar altas vitórias.

Tia Ceiça e Santana pessoas inesquecíveis na infância que acobertados de carinho envolviam longas tardes e conduziam grandes ensinamentos em suas práticas.

Aos mestres primários: minha mãe, Tia Leide que me subsidiaram na base. Aos mestres secundários que me fortaleceram e me abriram caminhos.

Aos mestres da graduação por nos fazerem participar do circuito de nossos saberes e em especial aos que dedicaram abdicando de si próprios neste sentido, a professora Regina – inesquecível exemplo de pessoa e profissional, modelo raro e padrão a ser imitado por todos que acreditam no ser humano. Seu valor excede ao de finas joias (palavra de Salomão).

Ao professor Wagner pelo incentivo à escrita, pela força, pelo PET por nos fazer ver além.

Aos colegas pela contribuição individual e coletiva nos debates, nas incertezas, nos conflitos e nas conquistas, pois tais envolvimentos geraram nossos aprendizados e amadurecimento de personalidade. Ao cultivo de sólida amizade destaque para Rui e Jullyana por compartilharem comigo seus QI's.

Ainda há os que nesta trajetória se tornaram “um amigo mais chegado que um irmão”: Kamilinha e Carmelúcia. Vocês estão entranhadas a mim e minha família como marcos irremovíveis enquanto aqui palmilharmos. O benefício de nossa amizade perpassarão aos portões do além.

Aos do LABMADE pela aturação durante tanto tempo, em tantos momentos. É indescritível a importância do acolhimento a mim concedido

Aos que fizeram parte da minha vida cooperando diretamente ou indiretamente .

Por palavras, ou atitude

Por orações ou por ação

Por fé ou obras.. Obrigada!

Deus os abençoe!

Não, não pares!

É graça divina começar bem.

Graça maior é persistir na caminhada certa, manter o ritmo.

Mas a graça das graças e não desistir. Podendo ou não, caindo,

embora aos pedaços, chegar ao fim.”

D. Hélder Câmara

Resumo

Semicondutores inorgânicos com alta afinidade eletrônica têm sido extensivamente estudados devido à possibilidade de aplicações tecnológicas. Dentre as mais promissoras destacamos o uso em fotodetectores, fotovoltaicos, entre outros. Os materiais aqui investigados, CdSe (seleneto de cádmio) e CdTe (telureto de cádmio), têm sido utilizados com sucesso como camada transportadora de elétrons em dispositivos híbridos e têm contribuído para significativa melhora na eficiência dos mesmos. Neste trabalho, apresentamos um estudo, do ponto de vista quântico, das propriedades estruturais e eletrônicas do CdSe CdTe na forma bulk. Nossos resultados mostram que nossa metodologia é adequada e podemos utilizá-la com sucesso para descrever estes materiais quando nanoestruturados, isto é, na forma que são mais interessantes para aplicações tecnológicas.

Palavras-chave: dispositivos híbridos; semicondutores inorgânicos; Teoria do Funcional da Densidade, estrutura eletrônica.

Abstract

The motivation for the study of inorganic semiconductors with high electron affinity has been the possibility of technological applications in photodetectors, photovoltaic and others. CdSe and CdTe have drawn considerable attention in recent years because they have interesting electronic features and have been successfully used as electron transporting layer in organic-inorganic hybrid devices. In order to describe the electronic properties of the CdSe and CdTe in the bulk form, we present a theoretical investigation based on first principle methods of Density Functional Theory (DFT). Our findings demonstrate that our methodology is appropriate and can be used to describe the electronic properties of these materials. Based on results discussed here, we are confident to use this approach to investigate nanostructures of CdSe and CdTe.

Keywords: hybrid devices; inorganic semiconductors; Density Functional Theory, electronic structure.

SUMÁRIO

1- Introdução	9
2- Metodologia	11
2.1 Aproximação Born-Oppenheimer.....	12
2.2 Teoria Funcional da Densidade.....	13
2.2.1 Aproximação de KS.....	14
3- Resultados CdSe e CdTe Bulk	15
3.1– Estrutura Cristalina CdSe e CdTe.....	16
3.2–CdSe e CdTe Bulk – convergência de parâmetros.....	20
3.3 – Células Unitárias – mínimo DFT.....	27
3.4 – Propriedades Eletrônicas.....	31
3.5 – Estrutura de Bandas.....	32
4 - Considerações Finais	52
5 - Referências Bibliográficas	53

1. Introdução

A obtenção de fontes de energia eficientes, com baixo custo de produção e geração e independente de reservas fósseis tem sido um dos sonhos da humanidade. Muitos grupos e institutos de pesquisas têm trabalhado para realizar tal intento. Desde 1990, vários projetos têm tido como objetivo construir dispositivos fotovoltaicos, fotodetectores, transistores e dispositivos emissores de luz tendo como camada ativa materiais orgânicos semicondutores. A princípio, as vantagens são o baixo custo dos compostos orgânicos, a facilidade de processamento utilizando métodos de química molhada, a flexibilidade estrutural e possibilidade de construção de dispositivos com grandes áreas (SONG, 2013). Em geral, o semicondutor orgânico é um bom transportador de buracos, mas a recombinação do par elétron-buraco quando há conversão de energia solar em elétrica, por exemplo, tem sido um desafio para os cientistas. Focando nos dispositivos fotovoltaicos, várias estratégias têm sido adotadas para aumentar a eficiência da geração de energia. Nos últimos anos, estes dispositivos têm sido construídos de forma híbrida, isto é, associando à camada orgânica ativa um semicondutor inorgânico que tenha gap “largo” (wide gap) e seja um bom transportador de elétrons. A geração de células solares construída nesta arquitetura híbrida é conhecida como terceira geração. O TiO_2 (óxido de titânio) tem sido amplamente empregado para este fim. Contudo, o aumento da eficiência só é observado para este material na forma de nanotubo ou “nanorods”. Todavia, desde 2009, CdSe ou CdTe , na forma bulk ou nanoestruturado, tem se apresentado como um excelente candidato para substituir o TiO_2 . Dispositivos fotovoltaicos construídos com estes materiais tinham eficiência consideravelmente superior em relação aos dispositivos contendo outros óxidos inorgânicos (KUMARI, 2009), (GUNES, 2009), (HUYNH, 2002). Bons resultados com CdSe ou CdTe continuam sendo relatados. Recentemente (SONG, 2013), foi relatado a construção de fotodetectores em substrato rígido e flexíveis tendo P3HT (polihexiltiofeno – semicondutor orgânico e bom transportador de buracos) combinados com nanofios de CdSe como camada ativa (ver Figura 1.1). A boa performance destes dispositivos se deve às características eletrônicas especiais do CdSe ou CdTe . Assim sendo, o entendimento da estrutura eletrônica destes materiais é fundamental tanto para aperfeiçoar as aplicações tecnológicas existentes quanto para se planejar novas.

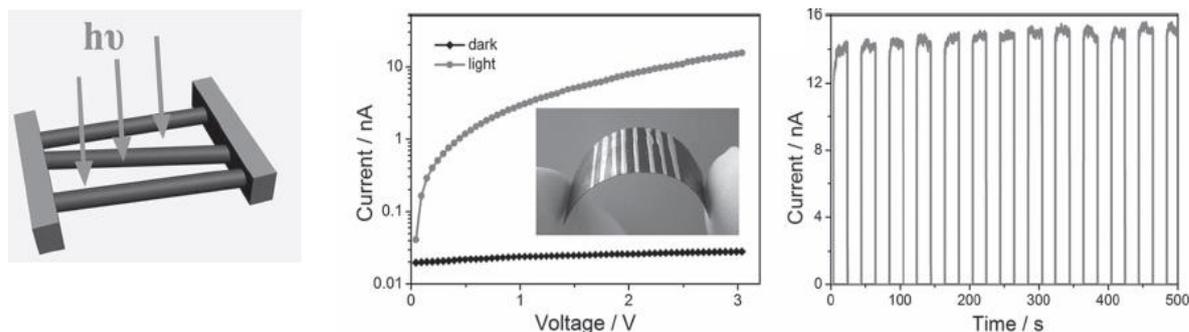


Figura (1.1): Dispositivo híbrido produzido com nanofios de CdSe e P3HT (polihexiltiofeno). Figura foi retirada da ref. (SONG, 2013).

O objetivo do presente trabalho foi a obtenção, por meio de métodos de primeiros princípios, das propriedades estruturais e eletrônicas dos semicondutores CdSe e CdTe, utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT - Density Functional Theory). A DFT constitui hoje o estado da arte em simulação computacional de materiais e tem sido utilizada com sucesso na descrição das propriedades estruturais e eletrônicas de diversos materiais. Conforme demonstraremos durante o texto também é o caso para o CdSe e CdTe, que têm suas propriedades estruturais e eletrônicas bem descritas por esta metodologia.

Este trabalho foi organizado em quatro capítulos. Iniciamos o capítulo dois com uma discussão resumida sobre a metodologia de primeiros princípios empregada para solução do nosso problema de muitos corpos. Neste capítulo encontra-se resumido os fundamentos da DFT bem como a metodologia computacional empregada para estudar o CdSe e CdTe na forma *bulk*. Os resultados são apresentados no capítulo três e as considerações finais são apresentadas no capítulo quatro.

2. Metodologia

Desde o surgimento da mecânica quântica, diversos estudos foram desenvolvidos com a tentativa de explicar e prever as propriedades microscópicas da matéria. Em 1925 o físico austríaco Erwin Schroedinger propôs uma equação (ver equação 2.1) que determina a função de onda quântica de sistemas quânticos, tais como átomos, moléculas e sólidos. Estamos interessados em sistemas constituídos por núcleos e elétrons. Com a mecânica quântica podemos, a princípio, obter soluções exatas para qualquer sistema independente do número de partículas que o constitui. Na prática, o problema é extremamente complexo e somente alguns sistemas tem solução analítica.

$$H\psi = E\psi \quad 2.1$$

Para solucionar problemas de muitos corpos, utilizamos a equação de Schroedinger independente do tempo, ou seja, estaremos investigando as soluções estacionárias do sistema. Assim temos a seguinte expressão matemática para a equação 2.1:

$$\hat{H}^T = \hat{T}_I + \hat{V}_{II} + \hat{V}_{eI} + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} \quad 2.2$$

Onde \hat{H}^T é o hamiltoniano do sistema, ψ é a função de onda de um determinado estado quântico, e E representa o autovalor de energia referente ao estado representado pela função de onda ψ . Temos que resolver a equação de Schroedinger para um sistemas composto por núcleos e elétrons. Especificamente, temos que resolver a equação 2.2 para o CdSe e o CdTe em suas respectivas formas cristalinas. Para tal, precisamos escrever o operador hamiltoniano que descreve o conjunto de N núcleos e n elétrons interagindo através de forças eletrostáticas.

O operador \hat{T}_I representa a energia cinética nuclear, \hat{V}_{II} a energia potencial coulombiano de repulsão entre os núcleos, \hat{V}_{eI} a energia coulombiano de atração entre os elétrons e núcleos, \hat{T}_e a energia cinética eletrônica e \hat{V}_{ee} energia potencial coulombiano de repulsão entre os elétrons e Z representa a carga nuclear. Tais operadores são escritos da seguinte forma (equações 2.3 – 2.7):

$$\hat{T}_I = \sum_{\mu=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_\mu} \vec{\nabla}_\mu^2 \quad 2.3$$

$$\hat{V}_{II} = + \frac{e^2}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \frac{Z_\mu Z_\nu}{|R_\mu - R_\nu|} \quad 2.4$$

$$\hat{V}_{eI} = -e^2 \sum_{\mu=1}^M \sum_{i=1}^n \frac{Z_\mu}{|R_\mu - r_i|} \quad 2.5$$

$$\hat{T}_e = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 \quad 2.6$$

$$\hat{V}_{ee} = + \frac{e^2}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \frac{1}{|r_\mu - r_\nu|} \quad 2.7$$

Resolver a equação (2.2) é uma tarefa impossível analiticamente, pois temos $3(N+n)$ graus de liberdade acoplados em um problema de muitos corpos. Para tentarmos alguma solução, simplificações precisam ser feitas. Uma primeira tentativa e que constitui um dos primeiros passos para resolução é a aproximação de Born-Oppenheimer. Esta aproximação nos permite resolver duas equações com $3(N+n)$ graus de liberdade, a qual nos permite desacoplar a parte eletrônica da parte nuclear da equação de Schroedinger.

2.1 Aproximação Born-Oppenheimer

Esta aproximação propõe o desacoplamento completo entre os graus de liberdade dos núcleos e elétrons. Ou seja, estudaremos o movimento, admitindo que os elétrons seguem adiabaticamente o movimento nuclear. A motivação para a aproximação se deve à constatação de que os espectros de vibração e o espectro eletrônico de 99.9% dos sistemas físicos estão em diferentes regiões de energia. E

Estamos admitindo que o movimento nuclear não pode causar transições eletrônicas. Assim sendo, os elétrons seguem o movimento nuclear, enquanto os núcleos “enxergam” um potencial efetivo que é gerado pelos elétrons. Desta forma

o hamiltoniano total (equação 2.9) contém uma parte relativa aos elétrons, o hamiltoniano eletrônico (equação 2.10). O índice (*l*) refere aos estados eletrônicos. Após o desacoplamento do grau de liberdade nuclear e eletrônico, as funções de onda do hamiltoniano eletrônico depende m parametricamente das posições nucleares. Este fato é indicado pelo uso do do subíndice R.

$$\hat{H}^T \Phi(\vec{R}_\mu) \psi_R^l = (\hat{T}_I + \hat{V}_{II} + \hat{V}_{el} + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee}) \Phi(\vec{R}_\mu) \psi_R^l = E \Phi(\vec{R}_\mu) \psi_R^l \quad 2.8$$

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{el}) \psi_R^{(l)} = E_R^{(l)} \psi_R^{(l)} \quad 2.9$$

É possível mostrar que $[H_{ele}, \mathbf{R}] = 0$, ou seja, o hamiltoniano eletrônico comuta com as posições nucleares. O hamiltoniano nuclear está na equação (2.10).

$$(\hat{T}_I + \hat{V}_{II} + E_R^{(l)}) \Phi(\vec{R}_\mu) = E \Phi(\vec{R}_\mu) \quad 2.10$$

Mesmo com esta aproximação, o hamiltoniano é de difícil solução, uma vez ainda teremos que solucionar problemas com $3n + 3N$ graus de liberdade (WRASSE, 2009). Existem metodologias para atacar estes problemas. Aqui, utilizaremos o formalismo da Teoria Funcional da Densidade para obter as propriedades eletrônicas do CdTe e CdSe na forma bulk.

2.2 Teoria Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT - Density Functional Theory) é um método utiliza a densidade eletrônica como variável fundamental (BARBOSA, 2013). Esta teoria foi desenvolvida por Hohenberg e Kohn (HK) nos meados do anos 60 e tem como alicerce dois teoremas fundamentais (Teoremas de Hohenberg e Kohn). Entretanto, a implementação prática só é capaz a partir da Aproximação de Kohn-Sham (KS). Esta teoria revolucionou a simulação computacional de materiais e alia simplicidade e precisão (VIERMA, 2010). É possível obter resultados tão bons quanto aqueles obtidos com métodos como Hartree-Fock, produzindo resultado com a mesma precisão (SOUSA, 2010). Assim sendo, a DFT permite a obtenção diversas propriedades de átomos, moléculas e sólidos com precisão (BARBOSA, *apud* 2013). Nesta

aproximação, a energia do estado fundamental, um funcional da densidade, pode ser escrita como:

$$\begin{aligned}
 E[n(r)] &= \langle \psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{el} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{el} | \psi \rangle \\
 &= F[n(\vec{r})] + \int n(\vec{r}) \hat{V}_{el}(\vec{r}) dr
 \end{aligned}
 \tag{2.11}$$

O termo $F[n(\vec{r})]$ é chamado de funcional universal e sua forma funcional em termos da densidade não é conhecida. Este termo é composto pela energia cinética eletrônica e a repulsão entre os elétrons.

Até este ponto, a DFT não tem aplicações práticas, uma vez que não temos a forma funcional de $F[n(\vec{r})]$. Para utilizar esta metodologia para simulação computacional de materiais, empregamos a aproximação de KS.

2.2.1 Aproximação de KS

A proposta de KS foi “mapear o sistema de elétrons interagentes em um sistema não interagente, denominado auxiliar ou de referência, cuja densidade do estado fundamental, $n(\vec{r})$ é a mesma obtida para o sistema de muitos corpos (SOUSA, 2010)”. Detalhes da aproximação estão descritas no Trabalho de Conclusão de Curso de autoria de (BARBOSA, 2013). Baseados neste texto, vemos que a aproximação KS introduz um termo denominado energia de troca e correlação que encerra toda a nossa ignorância acerca do problemas de muitos corpos. Este termo, Exc, contém as diferenças $(T - T_a)$ e $(\hat{V}_{ee} - V_H)$. O símbolo T representa a energia cinética total, T_a representa a parcela de energia cinética obtida na aproximação do elétron independente, \hat{V}_{ee} refere-se ao potencial de interação elétron-elétron e V_H é o potencial de Hartree. A contribuição da troca e da correlação devem ser adicionadas ao potencial de Hartree pois temos que considerar o fato de que a presença de um elétron em r reduz a probabilidade de encontrarmos um segundo elétron na posição r' nas vizinhanças de r . A energia de troca, relacionada ao princípio de Pauli, poderia ser calculada exatamente (apesar da inviabilidade no caso da DFT), mas a correlação não (SOUSA, 2010). O que se faz é aproximar o termo de Exc. Existem diferentes aproximações. A mais comumente empregada e também a primeira a ser desenvolvida foi a LDA (LDA – Local Density Approximation

ou Aproximação Local). As aproximações para a troca e a correlação é uma área de pesquisa ativa e muitas estratégias distintas têm sido empregadas para Exc. Neste trabalho empregamos a aproximação LDA com parametrização de Perdew e Zunger (LDA-PZ) e também a aproximação GGA-PBE (Gradient Generalized Approximation com parametrização de Perdew-Burke-Enzerhor).

O potencial que assegura que a densidade de estado fundamental do sistema auxiliar coincide com a densidade de estado fundamental do sistema real, podemos diante dessa análise determinar este potencial através da minimização do funcional de KS, usando o princípio variacional.

Detalhes técnicos do procedimento computacional para implementar as equações de KS não foram adicionados a este trabalho. Não haverá prejuízo na leitura do texto, uma vez que os detalhes técnicos envolvidos nas simulações serão discutidos no capítulo 3. Além disso, a implementação utilizada por nós é padrão e está discutida em livros didáticos e artigos da literatura, sendo seus detalhes conhecidos.

3. Resultados CdSe e CdTe Bulk

O CdSe e o CdTe são semicondutores de gap largo e o interesse em estudá-los tem sido renovado pelos inúmeros estudos que mostram que dispositivos fotovoltaicos produzidos com estes materiais têm exibido alta performance (SONG *et al*, 2013). Analisando as propriedades eletrônicas de nanoestruturas de CdSe ou CdTe, também observa-se que eles são bons candidatos para aplicações em fotodetectores e diodos emissores de luz (ZHOU *et al*, 2013). Além desta propriedade interessante, estes materiais também têm a capacidade de adotar formas tanto policristal como um único cristal (MERCURI *et al*, 2010).

Nesta seção, investigaremos as propriedades estruturais do CdSe e CdTe na forma bulk. Inicialmente discutimos a convergência dos parâmetros utilizados nos cálculos de primeiros princípios. Tendo em mãos os valores de energia de corte da base e o número de pontos k para discretização do espaço recíproco, iniciamos a convergência das células unitárias utilizando DFT. Como último tópico, analisamos as propriedades eletrônicas destes semicondutores.

3.1 - Estrutura Cristalina CdSe e CdTe

Dados experimentais (ZHOU *et al*, 2013), (QUENDADJI *et a*, 2011) sugerem que CdSe e CdTe são semicondutores inorgânicos binários que podem se cristalizar em estrutura cúbica zinblend (ZB) ou hexagonal wurtzita (WZ), como comumente observado para os materiais II-VI. De fato, as distribuições eletrônicas para Cd, Se e Te são dadas por:

Cd: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$

Se: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$

Te: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^4$.

Podemos tratar CdTe e CdSe como semelhantes aos compostos formados por elementos II-VI (se ignorarmos os níveis d do Cd). Assim sendo, podemos justificar a existência das fases ZB ou WZ. Os vetores de translação da rede para a estrutura WZ são os vetores da rede hexagonal são dados nas equações (3.1), (3.2) e (3.3).

$$\vec{a}_1 = \frac{1}{2}a\hat{x} + \frac{1}{2}a\hat{y} \quad 3.1$$

$$\vec{a}_2 = \frac{1}{2}a\hat{y} + \frac{1}{2}a\hat{z} \quad 3.2$$

$$\vec{a}_3 = \frac{1}{2}a\hat{x} + \frac{1}{2}a\hat{z} \quad 3.3$$

Sendo a e c são parâmetros da rede hexagonal. Através da relação:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad 3.4$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad 3.5$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad 3.6$$

Para a WZ, os vetores da rede recíproca são dados por:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \hat{x} - \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\right) \hat{y} \quad 3.7$$

$$\vec{b}_2 = \left(\frac{4\pi}{\sqrt{3}a}\right) \hat{y} \quad 3.8$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{c} \hat{z} \quad 3.9$$

Para a estrutura *zincblend* os vetores da rede primitiva são os mesmos da *fcc*, uma vez que sua estrutura é constituída por duas células unitária de face centrada (*fcc*), deslocadas uma da outra de $\frac{1}{4}a$, sendo a o parâmetro de rede (aresta do cubo).

$$\vec{a}_1 = \frac{1}{2}a\hat{x} + \frac{1}{2}a\hat{y} \quad 3.10$$

$$\vec{a}_2 = \frac{1}{2}a\hat{y} + \frac{1}{2}a\hat{z} \quad 3.11$$

$$\vec{a}_3 = \frac{1}{2}a\hat{x} + \frac{1}{2}a\hat{z} \quad 3.12$$

Os vetores da rede recíproca são obtidos com a equação (3.4, 3.5, 3.6):

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{a}\right) \hat{x} + \left(\frac{2\pi}{a}\right) \hat{y} - \left(\frac{2\pi}{a}\right) \hat{z} \quad 3.13$$

$$\vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{a}\right) \hat{x} + \left(\frac{2\pi}{a}\right) \hat{y} + \left(\frac{2\pi}{a}\right) \hat{z} \quad 3.14$$

$$\vec{b}_3 = \left(\frac{2\pi}{a}\right) \hat{x} - \left(\frac{2\pi}{a}\right) \hat{y} + \left(\frac{2\pi}{a}\right) \hat{z} \quad 3.15$$

Em ambas as estruturas, ZB ou WZ, os átomos são tetracoordenados e o arranjo espacial é semelhante, mas com algumas diferenças sutis no arranjo espacial e que discutiremos a partir deste ponto. Na estrutura *zincblend* (*cúbica*) a base da célula primitiva é formada por dois átomos. Podemos imaginar que esta estrutura é constituída a partir de duas redes *fcc* deslocadas uma da outra e cada uma delas

centrada em um dos átomos da base. Cada átomo da rede possui exatamente quatro primeiros vizinhos simetricamente localizados, os átomos de Cd e X (X=Se ou X=Te) estão localizados nas coordenadas $(0,0,0)$ e $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$, respectivamente. A estrutura wurtzita (hexagonal) possui uma célula unitária mínima contendo 4 átomos na base, estando localizados nas coordenadas cristalinas $(0, 0, 0)$; $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$; $(0, 0, 0.345)$ e $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} + u)$, onde $u = 0.345$. As duas primeiras coordenadas se referem às posições atômicas de átomos de Cd e as duas últimas aos átomos X (X=Se ou X=Te). Estas estruturas estão representada nas figuras 1.2 (a) e (b) e figuras 1.3 (a) e (b).

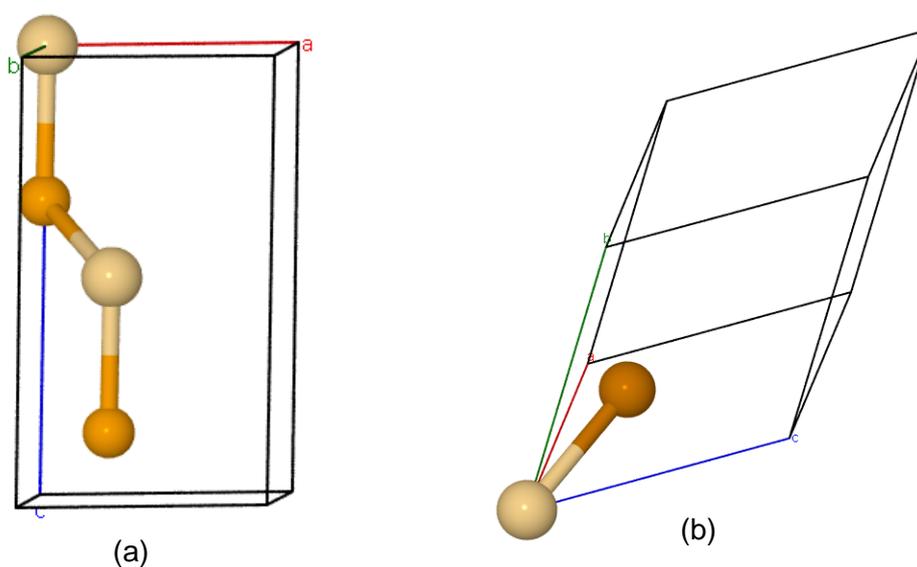


Figura 1.2- Estruturas: célula primitiva *wurtzita* (hexagonal) e (b) célula primitiva *Zinblend* (cúbica)

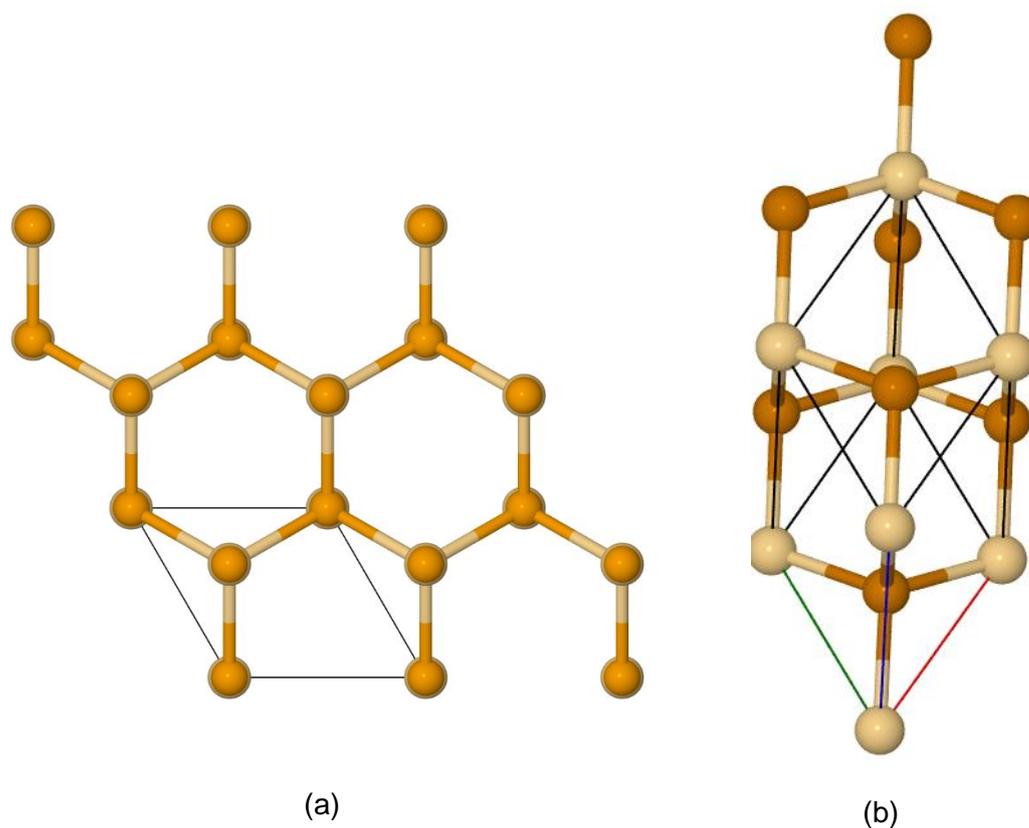


Figura 1.3– Célula primitiva transladada nas três direções espaciais: (a) *wurtzita* (hexagonal) e (b) *Zincblend* (cúbica)

Na figura 1.4, fica claro as diferenças nos arranjos espaciais dos átomos em ambas as estruturas, isto é, ZB e WZ.

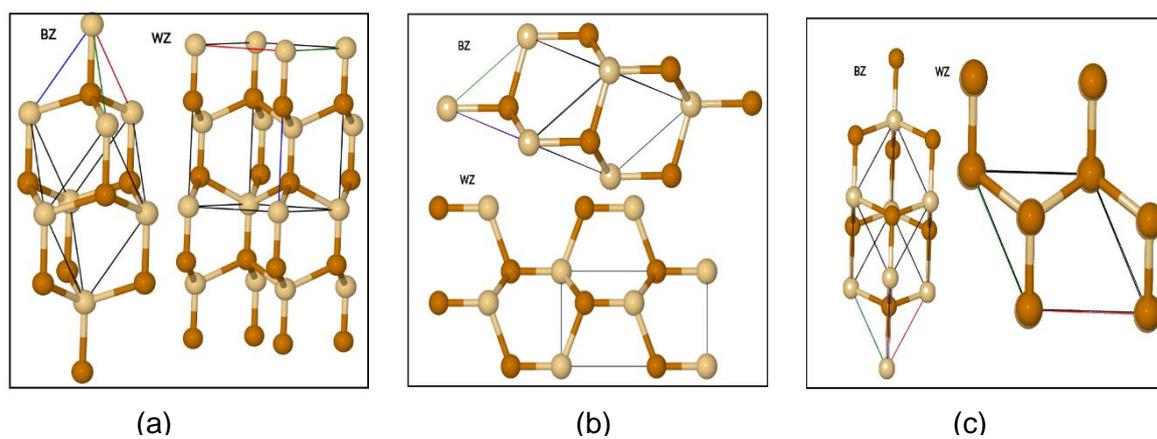


Figura 1.4- Estrutura atômica com vários arranjos espaciais (a), (b) e (c) da ZB e WB

Enquanto na estrutura zinblende os primeiros vizinhos de um átomo estão em oposição de fase com primeiros vizinhos de outro átomo, na estrutura wurtzita os primeiros vizinhos de cada átomo de um par ligado estão em fase (VIERMA , 2010).

3.2 CdSe e CdTe Bulk – convergência de parâmetros

Tendo em mãos a estrutura cristalina do CdSe e CdTe, podemos iniciar os estudos das propriedades estruturais e eletrônicas destes materiais. Conforme mencionado anteriormente, utilizaremos DFT como implementada no código PWSCF. Ou seja, utilizaremos ondas planas como funções de base e a interação entre os elétrons mais internos e o caroço atômico será descrita por meio de pseudopotenciais. Assim sendo, é necessário assegurar que alguns parâmetros têm valores razoáveis para descrição dos sistemas aqui investigados. Ou seja, é preciso assegurar que a metodologia empregada é adequada para iniciarmos a investigação das propriedades destes materiais. No procedimento de autoconsistência, o critério de interrupção do loop foi de $1.0d-8$ Ry. O critério de minimização da força foi fixado em $1.0d-4$ Ry/Bohr = 0.00257eV/Angstrom. Nos cálculos envolvendo relaxação da célula unitária, consideramos que houve convergência quando a pressão era menor que 0.5D0Kbar.

Necessariamente, o primeiro passo para simular computacionalmente materiais com a metodologia aqui adotada é a convergência da energia de corte da base de ondas planas. Para este processo, realizamos uma sequência de cálculos de relaxação das posições atômicas com diferentes valores de energia de corte da base de ondas planas. Os testes foram realizados para ambos CdSe e CdTe na estrutura WZ. Os dados para a blenda serão discutidos posteriormente. Para os testes de convergência, fixamos os parâmetros de rede nos valores experimentais (RIBEIRO, 2012 – ver tabela 1.1).

Tabela 1.1: Dados experimentais do parâmetros de rede (RIBEIRO, 2012).

Parâmetro de rede experimental				
WB	CdTe	Exp.	CdSe	Exp.
	a	4.58	a	4.24
	b	7.5	b	6.95
BZ	CdTe	Exp.	CdSe	Exp.
	a	6.48	a	6.05

Utilizamos dois diferentes funcionais de troca e correlação: LDA e PBE. O funcional LDA é conhecida por produzir excelentes resultados para propriedades estruturais e elásticas de semicondutores tradicionais. O funcional PBE produz excelente resultados para energia de ligação. Ambos os funcionais de troca e correlação foram combinados com dois diferentes tipos de pseudopotenciais: pseudopotenciais norma-conservada (NC) e pseudopotenciais ultrasuaves (US). As configurações atômicas utilizadas para gerar os pseudopotenciais são detalhadas na tabela 1.2. Note que os pseudopotenciais US do Te têm os níveis 4d10 colocados na região de valência.

Tabela1.2-Configurações atômicas para os pseudos LDA e PBE

	Exc	Configuração
Cd	PBE_US	[Kr]5s2 5p0.5 4d9.5
Cd	PBE_NC	[Kr]4d10 5s2 5p1
Cd	PZ_US	[Kr] 4d9.5 5s2 5p0.5
Cd	PZ_NC	[Kr] 4d10 5s2
Se	PBE_US	[Ar] 3d10 4s2 4p4
Se	PBE_NC	[Ar] 4s2 4p4
Se	PZ_US	[Ar] 3d10 4s2 4p4
Se	PZ_NC	[Ar] 5s2 5p3 5d1
Te	PBE_US	[Kr]4d10 5s2 5p4
Te	PBE_NC	[Kr] 5s2 5p3 5d1
Te	PZ_US	[Kr] 4d10 5s2 5p4
Te	PZ_NC	[Kr] 5s2 5p4

Para encontrar o valor adequado da variável Ecut realizamos vários cálculos e relaxação estrutural para CdX (X=Se ou X=Te) na forma WZ (ver tabela 1.1),

variando a extensão da base de ondas planas. Especialmente para este estudo utilizamos a grade $9 \times 9 \times 9$ deslocada para solução das equações de KS. A metodologia de MK foi utilizada para gerar os pontos k . Após os testes de convergência da base, foi feito um estudo de convergência da grade de pontos k , que será apresentado em seguida.

Na figura 1.5, graficamos a variação da energia total (Ry) em função de diferentes valores E_{cut} . Os pseudopotenciais e funcionais de troca e correlação empregados estão definidos nas legendas dos gráficos. Consideramos que houve convergência do tamanho da base quando a variação da energia total com o aumento de E_{cut} era menor que 30 meV. Com este critério, apresentamos na tabela 1.3 os valores de E_{cut} escolhidos para cada um dos pseudopotenciais empregados neste trabalho.

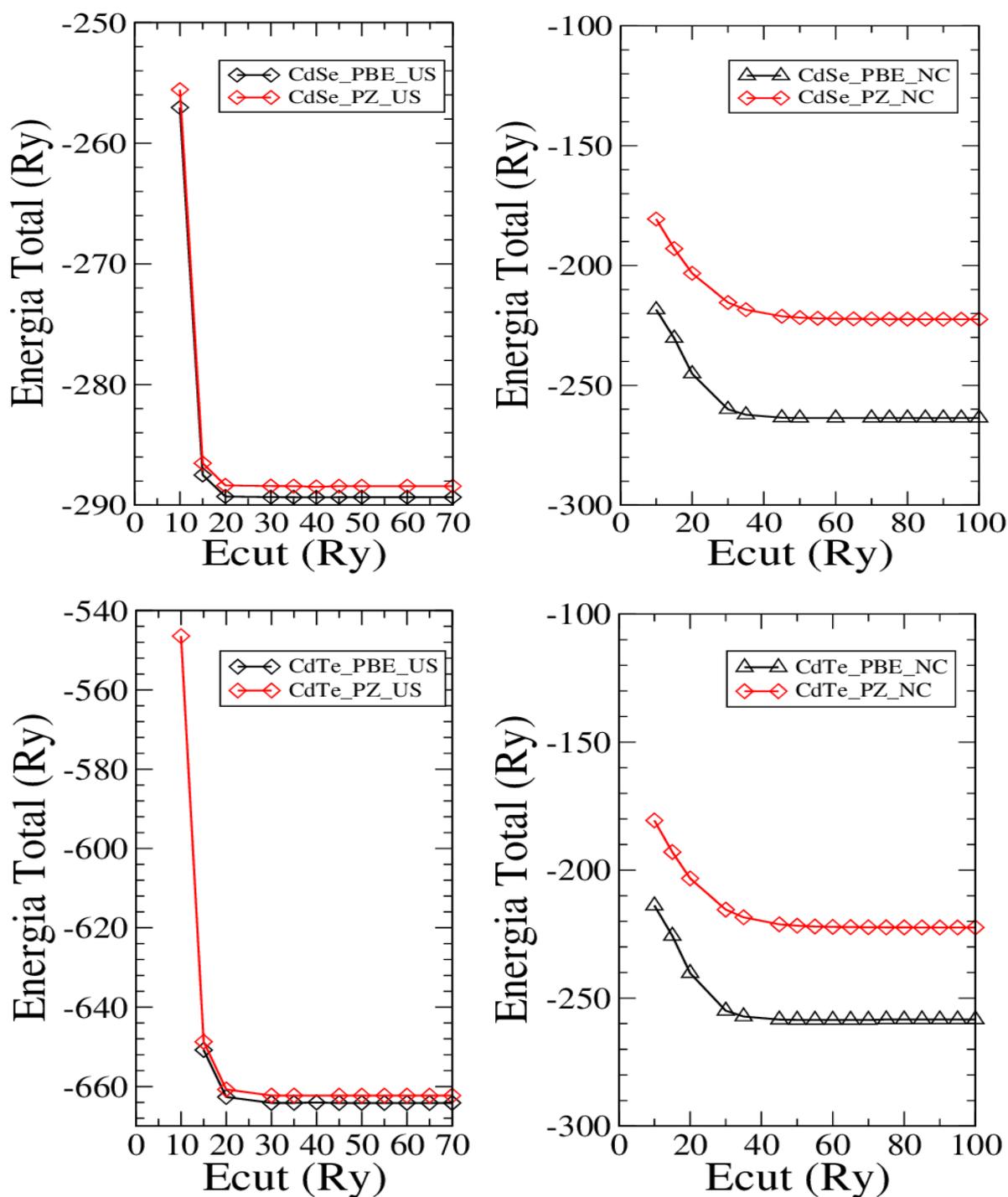


Figura 1.5- Energia total para os cristais de CdSe CdTe como função a energia de corte das ondas planas (variável Ecut). Os dados estão agrupados com base na receita utilizada para gerar o pseudopotencial.

Tabela 1.3- Escolha da Energia de corte para os pseudos LDA e PBE.

Escolha do Ecut (Ry)		
CdSe	LDA_NC	90
	LDA_US	35
	PBE_NC	75
	PBE_US	35
CdTe	LDA_NC	90
	LDA_US	50
	PBE_NC	75
	PBE_US	45

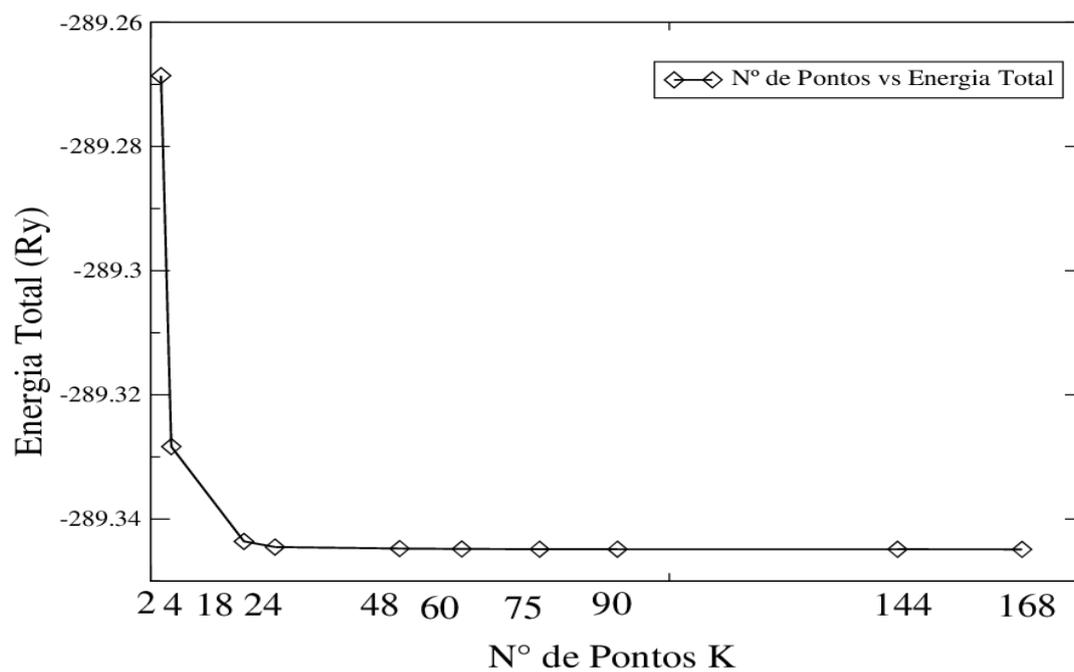
Em acordo com a tendência esperada, os valores de Ecut para os pseudopotenciais US são consideravelmente inferiores aqueles necessários quando o pseudopotencial é de norma conservada por construção (NC). Nota-se ainda que o valor de Ecut para o PBE_US é maior para o CdTe. Esta variação de 10 Ry pode ser explicada pela presença 4d¹⁰ na região de valência do Te (ver Tabela 1.2).

Escolhidos os valores para a energia de corte da base, é necessário verificar a convergência da grade de pontos k a qual será utilizada para solucionar as equações de KS. Inicialmente, para encontrar Ecut, utilizamos um número de pontos k denso o suficiente para assegurar que os resultados estavam convergidos. Entretanto, talvez seja possível reduzir o número de pontos k e reduzir o tempo computacional para simulações destes sistemas. Assim sendo, realizamos estudo com diferentes grades com e sem a inclusão do ponto Γ . Na Tabela 1.4, relacionamos a grade utilizada para particionar a célula unitária e o número de pontos k gerados pela metodologia de MK. Cada grade está relacionada com dois números de pontos: aqueles gerados quando o ponto Γ estava (rotulado por “centrado” na tabela 1.4) ou não incluído (rotulado por “deslocado” na tabela 1.4).

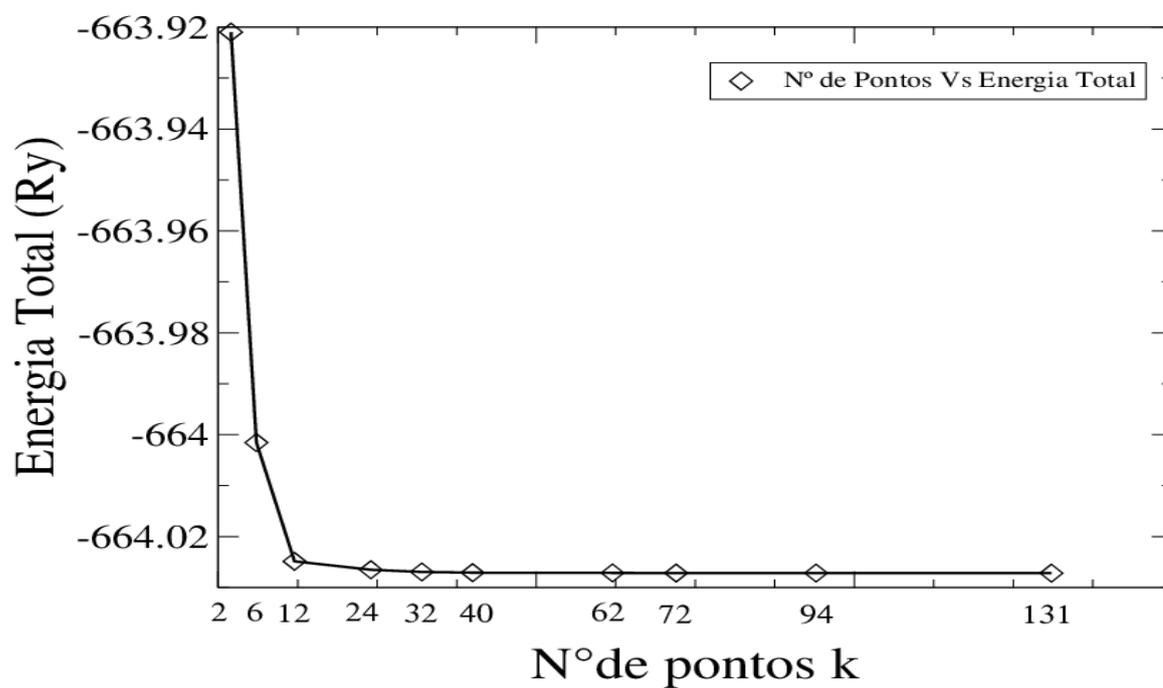
Tabela 1.4: Grade de Pontos k correspondentes aos valores de N^o de Pontos k

Grade K de Pontos	N^o de Pontos K Centrado	N^o de Pontos K deslocado
2x2x1	2	2
3x3x2	6	4
5x5x3	12	18
6x6x4	24	24
7x7x5	32	48
8x8x5	40	60
9x9x6	62	75
10x10x6	72	90
11x11x7	94	144
12x12x8	131	168

Os gráficos mostrando as variações da energia total em função do número de pontos k de MK para o CdSe (PBE_US - grade deslocada) e CdTe (PZ_US - grade centrada) podem ser vistos na figura 6 (a) e (b) respectivamente. Omitiremos os outros resultados, uma vez que as conclusões analisando ambos são semelhantes.



(a) CdSe (PBE_US) – grade deslocada.



(b) CdTe (PZ_US) – grade centrada.

Figura 6- Energia total DFT para os cristais (a) CdSe e (b) CdTe modelados com a célula primitiva WZ em função do número de pontos k utilizados na solução das equações KS.

Consideramos que o número de pontos k estava convergido para o CdSe e CdTe quando o aumento desta variável não produzia variações de energia total maiores que 3 meV. Assim sendo, para todos os resultados posteriores utilizaremos 32 pontos k (grade "7 7 5") para resolução das equações de KS da estrutura WZ. Além disso, as estruturas WZ serão sempre descritas utilizando uma grade contendo o ponto Γ . A diferença de energia total calculada com a grade "7 7 5" centrada e a deslocada é menor que 0.0025 eV. Para as simulações destes compostos cristalizados na forma de blenda, devido à simetria do cristal, empregamos a grade "7 7 7" e sem o ponto Γ .

3.3 Células Unitárias – Mínimo DFT

Com os valores estabelecidos para energia de corte e pontos k , calculamos os parâmetros de rede e as posições atômicas do CdX ($X=Se$ ou $X=Te$) relaxando a geometria e a célula unitária. Devido à influência do funcional de troca e correlação e dos pseudopotenciais sobre os resultados, discutiremos os resultados de distâncias interatômicas e ângulos de ligação bem como parâmetros de rede calculados com funcionais LDA e PBE, empregando os pseudopotenciais listados na Tabela 1.2. De forma geral, nossos resultados mostram que ambas as estruturas, isto é, CdX ($X=Se$ ou $X=Te$), apresentam parâmetros estruturais em bom acordo com os dados da literatura, sejam eles experimentais ou teóricos. É possível melhorar ainda mais a concordância com os resultados experimentais incluindo interação de van der Waals aos funcionais de troca e correlação. A importância da correção de longo alcance para estes cristais iônicos já foi demonstrada na referência (ZHOU, 2013).

Tabela 1.5 - Parâmetro de rede otimizados da estrutura blenda e dados experimentais, ref. (ZHOU *et al*, 2013),(RIBEIRO *et al*, 2012). Valor percentual do Erro Experimental (E.E) e Erro Teórico (E.T) da estrutura blenda.

BZ (A)	CdSe	E. E. (%)	E. T. (%)	CdTe	E. E. (%)	E. T. (%)
LDA_NC	6.0329	0.3	2.9	6.4685	0.2	2.4
LDA_US	6.0025	0.8	3.4	6.4618	0.3	2.5
PBE_NC	6.2724	3.6	1.0	6.7002	3.4	1.1
PBE_US	6.1909	0.1	0.3	6.5094	0.4	1.8
Teor.	6.211	-	-	6.629	-	-
Expt.	6.0520	-	-	6.482	-	-

Resultados mostrados na tabela 1.5, demonstram que todos os pseudopotenciais testados descrevem bem a estrutura zinc blend ou cúbica. O maior desacordo relativo com os dados experimentais é de 3.6% para o CdSe 3.4% para o CdTe. Estes erros relativos estão dentro do esperado para este nível de simulação. As estruturas WZ, não são tão bem descritas quanto as blendas, mas ainda assim o acordo com os resultados experimentais e teóricos da literatura é bom (ver TABELA 1.6).

Tabela 1.6- Parâmetro de rede otimizados da estrutura wurtzita e dados experimentais, ref. (ZHOU *et al*, 2013),(RIBEIRO *et al*, 2012). Valor percentual do Erro Experimental (E.E) e Erro Teórico (E.T) da estrutura wurtzita.

WZ(A)	CdSe	E. E. (%)	E. T. (%)	CdTe	E. E. (%)	E. T. (%)
a_LDA_NC	4.2743	0.8	2.7	4.5417	0.8	3.0
c_LDA_NC	6.5181	6.2	9.1	7.3923	1.4	3.7
a_LDA_US	4.2451	0.1	3.4	4.5188	1.3	3.5
c_LDA_US	6.4280	7.5	10.4	7.3181	2.4	4.7
a_PBE_NC	4.4356	4.6	0.9	4.7206	3.1	0.8
c_PBE_NC	7.5741	9.0	5.6	8.6015	14.7	12.0
a_PBE_US	4.3762	3.2	0.4	4.6654	1.9	0.4
c_PBE_US	6.8258	1.8	4.8	7.7847	3.8	1.4

Analisando os dados compilados nas tabelas 1.5 e 1.6, vemos que os melhores resultados para ambos os compostos, sejam cristais tipo blenda ou wurtzita, foram obtidos com PBE_US e LDA_NC. Assim sendo, só discutiremos as propriedades eletrônicas para estes 2 casos e omitiremos os resultados para os demais pseudopotenciais, porque nos fornecem estruturas de bandas mais realistas.

Quanto à estabilidade das diferentes conformações cristalinas, na tabela 1.7, apresentamos a diferença de energia total por unidade CdX (X=Se e X=Te) dentro da célula unitária. As energias listadas foram obtidas subtraindo a energia total das células WZ daquelas calculadas para a ZB. Isto significa que resultados negativos indicam que a estrutura ZB seja mais estável, enquanto resultados positivos mostram que a conformação de menor energia é a WZ. Observa-se que a estrutura WZ é a mais estável para ambos CdSe e CdTe (ver tabela 1.7), em conformidade com outros cálculos da literatura. A única inversão ocorreu para o CdTe para o resultado PBE_US. Precisamos analisar mais atentamente este resultado, uma vez que o pseudopotencial PBE_US é o único no qual incluímos o 4d10 na região de valência. Observe que as diferenças de energias obtidas com o PBE_US são muito pequenas, o que indica a possibilidade de coexistência de ambas as estruturas nas amostras

Tabela 1.7- Diferença de energia total para CdSe e CdTe.

Pseudos	CdSe- ΔE(eV)	CdTe- ΔE(eV)
LDA_NC	0.12816	0.0121
LDA_US	0.17395	0.00844
PBE_NC	0.03425	0.14424
PBE_US	0.05997	-0.00873

Para as geometrias convergidas (célula unitária e posições atômicas), apresentamos nas tabelas 1.8 e 1.9, os valores dos comprimentos e ângulos de ligação para CdX (X=Se ou X=Te). A nomenclatura das tabelas estão definidas na figura 6 (a) e (b). As diferenças relativas entre os comprimentos de ligação NC e US para o funcional LDA é da ordem de 0.6% e chega a 1.2% para o funcional PBE em relação a diferença entre os resultados LDA e PBE.

Tabela 1.8- Distâncias Interatômicas para as estruturas BZ e WB para os pseudos LDA e PBE

CdSe				
ZB (Å)	LDA_NC	LDA_US	PBE_NC	PBE_US
1_2	2,6124	2,5992	2,716	2,6808
2_3	2,6124	2,5992	2,716	2,6808
3_4	2,6124	2,5992	2,716	2,6808
CdTe				
1_2	2,7852	2,7715	2,9013	2,8594
2_3	2,7852	2,7715	2,9013	2,8594
3_4	2,7852	2,7715	2,9013	2,8594
CdTe				
WB (Å)	LDA_NC	LDA_US	PBE_NC	PBE_US
1_2	2,6169	2,5992	2,7144	2,6808
2_3	2,6169	2,5992	2,7144	2,6808
3_4	2,6169	2,5992	2,7144	2,6808
CdTe				
1_2	2,6169	2,7715	2,9013	2,8594
2_3	2,6169	2,7715	2,9013	2,8594
3_4	2,6169	2,7715	2,9013	2,8594

Tabela 1.9 – Valores de ângulos para as estruturas ZB e WB

ZB	(Å)	Ângulos de Ligação
LDA_NC	1_2_3	109.5°
LDA_US	1_2_3	109.5°
PBE_NC	1_2_3	109.5°
PBE_US	1_2_3	109.5°
WB	(Å)	Ângulos de Ligação
LDA_NC	1_2_3	113.7°
LDA_US	1_2_3	113.7°
PBE_NC	1_2_3	113.7°
PBE_US	1_2_3	113.7°

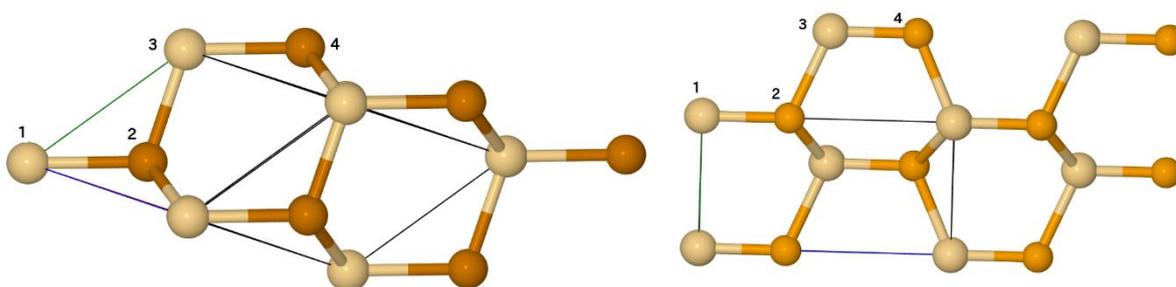


Figura 1.7- Definição da nomenclatura utilizada nas tabela 1.8 e 1.9

3.4 Propriedades Eletrônicas

Nesta seção, descrevemos as propriedades eletrônicas (estrutura de bandas e densidade de estados) dos compostos CdX (X=Se ou X=Te). O interesse é posteriormente comparar tais propriedades com aquelas adquiridas por estes materiais quando nanoestruturados em “nanorods” ou nanotubos, por exemplo. O conhecimento destas propriedades é importante, uma vez que estes semicondutores têm sido aplicados com sucesso na fabricação de fotovoltaicos com alta eficiência de conversão de energia. O aumento da eficiência dos fotovoltaicos está diretamente ligado às propriedades eletrônicas destes semicondutores.

Conforme mencionamos anteriormente, os resultados aqui discutidos se referem aos calculados com LDA_NC e PBE_US. Para todas as figuras, o zero de energia foi deslocado para que coincidissem com o topo da banda de valência dos respectivos sistemas. Este procedimento torna a leitura dos resultados mais prática, uma vez que a região em torno do gap de energia fica explicitada. As PDOS para as Blendas foram calculadas com a grade (21 21 21) e sem o ponto Γ , gerando 891 pontos k. Para a PDOS das estruturas wurtzitas, utilizamos grade (21 21 15) e centrada em Γ , gerando 643 pontos k.

3.5 Estrutura de Bandas

Nas figuras 1.9 e 1.10, apresentamos a comparação entre as estruturas de bandas para o CdSe (ZB ou blenda) para LDA_US e LDA_NC (figura 1.9) e LDA_US e PBE_US (figura 1.10), respectivamente.

O espaço recíproco, isto é, a primeira zona de Brillouin com as respectivas nomenclatura dos pontos de alta simetria para as células de Wigner-Seitz da blenda e da WZ são mostrados na figura 1.8. Estes pontos k aparecem explicitados nas relações de dispersão de energia (estrutura de bandas) que serão discutidos a seguir

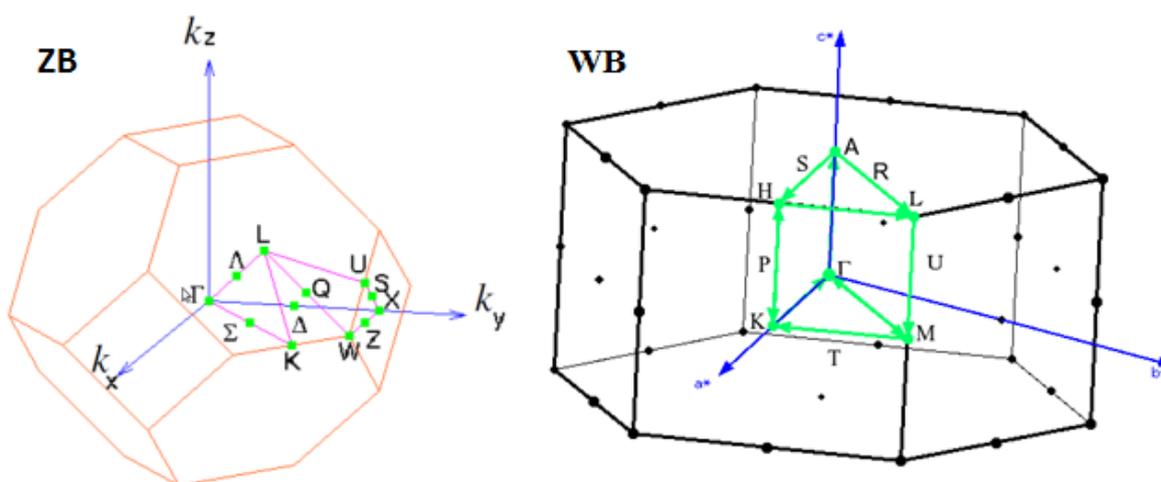


Figura 1.8- Primeira zona de Brillouin e os respectivos pontos de alta simetria para as estruturas zincblend e wurtzita.

Na Figura 1.9, apresentamos comparação entre a estrutura de banda para o CdSe na estrutura ZB, obtida para os com as aproximações LDA_US e LDA_NC. Na Figura 1.10, apresentamos novamente a estrutura de banda para o CdSe na estrutura ZB, mas comparando os resultados LDA_US e PBE_US.

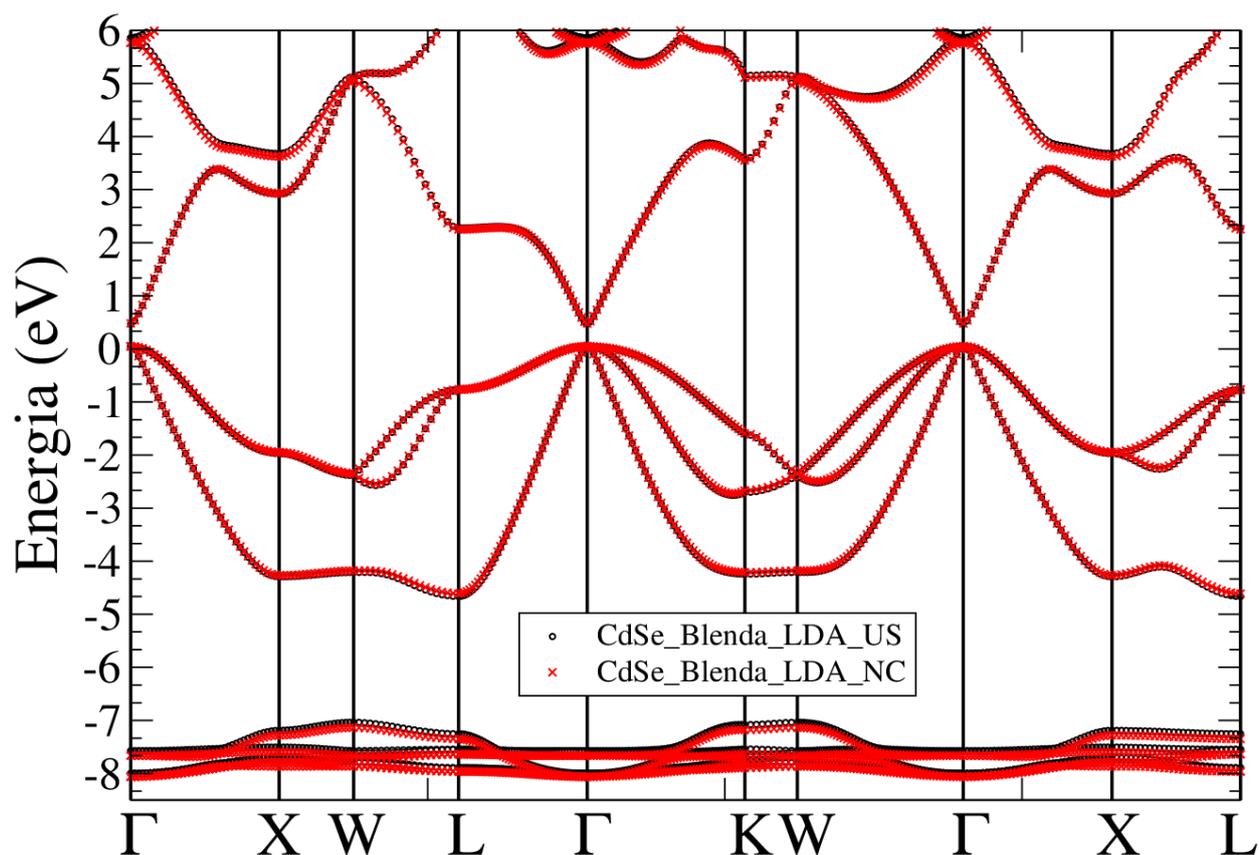


Figura 1.9- Bandas de Energia do CdSe ZB utilizando funcional LDA_US e LDA_NC.

Comparando os símbolos vermelhos e pretos, vemos que a mudança na aproximação do termo Exc das equações de KS tem maior efeito nas propriedades eletrônicas se comparada a troca de pseudopotencial (ver figura 1.9 e 1.10).

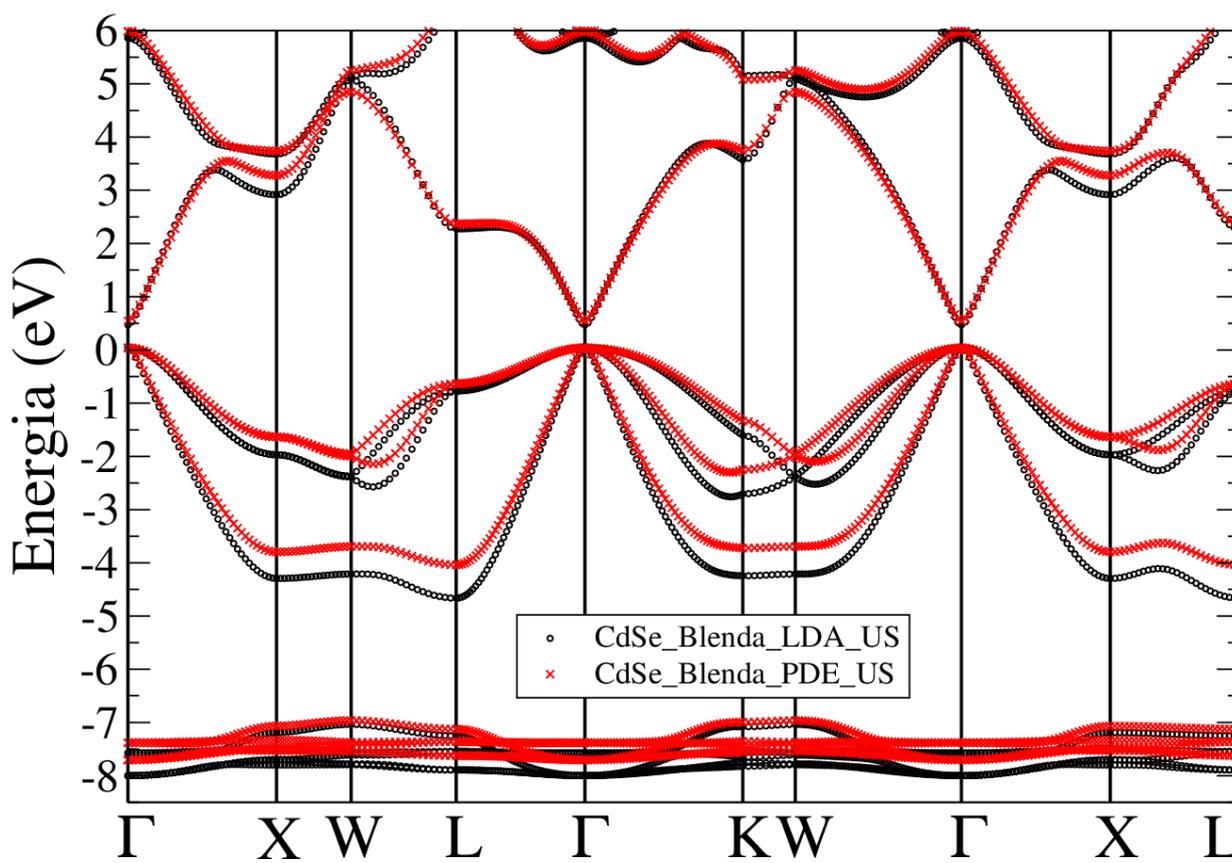


Figura 1.10- Bandas de Energia do CdSe ZB utilizando funcional LDA e PBE e, em ambos os casos, pseudopotencial ultrasuaves.

Quando a estrutura de bandas é calculada com LDA (figura 1.9), não há grande desacordo entre as linhas vermelhas e pretas. Na figura 1.10, identificamos diferenças significativas para as propriedades eletrônicas calculadas com os funcionais trocas LDA e PBE. Para quantificarmos os resultados, na figura 1.9, maior desacordo ocorre nas regiões dos níveis d, chegando a 337 meV de diferença em Γ . Na figura 1.10, a diferença entre os dados na região de maior desacordo em Γ é da ordem de 460 meV.

Tendo discutido as influências de Exc e das diferentes pseudopotenciais nos níveis eletrônicos, nas figuras 1.11 a 1.18, apresentamos as estruturas de bandas e DOS (Density of States – densidade de estados eletrônicos) para CdSe e CdTe

calculadas para o cristal na forma de blenda e wurtzita. Os dados se referem a cálculos com LDA_NC e PBE_US.

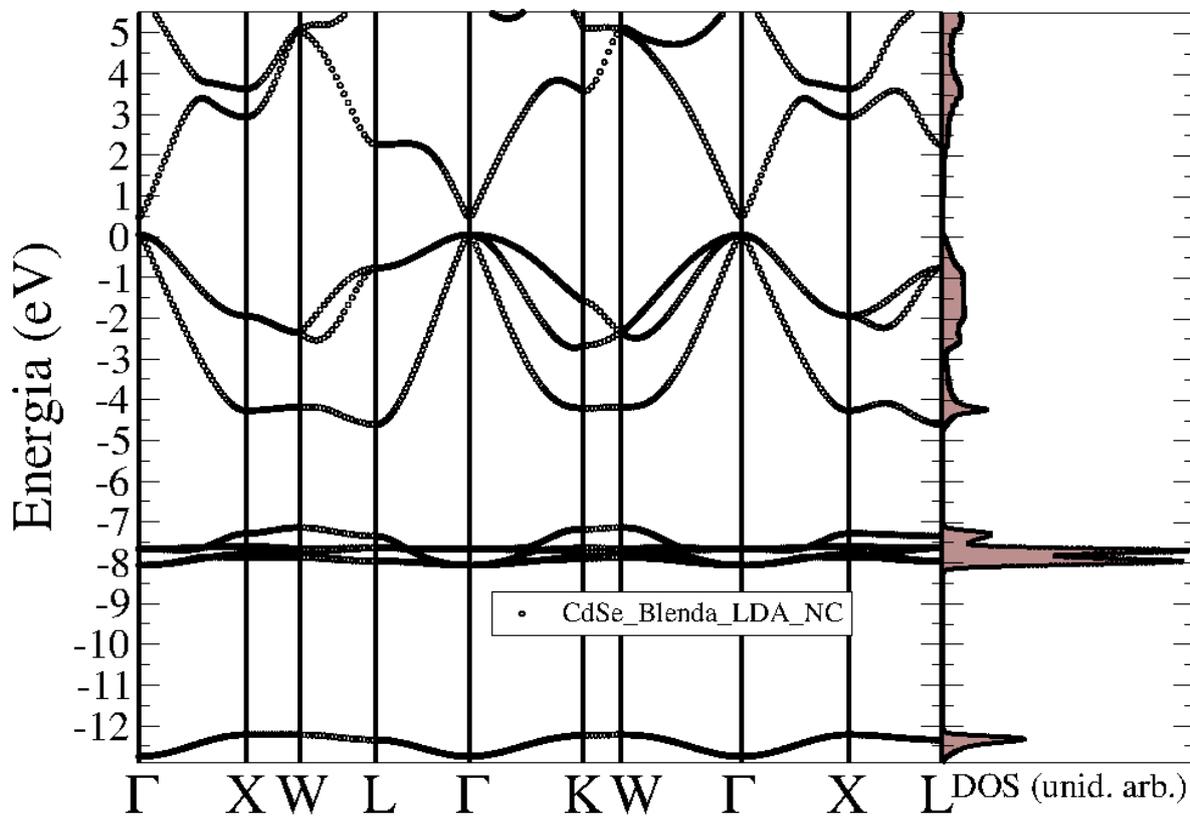


Figura1.11- Banda de Energia e DOS para o CdSe (blenda) usando funcional LDA_NC.

Fica claro dos resultados apresentados que o CdSe e o CdTe são semicondutores inorgânicos de gap direto. O topo da banda de valência e o fundo estão no ponto Γ .

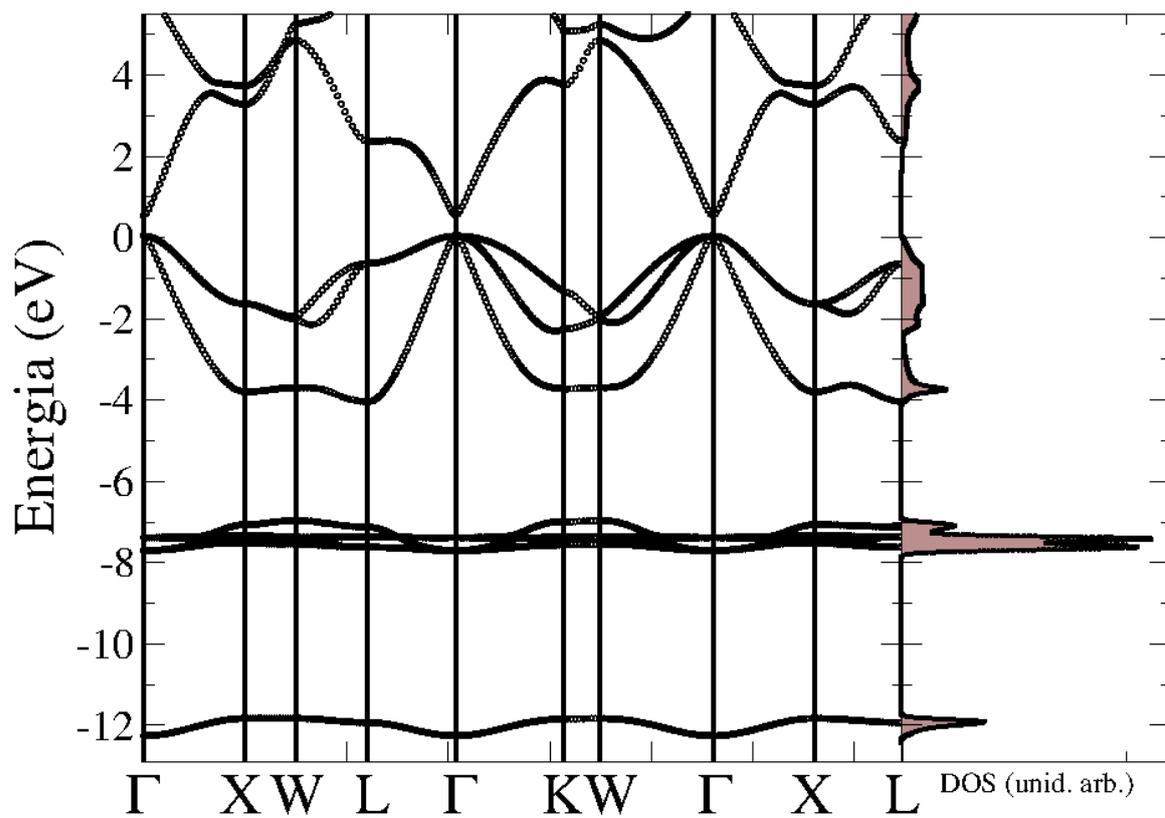


Figura 1.12- Banda de Energia e DOS para o CdSe (blenda) usando funcional PBE_US.

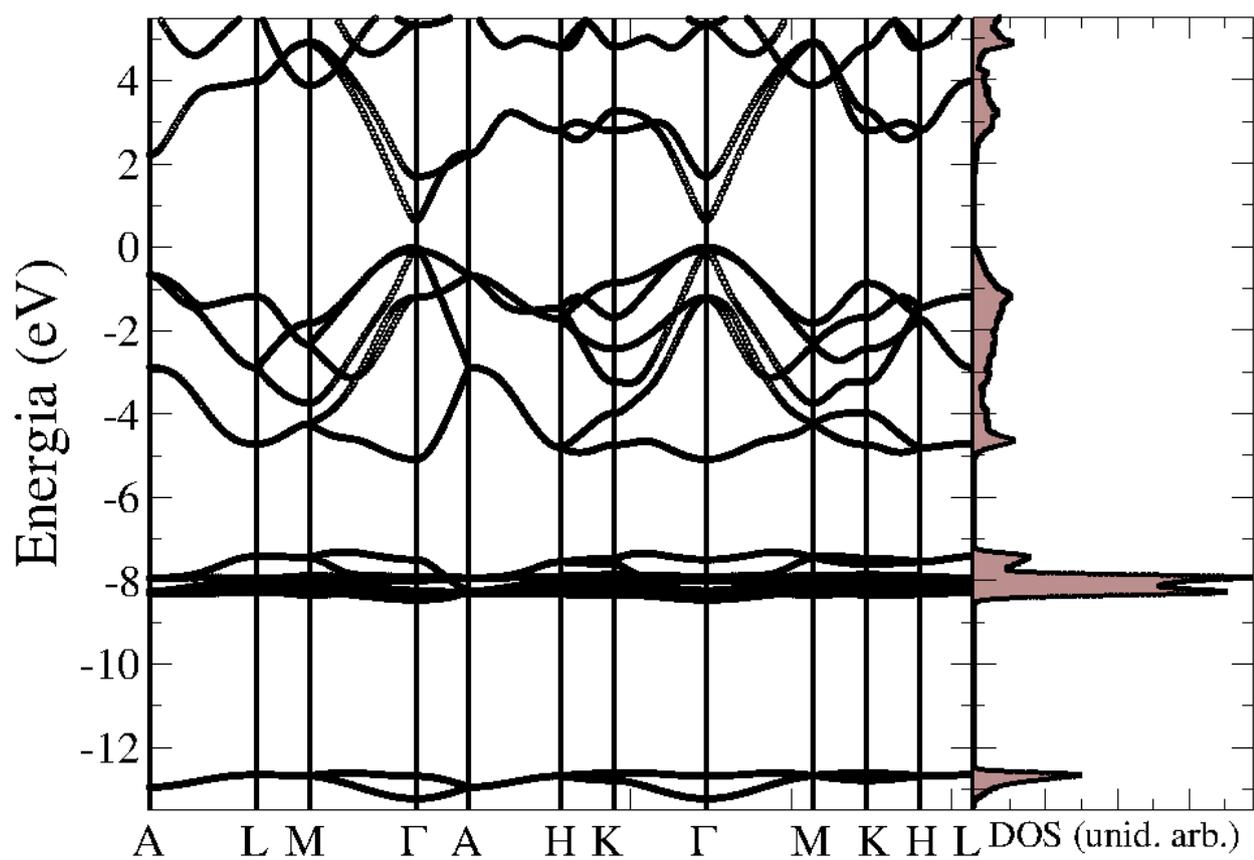


Figura 1.13- Banda de Energia e DOS para o CdSe (wurtzita) usando funcional PBE_US.

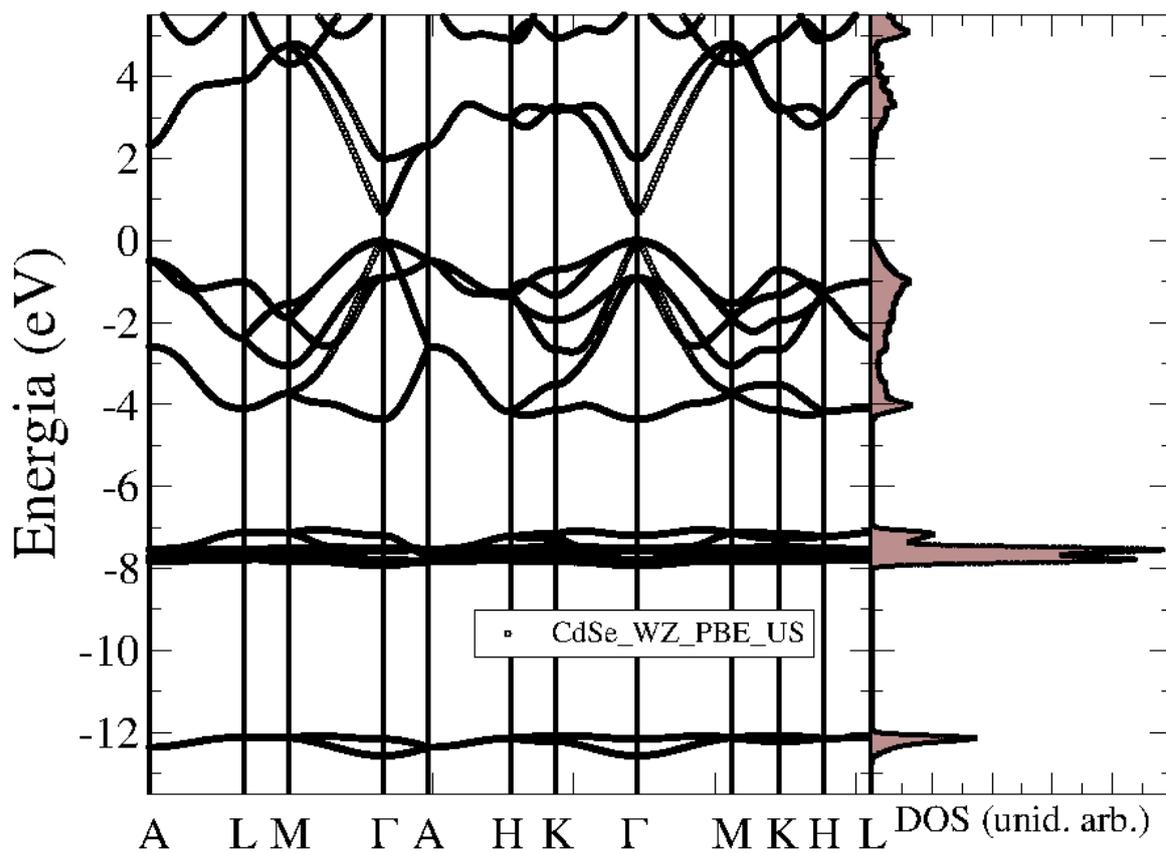


Figura 1.14- Banda de Energia e DOS para o CdSe (wurtzita) usando funcional PBE_US.

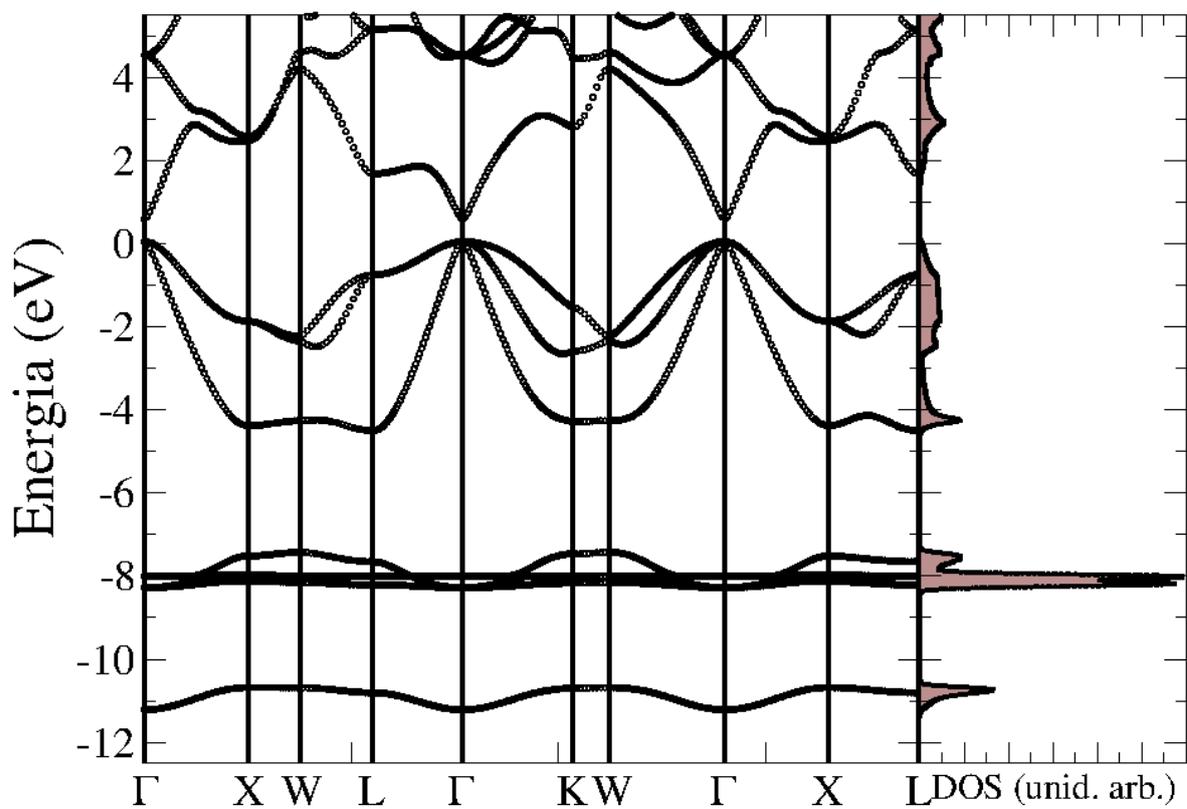


Figura 1.15- Banda de Energia e DOS para o CdTe (blenda) usando funcional LDA_NC.

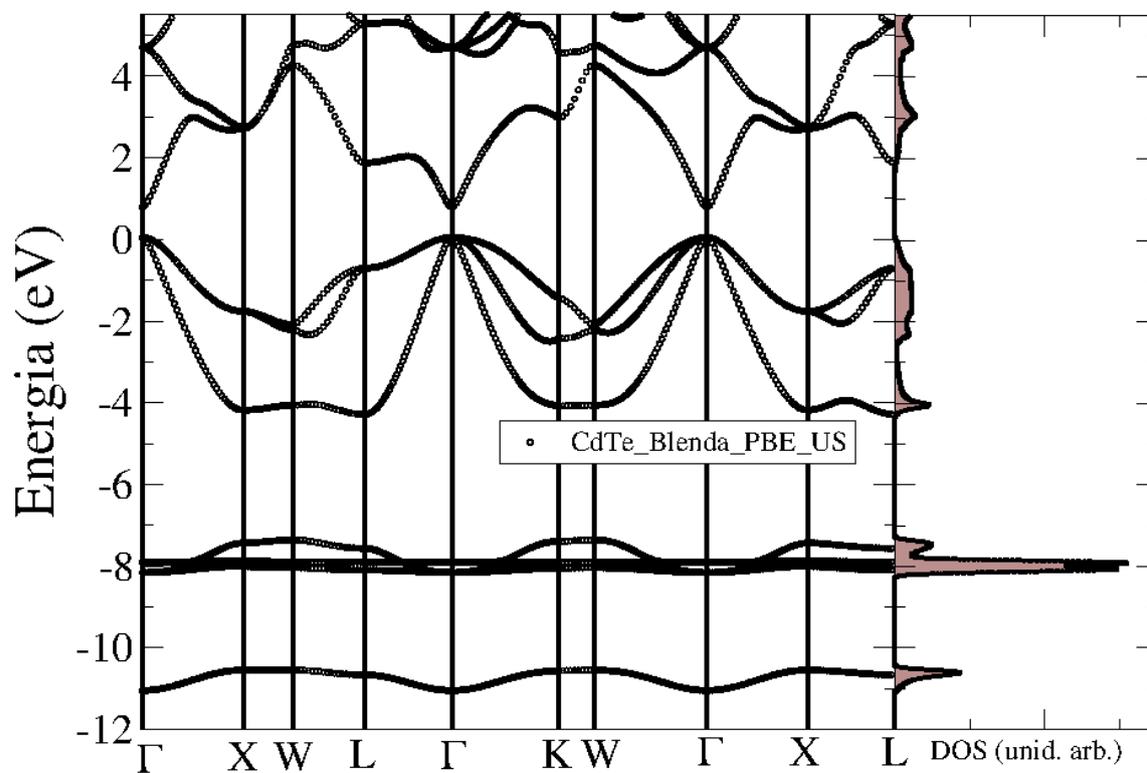


Figura 1.16- anda de Energia e DOS para o CdTe (blenda) usando funcional PBE_US.

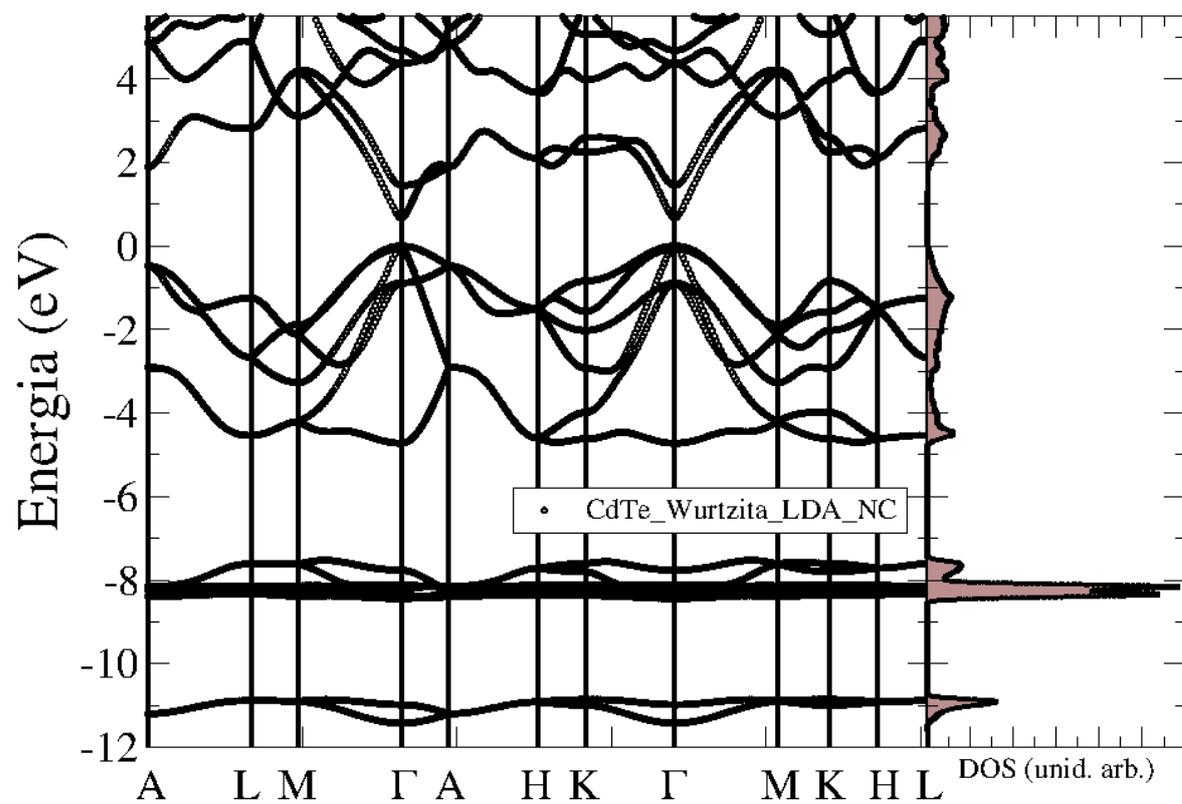


Figura 1.17- anda de Energia e DOS para o CdTe (wurtzita) usando funcional LDA_NC.

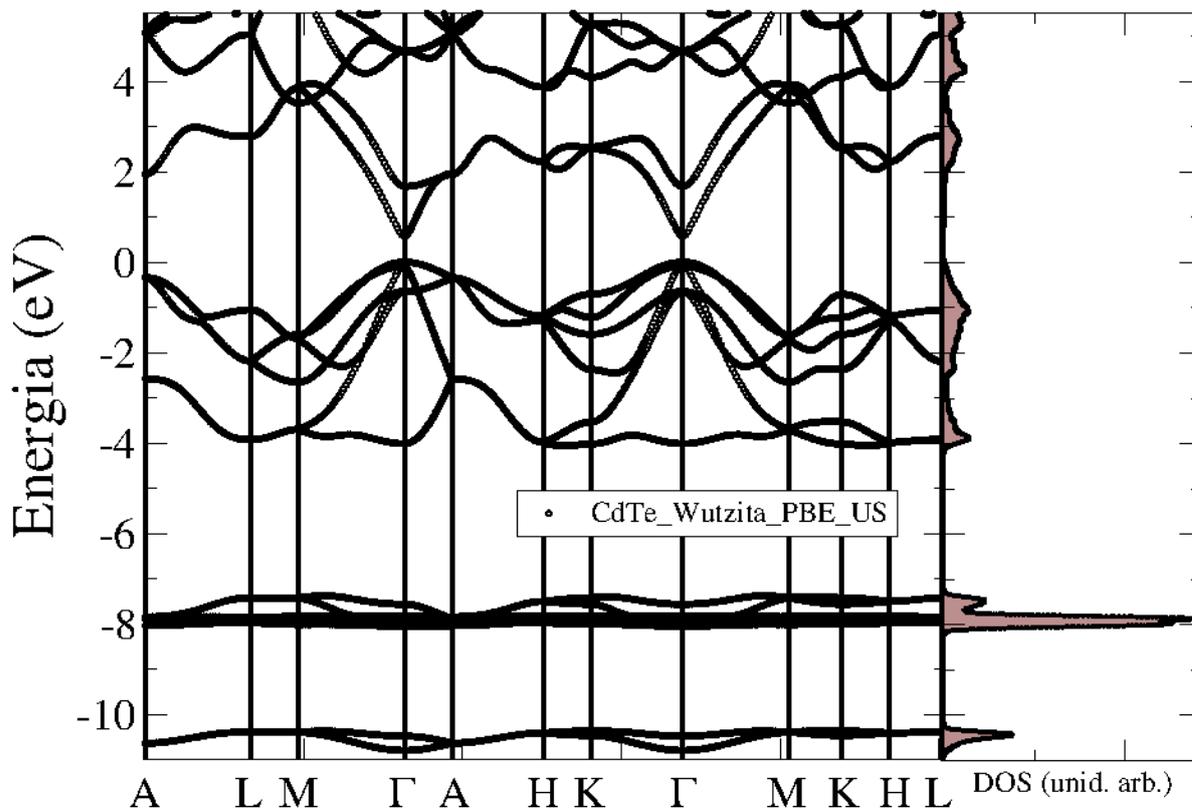


Figura 1.18- anda de Energia e DOS para o CdTe (wurtzita) usando funcional PBE_US.

Os valores de E_{gap} e a comparação com dados da literatura estão resumidos na tabela 1.12. Os resultados teóricos da literatura se referem a cálculos DFT-PBE

Tabela 1.12- Medidas de gap para o CdSe e CdTe nas estruturas BZ e WZ (ZHOU, 2013)

Valor percentual do Erro Experimental (E.E) e Erro Teórico (E.T) das medidas de gap

ZB

Gap (eV)	CdSe	E. E. (%)	E. T. (%)	CdTe	E. E. (%)	E. T. (%)
LDA_NC	1.0647	44.0	108.8	1.1279	40.6	121.2
LDA_US	1.0585	44.3	107.5	1.1279	40.6	40.6
PBE_NC	0.8924	53.0	75.0	1.2649	33.4	33.4
PBE_US	1.0714	43.6	110.1	0.9735	48.8	48.8
Teor.	0.51	-	-	0.59	-	-
Expt.	1.9	-	-	1.6	-	-

WB

Gap (eV)	CdSe	E. E. (%)	E. T. (%)	CdTe	E. E. (%)	E. T. (%)
LDA_NC	0.6524	64.3	16.5	0.6705	63.4	8.1
LDA_US	0.6432	64.9	14.9	0.7396	59.6	19.3
PBE_NC	0.2957	83.8	47.2	0.2916	84.1	53.0
PBE_US	0.6669	63.6	19.1	0.5790	68.4	6.6
Teor.	0.56	-	-	0.62	-	-
Expt	1.83	-	-	1.6	-	-

Os desacordos com os dados experimentais são gigantescos. Estes resultados já são esperados e se devem ao fato de a DFT ser uma teoria de estado fundamental e não para estados excitados. Correções de muitos corpos (GW) podem ser feitas no resultado DFT para obter os valores de gap e corrigir a estrutura de bandas. Todavia, a DFT descreve muito bem a dispersão dos estados eletrônicos (BARBOSA, 2013). Dos resultados apresentados na tabela 1.12, o melhor acordo com o dado teórico é obtido para PBE_US e para a estrutura WZ. Para a blenda, nossos resultados estão muito diferentes dos dados teóricos da literatura. É necessário uma investigação detalhada do motivo da discordância, uma vez que ainda não está claro para nós. Fortuitamente, para a blenda, temos os menores erros em relação aos resultados teóricos.

A DOS e a respectiva projeção – PDOS (Projected Density of States – projeção da densidade de estados eletrônicos sobre os estados atômicos) para o CdSe e CdTe são apresentadas nas figuras 1.19 a 1.26. Os resultados foram calculados para LDA_NC e PBE_US e os dados para a blenda e a estrutura WZ foram separados. As projeções da DOS foram feitas para os orbitais s, p e d do átomo de Cd e s e p e d (quando se aplica – ver Tabela 1.2) dos átomos de Se e Te.

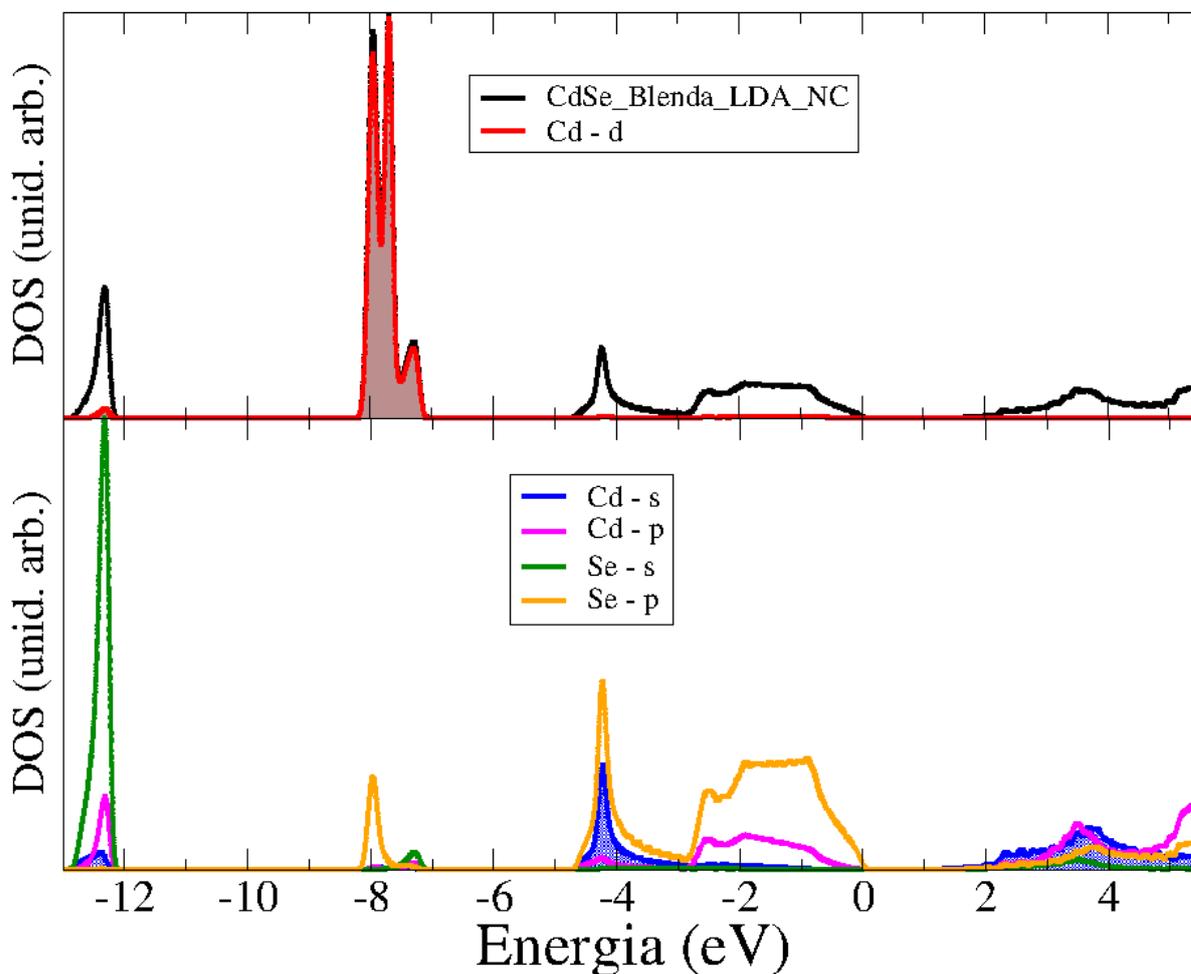


Figura 1.19-- PDOS - projeção da Densidade de Estados nos orbitais atômicos – para CdSe (blenda) calculado com LDA_NC.

A DOS e as respectivas PDOS das estruturas blenda e WZ são semelhantes. Mesmo comparando LDA_NC e PBE_US, a distribuição de estado não difere muito, o que se vê é um deslocamento em energia, visto que os gaps para as blendas são bem maiores que os encontrados para a WZ (ver tabela tabela 1.12).

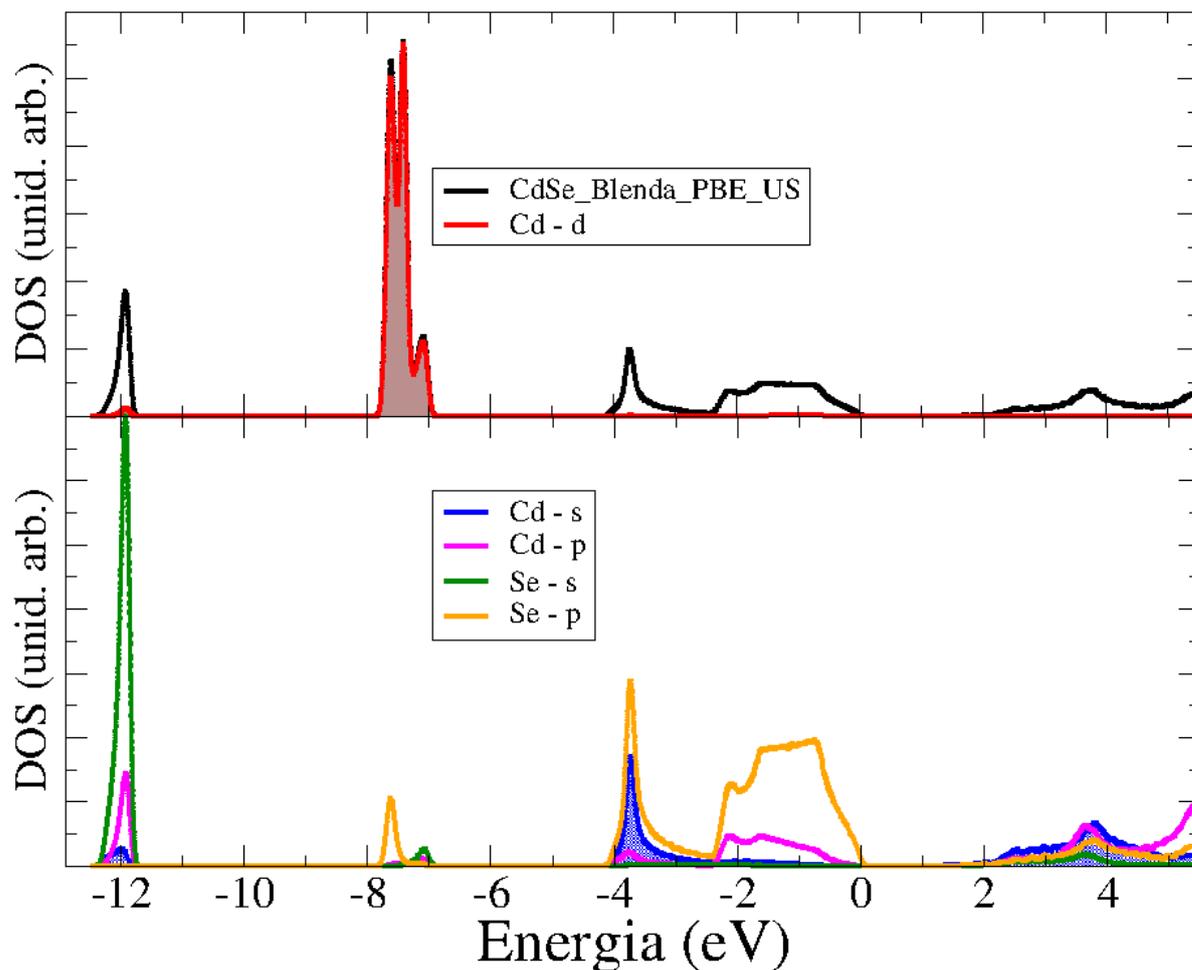


Figura 1.20- PDOS - projeção da Densidade de Estados nos orbitais atômicos – para CdSe (blenda) calculado com PBE_US.

Para os estados ocupados, a DOS pode ser dividida em três regiões de energia distintas. Os “blocos” de estados eletrônicos se concentram nas faixas próximas a -12 – -10 eV, -7.5 eV e entre -4 – 0 eV. Estes números são observados para a DOS do CdTe e também do CdSe.

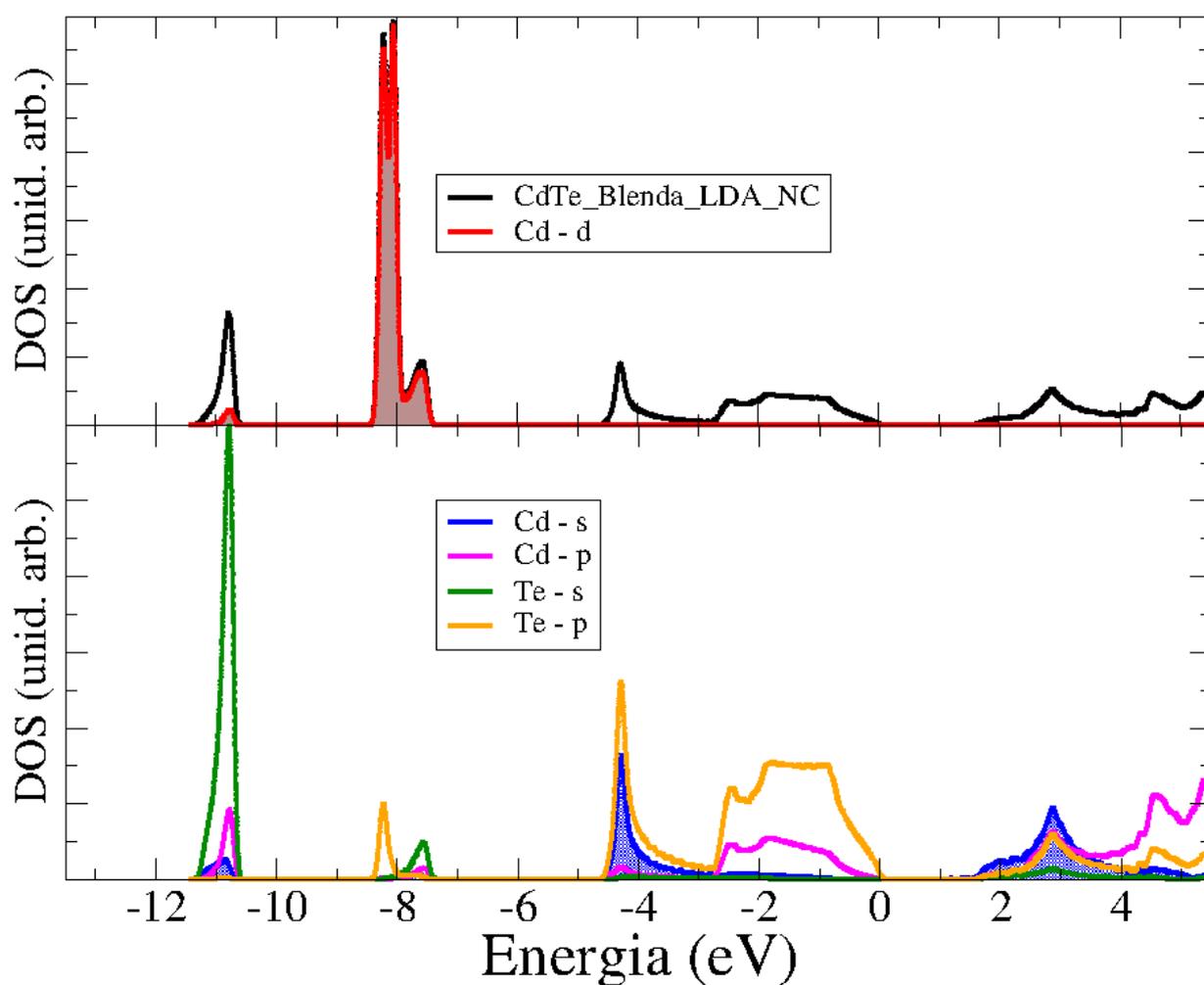


Figura 1.21- PDOS - projeção da Densidade de Estados nos orbitais atômicos – para CdTe (blenda) calculado com LDA_NC.

Os níveis 4d¹⁰ do Te (cálculos PBE_US) estão posicionados ~36 eV abaixo do topo da banda de valência. Os estados eletrônicos na região de -12 – -10 eV têm contribuição majoritária dos níveis s do Se e Te e menores contribuição dos níveis s e p do Cd. Em -8 eV a maior contribuição para a PDOS se deve aos estados eletrônicos do Cd (nível d) e com contribuições de s e p do Se e Te acrescido de pequena contribuição do nível p do Cd.

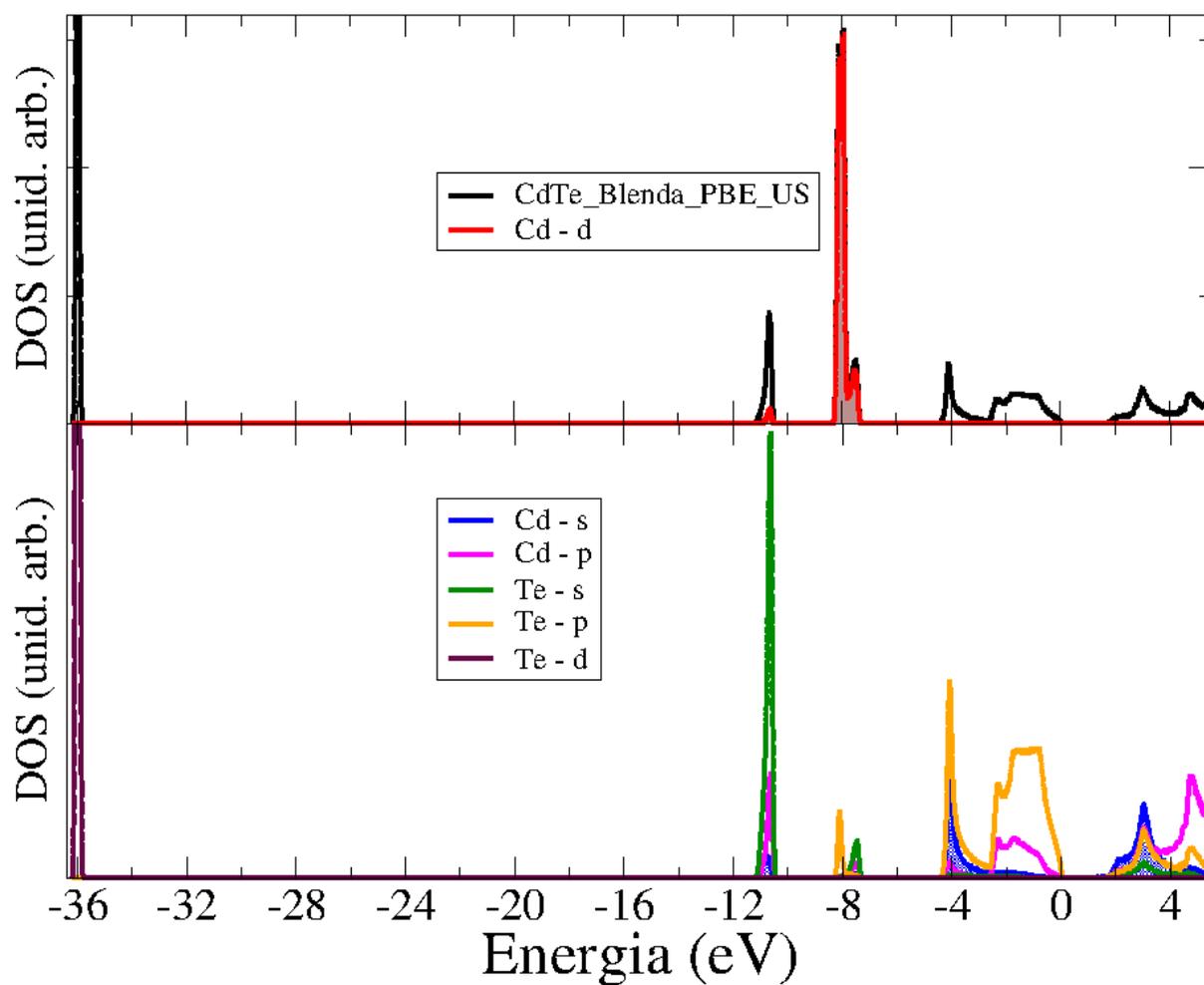


Figura 1.22- PDOS - projeção da Densidade de Estados nos orbitais atômicos – para CdTe (blenda) calculado com PBE_US.

Para a região da banda de valência, podemos dividir as contribuições em duas partes distintas. A primeira parte, próxima a 4 eV, temos sobreposição de níveis s do Cd e níveis p do Se ou Te.

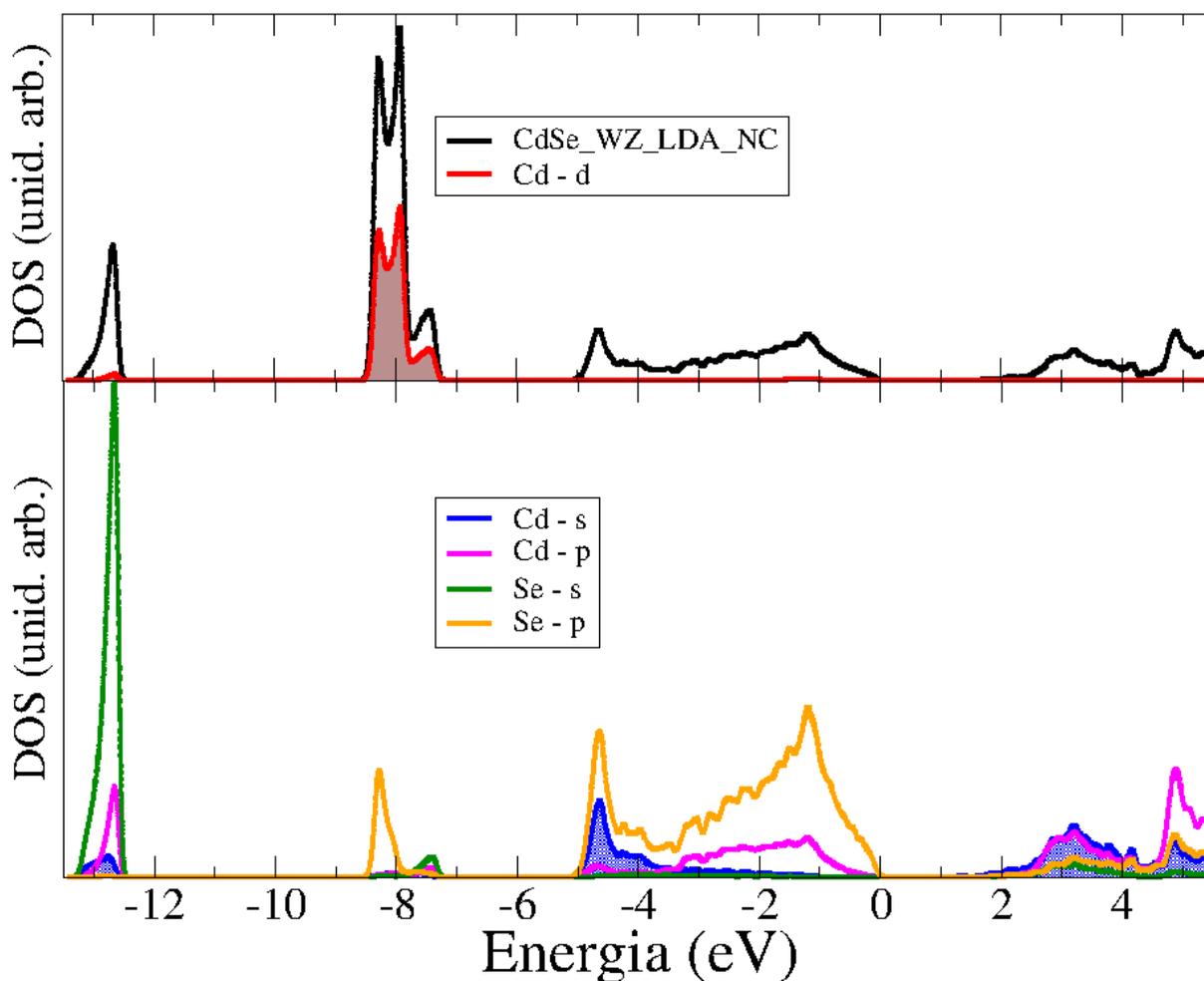


Figura 1.23- PDOS - projeção da Densidade de Estados nos orbitais atômicos – para CdSe (wurtzita) calculado com LDA_NC. PDOS - projeção da Densidade de Estados nos orbitais atômicos – para CdTe (blenda) calculado com LDA_NC.

Quanto à banda de valência, entre $-2.8 - 0$ eV, temos a sobreposição majoritária dos estados p do Se ou Te com níveis p do Cd. Ressaltamos ainda que o fundo da banda de condução é dominado pelo Cd (níveis s e p) com contribuição do Se e Te (níveis s e p).

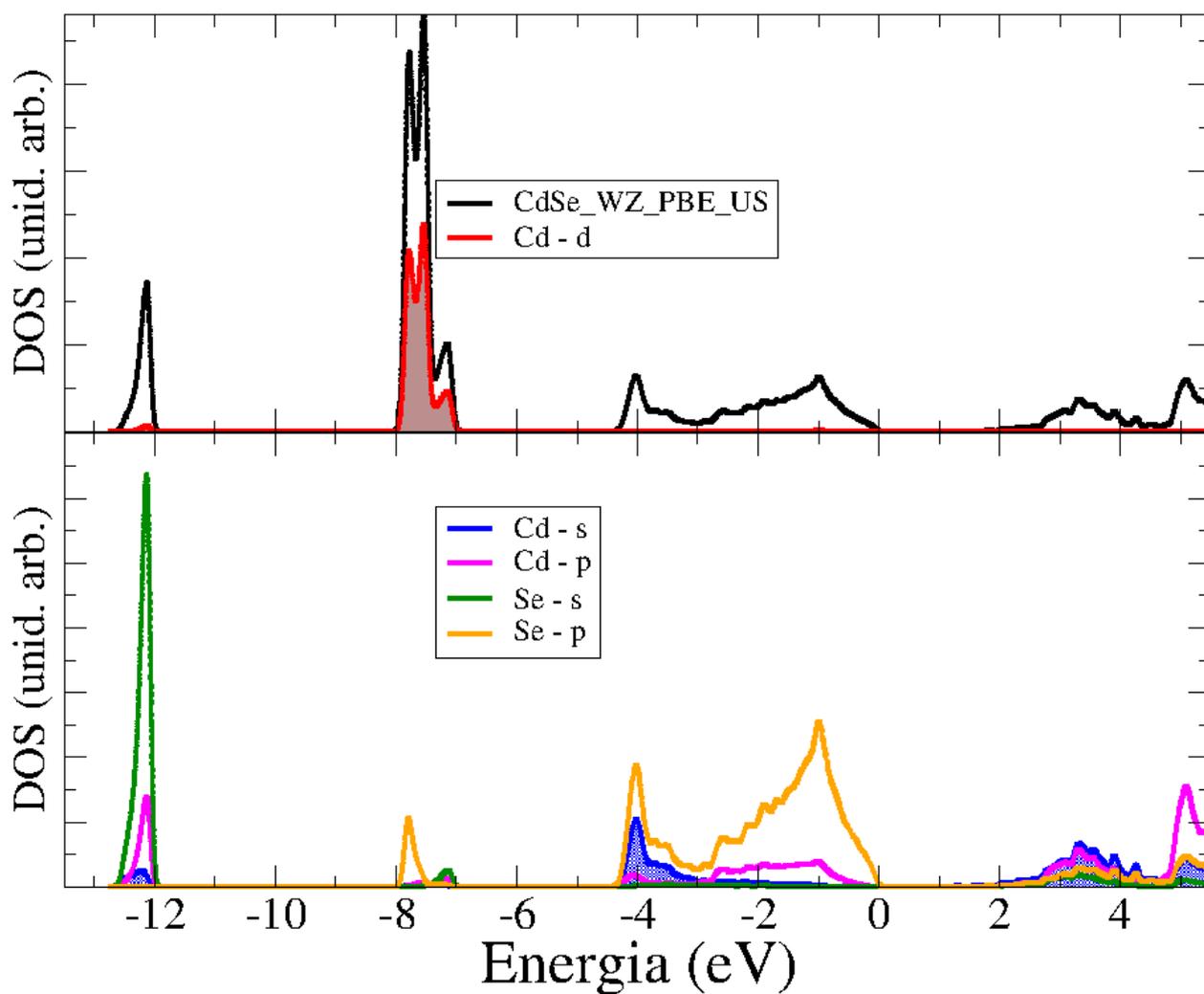


Figura 1.24- PDOS - projeção da Densidade de Estados nos orbitais atômicos – para CdSe (wurtzita) calculado com LDA_NC. PDOS - projeção da Densidade de Estados nos orbitais atômicos – para CdTe (blenda) calculado com PBE_US.

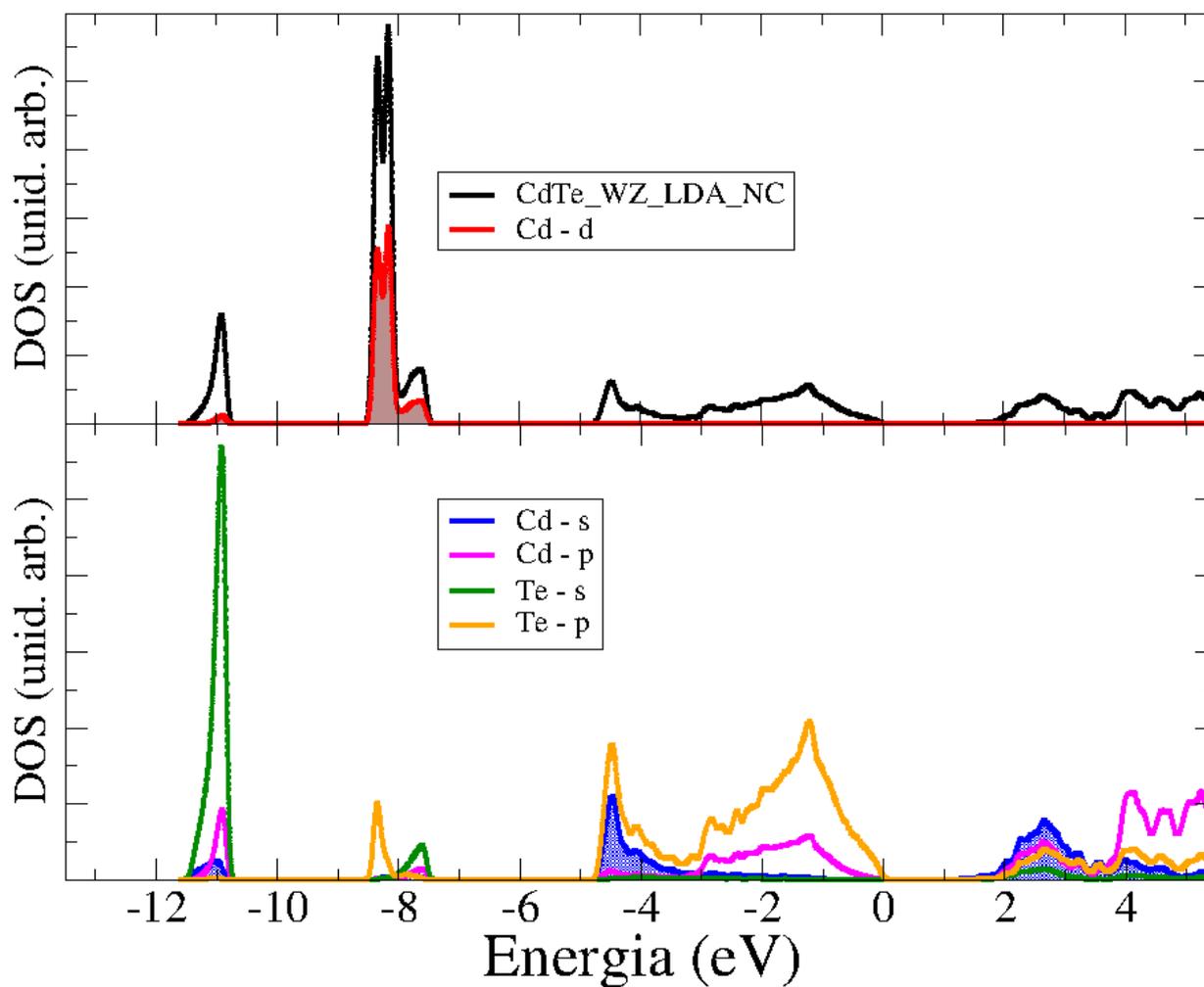


Figura 1.25- PDOS - projeção da Densidade de Estados nos orbitais atômicos – para CdTe (wurtzita) calculado com LDA_NC. PDOS - projeção da Densidade de Estados nos orbitais atômicos – para CdTe (blenda) calculado com LDA_NC.

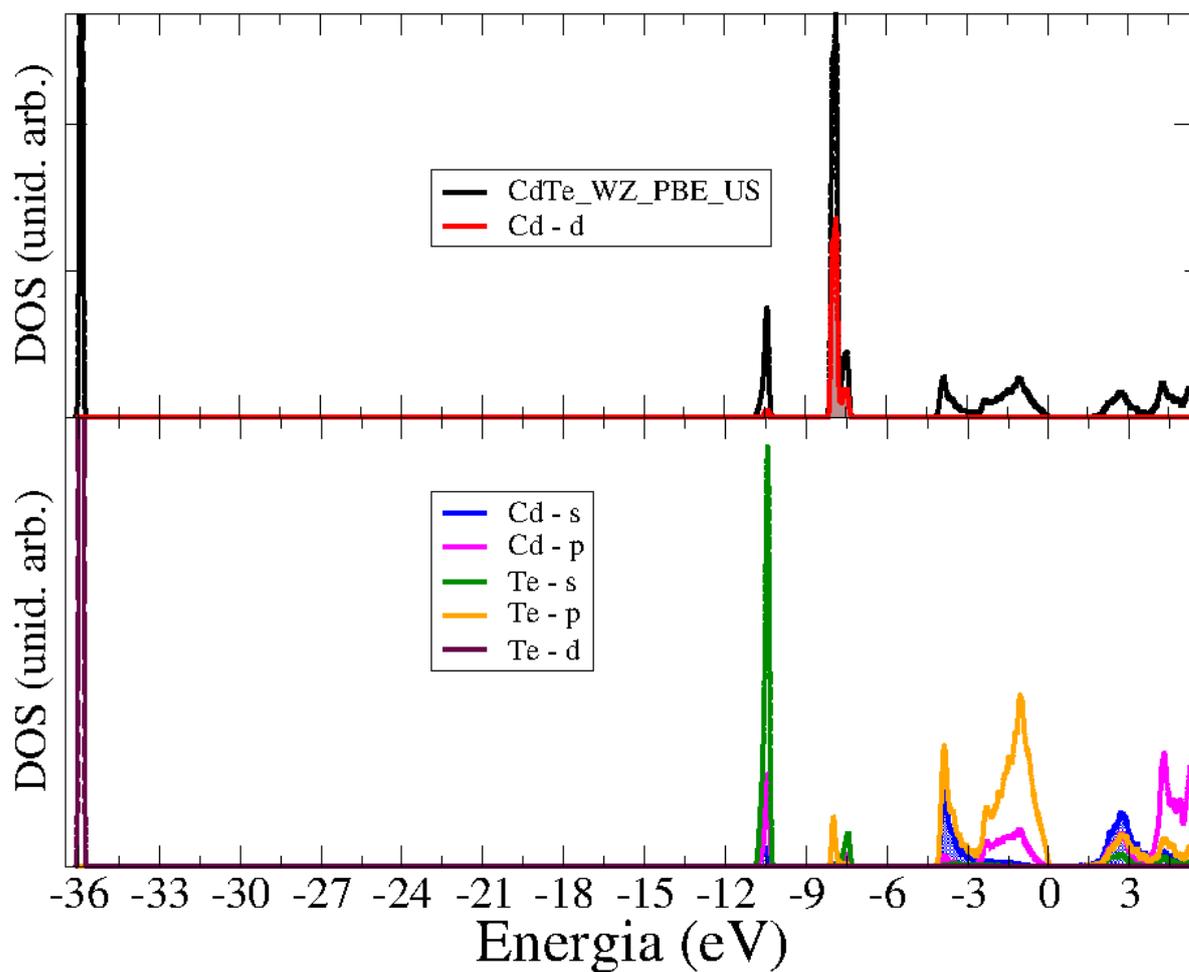


Figura 1.26- PDOS - projeção da Densidade de Estados nos orbitais atômicos – para CdTe (wurtzita) calculado com LDA_NC. PDOS - projeção da Densidade de Estados nos orbitais atômicos – para CdTe (blenda) calculado com PBE_US.

4. Considerações Finais

O objetivo do presente trabalho foi a obtenção, por meio de métodos de primeiros princípios, das propriedades estruturais e eletrônicas dos semicondutores CdSe e CdTe. Estes materiais tem se mostrado interessantes para aplicações em fotodetectores, dispositivos fotovoltaicos e dispositivos emissores de luz. Desde 2009, vários trabalhos têm demonstrado que o CdSe ou CdTe, na forma bulk ou nanoestruturados, podem ser empregados com sucesso como excelentes transportadores de elétrons em células solares híbridas de terceira geração, quando associadas a materiais orgânicos semicondutores. As interessantes propriedades do inorgânico se devem à configuração eletrônica especial. Entender o comportamento eletrônico destes sistemas é importante para otimizar o desempenho dos mesmos em dispositivos. Neste caso, a simulação computacional pode ser uma ferramenta útil.

Utilizando método de primeiros princípios baseados na DFT, mostramos que as propriedades estruturais e eletrônicas do CdTe e CdSe podem ser bem descritas, mesmo utilizando a aproximação do pseudopotencial. O desafio é que estes átomos possuem orbitais d e geralmente torna a tarefa de estudá-los nesta metodologia uma tarefa complicada. Devido ao número reduzido de átomos na célula unitária, foi possível investigar, de forma sistemática, a influência do termo de troca e correlação e das diferentes receitas de construção de pseudopotenciais, nas propriedades estruturais e eletrônicas do CdX (X=Se ou X=Te). Resultados LDA ou PBE estão em bom acordo com os dados teóricos e experimentais da literatura para geometria e propriedades estruturais destes sistemas, corroborando para o uso desta metodologia para a futura descrição dos sistemas nanoestruturados destes materiais.

5. Referências Bibliográficas

BARBOSA, R.R. Estudo das Propriedades Estruturais e Eletrônicas do Si Bulk Ênfase na Semicondução Intrínseca. Trabalho de Conclusão. Brasil, 2013

HUYNH, W. U. J. J. Dittmer e A. P. Alivisatos. **Science** 295, 2425 (2002).

MERCURI, F; LEONI, S.; GREEN, C.; WILSON, M.; Atomistic engineering in the control of the electronic properties of CdSe nanotubes . **Physical Review B**, v. 82, p. 155429 . 2010. Disponível em <<http://prb.aps.org/pdf/PRB/v82/i15/e155429>>. Acesso em 30 de Janeiro de 2014.

QUENDADJI, S.; GHEMID, S.; HASSA, F. E. H. Theoretical study of structural, electronic, and thermal properties of CdS, CdSe and CdTe compounds. *Computation Materials science*, v.50 n.4, p. 1460–1466. 2011. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025610006579>>. Acesso em 30 de Janeiro de 2014.

RIBEIRO, Jr. M.; FERREIRA, L. G.; FONSECA, L.R.C; RAMPRASAD, C.; CdSe/CdTe interface band gaps and band offsets calculated using spin–orbit and self-energy corrections . **Materials Science and Engineering**. v.177, p. 1460–1464. 2012. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510711005812>>. Acesso em 30 de Janeiro de 2014.

SONG, W.; LIU, G.; CHEN, G.; CHEN, D. ZHOU, C.; SHEN, G. High-Performance Organic-Inorganic Hybrid Photodetectors Based on P3HT:CdSe Nanowire Heterojunctions on Rigid and Flexible Substrates. **Advanced Functional Materials**, v. 23. n. 9 p. 1202-1209. 2013. Disponível em <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.201201786/full>>. Acesso em 30 de Janeiro de 2014.

ZHOU, J.; HUANG, J.; SUNMPTER, B. G.; KENT, P. R. C.; TERRONES, H.; SMITER, C. S. Structures, Energetics, and Electronic Properties of Layered Materials and Nanotubes of Cadmium Chalcogenides . **Journal of Physical Chemistry**, v. 117, p. 25817–25825. 2013. Disponível em <<http://pubs.acs.org/doi/ipdf/10.1021/jp409772r>>. Acesso em 30 de Janeiro de 2014.