

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS  
INSTITUTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



Tese

**Título: Estudo das Propriedades Estruturais e Eletrônicas das Interfaces ZnO/ZnX (X=S, Se, Te e F<sub>2</sub>) via Teoria do Funcional da Densidade**

**Efracio Mamani Flores**

Pelotas, 2020



**Efracio Mamani Flores**

**Estudo das Propriedades Estruturais e Eletrônicas das  
Interfaces ZnO/ZnX (X=S, Se, Te e F<sub>2</sub>) via Teoria do Funcional  
da Densidade**

Tese apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Concentração em Física da Matéria Condensada, da Universidade Federal de Pelotas (UFPel), como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Física**.

Orientador: Prof. Mario Lucio Moreira

Coorientador: Prof. Maurício Jeomar Piotrowski

Pelotas, 2020

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas  
Catalogação na Publicação

F635e Flores, Efracio Mamani

Estudo das propriedades estruturais e eletrônicas das interfaces ZnO/ZnX (X=S, Se, Te e F2) via teoria do funcional da densidade / Efracio Mamani Flores ; Mario Lucio Moreira, orientador ; Maurício Jeomar Piotrowski, coorientador. — Pelotas, 2020.

122 f.

Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2020.

1. DFT+U. 2. ZnO/ZnX. 3. Estrutura eletrônica. I. Moreira, Mario Lucio, orient. II. Piotrowski, Maurício Jeomar, coorient. III. Título.

CDD : 537.534

## Efracio Mamani Flores

Título: Estudo das Propriedades Estruturais e Eletrônicas das Interfaces ZnO/ZnX  
(X=S, Se, Te e F<sub>2</sub>) via Teoria do Funcional da Densidade

Tese aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Doutor em Física,  
Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade  
Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 2 de abril de 2020

Banca examinadora:

Prof. Mario Lucio Moreira (Orientador)



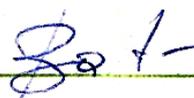
Doutor em Ciências Físico-Química  
Universidade Federal de Pelotas, IFM/DF.

Prof. Joel Pavan



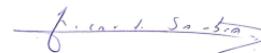
Doutor em Ciências  
Universidade Federal de Pelotas, IFM/DF.

Prof. José Rafael Bordin



Doutor em Ciências  
Universidade Federal de Pelotas, IFM/DF.

Prof. Julio Ricardo Sambrano



Doutor em Química  
Universidade Estadual Paulista, Bauru.

Prof. Robson da Silva Oliboni



Doutor em Química  
Universidade Federal de Pelotas, CCQFA



*“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.*

—MARTIN LUTHER KING, 1968.



*Para minha mãe, que me ensinou a pensar antes de  
perguntar o porquê.....*



## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a DEUS, pela vida. Gostaria de agradecer a minha família por seu apoio e incentivo ao longo de meu Doutorado.

Quero expressar meu profundo sentimento de gratidão ao meu Orientador, Prof. Dr. Mario Lucio Moreira, pela confiança em mim depositada durante estes anos de incansável trabalho, sou bastante grato ao meu co-orientador, Prof. Dr. Maurício Jeomar Piotrowski, pelos valiosos ensinamentos durante meu Doutorado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Agradeço ao curso de Pós-Graduação em Física e a todos os professores e funcionários do departamento de física da UFPEL. Aos meus amigos de sala e desejo a todos os membros dos grupos CCAF e GTCMC os meus mais profundos e sinceros agradecimentos.

Finalmente, gostaria de expressar o meu profundo agradecimento aos membros da banca que aceitaram participar de minha avaliação, Prof. Joel Pavan, Prof. José Rafael Bordin, Prof. Julio Ricardo Sambrano e o Prof. Robson da Silva Oliboni. Obrigado a todos.



## RESUMO

MAMANI F., Efracio, **Estudo das Propriedades Estruturais e Eletrônicas das Interfaces ZnO/ZnX (X=S, Se, Te e F<sub>2</sub>) via Teoria do Funcional da Densidade** 2020, 122p. Tese de Doutorado (Doutorado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2020.

O *design* de materiais adequados para aplicação em dispositivos eletrônicos tais como os eletrodos nas células solares do tipo Grätzel com e sem corante requerem um entendimento detalhado de suas propriedades estruturais e eletrônicas. A imensa maioria dos trabalhos existentes baseiam-se em abordagens experimentais, mas os cálculos *ab initio* surgiram como uma abordagem poderosa que complementa o experimento e serve como uma ferramenta preditiva para a identificação e caracterização de materiais para células solares, permitindo acessar e compreender fenômenos de origem eletrônica. Nesta tese, utilizou-se a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para estudar as propriedades estruturais e eletrônicas dos compostos ZnO/ZnX (X=S, Se, Te e F<sub>2</sub>), inicialmente na forma de *bulks* e por último como interfaces ao longo da direção ZnO [10-10]. Para esse estudo teórico, utilizou-se a DFT, com o funcional de troca e correlação PBE, visto que nossos compostos de estudo possuem propriedades complexas (são materiais fortemente correlacionados), o que significa que as propriedades descritas pela DFT convencional (com o funcional PBE) são descritas de maneira imprecisa. A forte localização dos elétrons nos orbitais *d* nesses compostos ZnX complica a descrição por métodos que usam pseudopotenciais, de modo que eles são particularmente bem descritos com esquemas *all electrons*. Nesse cenário, temos duas metodologias alternativas, a primeira consistiu em usar funcionais híbridos (HSE), os quais possuem alto custo computacional, e a segunda em usar o método DFT+U (aproximação de Hubbard), cuja vantagem é possuir custo computacional consideravelmente menor. Portanto, empregamos as duas aproximações de caráter não-local com objetivo de discutir melhor as propriedades dos compostos estudados. Mostrou-se que ambas as metodologias são viáveis para materiais como ZnX, mas não em geral para todos os compostos ZnX. Empregando os funcionais híbridos, analisamos as propriedades estruturais e eletrônicas, dos compostos ZnX e ao mesmo tempo comparamos nossos resultados aos cálculos com DFT+U. Nosso estudo via cálculos de primeiros princípios revela que devido a compreensão dos processos de transferência de carga na interface ZnO/ZnX, é possível propor qual a melhor interface para aplicação em células solares sem corantes, onde o ZnX tem como objetivo substituí-lo. Nas interfaces usou-se o mesmo número de camadas de recobrimento após testes de convergência. Ao final o sistema ZnO/ZnSe mostrou-se o melhor candidato à aplicação, respeitando as condições apresentadas no presente trabalho.

**Palavras Chave:** DFT+U, ZnO/ZnX, Estrutura eletrônica



## ABSTRACT

MAMANI F., Efracio, **Study of Structural and Electronic Properties of ZnO/ZnX Interfaces (X = S, Se, Te and F<sub>2</sub>) via Density Functional Theory** 2020, 122p. Doctorate Thesis (Doctor Degree in Physics ) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2020.

The design of materials suitable for application in electronic devices such as electrodes in solar cells of the Grätzel with or without dye requires a detailed understanding of their structural and electronic properties. The vast majority of works were based on experimental approaches, but *ab initio* calculations have emerged as a powerful approach that complements the experiment and serves as a predictive tool for the identification and characterization of solar cells materials, allowing access and understanding of phenomena of electronic origin. In this thesis, the Density Functional Theory (DFT) was used to study the structural, electronic properties of the ZnO/ZnX compounds (X = S, Se, Te and F<sub>2</sub>) initially in the *bulk* configuration and finally as interfaces along of the [10-10] ZnO direction. For this theoretical study, as stated, we used the DFT, with the exchange and correlation functional PBE, since our studied compounds have complex properties (they are strongly correlated materials), which means that the properties described by conventional DFT (with the functional PBE) are inaccurate. The strong location of electrons in the *d* orbitals of ZnX compounds complicates the description by methods that use pseudopotentials, so that they are particularly well described with *all electron* schemes. In this scenario, we have two alternative methodologies, the first is to use hybrid functional (HSE), which has a high computational cost, otherwise there is the DFT+U (Hubbard approximation) method with the advantage of having considerably lower computational cost. Therefore, we used both non-local approaches to better discuss the properties of our compounds. Both methodologies have been shown to be viable for ZnX materials, but not generally for all ZnX compounds. Using hybrid functionals, we analyzed the structural and electronic properties of ZnX compounds and at the same time compared our results to DFT+U calculations. Our study of first principles calculations reveals that due to the understanding of the charge transfer processes at the ZnO/ZnX interface, we are able to propose which is the best interface for application in solar cells without dyes, where ZnX aims to replace it. For the interfaces, we have used the same number of covering layers after convergence tests. In the end, the ZnO/ZnSe system proved to be the best candidate for application, respecting the conditions presented in this thesis.

**Key-words:** DFT+U, ZnO/ZnX, Electronic structure



# SUMÁRIO

Pág.

## LISTA DE FIGURAS

## LISTA DE TABELAS

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>25</b>
1.1 Hipótese da Tese	33
1.2 Objetivos da Tese	33
1.2.1 Objetivos específicos	33
<b>2 METODOLOGIA</b>	<b>35</b>
2.1 Problema de Muitos Corpos	35
2.2 Métodos de Funções de Onda	36
2.2.1 Aproximação de Hartree	36
2.2.2 Aproximação de Hartree-Fock	38
2.3 Métodos de Densidade Eletrônica	42
2.3.1 Método de Thomas e Fermi	42
2.3.2 Teoria do Funcional da Densidade	43
2.3.3 Os teoremas de Hohenberg-Kohn	43
2.3.4 O método de Kohn-Sham	45
2.3.5 Funcionais de troca e correlação	49
2.3.6 Método: DFT+U	52
2.4 Sistemas Periódicos	56
2.4.1 Bases de ondas planas	58
2.5 Pseudopotencial	61
2.6 Detalhes Computacionais	65
<b>3 Avaliação das propriedades de interfaces de ZnO/ZnX (X=S, Se, Te) via funcionais PBE e PBE+U</b>	<b>67</b>
3.1 Geometria e Otimização Estrutural para ZnX (X= O, S, Se, Te)	67
3.1.1 Determinação do U de Hubbard para os ZnO e ZnX (X= S, Se, Te)	68
3.2 Propriedades eletrônicas para o ZnX (X= O, S, Se, Te)	69
3.2.1 Densidade de estados e estrutura de banda	69

3.3	Superfície (1 $\bar{1}$ 00) do ZnO e a interface ZnO/ZnX (X=S, Se, Te) . . . . .	75
3.3.1	Estrutura da Superfície (1 $\bar{1}$ 00) de ZnO . . . . .	75
3.3.2	Estrutura das interfaces ZnO/ZnX (X=S, Se, Te) . . . . .	77
<b>4</b>	<b>PERFORMANCE DE FUNCIONAIS DE TROCA E</b>	
	<b>CORRELAÇÃO PARA ZnX (X = O, S, Se e Te), ZnF<sub>2</sub> e ZnO/ZnF<sub>2</sub></b>	<b>83</b>
4.1	Abordagem Teórica e Detalhes Computacionais . . . . .	83
4.1.1	Geometria e otimização estrutural dos Sistemas <i>Bulk</i> ZnX . . . . .	84
4.1.2	Estrutura eletrônica dos <i>bulks</i> ZnX . . . . .	86
4.1.3	Efeito da localização eletrônica . . . . .	91
4.1.4	Estrutura eletrônica da interface ZnO/ZnF <sub>2</sub> . . . . .	93
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO . . . . .</b>	<b>97</b>
<b>A</b>	<b>APÊNDICE . . . . .</b>	<b>99</b>
A.1	Testes de convergência para ZnO e ZnX (X = S, Se, Te) . . . . .	99
A.2	Parâmetros de Hubbard $U_{eff}$ obtidos via DFPT . . . . .	100
<b>B</b>	<b>APÊNDICE . . . . .</b>	<b>101</b>
B.1	Testes de convergência para ZnO e ZnX (X = S, Se, Te e F <sub>2</sub> ) . . . . .	101
B.2	DOS para <i>bulk</i> ZnO e ZnX variando AEXX (%), dentro dos cálculos HSE . . . . .	105
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS . . . . .</b>	<b>107</b>

## LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
1.1 Representação esquemática de uma célula solar sensibilizada por corante. . . . .	26
1.2 O espectro solar com a distribuição espectral da irradiância solar. . . . .	27
1.3 Estrutura cristalina de (a) ZnO wurtzita com seus parâmetros de rede $a$ e $c$ e (b) ZnF <sub>2</sub> , a qual cristaliza na rede do tipo rutila. . . . .	28
1.4 Representação das estruturas cristalinas de blenda de zinco (a) ZnS (b) ZnSe (c) ZnTe. . . . .	29
1.5 Esquema representativo dos tipos de alinhamentos de bandas em que CB e VB denotam a banda de condução e a banda de valência, respectivamente. . . . .	30
2.1 Esquema de aproximação do modelo de Hartree via o campo médio para os elétrons. . . . .	38
2.2 Esquema da aproximação do termo de troca no método de Hartree-Fock (a), (b) Esfera de Fermi. . . . .	40
2.3 Esquema da representação (a) dos teoremas de HK, (b) teoremas de HK apli- cados ao sistema não-interagente . . . . .	45
2.4 O mapeamento de um sistema real interagente e um sistema auxiliar não in- teragente. . . . .	46
2.5 Representação esquemática dos cálculos auto-consistentes (a) Inicia-se com uma densidade tentativa $n(\mathbf{r})$ e a partir desta $n(\mathbf{r})$ calcula-se o potencial efe- tivo; logo resolve-se a equação (2.39) para obter os orbitais de KS $\phi(\mathbf{r})$ ; a par- tir da $\phi(\mathbf{r})$ , uma nova densidade é construída $n(\mathbf{r}) = \sum_i  \phi(\mathbf{r}) ^2$ . Novamente retorna-se ao cálculo de potencial efetivo, repetindo o processo até que a con- vergência seja atingida, dentro de um certo critério, (b) cálculo de parâmetros de Hubbard $U_{eff}$ da Teoria da Perturbação do Funcional da Densidade (DFPT). 48	48
2.6 Modelo de Hubbard em uma rede quadrada com largura da banda "t" e a interação de Coulomb <i>on-site</i> "U". . . . .	54
2.7 Abordagem num cálculo da estrutura eletrônica. . . . .	59
2.8 Ilustração para: (a) Os elétrons próximos do núcleo que não estão envolvidos na interação química. (b) Esquema <i>all electron</i> (linhas tracejadas) e pseudopo- tencial (linhas sólidas) e suas correspondentes funções de onda. Para $r > r_c$ , o $\Psi_{pseudo}$ e $\Psi_{all-electron}$ se tornam idênticos. Esta é a ideia básica da aproximação de Pseudopotencial. . . . .	61
2.9 Comportamento da função de onda:(a) nas regiões atômica e intersticial. Cons- trução da função de onda PAW mostra-se nas figuras (b), (c) e (d). . . . .	63

3.1	Densidade de estados total e parcial do <i>bulk</i> ZnO:(a) sem correção Hubbard, (b) com correção Hubbard. Diagrama da estrutura de banda do <i>bulk</i> ZnO ao longo dos pontos de alta simetria da zona de Brillouin: (c) sem correção Hubbard, (d) com correção Hubbard. . . . .	70
3.2	Densidade de estados total e parcial do <i>bulk</i> ZnS: (a) sem correção Hubbard, (b) com correção Hubbard. Diagrama da estrutura de banda do <i>bulk</i> ZnS ao longo dos pontos de alta simetria da zona de Brillouin: (c) sem correção Hubbard, (d) com correção Hubbard. . . . .	71
3.3	Densidade de estados total e parcial do <i>bulk</i> ZnSe: (a) sem correção Hubbard, (b) com correção Hubbard. Diagrama da estrutura de banda do <i>bulk</i> ZnSe ao longo dos pontos de alta simetria da zona de Brillouin: (c) sem correção Hubbard, (d) com correção Hubbard. . . . .	73
3.4	Densidade de estados total e parcial do <i>bulk</i> ZnTe: (a) sem correção Hubbard, (b) com correção Hubbard. Diagrama da estrutura de banda do <i>bulk</i> ZnTe ao longo dos pontos de alta simetria da zona de Brillouin: (c) sem correção Hubbard, (d) com correção Hubbard. . . . .	74
3.5	(a): Superfície relaxada do ZnO utilizada nos cálculos, (b): Superfície de ZnO com monocamada de ZnX cúbicas antes da relaxação, a superfície é repetida na direção x e z para melhor visualização da estrutura resultante. . . . .	76
3.6	Densidade de estados total e parcial de (a) superfície de ZnO ( $1\bar{1}00$ ) com correspondentes composições orbitais (b) a interface ZnO/ZnS. O nível de Fermi sempre está em 0 eV. . . . .	77
3.7	Densidade de estados total e parcial de (a) superfície de ZnO ( $1\bar{1}00$ ) com correspondentes composições orbitais (b) a interface ZnO/ZnSe. O nível de Fermi sempre está em 0 eV. . . . .	78
3.8	Densidade de estados total e parcial de (a) superfície de ZnO ( $1\bar{1}00$ ) com correspondentes composições orbitais (b) a interface ZnO/ZnTe. O nível de Fermi sempre está em 0 eV. . . . .	80
3.9	Modificação da banda de alinhamento na formação de interfaces ZnO/ZnX e seus correspondentes processos de transferência de carga. . . . .	81
3.10	As interfaces ZnO/ZnX e o aumento (acumulação) e diminuição de cargas nas interfaces. Os valores foram subtraídos dos valores de <i>background bulk</i> . As linhas sólidas são guias para os olhos. . . . .	82
4.1	Representação esquemática da estrutura do <i>slab</i> : (a) a superfície otimizada de óxido de zinco wurtzita com o plano não polar (1-100) é mais frequentemente usada para crescimento epitaxial na direção [10-10]. (b) Na superfície (1-100), estamos acoplando a bicamada de ZnF <sub>2</sub> (não otimizada) (c) Resultado do relaxamento de ZnO/ZnF <sub>2</sub> , usando 15 Å de vácuo. . . . .	85

4.2	Densidade de estados (DOS) para o composto de ZnO obtido via funcionais (a) PBE, (b) PBE+U ( $U_{Zn,d} = 10$ eV e $U_{O,p} = 7,74$ eV), (c) HSE com 15% de troca exata, e (d) HSE com 25% de troca exata. . . . .	87
4.3	Densidade de estados (DOS) para o ZnF <sub>2</sub> obtidos via os funcionais (a) PBE, (b) PBE+U ( $U_{Zn,d} = 8,50$ eV e $U_{F,p} = 7,50$ eV), (c) HSE com 20% da troca exata, e (d) HSE com 25% da troca exata. . . . .	88
4.4	Densidade de estados (DOS) para o ZnS obtidos via os funcionais (a) PBE, (b) PBE+U, (c) HSE com 15% da troca exata, e (d) HSE com 25% da troca exata. . . . .	90
4.5	Densidade de estados (DOS) para o ZnSe obtidos via os funcionais (a) PBE, (b) PBE+U, (c) HSE com 15% da troca exata, e (d) HSE com 25% da troca exata. . . . .	91
4.6	Densidade de estados (DOS) para o ZnTe obtidos via os funcionais (a) PBE, (b) PBE+U, (c) HSE com 15% da troca exata, e (d) HSE com 25% da troca exata. . . . .	92
4.7	Densidade de estados (DOS) para a superfície do ZnO obtido via os funcionais de (a) PBE, (b) PBE+U, e para as interfaces somente via o método PBE+U (c) com duas camadas ZnO/ZnF <sub>2</sub> , e (d) com quatro camadas ZnO/ZnF <sub>2</sub> . . . .	94
4.8	Na parte (a) mostra-se o esquema da transferência de cargas na interface ZnO/ZnS, (b) ZnO/ZnSe, (c) ZnO/ZnF <sub>2</sub> , (d) ZnO/ZnTe. . . . .	95
A.1	Teste de convergência para os <i>bulks</i> ZnX, com a energia total em relação a energia de corte ( $E_{cut}$ ). . . . .	99
A.2	Teste de convergência para os <i>bulks</i> ZnX, com a energia total em relação ao <b>k-mesh</b> . Fonte: Autor . . . . .	100
B.1	Teste de convergência para ZnO e ZnX <i>bulk</i> , a variação de energia com respeito a energia de corte ( $E_{cut}$ ). . . . .	101
B.2	Teste de convergência para ZnO e ZnX <i>bulk</i> , a energia de corte ( $E_{cut}$ ) com respeito a variação do parâmetro de rede. . . . .	102
B.3	Teste de convergência para ZnF <sub>2</sub> <i>bulk</i> , a energia de corte ( $E_{cut}$ ) com respeito a variação do parâmetro de rede. . . . .	102
B.4	Teste de convergência para ZnF <sub>2</sub> <i>bulk</i> , pontos <b>k</b> com respeito a variação do parâmetro de rede. . . . .	103
B.5	Teste de convergência para ZnO e ZnX <i>bulk</i> , os números de pontos- <b>k</b> com respeito a variação de energia. . . . .	103
B.6	Teste de convergência para ZnO e ZnX <i>bulk</i> , os pontos- <b>k</b> com respeito ao parâmetro de rede. . . . .	104
B.7	DOS via o HSE para ZnO, variando a troca exata de 10 a 20%. . . . .	105
B.8	DOS para ZnS via o HSE, variando a troca exata de 10 a 20%. . . . .	105

B.9	DOS para ZnSe via HSE, variando a troca exata de 10 a 20% . . . . .	106
B.10	DOS para ZnTe via HSE, variando a troca exata de 10 a 20% . . . . .	106

## LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
1.1 Trabalhos experimentais reportados na literatura . . . . .	30
3.1 Parâmetros de rede calculados para ZnO wurtzita hexagonal ( $a$ e $c$ ) e blenda de zinco ZnX ( $X=S, Se, Te$ ) $a$ (em Å), dentro das aproximações PBE e PBE+U comparado com trabalhos teórico (Teo.) e experimental (Exp.) . . . . .	68
3.2 O <i>band gap</i> $E_g$ (eV) para ZnO hexagonal wurtzita e blenda de zinco ZnX ( $X=S, Se, Te$ ), dentro das aproximações PBE e PBE+U comparado com trabalhos teórico (Teo.) e experimental (Exp.) . . . . .	69
4.1 Parâmetros de rede para wurtzita hexagonal de ZnO ( $a$ e $c$ em Å), blenda de zinco cúbico ZnX, ( $X = S, Se, Te$ ), e tipo rutilo ZnF <sub>2</sub> , obtidos com DFT-PBE, DFT-PBE+U, e aproximações DFT-HSE, comparado com estudos experimentais (Exp.) e teóricos (Teo.). . . . .	85
4.2 O <i>bandgap</i> $E_g$ (eV) para wurtzita hexagonal ZnO, ZnX ( $X = S, Se, Te$ ) na fase cúbica de blenda de zinco e ZnF <sub>2</sub> na estrutura do tipo rutilo, nas abordagens DFT-PBE, DFT-PBE+U, e aproximações não-locais HSE, comparado com dados experimental (Exp.) e teórico (Teo.). . . . .	86
4.3 Parâmetros de rede para a estrutura hexagonal ZnO ( $a$ e $c$ ), ZnX ( $X = S, Se, e Te$ ) cúbico, e ZnF <sub>2</sub> de tipo rutilo (em Å), obtidos das aproximações não-locais HSE, variando o parâmetro de troca (AEXX) e comparado aos resultados experimentais (Exp.) e teórico (Teo.). . . . .	89
4.4 O <i>bandgap</i> $E_g$ (eV) para ZnO hexagonal e sistemas cúbicos ZnX ( $X = S, Se, e Te$ ), e finalmente para a rede do tipo rutila ZnF <sub>2</sub> , tudo isso dentre as aproximações não-locais HSE, variando a fração de troca exata (AEXX) de 5% a 25% e com a correspondência de dados experimental (Exp.) e teórico (Teo.). . . . .	93
A.1 Performance dos cálculos de $U_{eff}$ via DFPT, se aplicaram ao Zn- $3d$ , usando energia de corte de ondas planas (Ecutwfc). . . . .	100



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BO	–	Born-Oppenheimer
AE	–	<i>All Electron</i>
UFPel	–	Universidade Federal de Pelotas
DFT	–	Teoria do Funcional da Densidade
DOS	–	Densidade de estados
GGA	–	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
XC	–	<i>Exchange-Correlation</i>
HF	–	Hartree-Fock
HOMO	–	O mais alto orbital molecular ocupado
LUMO	–	O mais baixo orbital molecular desocupado
CB	–	Banda de condução
VB	–	Banda de valência
KS	–	Kohn-Sham
LDA	–	<i>Local Density Approximation</i>
PAW	–	<i>Projector Augmented Wave</i>
PBE	–	Perdew, Burke e Ernzerhof
PP	–	Pseudopotencial
VASP	–	<i>Vienna Ab initio Simulation Package</i>
PW	–	Ondas Planas
DSSC	–	Célula solar sensibilizada por corante
FTO	–	Óxido de estanho dopado com flúor
BZ	–	Zona de Brillouin
1st BZ	–	Primeira zona de Brillouin
IBZ	–	Primeira zona de Brillouin reduzida
PBC	–	Condições de contorno periódicas
HSE	–	Heyd-Scuseria-Ernzerhof
DFPT	–	Teoria de Perturbação do Funcional da Densidade
ZnO	–	Óxido de zinco
ZnS	–	Sulfeto de zinco
ZnSe	–	Seleneto de zinco
ZnTe	–	Telureto de zinco
WZ	–	Fase wurtzita (hexagonal)
ZB	–	Fase blenda de zinco (cúbica)
ZnF <sub>2</sub>	–	Fluoreto de zinco
Å	–	Angström
U	–	Parâmetro de Hubbard
SCF	–	Método do campo auto-consistente
AEXX	–	Fração da troca exata da teoria de Hartree-Fock



## 1 INTRODUÇÃO

O crescimento da demanda de energia no mundo ocorre devido ao aumento da população e por causa do aumento dos padrões de vida de muitas pessoas nos países em desenvolvimento [1]. Atualmente, os combustíveis fósseis (petróleo, gás e carvão) são a principal fonte de energia do mundo. Não obstante, a geração de eletricidade por combustíveis fósseis são responsáveis por emitir gases de efeito estufa ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_2$ ) e poluentes do ar que são prejudiciais à saúde pública e ao meio ambiente [2]. A poluição do ar impõe custos notáveis à economia e cria impactos negativos no meio ambiente [3]. De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), cerca de 7 milhões de pessoas morreram devido à poluição do ar em todo o mundo em 2012, então a poluição do ar é agora o maior risco ambiental à saúde em todo o mundo [4,5]. Portanto, é essencial buscar fontes de energia limpas (solar, eólica, etc) para melhorar a futura produção de eletricidade. Nesse sentido, a energia solar é uma das fontes de energia mais abundante disponível [6], agora a pergunta é: como transformar a luz do sol em energia elétrica? O dispositivo que faz isso é o painel solar (conjunto de células solares fotovoltaicas), mas o que gera eletricidade numa célula solar, basicamente é o efeito fotovoltaico (geração de tensão e corrente elétrica em um material após exposição à luz) [7]. Historicamente, as células solares têm sido investigadas por várias décadas, assim a primeira geração de células solares foram feitas de semicondutores crescidos hierarquicamente de modo a produzir junções do tipo  $p - n$  (baseado em Si) [8], esta primeira geração é a aplicada nos painéis comerciais. Na atualidade, a segunda geração é baseada na melhoria da primeira geração utilizando filmes finos, depositados sobre substratos condutores por diferentes métodos [9] e a terceira geração são as células eletroquímicas sensibilizadas por corantes [10]. Mais recentemente, surgiu uma nova geração, que inclui tecnologias não-semicondutoras (células de polímeros e biomimética), nanofios (*nanowires*-NWs) e pontos quânticos (*quantum dots*-QDs) [11,12]. Bem como células solares que misturam tecnologias de diferentes gerações. Bem como células solares que misturam tecnologias de diferentes gerações.

Dentro da terceira geração, tem-se as células solares sensibilizadas por corante (DSSC) de Grätzel, a qual foi desenvolvida no final dos anos 1980, é uma tecnologia promissora para energia renovável devido a seus materiais relativamente baratos e processos simples de fabricação envolvidos, a Figura 1.1 mostra a estrutura e o princípio de geração de energia de uma célula solar DSSC. A célula consiste de um substrato com um eletrodo transparente, uma camada de nanopartículas ( $\text{TiO}_2$ ) imersas numa solução de eletrólitos e coberta pelas moléculas de corante que absorve a luz solar [13,14], sendo os mais comuns N719 e N3, além de outros recentemente desenvolvidos a partir de produtos naturais [15]. E um substrato de contra-eletrodo de platina (Pt). Comparado às células solares de silício,

as DSSC possuem baixo custo de fabricação devido à simplicidade do processo, e as DSSC poderiam alcançar maior eficiência de conversão fotovoltaica em comparação a células solares de silício. De toda a radiação solar (100 %) que atinge a célula solar de silício, somente  $\sim 18\%$  é aproveitada para a geração de energia elétrica [16]. No entanto, os dispositivos fotovoltaicos DSSC ( $\text{TiO}_2$  + corante) ainda apresentam sérios problemas relacionados com a recombinação de carga interfacial, do  $\text{TiO}_2$  para o corante e a própria degradação do corante, tais fenômenos causam a perda dos elétrons foto gerados para o eletrodo, o que leva a diminuição da eficiência de conversão da energia solar em energia elétrica [17]. Hoje há na literatura células solares tipo DSSC com algumas modificações e/ou com estrutura orgânica que chegam a 25% [18].

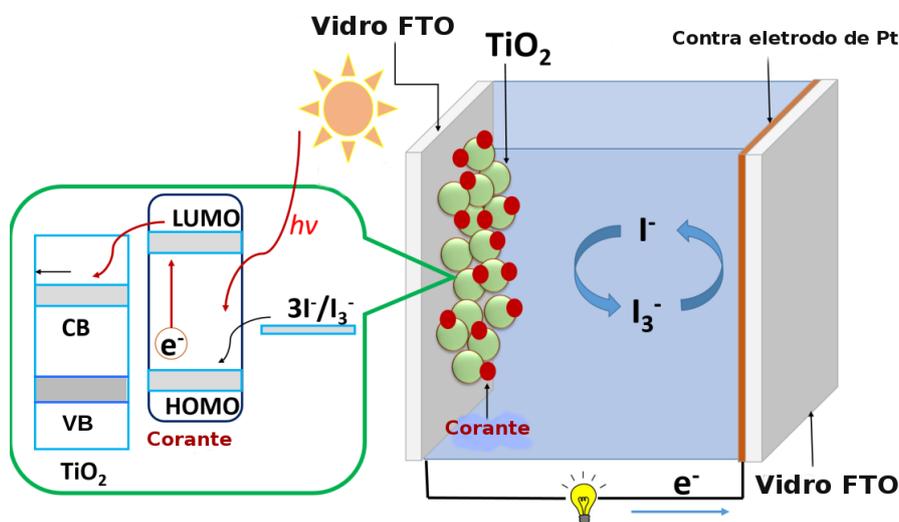


Figura 1.1 - Representação esquemática de uma célula solar sensibilizada por corante.

Fonte: Adaptado de [19].

Na literatura existem estudos de vários semicondutores para substituir o  $\text{TiO}_2$ , como, por exemplo, os semicondutores do grupo II-VI ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnF}_2$  e outros) [20–22], como uma das alternativas ao  $\text{TiO}_2$  em DSSC, a princípio o  $\text{ZnO}$  parece ser um dos materiais substitutos do  $\text{TiO}_2$  teoricamente, mas para isso começaremos primeiramente explorando as propriedades destes semicondutores. O óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) é um semicondutor do grupo de compostos binários II-VI, e cristaliza principalmente em duas estruturas: de fase hexagonal (wurtzita) e fase cúbica (blenda de zinco). A fase hexagonal é mais estável em uma ampla faixa de temperatura e pressão, incluindo condições ambientais. Nesta tese, todos os cálculos são realizados na estrutura wurtzita do  $\text{ZnO}$ , cuja estrutura atômica é mostrada na Figura 1.3(a). A estrutura wurtzita apresenta geralmente uma ligação cova-

lente com hibridização  $sp^3$  havendo quatro orbitais equivalentes distribuídos em geometria tetragonal com parâmetros de rede experimentais  $a = b = 3,249 \text{ \AA}$  e  $c = 5,204 \text{ \AA}$  [23], enquanto as propriedades ópticas apresentam  $\sim 3,3 \text{ eV}$  de *bandgap* [24], e se situa na faixa do espectro UV, onde a fotoexcitação é baixa devido a baixa contagem de fótons nesta região do espectro solar [23] da ordem de 4% apenas, como pode ser observado na Figura 1.2.

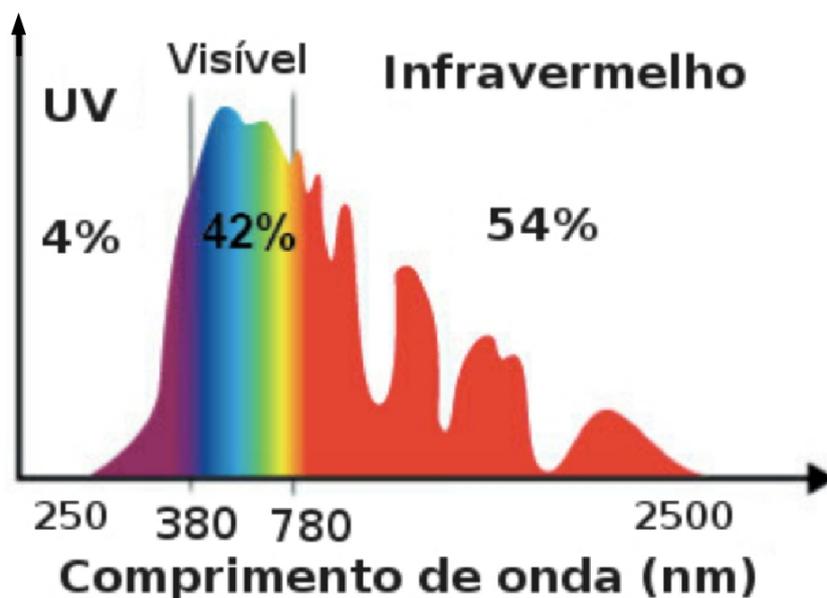


Figura 1.2 - O espectro solar com a distribuição espectral da irradiância solar.

Fonte: Adaptado de referência de Fernandes *et al.* [25].

Por outro lado, a Figura 1.3(b) mostra esquematicamente a estrutura cristalina do tipo-rutila de  $ZnF_2$  que cristaliza com o grupo espacial  $D_{4h}^{14}$  ou  $P4/mnm$ . A célula unitária é tetragonal com parâmetro de rede  $a = 4,7034 \text{ \AA}$  e  $c = 3,1335 \text{ \AA}$  em  $T = 296K$ . Os dois íons  $Zn^{2+}$  estão localizados nas posições  $(0, 0, 0)$  e  $(1/2, 1/2, 1/2)$  enquanto quatro íons de  $F^-$  estão localizados em  $(x, x, 0)$ ,  $(1-x, 1-x, 0)$ ,  $(1/2-x, 1/2+x, 1/2)$ ,  $(1/2+x, 1/2-x, 1/2)$  com o parâmetro posição de  $x = 0,303$  [26]. Os íons  $Zn^{2+}$  estão cercados por seis íons  $F^-$  para formar octaedros ligeiramente distorcidos.

Sulfeto de zinco ( $ZnS$ ) é um importante semiconductor usado como material óptico infravermelho, possui duas fases, uma fase cúbica com estrutura de blenda de zinco (ZB) como pode ser visto na Figura 1.4(a) e outra fase hexagonal com estrutura wurtzita (ZW). Geralmente a forma mais estável é encontrada na fase cúbica, conhecida também como o mineral esfalerita. Tanto a esfalerita quanto a wurtzita são semicondutores intrínsecos de

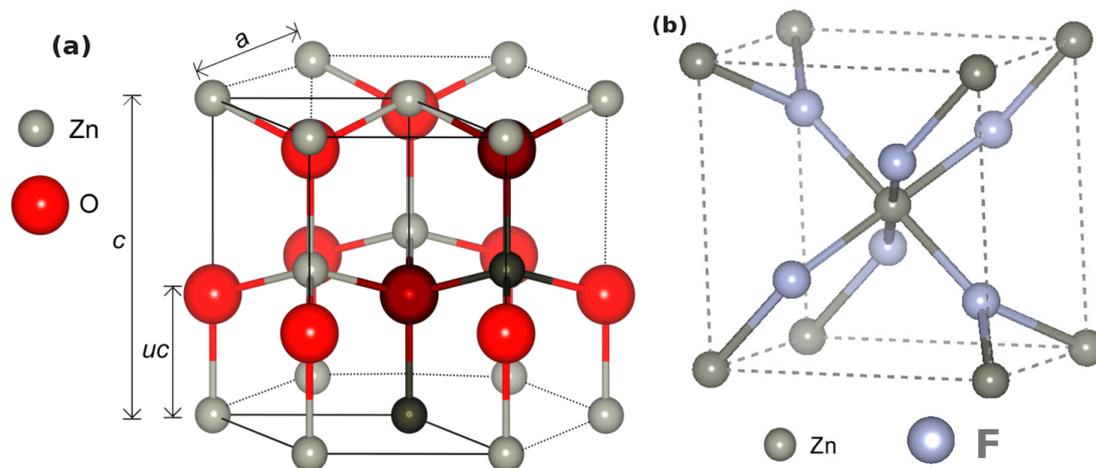


Figura 1.3 - Estrutura cristalina de (a) ZnO wurtzita com seus parâmetros de rede  $a$  e  $c$  e (b) ZnF<sub>2</sub>, a qual cristaliza na rede do tipo rutila.

Fonte: Adaptado de referência de Flores *et al.* [24].

*bandgap* grande. A forma cúbica tem um *bandgap* de energia de 3,54 eV a temperatura ambiente e a forma hexagonal tem um *bandgap* de energia de 3,91 eV [24]. Além dos compostos já descritos outros são da mesma família e podem ser, juntamente ao ZnS e ZnF<sub>2</sub>, substitutos do corante em um sistema de alinhamento de bandas. A modificação da energia do *bandgap* por meio de associações é uma das propriedades relevantes a ser considerada para os semicondutores. O fato de se ter controle sobre essa energia é bastante atrativo para aplicações em sistemas fotovoltaicos.

Seleneto de zinco (ZnSe), um composto sólido binário amarelo claro que tem um *bandgap* direto de 2,7 eV [27], é estável principalmente na fase de blenda de zinco como pode ser visto na Figura 1.4(b). Finalmente, outro semiconductor com propriedades ópticas atrativas é o telureto de zinco (ZnTe) que pertence ao grupo II-VI com *bandgap* direto de 2,24 eV, e que geralmente cristaliza-se na estrutura cristalina com blenda de zinco cúbica [28, 29] a qual pode ser observada na Figura 1.4(c). Estas propriedades versáteis dos semicondutores mencionados acima tornam-se objeto deste estudo para sua aplicação em dispositivos fotovoltaicos.

Apesar de seu grande potencial, o ZnO mostrou-se um material alternativo para melhorar o desempenho das células solares de tipo DSSC de TiO<sub>2</sub>, no entanto a eficiência das células solares DSSC baseados em nanofios de ZnO ainda é menor do que os baseados em nanopartículas de TiO<sub>2</sub> [30] A baixa eficiência de conversão de DSSC baseados em ZnO é devida principalmente à recombinação dos elétrons injetados no ZnO com o eletrólito corante, reduzindo assim a eficiência energética [31]. Uma das abordagens mais promisso-

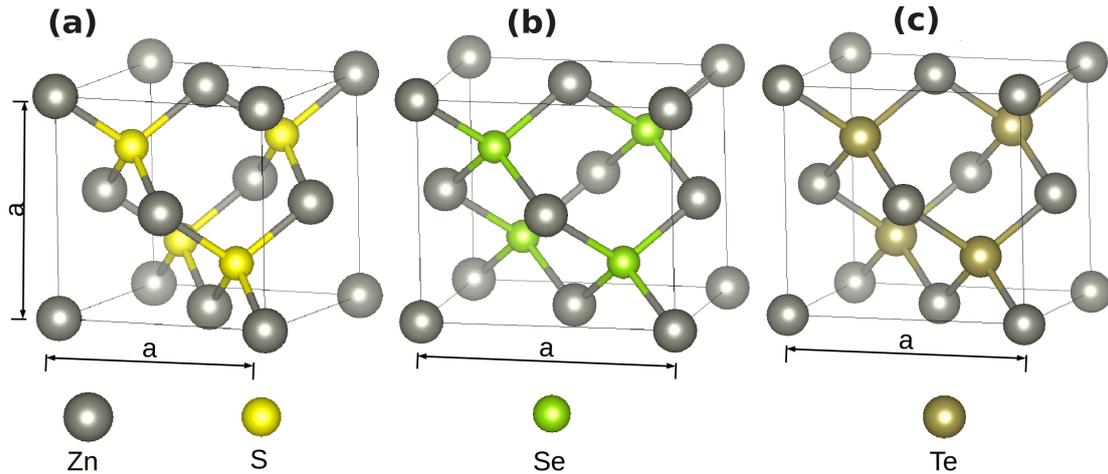


Figura 1.4 - Representação das estruturas cristalinas de blenda de zinco (a) ZnS (b) ZnSe (c) ZnTe.

Fonte: Autor.

ras para melhorar o desempenho das DSSC, como mostrado por Law *et al.* [32], é revestir uma camada de superfície ZnO para passivar a recombinação, assim formando uma interface de ZnO com outros semicondutores, essa formação permitiria reduzir a taxa de recombinação, caso os buracos e os elétrons sejam localizados no ZnO e ZnX respectivamente. Na literatura recente, existem extensos trabalhos sobre o efeito de revestir o ZnO com outros semicondutores. Agora, a ideia é combinar o ZnO com outros semicondutores para assim formar uma heterojunção, neste caso é de extrema importância melhorar o entendimento de algumas propriedades físicas relacionadas à heterojunção [33], tais como o alinhamento de banda que pode ser classificado topologicamente em três categorias, como mostrado na Figura 1.5. Da Figura 1.5(a) mostra-se o alinhamento mais comum ou normal em que os intervalos de banda não precisam se sobrepor totalmente, o intervalo de banda de um dos semicondutores (semicondutor de intervalo de banda menor) fica abaixo do intervalo de banda de outro semicondutor. Neste tipo de estrutura, ambos os tipos de portadores de carga, isto é, elétrons e buracos, experimentam a presença da barreira potencial na interface e, portanto, ambos serão confinados na heterojunção. Em alguns casos, acontece que a banda de condução do material com o *bandgap* pequeno pode alinhar-se acima do material com o *bandgap* maior veja a Figura 1.5(b), esse perfil de energia é chamado de configuração escalonada. Nesse tipo de estrutura, qualquer um dos transportadores de carga experimentará a presença da barreira potencial na interface e, portanto, somente um tipo de portador de carga ficará confinado na heterojunção [33]. Na Tabela 1.1 são apresentados trabalhos experimentais reportados na literatura.

Spanhel *et al.* [37] foram os primeiros a estudar estes sistemas na configuração de hete-

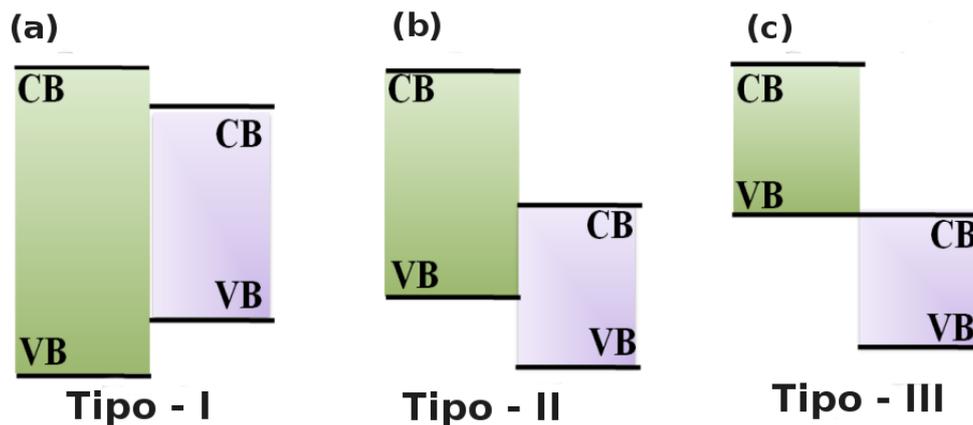


Figura 1.5 - Esquema representativo dos tipos de alinhamentos de bandas em que CB e VB denotam a banda de condução e a banda de valência, respectivamente.

Fonte: Autor.

Tabela 1.1 - Trabalhos experimentais reportados na literatura

Heteroestrutura	Tipo de alinhamento	<i>Bandgap</i> (eV)
ZnO/ZnS	Tipo-II	~2,2 [34]
ZnO/ZnSe	Tipo-II	~1,7 [35]
ZnO/ZnTe	Tipo-II	~ 1 [36]

rojunção. Mais recentemente, Rai *et al.* [34] observou experimentalmente as bandas de alinhamento do tipo-II para o sistema de ZnO/ZnS, com redução significativa de *bandgap* a 2,2 eV. Além disso, Torabi *et al.* [38] mostrou que o valor de *bandgap* podia ajustar-se variando as camadas *shell* na heteroestrutura de ZnO/ZnS. Outro estudo recente, trabalho de Gu *et al.* [39] determinou a cristalinidade para os filmes ZnO, ZnS e ZnO/ZnS através da difração de raios-X, além disso, empregou a espectroscopia de fotoelétrons de raio X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy* XPS) para examinar o deslocamento da banda entre camadas de ZnO e ZnS na interface, a qual demonstrou que as bicamadas de ZnO/ZnS exibiram um alinhamento de banda de tipo-II com um deslocamento de banda de valência (VB) de 1,04 eV. Assim, foi sugerido que tal heteroestrutura fosse adequada para aplicações de conversão fotoelétrica. Por outro lado, estes sistemas também são aplicados em outras áreas de estudos, por exemplo Liu *et al.* [40] estudou o desempenho fotocatalítico e de transporte dos elétrons-buracos fotogerados na interface de ZnO/ZnSe, através dos espectros fotoluminescentes, e observaram a diminuição da recombinação de cargas fotogeradas em ZnO/ZnSe.

Outros estudos experimentais mostram resultados relevantes sobre estes tipos de siste-

mas, tais como de Park *et al.* [41] sintetizaram os nanofios de ZnO-ZnSe heteroestrutura pelo método de evaporação térmica e mostraram que a fotocondutividade foi melhorada significativamente ao serem encapsulados com um filme fino de ZnSe. O trabalho experimental de Wu *et al.* [42] também reportou os nanofios de ZnO/ZnSe com alinhamento do tipo-II, no qual seus estudos morfológico e estrutural revelaram a transição das camadas na interface wurtzita/cúbica de ZnO/ZnSe, e essas transições interfaciais do tipo-II são observadas na região espectral do visível. Recentemente reportou-se a fabricação de um fotodetector UV/visível baseado em nanofios de heteroestrutura de ZnO/ZnSe por Yan *et al.* [43], o ZnSe foi empregado para decorar o nanofio de ZnO assim criando nanofios de tipo-II, onde nessa interface o *bandgap* foi reduzido a 1,84 eV. Assim, vem crescendo as pesquisas sobre esses tipos de sistemas de combinação de semicondutores, até mesmo com interface tripla como Wang *et al.* [44] que reportaram estruturas de heterojunção de ZnO/ZnSe/ZnTe, os quais mostraram uma excelente retificação de diodo e uma clara resposta fotovoltaica com tensão de circuito aberto de  $V_{OC} = 0,8$  V. Outro trabalho experimental de fotocatalises, Sun *et al.* [45] observou notável melhoria da sua capacidade fotocatalítica sob irradiação UV para a heteroestrutura de ZnTe/ZnO. Entretanto estudos experimentais para fluoreto de zinco  $ZnF_2$  são escassos, embora seja um importante material condutor, e com aplicação óptica e eletrônica. Toole *et al.* [46] estudaram as propriedades estruturais para o difluoreto de zinco  $ZnF_2$  no qual determinaram estrutura do tipo rutila. Contudo, até onde sabemos, não existem trabalhos experimentais tão pouco teóricos que explorem as propriedades ópticas de ZnO/ $ZnF_2$ . Recentemente, nosso grupo estudou experimentalmente as propriedades estruturais e eletrônicas da estrutura de tipo ZnO/ZnS, e concluímos que o sistema pode desempenhar um papel fundamental em aplicações para células solares [24]. A fim de obter melhor compreensão dos processos de transferência de carga sobre estes sistemas um estudo teórico metodológico deve ser conduzido.

Atualmente, simulações em escala atômica evoluíram como uma ferramenta igualmente promissora e alternativa a experimentos para entender materiais [47]. Esses métodos são frequentemente denominados como métodos de estrutura eletrônica. Nesta tese, os cálculos de estrutura eletrônica foram empregados para nossos estudo. Assim um estudo sobre estes sistemas já testados experimentalmente ajudará a compreender os resultados já obtidos e ainda indicar caminhos para as próximas etapas de investigação experimental neste tema. A essência dos métodos citados acima é resolver basicamente a equação de Schrödinger ou alguma equação da mecânica quântica análoga. As soluções da equação de Schrödinger descrevem o estado quântico de um sistema, possuindo as informações a partir das quais outras propriedades do sistema podem ser obtidas [47]. Na prática, é extremamente difícil resolver a equação de Schrödinger exatamente para sistemas que tenham mais de 1

elétron. Assim, vários métodos aproximativos foram propostos e desenvolvidos ao longo dos anos, e cada um deles tem suas próprias vantagens e desvantagens. Esses métodos geralmente são categorizados em abordagens baseadas nas funções de onda e funcionais de densidade. Muitos dos métodos baseados em função de onda (por exemplo, Monte Carlo quântico) são frequentemente mais precisos do que os métodos baseados na teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory*-DFT) para sistemas que possuam poucos átomos, mas tornam-se proibitivos em termos computacionais quando o tamanho do sistema aumenta [48]. Nesse sentido, vamos apresentar alguns trabalhos desenvolvidos com este tipo de sistemas de interfaces dentro dos cálculos da estrutura eletrônica. Ni *et al.* [35] reportaram o cálculo de *bandgap* das interfaces de ZnO(WZ)/ZnSe(WZ) e ZnO(WZ)/ZnSe(ZB) com 1,51 eV e 1,69 eV, respectivamente. Usando o método PAW como implementado no pacote computacional VASP, para a energia de troca e correlação usaram o funcional PBE, no qual exploraram através dos cálculos sua possibilidade de aplicação para as células solares. Geng *et al.* [49], reportaram cálculos de DFT para estudar a interface entre a superfícies de grafeno e óxido de zinco, no qual mostraram seus efeitos notáveis na interação da interface, o funcional PBE foi usado para tratar toda a energia eletrônica de troca e correlação. Por outro lado, Azpiroz *et al.* reportou a modelagem computacional das nanoestruturas ZnS e ZnO definindo modelos de nanopartículas realistas de  $\sim 1,5$  nm dimensionados para cada material e investigaram suas propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas por meio dos cálculos de DFT com dependência temporal (*Time Dependent Density Functional Theory*-TDDFT) [50].

Desta forma, na presente tese realizou-se os cálculos das propriedades estruturais e eletrônicas dos compostos ZnO e ZnX ( $X = S, Se, Te$  e  $F_2$ ) inicialmente na sua forma de *bulks*, e também na interface ZnO/ZnX ( $X=S, Se, Te$ ). Além disso, primeiramente estudou-se usando cálculos de primeiros princípios baseados em DFT com funcional de troca e correlação de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [51], e logo utilizou-se o parâmetro de Hubbard +U (PBE+U) [52], a causa é porque os funcionais usuais da DFT não descrevem corretamente as propriedades dos materiais de estudo, devido a serem fortemente correlacionados. Os cálculos foram realizados usando a metodologia de ondas planas mais pseudopotenciais, a qual está implementada no pacote Quantum ESPRESSO [53], usou-se os pseudopotenciais do tipo *ultrasoft* [54] nesta primeira parte da tese. Na segunda parte da tese, estudou-se novamente estes sistemas mas já com outra abordagem com funcionais híbridos HSE, para um melhor entendimento das propriedades eletrônicas/estruturais em *bulks* de ZnX ( $X=S, Se, Te$  e  $F_2$ ) e da interface de ZnO/ZnF<sub>2</sub>. Neste último trabalho, estudou-se detalhadamente a variação da troca exata proveniente da teoria de Hartree-Fock. Os cálculos desta parte final, foram realizados pelo método do projetor de onda aumentada (PAW - *Projector Augmented Wave*) [55], o qual é implementado no pacote

computacional VASP [56].

## 1.1 Hipótese da Tese

A utilização de interfaces semicondutoras pode ser uma opção para substituir os corantes em células tipo DSSC. Nesse contexto, faz-se interessante o estudo e a interpretação de interfaces semicondutoras associado ao alinhamento de bandas e transferência de cargas para aplicação em fotocátodos de DSSC. O qual pode ser desenvolvido com grande precisão pela utilização de cálculos de estrutura eletrônica.

## 1.2 Objetivos da Tese

A presente tese de doutorado, tem como objetivo principal discernir qual das seguintes interfaces ZnO/ZnX (X= S, Se, Te e F<sub>2</sub>) poderiam substituir o sistema TiO<sub>2</sub> mais corante (Figura 1.1), isto é, explorar as propriedades na interface por meio de cálculos da estrutura eletrônica. Para tal, empregamos cálculos quânticos com base na teoria do funcional da densidade implementada nos pacotes computacionais QUANTUM ESPRESSO E VASP.

### 1.2.1 Objetivos específicos

- Determinar a convergência tanto para energia de corte quanto para os pontos-**k** das estruturas *bulks* ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe e ZnF<sub>2</sub> inicialmente via DFT com o funcional de troca e correlação PBE.
- Descrever as propriedades estruturais e eletrônicas para os sistemas *bulks* ZnX (X= O, S, Se, Te e F<sub>2</sub>) usando o funcional PBE.
- Determinar por meio de cálculos das propriedades estruturais e eletrônicas para os sistemas *bulks* ZnX (X= O, S, Se, Te e F<sub>2</sub>) usando o funcional PBE+U, e comparar com PBE.
- Investigar detalhadamente as propriedades estruturais e eletrônicas para os sistemas *bulks* ZnX (X= O, S, Se, Te e F<sub>2</sub>) usando o funcional híbrido HSE com o objetivo de entender melhor as propriedades envolvidas nestes tipos de materiais correlacionados.
- Construir e otimizar as superfícies e interfaces para ZnO/ZnX (X= S, Se, Te) via o funcional de PBE+U (usando pseudopotenciais *ultrasoft* como implementado no Quantum espresso).
- Construir e otimizar as superfícies e interfaces para ZnO/ZnF<sub>2</sub> via o funcional de PBE+U (usando o método PAW dentro do pacote VASP).

- Estimar a transferência de cargas nas interfaces.

## 2 METODOLOGIA

*“As leis físicas devem ter a simplicidade e beleza das matemáticas.”*

(Paul Dirac, 1950)

Neste capítulo, será apresentada a metodologia que utilizamos para a obtenção dos resultados desta tese. Este capítulo está dividido em: (2.1) problema de muitos corpos; (2.2) métodos de funções de onda; (2.3) métodos de densidade eletrônica; (2.4) sistemas periódicos; (2.5) pseudopotencial; (2.6) detalhes computacionais.

### 2.1 Problema de Muitos Corpos

Como diz a frase de Dirac, a física da matéria condensada ou melhor dito qualquer sistema quântico seja de elétrons, átomos, moléculas ou um sólido, possui suas propriedades inteiramente descritas pela equação de Schrödinger [57]. Isso requer a solução da equação diferencial parcial de Schrödinger em um sistema de muitos-corpos.

$$\hat{H}\Phi_{total}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) = E\Phi_{total}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M), \quad (2.1)$$

onde  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano,  $\Phi_{total}$  corresponde a função de onda de muitos-corpos do sistema de N-elétrons e M-núcleos e  $E$  é a energia total do sistema, e  $\{\mathbf{r}_i\}$  é o conjunto das coordenadas eletrônicas e  $\{\mathbf{R}_I\}$  é o conjunto das coordenadas nucleares.<sup>1</sup> No entanto, a equação (2.1) só pode ser resolvida analiticamente para sistemas com um único elétron. Para sistemas com mais de um elétron, é necessário tratá-la com aproximações, e a primeira aproximação a ser feita na equação de Schrödinger é a aproximação de Born Oppenheimer [58]. A qual repousa sobre o fato de que os núcleos são muito mais massivos do que os elétrons, o que nos permite dizer que os núcleos estão fixos em relação ao movimento dos elétrons. Baseando-se nesse fato, a função de onda total pode ser escrita como o produto adiabático da função de onda eletrônica  $\Psi_{el}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\})$  pela função de onda nuclear  $\Psi_{ion}(\{\mathbf{R}_I\})$ :

$$\Phi_{total}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = \Psi_{el}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \cdot \Psi_{ion}(\{\mathbf{R}_I\}), \quad (2.2)$$

a função de onda eletrônica depende parametricamente das coordenadas nucleares  $\{\mathbf{R}_I\} \equiv (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$ , tal dependência significa que as equações eletrônicas e nucleares são resolvidas separadamente. Substituindo a equação (2.2) na equação (2.1) e usando o ope-

---

<sup>1</sup>Estamos considerando um sistema sem polarização de *spin* e sem correções relativísticas. Consequentemente  $\{\mathbf{r}_i\}$  e  $\{\mathbf{R}_I\}$  dependem somente das coordenadas espaciais.

rador Hamiltoniano  $\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n$  podemos reescrever:

$$\hat{H}_e \Psi_{el}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = E_e \Psi_{el}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}), \quad (2.3)$$

$$\hat{H}_n \Psi_{ion}(\{\mathbf{R}_I\}) = E_n \Psi_{ion}(\{\mathbf{R}_I\}), \quad (2.4)$$

a equação (2.3) puramente eletrônica pode ser reescrita como<sup>2</sup>:

$$\left( -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \Psi_{el} = E_e \Psi_{el}, \quad (2.5)$$

atuando com  $\nabla_{\mathbf{r}_i}^2$  sobre as coordenadas espaciais do *i*-ésimo elétron,  $Z_I$  é a carga do *I*-ésimo núcleo, o primeiro termo é de energia cinética dos elétrons, o segundo termo é a energia de atração de Coulomb elétron-núcleo e o terceiro termo é a energia de repulsão de Coulomb elétron-elétron. Uma vez resolvido o problema eletrônico, o próximo passo consiste na resolução do problema nuclear, com o Hamiltoniano nuclear dado pela equação (2.4):  $\hat{H}_n = \hat{T}_n + \hat{V}_{n-n} + \langle \hat{H}_e \rangle$ . Aplicando esse Hamiltoniano na expressão (2.4), pode-se obter a função de onda nuclear, que descreve o problema nuclear, que pode ainda ser separado em partes rotacionais, vibracionais e translacionais. Não obstante, o problema eletrônico na equação (2.5) permanece complexo o suficiente para não ser resolvido exatamente, e isso se deve, principalmente, aos termos de interação elétron-elétron. Neste contexto, existem duas abordagens para tratar do problema eletrônico, a primeira baseia-se em métodos de função de onda como, por exemplo, o método Hartree-Fock (HF) (1930) e a segunda abordagem em métodos da densidade eletrônica, tais como modelo de Thomas-Fermi (1926). A maioria dos métodos da estrutura eletrônica usados hoje em dia foram derivados destas duas abordagens.

## 2.2 Métodos de Funções de Onda

Neste seção, apresentaremos abordagens baseadas em função de onda para resolver a equação (2.5) eletrônica de Schrödinger discutida na seção anterior.

### 2.2.1 Aproximação de Hartree

A ideia do método de Hartree consiste em aproximar a função de onda multieletrônica, como produto de funções de onda de um único elétron  $\psi_i(\mathbf{r}_i)$  chamadas de spin-orbitais [59], isto é, o movimento eletrônico dos *N* elétrons do sistema é desacoplado,

---

<sup>2</sup>Todas as equações neste trabalho estão em unidades atômicas.

transformando assim um problema de N corpos em N problemas de um corpo:

$$\Psi_H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \psi_N(\mathbf{r}_N). \quad (2.6)$$

A função de onda  $\Psi_H$  também é chamada de produto Hartree e é um exemplo de função de onda não correlacionada. Em outras palavras,  $\Psi_H$  viola o princípio da antisimetria, porque é obviamente simétrico quando trocamos duas coordenadas eletrônicas. Por enquanto, ignoraremos esse fato e por enquanto usaremos o *ansatz* do produto Hartree para resolver a equação eletrônica de Schrödinger. Assim, substituindo a  $\Psi_H$  da equação (2.6) no lugar de  $\Psi_{el}$  da equação (2.5), temos a energia total do sistema através do cálculo do valor esperado do Hamiltoniano:

$$\begin{aligned} E_H &= \langle \Psi_H | \hat{H} | \Psi_H \rangle \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 | \psi_i \rangle - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \langle \psi_i | \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} | \psi_i \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \psi_i \psi_j \rangle. \end{aligned} \quad (2.7)$$

O procedimento a ser seguido consiste em introduzir multiplicadores de Lagrange ( $\epsilon_j$ ) para a condição de normalização dos orbitais monoelétrônicos.

$$\mathcal{L}[\Psi_H; \epsilon_j] = E_H - \sum_j^N \epsilon_j \left[ \sum_{\sigma} \int |\psi_i(\mathbf{r}, \sigma)|^2 d^3r - 1 \right]. \quad (2.8)$$

O Lagrangiano deve ser estacionário com respeito às variações dos orbitais monoelétrônicos  $\psi_i$ , levando a condição

$$\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \psi_j^*} = 0, \quad (2.9)$$

onde  $\delta \mathcal{L} / \delta \psi_j^*$  é a derivada funcional de  $\mathcal{L}$  em relação a  $\psi_j^*$ . O cálculo dessa derivada funcional leva a um conjunto de equações de uma partícula de Hartree:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_H \right) \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r), \quad (2.10)$$

onde  $\hat{V}_{ext}$  é o potencial externo proveniente da interação dos núcleos com os elétrons, e  $\hat{V}_H$  corresponde ao potencial de Hartree proveniente da interação repulsiva clássica de Coulomb entre cada elétron. A expressão (2.10) é uma equação diferencial não linear de Hartree, pode somente ser resolvida via aproximação do campo médio (um processo iterativo chamado método do campo auto-consistente - SCF). O campo médio significa que, um sistema de N-elétrons se torna a um conjunto de elétrons não interativos onde

cada elétron se move na densidade média do resto, como mostra a Figura 2.1. Contudo, o Método de Hartree padece de algumas deficiências, que se originam da definição da função de onda multieletrônica de Hartree, ou em outras palavras ele não obedece os dois princípios básicos da mecânica quântica: o princípio de exclusão de Pauli e não conta as energias de troca e correlação. O método Hartree, portanto, logo foi refinado no método

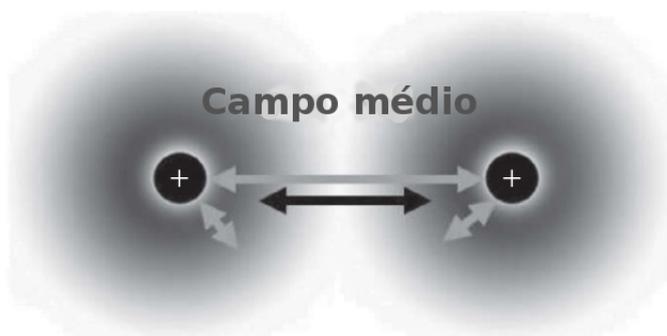


Figura 2.1 - Esquema de aproximação do modelo de Hartree via o campo médio para os elétrons.

Fonte: Adaptado de Lee *et al.* [60].

Hartree-Fock.

### 2.2.2 Aproximação de Hartree-Fock

Com base nas abordagens de um elétron e no campo médio do método de Hartree, Fock (1930) reformulou a função de onda de Hartree como uma combinação linear de funções de onda de um elétron não-interagente via o determinante de Slater, a função de onda de Hartree é antisimetrizada, isto é, muda de sinal quando as coordenadas de N-elétrons são trocadas:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = -\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (2.11)$$

Esta aproximação é denominada de aproximação de Hartree e Fock (HF) e consiste na substituição da equação (2.6) por um determinante de Slater de funções de uma partícula:

$$\Psi_{HF}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_1(\mathbf{x}_2) & \phi_1(\mathbf{x}_3) & \dots & \phi_1(\mathbf{x}_N) \\ \phi_2(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_2) & \phi_2(\mathbf{x}_3) & \dots & \phi_2(\mathbf{x}_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{x}_1) & \phi_N(\mathbf{x}_2) & \phi_N(\mathbf{x}_3) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_N) \end{bmatrix}.$$

O fator  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  garante que  $\Psi_{HF}$  seja normalizada. A troca ocorre devido ao princípio de exclusão de Pauli [61], que afirma que a função de onda total para o sistema deve ser anti-simétrica sob troca de partículas. Antes de avançarmos para o próximo ponto, lembremos que as funções de onda de um elétron  $\phi_i(\mathbf{x}_j)$  possuem variáveis adicionais de *spin*  $\sigma$  ( $\uparrow$  e  $\downarrow$ ), isto é,  $\phi(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{r})\chi(\sigma)$ . Agora, vamos realizar o cálculo da energia total através do cálculo do valor esperado do Hamiltoniano da função de onda Hatree-Fock dada pelo determinante de Slater. Essa derivação pode ser generalizada para um número arbitrário de elétrons, mas, por simplicidade, consideraremos apenas para dois elétrons.

$$\begin{aligned}
E_{HF} &= \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle = \sum_i \sum_{\sigma} \langle \psi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) | -\frac{\nabla_{\mathbf{r}_i}^2}{2} + \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) | \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \rangle \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{\sigma_i, \sigma_j} \int \int \frac{|\psi_{j\sigma_j}(\mathbf{r}')|^2 |\psi_{i\sigma_i}(\mathbf{r})|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
&- \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{\sigma} \int \int \frac{\psi_{j\sigma_j}^*(\mathbf{r}') \psi_{i\sigma_i}(\mathbf{r}) \psi_{j\sigma_j}^*(\mathbf{r}') \psi_{i\sigma_i}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}',
\end{aligned} \tag{2.12}$$

onde o primeiro termo do lado direito da equação (2.12) contém os valores esperados dos operadores de uma partícula. Já o segundo termo, na segunda linha da equação (2.12), consiste no valor esperado do termo de Hartree, o qual representa a interação de Coulomb. E o último termo da equação (2.12) consiste no valor esperado do termo de Fock (ou termo da troca), proveniente da antissimetrização e representa a verdadeira interação elétron-elétron, porém este último termo contém os efeitos clássicos e quânticos. Então, a expressão final para a energia total se torna uma soma de todas essas contribuições:

$$E_{HF} = T + E_{ext} + E_H - E_X. \tag{2.13}$$

Observe que, o sinal negativo do termo de troca na equação (2.12) e na (2.13), implica que os elétrons com *spin* semelhante mantêm uma distância entre os elétrons (veja a Figura 2.2), reduzindo assim a energia repulsiva correspondente.

O procedimento agora consiste em introduzir o Lagrangiano na equação (2.12) assim:

$$\mathcal{L}[\{\psi_i(\mathbf{r}, \sigma)\}; \epsilon_i] = E_{HF} - \sum_i \epsilon_i \left( \sum_{\sigma} \int d^3\mathbf{r} |\psi_i(\mathbf{r}, \sigma)|^2 - 1 \right). \tag{2.14}$$

O Lagrangiano deve ser estacionário em relação aos orbitais,  $\delta\mathcal{L}/\delta\psi_i^* = 0$  para fornecer

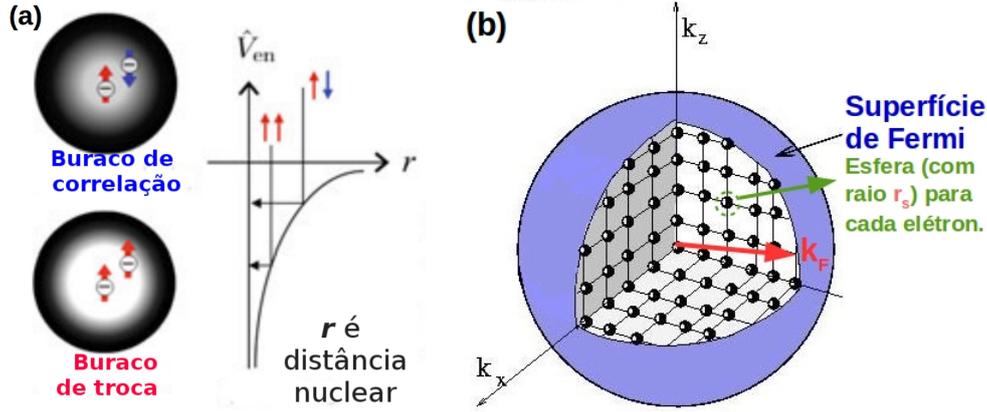


Figura 2.2 - Esquema da aproximação do termo de troca no método de Hartree-Fock (a), (b) Esfera de Fermi.

Fonte: Adaptado de Kittel *et al.* [62].

as equações de HF de uma partícula:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_i(\mathbf{r},\sigma) + V_{ext}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r},\sigma) + \sum_{j,\sigma'} \int d^3\mathbf{r}' \frac{|\psi_j(\mathbf{r}',\sigma')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_i(\mathbf{r},\sigma) - \sum_{j,\sigma'} \int d^3\mathbf{r}' \frac{\delta_{\sigma,\sigma'}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j^*(\mathbf{r}',\sigma') \psi_i(\mathbf{r}',\sigma) \psi_j(\mathbf{r},\sigma') = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r},\sigma). \quad (2.15)$$

Nesse esquema, um elétron em  $\mathbf{r}$  sente outros elétrons em  $\mathbf{r}'$  como uma distribuição suave de cargas negativas (campo). Considerações finais para a energia de troca  $E_X$ , tais como sua origem e papel: (i) Aparece automaticamente como resultado da antisimetria das funções de onda de elétrons na forma do determinante de Slater e pode ser calculada de forma exata. Apesar da aproximação de HF permitir uma resolução aproximada para sistemas multieletrônicos, existe um preço a ser pago que é a perda de informação acerca do movimento correlacionado entre os elétrons. Métodos pós-HF como *Configuration Interaction* [63], Teoria da Perturbação e *Cluster* acoplado [64] têm por objetivo recuperar parte da correlação eletrônica perdida, que é essencial para descrição correta dos níveis eletrônicos. Apesar de serem métodos com grande nível de precisão, possuem um limite de aplicabilidade, devido ao custo computacional.

## Aproximação HF: Gás de elétrons uniforme

A energia eletrostática para um sistema uniforme neutro de carga,  $E_{elect-ion} + E_{ion-ion} + E_{hartree} = 0$  nesse sentido na equação (2.15) os dois últimos termos da primeira linha igualam-se a zero. As ondas planas para o elétron livre  $\psi_i(\mathbf{r}, \sigma) = \frac{e^{i\mathbf{k}_i \mathbf{r}}}{\sqrt{V}} X_\sigma$  são soluções da equação de HF, onde  $X_\sigma$  é uma função de *spin*, agora vamos reescrever o termo da troca assim: □

$$\begin{aligned} V_x &= - \sum_{j, \sigma'} \int d^3 \mathbf{r}' \frac{\delta_{\sigma, \sigma'}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j^*(\mathbf{r}', \sigma') \psi_i(\mathbf{r}', \sigma) \psi_j(\mathbf{r}, \sigma') \\ &= - \frac{1}{V} \sum_j \int d^3 \vec{u} \frac{e^{-i(\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_i) \vec{u}}}{|\vec{u}|} \frac{e^{i\mathbf{k}_i \mathbf{r}}}{\sqrt{V}}. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Para chegar a última linha da equação (2.16), aplica-se as propriedades de delta de Dirac e se faz a troca de variável  $\mathbf{r}' - \mathbf{r} = \vec{u}$  e finalmente substitui-se na equação (2.15) e logo a equação se reduz:

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}, \sigma) - \frac{1}{V} \sum_j \int d^3 \vec{u} \frac{e^{-i(\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_i) \vec{u}}}{|\vec{u}|} \frac{e^{i\mathbf{k}_i \mathbf{r}}}{\sqrt{V}} = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}, \sigma). \quad (2.17)$$

A parte do termo da integral na equação (2.17) aplica-se a transformada de Fourier, logo temos o autovalor:

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\mathbf{k}^2}{2} - \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}' < \mathbf{k}_F} \frac{4\pi}{|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|^2}. \quad (2.18)$$

Agora, temos que aplicar a propriedade para transformar a somatória em integral, e logo introduzir a função de Lindhard (termo entre parêntesis), finalmente a energia total fica assim:

$$E = 2 \sum_{\mathbf{k}' < \mathbf{k}_F} \frac{\mathbf{k}^2}{2} - \frac{\mathbf{k}_F}{\pi} \sum_{\mathbf{k}' < \mathbf{k}_F} \left( 1 + \frac{\mathbf{k}_F^2 - \mathbf{k}^2}{2\mathbf{k}\mathbf{k}_F} \ln \left| \frac{\mathbf{k}_F - \mathbf{k}}{\mathbf{k}_F + \mathbf{k}} \right| \right), \quad (2.19)$$

o primeiro termo na equação (2.19) equivale a  $V \frac{\mathbf{k}_F^5}{10\pi^2}$  logo, usando as relações  $N/V = n = \frac{\mathbf{k}_F^3}{3\pi^2}$  obtemos os dois termos cinético e troca, respectivamente:

$$E/N = \frac{3}{10} (3\pi^2 n)^{2/3} - \frac{3}{4\pi} (3\pi^2 n)^{1/3}. \quad (2.20)$$

## 2.3 Métodos de Densidade Eletrônica

Nesta seção, abordamos teorias que têm como variável fundamental a densidade eletrônica,  $n(\mathbf{r})$ . Isso reduz o problema de  $3N$  graus de liberdade, dados pela função de onda de muitos corpos, a apenas três graus de liberdade. Isso não é irracional, porque conhecer a função de onda implica também conhecer a densidade.

### 2.3.1 Método de Thomas e Fermi

Conceitualmente, a ideia básica neste método de Thomas e Fermi (TF) é expressar cada um dos termos do operador hamiltoniano na equação (2.5) como um funcional da densidade eletrônica. A energia  $E$  é o valor esperado do operador Hamiltoniano. Assim a expressão (2.21) é  $H[n]$  ou os outros termos devem ser valores esperados.

$$\begin{aligned} E[n] &= \hat{T}[n] + \hat{V}_{ext}[n] + \hat{V}_H[n] \\ &= \hat{T}[n] + \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \hat{V}_H[n], \end{aligned} \quad (2.21)$$

onde  $\hat{T}[n]$  é a energia cinética eletrônica,  $\hat{V}_{ext}[n]$  é potencial de interação núcleo-elétron e  $\hat{V}_H[n]$  é o potencial de Hartree. Usando argumentos estatísticos de Fermi-Dirac para modelar a distribuição do gás de elétrons livres, o modelo de Thomas-Fermi (1927-1928) [65,66] deriva uma expressão para a energia cinética total de um sistema não-interagente em termos da densidade de elétrons,

$$T_{TF}[n] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int n^{5/3}(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.22)$$

Este é um exemplo da ideia moderna de uma aproximação local da densidade (*LDA - Local Density Approximation*) para a energia cinética, onde as condições apropriadas para um gás de elétron uniforme (UEG) são aplicadas aos sistemas locais. O modelo original de Thomas - Fermi aproximava  $\hat{V}_H[n]$  usando apenas a energia potencial clássica de Coulomb,

$$J[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r}')n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}'. \quad (2.23)$$

Agora, substituindo as equações (2.23) e (2.22) na equação (2.21), e introduzindo os multiplicadores de Lagrange:

$$\mathcal{L}[n] = E[n] - \mu \left[ \int n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} - N \right], \quad (2.24)$$

procura-se a  $n(\mathbf{r})$  que minimiza  $E[n]$  estando sujeita a  $\int n(\mathbf{r})d^3r = N$  (para manter fixo o número de elétrons). Fazendo  $\frac{\delta\mathcal{L}}{\delta n} = 0$ , obtêm-se as equações de TF para  $n(\mathbf{r})$  na forma integral:

$$\mu = \frac{5}{3}C_F n^{2/3}(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}', \quad (2.25)$$

onde agora  $\mu$  é conhecido como o potencial químico e  $C_F = (3/10)(3\pi^2)^{2/3}$  como a constante de Fermi. Apesar das melhorias, com a inclusão da energia de troca para a equação (2.23) por Dirac [67], o modelo de Thomas-Fermi ainda apresentava diversas limitações, a medida que se aplica para sistemas não homogêneos, como átomos ou moléculas. Até então, as teorias de densidade eletrônica eram vistas como modelos simplificados demais, de pouca importância para tratar quantitativamente problemas em átomos ou sólidos. Com a demonstração de que a energia é um funcional da densidade feita por Hohenberg e Kohn [68], a perspectiva mudou drasticamente. O modelo TF era uma aproximação a uma teoria exata, oferecendo importantes *insights* sobre o potencial de aproximações aprimoradas. De fato, os princípios de modelagem de um sistema não-iterativo e de uma aproximação local da densidade tornaram-se componentes vitais da teoria de Kohn-Sham (1965).

### 2.3.2 Teoria do Funcional da Densidade

A formulação desta teoria aconteceu quando os teoremas foram apresentados por Hohenberg e Kohn (1964), a partir da qual se demonstrou que todas as propriedades do estado fundamental de um sistema são funcionais da densidade eletrônica.

### 2.3.3 Os teoremas de Hohenberg-Kohn

Abordagem: a DFT como uma teoria exata de um sistema de muitos corpos [68].

#### Teorema 1: (Hohenberg & Kohn, 1964)

O potencial externo  $v_{ext}(\mathbf{r})$  é determinado exclusivamente, exceto por uma constante, pela densidade  $n_0(\mathbf{r})$  do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons.

Dessa forma, a energia do estado fundamental é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental, assim, todas as propriedades do sistema são completamente determinadas, dada apenas pela densidade do estado fundamental  $n_0(\mathbf{r})$ . A demonstração do teorema 1 consiste em supor dois potenciais externos diferentes  $v_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})$ ,  $v_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})$  levando à mesma densidade do estado fundamental  $n_0(\mathbf{r})$ .

Para a demonstração do teorema 1, temos a densidade como a variável básica, como  $\Psi^{(2)}$  não é o estado fundamental do  $\hat{H}^{(1)}$ :

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle, \quad (2.26)$$

a estrita desigualdade na equação (2.26) é válida se a densidade do estado fundamental não for degenerada. O lado direito da equação (2.26) pode ser descomposto como:

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle &= \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \\ &= E^{(2)} + \int d^3\mathbf{r} \left[ v_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) - v_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}) \right] n_0(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2.27)$$

de modo que, a equação (2.26) reescreve-se:

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int d^3\mathbf{r} \left[ v_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) - v_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}) \right] n_0(\mathbf{r}). \quad (2.28)$$

Agora, da mesma maneira expressamos para o  $\hat{H}^{(2)}$ :

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle < \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle \\ E^{(2)} &< E^{(1)} + \int d^3\mathbf{r} \left[ v_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}) - v_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) \right] n_0(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (2.29)$$

Somando as equações (2.28) e (2.29), obtemos  $E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(1)} + E^{(2)}$  o que é uma contradição. Portanto, dois potenciais externos diferentes não podem corresponder à mesma densidade  $n_0(\mathbf{r})$ .

### Teorema 2: (Hohenberg & Kohn, 1964)

Um funcional universal para a energia  $E[n(\mathbf{r})]$  em termos de densidade  $n(\mathbf{r})$  pode ser definido, válido para qualquer potencial  $v_{ext}$  externo. Para qualquer  $v_{ext}$ , a energia exata do estado fundamental obedece ao princípio variacional e é mínima para a densidade exata  $n_0(\mathbf{r})$  do estado fundamental.

Podemos definir o funcional a partir do Hamiltoniano:

$$\begin{aligned} E_{HK}[n(\mathbf{r})] &= T[n(\mathbf{r})] + V_{ee}[n(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ E_{HK}[n(\mathbf{r})] &= F[n(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (2.30)$$

onde o termo  $T[n(\mathbf{r})]$  corresponde a energia cinética, o termo  $V_{ee}[n(\mathbf{r})]$  representa o poten-

cial de interação elétron-elétron e  $V_{ext}(\mathbf{r})$  consiste na contribuição do potencial externo. O funcional  $F[n(\mathbf{r})]$  é universal, ou seja, é o mesmo para todos os sistemas, independente de  $V_{ext}(\mathbf{r})$ . Isto ocorre porque  $T[n(\mathbf{r})]$  e  $V_{ee}[n(\mathbf{r})]$  são funcionais somente da densidade,

$$F[n(\mathbf{r})] = \langle \Psi[n(\mathbf{r})] | \hat{T} + \hat{V}_H | \Psi[n(\mathbf{r})] \rangle. \quad (2.31)$$

Com os dois teoremas de Hohenberg-Kohn, estabelece-se uma correspondência unívoca entre  $V_{ext}(\mathbf{r})$  e  $n_0(\mathbf{r})$ , conforme esquematicamente desenhado na Figura 2.3(a). Na Figura 2.3(b), o  $HK_0$  denota a aplicação do teorema do Hohenberg-Kohn num sistema sem-interação. Além disso, a flecha rotulada com KS fornece a conexão entre os dois sistemas.

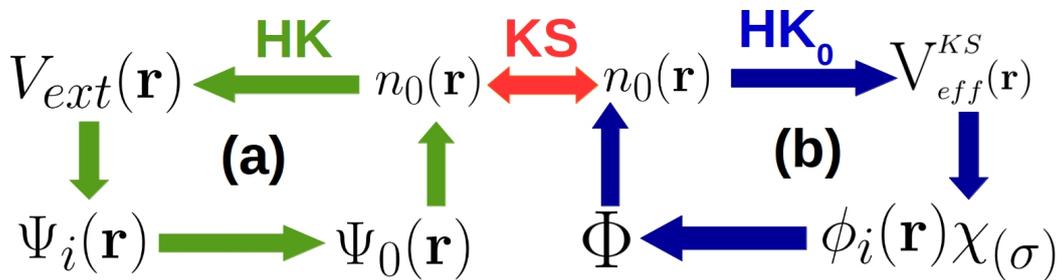


Figura 2.3 - Esquema da representação (a) dos teoremas de HK, (b) teoremas de HK aplicados ao sistema não-interagente

Fonte: Adaptado de Martin *et al.* [69].

No entanto, embora os teoremas de Hohenberg-Kohn forneçam a descrição exata das propriedades do sistema, eles não fornecem informações sobre como resolver a equação de Schrödinger com muitos elétrons. No ano seguinte, Kohn e Sham propuseram como resolver essa equação [70].

### 2.3.4 O método de Kohn-Sham

Vamos assumir, por enquanto, que temos um sistema auxiliar denominado sistema Kohn-Sham, de elétrons que não interagem e que tem a mesma densidade de estado fundamental que o sistema real com interação ( $n(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r})$ ) como é apresentado na Figura 2.4.

No sistema de Kohn-Sham, os elétrons não interagentes se movem com um potencial efetivo  $V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{aux}(\mathbf{r})$ , o qual é assumido como um potencial multiplicativo (*V-representable densities*), a energia eletrônica deste sistema é dada por um funcional de energia, o qual é particionado da seguinte maneira:

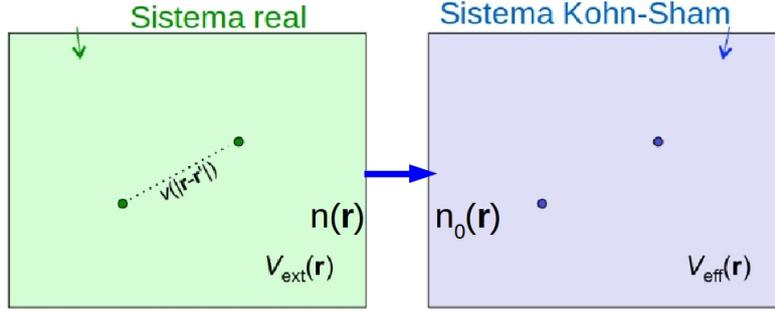


Figura 2.4 - O mapeamento de um sistema real interagente e um sistema auxiliar não interagente.

Fonte: Adaptado de Lee *et al.* [60].

$$\begin{aligned}
 E[n(\mathbf{r})] &= T[n(\mathbf{r})] + V_H[n(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\
 &= T_s[n(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})],
 \end{aligned}
 \tag{2.32}$$

onde  $T[n(\mathbf{r})]$  é a energia cinética dos elétrons e  $T_s[n(\mathbf{r})]$  é a energia cinética de um gás de elétrons não interagente, termo de troca-correlação  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ . Em termos de densidade e orbitais, podemos então escrever a energia de Coulomb  $E_H[n(\mathbf{r})]$  e a energia cinética  $T_s[n(\mathbf{r})]$ :

$$E_H[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}',
 \tag{2.33}$$

$$T_s[n(\mathbf{r})] = \langle \Phi[n(\mathbf{r})] | \hat{T} | \Phi[n(\mathbf{r})] \rangle.
 \tag{2.34}$$

Lembrando que  $\Psi$  é a função de onda de multi-determinante de Slater, enquanto  $\Phi$  é a função de onda de um único determinante de Slater, construído a partir de um conjunto de  $N$  *spin*-orbitais ortonormais ocupados. Para impor simetria  $\hat{S}_z$ , cada *spin*-orbital é fatorizado como  $\psi_i(\mathbf{x}) = \phi_i(\mathbf{r})\chi_i(\sigma)$ , onde  $\phi_i(\mathbf{r})$  é o orbital espacial e  $\chi_i(\sigma)$  é uma função de *spin*. Deste modo, é possível descrever a densidade do sistema de referência em termos dos orbitais de KS:

$$n(r) = \sum_i^{occ} |\phi_i(r)|^2.
 \tag{2.35}$$

Reescrevendo a equação (2.32) em termos de *spin*-orbitais e somando sobre a variável de *spin* temos:

$$E[\{\phi_i\}] = \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \left( V_{ext}(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + E_{Hxc}[n(\mathbf{r})]. \quad (2.36)$$

A minimização em relação a  $\Phi$  pode ser reformulada na minimização de  $E[\{\phi_i\}]$  com respeito aos orbitais espaciais  $\phi_i(\mathbf{r})$  com a restrição de manter os orbitais ortonormalizados. Assim, pode-se realizar a minimização da energia na equação (2.36) através do método dos multiplicadores de Lagrange,  $\mathcal{L}[n(\mathbf{r})]$ , e derivar a lagrangiana em relação aos orbitais  $\delta\mathcal{L}/\delta\phi_i^*(\mathbf{r}) = 0$ , obtendo:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{Hxc}[n]}{\delta\phi_i^*(\mathbf{r})} = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.37)$$

onde o último termo do lado esquerdo pode ser expresso via a regra da cadeia como:

$$\frac{\delta E_{Hxc}[n]}{\delta\phi_i^*(\mathbf{r})} = V_{Hxc}(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.38)$$

Agora substituindo a equação (2.38) na equação (2.37), finalmente chega-se a equação de Kohn-Sham:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{Hxc}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.39)$$

onde  $\phi_i$  são chamados orbitais de KS e os multiplicadores de Lagrange correspondem aos autovalores  $\epsilon_i$ , que por sua vez representam as energias dos respectivos orbitais de KS. As equações de Kohn-Sham são a base das aplicações práticas da DFT. Elas são equações do tipo Schrödinger de uma partícula, ou seja, transformamos o problema de N partículas em N problemas aproximados de uma partícula que podem ser resolvidos. Os potenciais de Kohn-Sham, também chamados potenciais efetivos ( $V_{eff} = V_{ext} + V_H + V_{xc}$ ) dependem da densidade  $n(\mathbf{r})$ . Portanto, ela não tem solução direta, devendo ser resolvida via o processo iterativo conhecido como método auto-consistente [69]. Na Figura 2.5(a) mostra-se o diagrama de fluxo do processo.

Os autovalores de KS  $\epsilon_i$  podem ser derivados multiplicando cada termo da equação (2.39) por  $\phi_i^*(\mathbf{r})$  e integrando em  $\mathbf{r}$ ,

$$\epsilon_i = \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int |\phi_i(\mathbf{r})|^2 V_{eff}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.40)$$

Somando sobre  $i$  a equação (2.40) e usando a equação (2.35), pode-se reescrever (2.40)

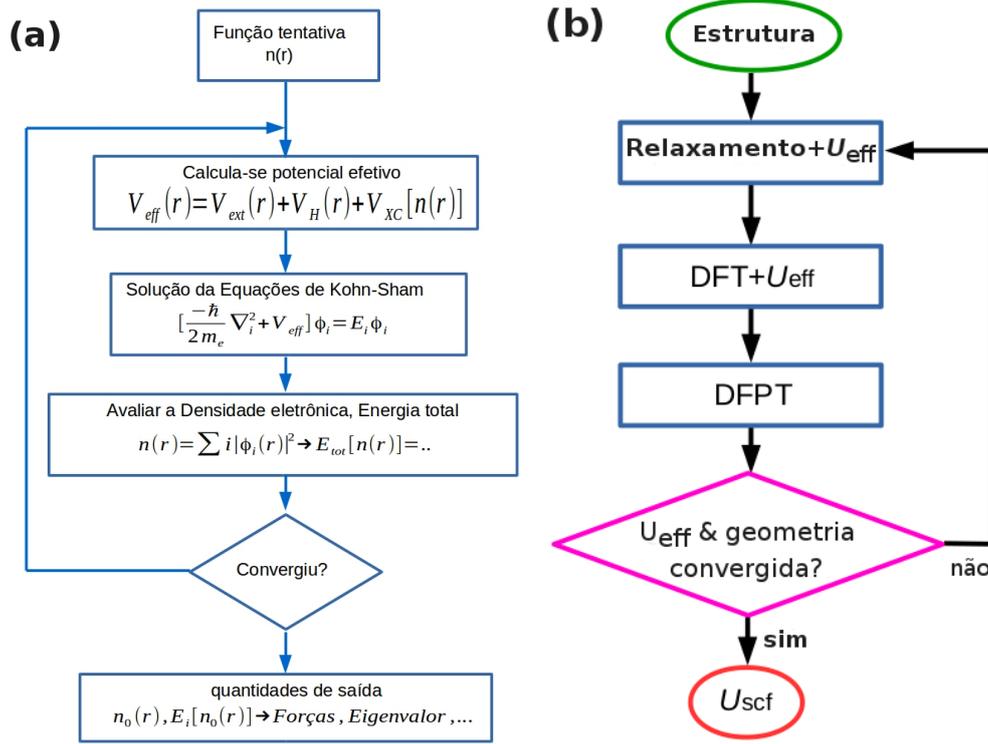


Figura 2.5 - Representação esquemática dos cálculos auto-consistentes (a) Inicia-se com uma densidade tentativa  $n(\mathbf{r})$  e a partir desta  $n(\mathbf{r})$  calcula-se o potencial efetivo; logo resolve-se a equação (2.39) para obter os orbitais de KS  $\phi(\mathbf{r})$ ; a partir da  $\phi(\mathbf{r})$ , uma nova densidade é construída  $n(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi(\mathbf{r})|^2$ . Novamente retorna-se ao cálculo de potencial efetivo, repetindo o processo até que a convergência seja atingida, dentro de um certo critério, (b) cálculo de parâmetros de Hubbard  $U_{eff}$  da Teoria da Perturbação do Funcional da Densidade (DFPT).

Fonte: Adaptado das referências de Martin *et al.* [69] e Timrov *et al.* [71].

como,

$$\begin{aligned}
 \sum_{i=1}^N \epsilon_i &= \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \left( -\frac{\nabla^2}{2} \right) \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int n(\mathbf{r}) V_{eff}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
 &= T[n] + \int n(\mathbf{r}) V_{eff}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.
 \end{aligned} \tag{2.41}$$

Agora, reescrevendo a energia eletrônica total do estado fundamental (última linha da equação (2.32)), substituindo a seguinte expressão  $V_{eff} - V_H - V_{xc} = V_{ext}$  e usando a equação (2.33), lembrando também que  $V_H = \int n(\mathbf{r}')/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| d\mathbf{r}'$ , temos,

$$E[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \int V_{eff}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int V_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[n(\mathbf{r})]. \quad (2.42)$$

Então, combinando as equações (2.36) e (2.40) podemos escrever a equação final para a energia eletrônica total do estado fundamental:

$$E[n(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int V_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[n(\mathbf{r})]. \quad (2.43)$$

### 2.3.5 Funcionais de troca e correlação

A forma exata do funcional de troca e correlação  $E_{xc}[n]$  é desconhecida, o que significa que temos que aproximar. Um dos primeiros funcionais de troca e correlação bem-sucedidos foi baseado na aproximação da densidade local (LDA), o qual originalmente foi proposto por Kohn e Sham, em seu próprio artigo do método KS. A ideia desta aproximação é utilizar um gás de elétrons uniforme (UEG) para descrever localmente a densidade. A simplicidade deste funcional vem do fato que o funcional de troca já havia sido derivado na teoria de HF para o UEG,

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] \approx E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}^{UEG}[n(\mathbf{r})]d\mathbf{r}, \quad (2.44)$$

onde  $\epsilon_{xc}^{UEG}[n(\mathbf{r})]$  é a troca-correlação de um gás de elétrons homogêneo, o qual pode ser particionado como  $\epsilon_{xc}^{UEG}[n(\mathbf{r})] = \epsilon_x^{UEG}[n(\mathbf{r})] + \epsilon_c^{UEG}[n(\mathbf{r})]$ . Para o termo de troca exata utilizaremos a equação (2.20), que simplifica-se em função do raio de Wigner-Seitz,  $r_s$ , que corresponde ao raio de uma esfera contendo aproximadamente um elétron, como exemplificado na Figura 2.2(b),

$$\epsilon_x^{UEG} = -\frac{0,458}{r_s}. \quad (2.45)$$

No entanto,  $\epsilon_c^{UEG}$  é difícil expressar de forma analítica, mesmo para o gás de elétrons uniforme. A energia de correlação exata para o gás de elétrons homogêneo foi calculada com densidade de elétrons variável, ponto a ponto, via simulação quântica de Monte Carlo [72, 73]. Aqui está um exemplo da energia de correlação para um gás de elétrons homogêneo simples no limite de alta densidade (em  $r_s < 1$ ; proposto por Perdew e Zunger em 1981) [73]:

$$\epsilon_x^{LDA} = C_1 + C_2 \ln r_s + r_s(C_3 + C_4 \ln r_s), \quad (2.46)$$

onde, todos  $C_i$  são constantes e  $r_s$  é o raio de Wigner-Seitz. A parametrização mais usada é de Perdew e Wang [74].

Considerando que os sistemas atuais estão longe do gás de elétron homogêneo, a LDA trabalha razoavelmente bem onde a densidade de carga varia relativamente lenta, tais como em sistemas covalentes e metais simples. Algumas desvantagens típicas dos funcionais LDA:

- Em geral subestima os parâmetros de rede.
- Subestima os *bandgap* em  $\sim 50\%$  (por exemplo, Si) ou mesmo sem *bandgap* (por exemplo, Ge).
- Não pode descrever os metais de transição ou sistemas fortemente correlacionados (localização forte de elétrons com bandas *d* e *f*).

Percebeu-se que o funcional proposto LDA ainda não era aproximação razoável para materiais complexos, e que era necessário incluir o gradiente da densidade ( $\nabla n(\mathbf{r})$ ). As primeiras tentativas foram as chamadas aproximações de expansão de gradiente (GEA-*gradient-expansion approximation*) iniciado por Kohn e Sham [75], onde se tenta calcular sistematicamente as correções de gradiente da forma  $|\nabla n(\mathbf{r})|$ ,  $|\nabla n(\mathbf{r})|^2$  para o LDA, feito isso a GEA deveria melhorar em relação à LDA. Infelizmente, para sistemas reais não melhorou e acabou tendo resultados inferiores a LDA [75]. Os funcionais do tipo GGA apresentam a seguinte forma:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f^{GGA}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (2.47)$$

Os funcionais GGA são aproximações semi-locais com dependência de  $\nabla n(\mathbf{r})$ . Dentro do GGA, a troca de energia assume a forma:

$$E_x^{GGA}[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_x^{UEG}(n(\mathbf{r})) F_x^{GGA}(s) d\mathbf{r}, \quad (2.48)$$

onde  $F_x^{GGA}(s)$  é o fator de aprimoramento da troca e nos diz quanto a troca de energia é melhorada sobre LDA para uma  $n(\mathbf{r})$  dada. A escolha de  $F_x$  é o que diferencia as GGAs. Aqui  $s$  é um gradiente reduzido sem dimensão, dado por:

$$s = \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|}{2(3\pi^2)^{1/3}n^{4/3}(\mathbf{r})}. \quad (2.49)$$

Nesta tese, utilizou-se o funcional de troca GGA proposto por Perdew-Burke-Ernzerhof [51, 76], a qual tem a seguinte forma:

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + ls^2/k}, \quad (2.50)$$

onde os parâmetros são obtidos  $k = 0,804$  e  $l = 0,21951$  [51]. Para densidades onde a variação é lenta ( $s$  pequenos) e quando a mudança de densidade é rápida ( $s$  grandes).

$$\begin{aligned} E[n(\mathbf{r})] = & T_s[n(\mathbf{r})] + \int V_{eff}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \\ & - \int V_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[n(\mathbf{r})]. \end{aligned} \quad (2.51)$$

Já o funcional de correlação PBE é dado pela expressão,

$$E_c^{PBE}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) (\epsilon_c^{UEG}[n(\mathbf{r})] + H_c^{PBE}(r_s, t)), \quad (2.52)$$

$$H_c^{PBE}(r_s, t) = \gamma \ln \left[ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left( \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right], \quad (2.53)$$

$$\gamma = \frac{1 - \ln 2}{\pi^2}; \quad A(r_s) = \frac{\beta}{\gamma(e^{-\epsilon_c^{UEG}/\gamma} - 1)}; \quad t(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|\pi^{0.5}}{4k_F^{0.5}n(\mathbf{r})}. \quad (2.54)$$

Nas equações anteriores, os termos  $s(\mathbf{r})$  e  $t(\mathbf{r})$  são gradientes de densidade adimensionais. Os funcionais GGA trabalham muito bem com quase todos os sistemas, fornecendo a maioria das propriedades estruturais com um erro de 1% a 3%. No entanto, ainda segue subestimado o *bandgap* com os funcionais GGA, falhando para alguns materiais fortemente localizados [77].

Funcionais híbridos são obtidos através da combinação do termo de troca exato (método de Hartree-Fock) com os potenciais locais e semi-locais da DFT (LDA ou PBE), baseado nos conceitos de conexão adiabática de Harris *et al.* [78] e Kümmel *et al.* [79],

$$E_x = \int_0^1 d\lambda E_x^\lambda \approx E_x^{GGA} + \lambda (E_x^{HF} - E_x^{GGA}), \quad (2.55)$$

onde  $\lambda$  é chamado de parâmetro de acoplamento. Nesses funcionais, o termo da correlação eletrônica é calculado individualmente e não necessariamente obedecem o conceito da conexão adiabática. Ao longo dos anos foram desenvolvidos muitos funcionais híbridos, dependendo das taxas de mistura e do número de parâmetros. Como exemplos, temos os funcionais híbridos: B3LYP [80] e HSE [81].

Neste trabalho, estaremos interessados no funcional híbrido conhecido como HSE, que recebe esse nome devido a seus desenvolvedores: Heyd, Scuseria e Ernzerhof (2003). O funcional HSE estende o funcional PBE, misturando a integral de troca da teoria de HF, somente a parte de curto alcance (SR). Assim, Heyd *et al.* [81] usaram a função erro para decompor a interação de Coulomb  $v(r)$  na parte de curto alcance (SR) e longo alcance (LR):

$$v(r) = \frac{1}{r} = \left( \frac{1 - \text{erf}(\omega r)}{r} \right)_{SR} + \left( \frac{\text{erf}(\omega r)}{r} \right)_{LR}, \quad (2.56)$$

$$E_{xc}^{HSE} = \lambda E_x^{SR-HF} + \lambda(1 - \lambda) E_x^{PBE} + E_c^{PBE}, \quad (2.57)$$

onde  $E_x^{SR-HF}$  é a parte de curto alcance (SR) para troca de HF, a qual é separada pela função de erro (veja a equação (2.56)). Este funcional usa o  $\lambda = 0,25$ . Em geral, esse funcional melhora significativamente as propriedades dos semicondutores, como constantes de rede, e o *bandgap*, os quais são subestimados pelo funcional PBE.

### 2.3.6 Método: DFT+U

A ideia básica por trás do método DFT+U é melhorar a descrição dos materiais fortemente correlacionados. Nesse sentido, antes de discutir o método de DFT+U, começaremos mostrando brevemente a ideia do Modelo Hubbard [82, 83]. O modelo de Hubbard é um dos modelos mais simples existentes na literatura [84, 85] para descrever a física dos férmions interagentes em uma rede. Hubbard propôs uma extensão do modelo de *tight-binding* [86], em que os elétrons “pulam” de um local para outro com um elemento de matriz  $t$ , adicionando um termo que fornece uma penalidade  $U$  para qualquer local atômico ocupado por mais de um elétron. Isso está representado na Figura 2.6. Em termos de operadores fermiônicos, o Hamiltoniano de Hubbard de banda única assume a forma

$$\hat{H} = - \sum_{I \neq J, \sigma} t_{IJ} \hat{c}_{I\sigma}^\dagger \hat{c}_{J\sigma} + U \sum_I \hat{n}_{I\uparrow} \hat{n}_{I\downarrow}. \quad (2.58)$$

O primeiro termo da equação (2.58) representa a energia cinética dos elétrons (ou também

chamado termo de salto) e o segundo termo corresponde à interação de Coulomb no sítio. Aqui  $\hat{c}_{I\sigma}^\dagger$  e  $\hat{c}_{I\sigma}$  são operadores de criação e aniquilação de elétrons com o índice de *spin*  $\sigma$ ,  $I$  e  $J$  são os índices dos sítios atômicos e  $\hat{n}_{I\sigma} = \hat{c}_{I\sigma}^\dagger \hat{c}_{I\sigma}$  é o operador de número de partículas.  $t_{IJ}$  é o salto de energia entre os sítios  $I$  e  $J$ , e  $U$  é a energia de repulsão de Coulomb no sítio, ou seja do sítio ocupado. Nós impomos condições de contorno periódicas aos operadores,  $\hat{c}_{L+1,\sigma} = \hat{c}_{1,\sigma}$ . Devido a esta definição, o hamiltoniano é invariante sob permutações cíclicas dos sítios da rede  $L$ . Os operadores  $\hat{c}_{I\sigma}^\dagger$  e  $\hat{c}_{I\sigma}$ , são operadores de Fermi canônicos. Eles satisfazem as relações de anticomutação,

$$\{\hat{c}_{I,\sigma}, \hat{c}_{J,\sigma}\} = \{\hat{c}_{I,\sigma}^\dagger, \hat{c}_{J,\sigma}^\dagger\} = 0, \quad \{\hat{c}_{I,\sigma}, \hat{c}_{J,\sigma}^\dagger\} = \delta_{IJ}\delta_\sigma, \quad (2.59)$$

para  $I, J = 1, \dots, L$  e  $\sigma = \uparrow, \downarrow$ . Os operadores de criação  $\hat{c}_{J,\sigma}^\dagger$  geram o espaço dos estados  $\mathcal{H}^{(L)}$  do modelo de Hubbard por atuarem em uma rede vazia, ou estado de vácuo  $|0\rangle$  definido pela condição

$$\hat{c}_{J,\sigma}|0\rangle, \quad J = 1, \dots, L, \quad \sigma = \uparrow, \downarrow. \quad (2.60)$$

O mesmo número segue facilmente do fato de que os quatro estados

$$|0\rangle, \quad \hat{c}_{J,\uparrow}^\dagger|0\rangle, \quad \hat{c}_{J,\downarrow}^\dagger|0\rangle, \quad \hat{c}_{J,\uparrow}^\dagger\hat{c}_{J,\downarrow}^\dagger|0\rangle, \quad (2.61)$$

estão associados com cada sítio da rede. Esses estados correspondem a um sítio vazio, um sítio ocupado por um elétron com *spin-up* ou *spin-down*, ou um sítio duplamente ocupado, respectivamente. Uma primeira interpretação do modelo de Hubbard pode ser obtida considerando-se separadamente as duas contribuições que compõem o Hamiltoniano da equação (2.58): eles determinam o comportamento do sistema pelo valor da razão  $U/t$ . Se essa proporção for pequena,  $U \ll t$ , reduz-se ao modelo de elétrons livres ou limite do gás de Fermi como pode ser visto na Figura 2.6(b) e pode ser usado para descrever a maioria das propriedades físicas de sistemas, de metais simples, como alumínio, sódio e outros. Por outro lado, se a razão for grande,  $U \gg t$ , então a correlação eletrônica é dominante. Esse caso não é totalmente compreendido, mas algumas de suas propriedades estão atualmente bem caracterizadas (veja a Figura 2.6(c)). Na década passada começou-se a implementar o modelo Hubbard na teoria do funcional da densidade.

Anisimov *et al.* [87] introduziram a teoria de DFT+U como um método mais simples e eficiente para corrigir erros de auto-interação. Revisamos brevemente sua abordagem. A energia total é definida como

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + E_U, \quad (2.62)$$

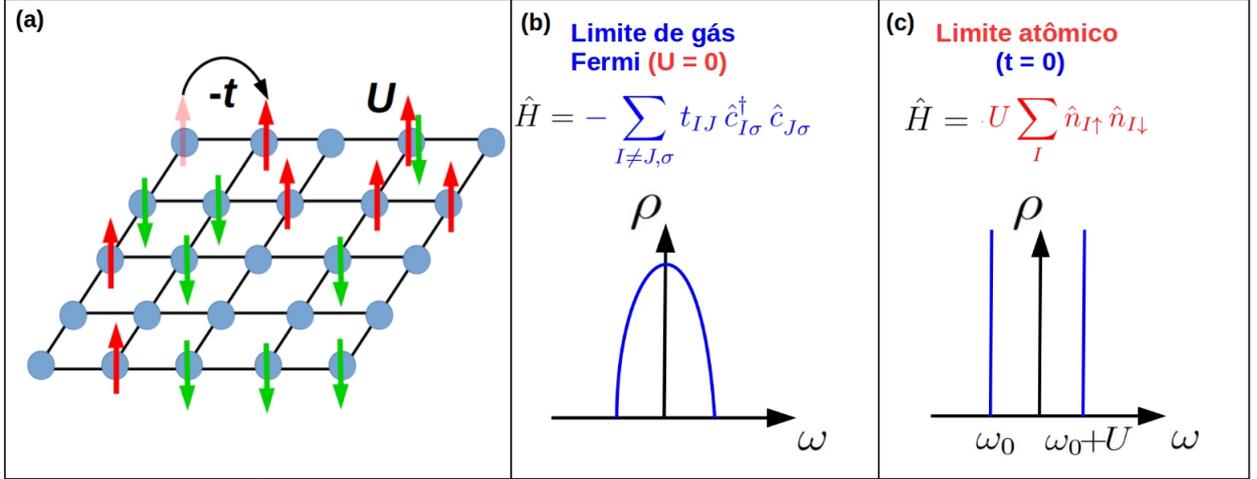


Figura 2.6 - Modelo de Hubbard em uma rede quadrada com largura da banda "t" e a interação de Coulomb on-site "U".

Fonte: Adaptado de referência de Timrov *et al.* [71].

onde  $E_{DFT}$  é a energia total da DFT de um funcional aproximado e  $E_U$  é um termo da energia de Hubbard corretivo. Aqui, as correções DFT+U podem ser introduzidas de diferentes maneiras. Os dois principais métodos são o Liechtenstein *et al.* [88], no qual  $U$  e  $J$  entram como correções independentes no cálculo, e a proposta de Dudarev *et al.* [52], onde somente um único parâmetro, o  $U$  efetivo  $U_{eff} = U - J^I$ , é responsável pela interação de Coulomb. A formulação é invariante sobre a rotação

$$\begin{aligned}
 E_U &= \frac{1}{2} \sum_{I\sigma m_1 m_2} U_{eff} (\delta_{m_1 m_2} - n_{m_1 m_2}^{I\sigma}) n_{m_2 m_1}^{I\sigma} \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{I\sigma} U_{eff} \mathbf{Tr}[(\mathbf{1} - \mathbf{n}^{I\sigma}) \mathbf{n}^{I\sigma}],
 \end{aligned} \tag{2.63}$$

onde  $I$  é o índice do sítio atômico,  $\sigma$  é o índice do *spin*,  $m_1$  e  $m_2$  são números quânticos magnéticos associados com um momento angular específico, e  $U_{eff}$  é parâmetro de Hubbard efetivo, o qual pode ser considerado como a diferença entre a repulsão Coulomb e troca de Hund  $J^I$  no sítio.  $\mathbf{Tr}$  indica o traço, isto é a soma sobre os elementos da diagonal numa matriz. A equação (2.63) atua como a condição de linearização para o funcional de energia total, isto é, este atua como uma auto-correção para o padrão DFT. Na equação (2.63),  $n_{m_1 m_2}^{I\sigma}$  são matrizes (reais e simétricas) que medem a ocupação dos orbitais ocupados  $\varphi_m^I(\mathbf{r}) \equiv \varphi_m^{\gamma(I)}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)$  centrados sobre  $I$  sítios atômicos na célula  $\mathbf{R}_I$ . Agora, se consideramos um cristal periódico, então estas matrizes de ocupação podem ser

computadas assim:

$$n_{m_1 m_2}^{I\sigma} = \sum_{\mathbf{k}}^{N_{\mathbf{k}}} \sum_{\mu}^{N_{occ}} \langle \psi_{\mu\mathbf{k}\sigma}^{\circ} | \hat{\mathbf{P}}_{m_2 m_1}^I | \psi_{\mu\mathbf{k}\sigma}^{\circ} \rangle, \quad (2.64)$$

onde  $\hat{\mathbf{P}}_{m_2 m_1}^I$  é o projetor sobre os orbitais localizados

$$\hat{\mathbf{P}}_{m_2 m_1}^I = |\varphi_{m_2}^I\rangle \langle \varphi_{m_1}^I|. \quad (2.65)$$

O projetor  $\hat{\mathbf{P}}_{m_2 m_1}^I$  é o principal componente dos funcionais corrigidos pelo método de Hubbard (normalmente localizado em um átomo) sobre o qual as correções são construídas. Na equação (2.64), o sobrescrito  $^{\circ}$  indica as quantidades não-perturbadas no estado fundamental,  $N_{\mathbf{k}}$  é o número dos pontos- $\mathbf{k}$  na primeira zona de Brillouin, aqui o  $\mu$  representa o índice da banda eletrônica sobre os estados ocupados  $N_{occ}$ . As funções de onda Kohn-Sham do estado fundamental  $\psi_{\mu\mathbf{k}\sigma}^{\circ}$  são determinados resolvendo as equações de Kohn-Sham,

$$\hat{H}_{\sigma}^{\circ} |\psi_{\mu\mathbf{k}\sigma}^{\circ}\rangle = \epsilon_{\mu\mathbf{k}\sigma}^{\circ} |\psi_{\mu\mathbf{k}\sigma}^{\circ}\rangle; \quad (2.66)$$

isto é, eles são os autovetores do hamiltoniano total  $\hat{H}_{\sigma}^{\circ}$ , sendo ele

$$\hat{H}_{\sigma}^{\circ} = \hat{H}_{DFT,\sigma}^{\circ} + \hat{V}_{Hub,\sigma}^{\circ}, \quad (2.67)$$

onde

$$\hat{H}_{DFT,\sigma}^{\circ} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}_{NL}^{\circ} + \hat{V}_{loc}^{\circ} + \hat{V}_{Hxc,\sigma}^{\circ}, \quad (2.68)$$

e

$$\hat{V}_{Hub,\sigma}^{\circ} = \sum_{Im_1 m_2} U_{eff} \left( \frac{\delta_{m_1 m_2}}{2} - n_{m_1 m_2}^{I\sigma} \right) \hat{\mathbf{P}}_{m_1 m_2}^I, \quad (2.69)$$

é o potencial de Hubbard.  $\hat{V}_{Hub,\sigma}^{\circ}$  pode ser obtido da equação (2.63) tomando a derivada funcional de  $E_U$  com respeito as funções de KS, e usando a equação (2.64). Na equação (2.68), o primeiro termo é o operador de energia cinética, o segundo e o terceiro termos são operadores correspondentes às partes não-locais e locais do pseudopotencial (as quais representam as interações de elétrons com íons), respectivamente, e o quarto termo é o operador que representa o potencial de Hartree e o potencial de troca-correlação:

$$\hat{V}_{Hxc,\sigma}^{\circ}(\mathbf{r}) = \int_V \frac{\rho^{\circ}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \hat{V}_{xc,\sigma}^{\circ}(\mathbf{r}), \quad (2.70)$$

onde  $V$  é o volume do cristal, e o potencial de troca-correlação é definido como:

$$\hat{V}_{xc,\sigma}^{\circ}(\mathbf{r}) = \left. \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_{\sigma}(\mathbf{r})} \right|_{\rho_{\sigma}(\mathbf{r}) = \rho_{\sigma}^{\circ}(\mathbf{r})}. \quad (2.71)$$

Para o estado fundamental, a densidade de carga levando em conta o *spin* é

$$\rho_{\sigma}^{\circ}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mu}^{N_{\mathbf{k}}} \sum_{\mu}^{N_{occ}} |\psi_{\mu\mathbf{k}\sigma}^{\circ}(\mathbf{r})|^2, \quad (2.72)$$

e a densidade de carga total resulta da soma sobre *spins*,  $\rho^{\circ}(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \rho_{\sigma}^{\circ}(\mathbf{r})$ .

Agora, o  $U_{eff}$  geralmente é determinado empiricamente, da forma como procedemos em nosso trabalho, já que obtivemos um valor superestimado para  $U_{eff}$  a partir de métodos de primeiros princípios, tais como da DFPT. Na literatura existe pelo menos 3 métodos *ab initio* desenvolvidos para calcular o parâmetro  $U_{eff}$ . Aqui, mostra-se brevemente algumas equações da abordagem DFPT para computar o  $U_{eff}$ . Resolver a equação de Kohn-Sham de forma SCF para cada ponto- $\mathbf{q}$  como pode ser observado na Figura 2.5(b):

$$\begin{aligned} & \left[ -\frac{1}{2}[\nabla + i(\mathbf{k} + \mathbf{q})]^2 + \hat{V}_{KS,\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\sigma\circ} + \hat{V}_{U,\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\sigma\circ} - \epsilon_{\mu\mathbf{k}}^{\sigma\circ} \right] \Delta_{\mathbf{q}}^s u_{\mu\mathbf{k}}^{\sigma}(\mathbf{r}) \\ & = -\hat{\mathcal{P}}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\sigma} \left[ \Delta_{\mathbf{q}}^s V_{Hxc}^{\sigma} + \sum_m |\phi_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}^s\rangle \langle \phi_{m\mathbf{k}}^s| \right] u_{\mu\mathbf{k}}^{\sigma\circ}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (2.73)$$

Computando as matrizes de ocupação de resposta linear,

$$\Delta_{\mathbf{q}}^{s'} n_{mm'}^{s\sigma} = \frac{1}{N} \sum_{\mu,\mathbf{k}} \left[ \langle u_{\mu\mathbf{k}}^{\sigma\circ} | \phi_{m'\mathbf{k}}^s \rangle \langle \phi_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}^s | \Delta_{\mathbf{k}}^{s'} u_{\mu\mathbf{k}}^{\sigma} \rangle + \langle u_{\mu\mathbf{k}}^{\sigma\circ} | \phi_{m\mathbf{k}}^s \rangle \langle \phi_{m'\mathbf{k}+\mathbf{q}}^s | \Delta_{\mathbf{k}}^{s'} u_{\mu\mathbf{k}}^{\sigma} \rangle \right]. \quad (2.74)$$

Ao somar ao longo dos pontos- $\mathbf{q}$ , obtêm-se as matrizes de resposta:

$$\mathcal{X}_{IJ} = \sum_{m,\sigma} \frac{dn_{mm}^{I\sigma}}{d\alpha_J}, \quad \mathcal{X}_{IJ}^0 = \sum_{m,\sigma} \frac{dn_{mm}^{0I\sigma}}{d\alpha_J}. \quad (2.75)$$

$$U_{eff} = [(\mathcal{X}^0)^{-1} - (\mathcal{X})^{-1}]_{II}. \quad (2.76)$$

## 2.4 Sistemas Periódicos

Uma classe de materiais de grande importância tecnológica são os sólidos cristalinos, que podem conter mais de  $N^{23}$  átomos por  $\text{cm}^3$ , onde  $N$  é exatamente o número de átomos. Suas estruturas eletrônicas ainda representam um problema intratável nos esquemas já descritos das equações de KS. Estes sólidos cristalinos podem ser expandidos em todas as direções, o que nos permite explorar a célula unitária que forma o cristal via o teorema

de Bloch [89]. Com isso, é possível aplicar o formalismo de KS.

**Teorema : (Bloch, 1976)**

Num potencial periódico,  $U(\mathbf{r})$ , onde  $U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r})$  e  $\mathbf{R}$  é o vetor da rede de Bravais, o teorema Bloch diz que a autofunção do Hamiltoniano de um elétron  $H = -1/2\nabla^2 + U(\mathbf{r})$  pode ser escrito como um produto de uma onda plana ( $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}$ ) e função periódica ( $u_{n,k}(\mathbf{x})$ ), tendo a mesma periodicidade da rede, como o potencial  $U(\mathbf{r})$ . Matematicamente, podemos escrever:

$$\Psi_k(\mathbf{x}) = Ae^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}u_k(\mathbf{x}) \quad u_{n,k}(\mathbf{x}) = u_{n,k}(\mathbf{x} + \mathbf{R}). \quad (2.77)$$

Aqui o índice  $k$  representa um conjunto de ondas planas dentro de cada célula unitária primitiva e  $n$  é chamado “índice de banda”.

Assim, nas equações de KS (2.39), os orbitais de KS devem ser expandidos em conjuntos de bases adequadas  $\{\psi_\beta\} \beta = 1, \dots, M$ . Esses conjuntos de bases podem ser ondas planas, gaussianas, orbitais atômicos, entre outros,

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\beta}^M c_{i\beta}\psi_\beta(\mathbf{r}), \quad (2.78)$$

onde  $c_{i\beta}$  são os coeficientes de expansão. A equação (2.39) pode ser reescrita como,

$$\hat{H}_{KS}(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.79)$$

Agora, inserindo a expansão da equação (2.78) dentro das equações de KS (eq. (2.79)), multiplicando o lado esquerdo por  $\psi_\alpha^*(\mathbf{r})$  e integrando sobre  $\mathbf{r}$ , obtemos

$$\sum_{\beta=1}^M h_{\alpha\beta}c_{\beta i} = \epsilon_i \sum_{\beta=1}^M S_{\alpha\beta}c_{\beta i}, \quad (2.80)$$

$$E[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \int V_{eff}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int V_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[n(\mathbf{r})]. \quad (2.81)$$

onde  $h_{\alpha\beta} = \langle \psi_\alpha | \hat{H}_{KS} | \psi_\beta \rangle$  são os elementos da matriz KS de  $\hat{H}_{KS}$ , e o  $S_{\alpha\beta}$  são os elementos da matriz *overlap* de funções de base que levam em consideração a possível não-

ortogonalidade da base de orbitais, a equação (2.80) é escrita da seguinte forma matricial no espaço real:

$$\mathbb{H}\mathbb{C} = \mathcal{E}\mathbb{S}\mathbb{C}, \quad (2.82)$$

onde  $\mathbb{H}$  é a matriz de hamiltoniano do KS,  $\mathbb{C}$  são autovetores e  $\mathbb{S}$  é a matriz *overlap*. Todos nossos cálculos nesta tese são realizados com conjuntos de bases de ondas planas e pseudopotenciais. Assim, esses métodos são descritos aqui brevemente.

### 2.4.1 Bases de ondas planas

O teorema de Bloch [89] nos permite estabelecer a função de onda eletrônica obtida da equação (2.39), pode ser expresso como o produto de uma onda plana e uma função periódica  $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , ou seja,  $\Psi_k(\mathbf{x}) = Ae^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}u_k(\mathbf{x})$ . Agora esta função  $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  pode ser reescrito via série de Fourier com ondas planas cujos vetores de onda são vetores de rede recíproca ( $\mathbf{G}$ ) do cristal,

$$u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.83)$$

onde a soma é dada sobre todos os vetores  $\mathbf{G}$  da rede recíproca. Portanto, os orbitais de KS podem ser escritos como:

$$\phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G},\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.84)$$

Os coeficientes de expansão  $c_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G},\mathbf{k})$  dependem de ambos vetores da rede recíproca. Aqui,  $\Omega$  é o volume da célula unitária. As integrais dos estados ocupados em cada ponto- $\mathbf{k}$  na ZB contribuem para quantidades físicas, como potencial eletrônico, densidade de elétrons e energia total do sólido. As funções de ondas eletrônicas em pontos- $\mathbf{k}$  muito próximos uns dos outros são quase idênticas. Porém, a densidade de pontos- $\mathbf{k}$  é extremamente alta, levando à determinação de infinitos coeficientes para cada orbital, o que seria computacionalmente impraticável. Um dos métodos para resolver esse problema é o procedimento de Monkhorst-Pack [90], que consiste em aproximar essa integral por uma soma ponderada sobre alguns pontos,  $\int_{1BZ} d\mathbf{k} \rightarrow \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}}$  que são chamados de pontos especiais na IBZ (veja a Figura 2.7). O  $\omega_{\mathbf{k}}$  é o peso dos pontos da integração e cuja soma deve ser 1.

Assim, o conjunto de bases de ondas planas da expansão  $\phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , pode ser truncado para incluir apenas ondas planas que possuem energias cinéticas inferiores a um energia de corte ( $E_{cut}$ ), a relação entre a energia de corte e os vetores  $\mathbf{G}$  é dada por:

$$\frac{\hbar^2}{2m_0} |\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2 \leq E_{cut}, \quad E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m_0} G_{cut}^2. \quad (2.85)$$

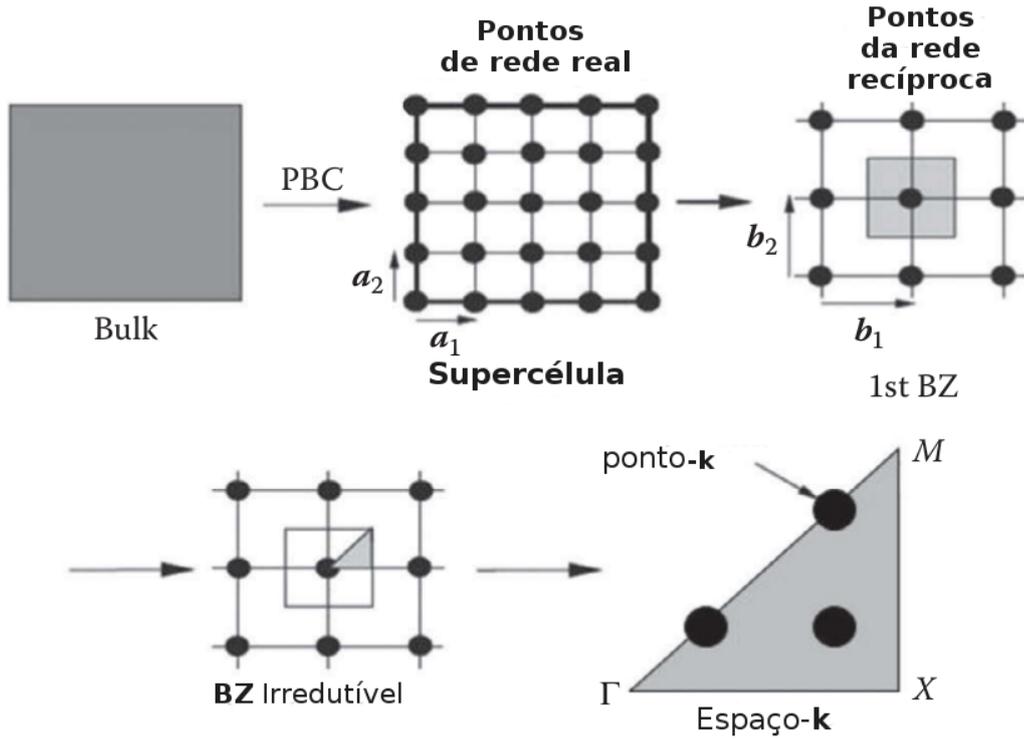


Figura 2.7 - Abordagem num cálculo da estrutura eletrônica.

Fonte: Adaptado de referência de Lee *et al.* [60].

Continuando, com a expansão das quantidades de KS, a densidade de carga em termos de vetores  $\mathbf{G}$  pode ser facilmente obtida dos orbitais expandidos:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} n(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.86)$$

onde  $n(\mathbf{G})$  é o coeficiente de Fourier para a densidade de carga. A densidade de carga é requerida tanto no espaço real como no espaço recíproco, e os cálculos dos potenciais em termos de densidade de carga ocorrem na seguinte sequência:

$$\phi_{nk}(\mathbf{G}) \rightarrow n(\mathbf{G}) \rightarrow E_H[n(\mathbf{G})], \quad (2.87)$$

desde que o  $E_H[n(\mathbf{G})]$  é local no espaço recíproco e pode ser calculado como

$$E_H = C \sum_{\mathbf{G}} \frac{n^2(\mathbf{G})}{G^2}. \quad (2.88)$$

Para os elétrons não-interagentes, a energia cinética com os orbitais de KS expandidas na base de ondas planas ( $\phi_{PW}$ ) é local no espaço recíproco,

$$E_{cin} = -\frac{1}{2} \int \phi_{PW}^* \nabla^2 \phi_{PW} d\mathbf{r} = \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2. \quad (2.89)$$

O potencial efetivo expandido num conjunto base de ondas planas é:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{eff}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.90)$$

onde  $V_{eff}(\mathbf{G})$  é o coeficiente do Fourier para o potencial efetivo. E, com respeito a diferentes vetores  $\mathbf{G}$  e  $\mathbf{G}'$ :

$$V(\mathbf{G}, \mathbf{G}') = \int V_{eff} e^{i(\mathbf{G}' - \mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = V_{eff}(\mathbf{G} - \mathbf{G}'). \quad (2.91)$$

Substituindo os orbitais expandidos da equação (2.84) na equação (2.79), e multiplicando do lado esquerdo por  $e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}}$  e integrando sobre a BZ, teremos

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[ \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|^2 + V_{eff}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] c_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}') = \mathcal{E}_{nk} c_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}). \quad (2.92)$$

Naturalmente, a equação (2.92) pode ser reescrita na forma da matriz:

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{2}(\mathbf{k} - \mathbf{G})^2 & V_{eff} & 0 \\ V_{eff} & \frac{1}{2}(\mathbf{k})^2 & V_{eff} \\ 0 & V_{eff} & \frac{1}{2}(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{k-G} \\ C_k \\ C_{k+G} \end{bmatrix} = \mathcal{E}_k \begin{bmatrix} C_{k-G} \\ C_k \\ C_{k+G} \end{bmatrix}.$$

Diagonalizando esta matriz retorna os vetores  $c_n(\mathbf{k}, \mathbf{G})$ , permitindo calcular  $\phi_{nk}$  e as energias correspondentes,  $\mathcal{E}_{nk}$ . Com base no valor calculado, uma nova densidade de carga e Hamiltoniano de KS são calculados e o processo se repete até que a convergência seja atingida. Na base de ondas planas, as equações de Kohn-Sham podem ser resolvidas de forma muito eficiente. Entretanto, vale a pena notar que as funções de onda eletrônicas se tornam rapidamente funções oscilantes quando se aproximam dos núcleos. Portanto, é necessário um número muito grande de ondas planas para descrever tais oscilações. No entanto, este problema pode ser superado utilizando a aproximação de pseudopotenciais.

## 2.5 Pseudopotencial

Nesta tese, realizou-se os cálculos com o enfoque dos orbitais de KS da equação (2.39) expandidos na base de ondas planas mais pseudopotencial. Nesse sentido, se realizará uma descrição desta aproximação para o potencial efetivo. Desde a óptica de ligações químicas, as propriedades físicas dos sólidos são essencialmente determinadas pelos elétrons de valência, porque eles determinam a interação com outros átomos. Os pseudopotenciais são introduzidos para simplificar o cálculo de estrutura eletrônica. Em outras palavras, também é possível fazer os cálculos (bases de ondas planas + *all electrons*), nesse esquema, as proximidades do núcleo requerem quase infinitas ondas planas para ter uma descrição do sistema. Isso leva a um custo computacional muito alto. Para aliviar esse problema, a aproximação pseudopotencial é usada no lugar de *all electrons*. Na literatura pode-se destacar duas linhas distintas no que diz respeito aos pseudopotenciais. A primeira corresponde aos pseudopotenciais empíricos, que envolvem algum conjunto de parâmetros ajustáveis de forma a reproduzir algum conjunto de dados experimentais para algum material específico. A segunda consiste nos pseudopotenciais *ab initio* obtidos através da resolução da equação de Schrödinger, relativística, ou não, para o caso atômico.

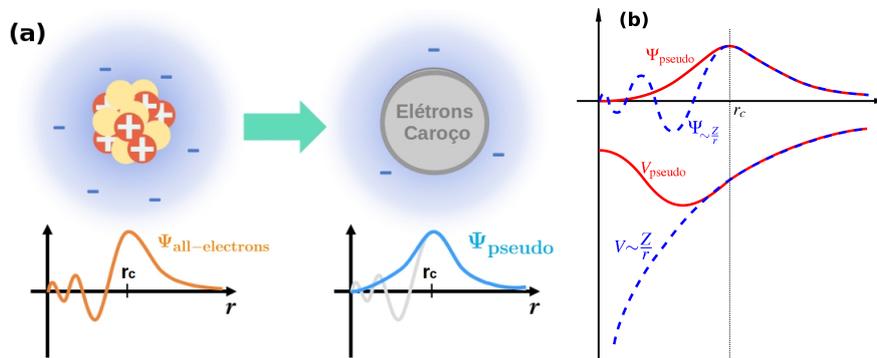


Figura 2.8 - Ilustração para: (a) Os elétrons próximos do núcleo que não estão envolvidos na interação química. (b) Esquema *all electron* (linhas tracejadas) e pseudopotencial (linhas sólidas) e suas correspondentes funções de onda. Para  $r > r_c$ , o  $\Psi_{pseudo}$  e  $\Psi_{all-electron}$  se tornam idênticos. Esta é a ideia básica da aproximação de Pseudopotencial.

Fonte: Adaptado de referência de Pickett *et al.* [91].

O pseudopotencial deve satisfazer várias condições; a primeira é que fora do raio de corte ( $r > r_c$ ) as funções de onda obtidas com o pseudopotencial devem ser idênticas às do cálculo original ( $\Psi_{pseudo} = \Psi_{allelectrons}$ ) veja a Figura 2.8. Em segundo lugar, o pseudopotencial também deve ter as mesmas propriedades de espalhamento que o cálculos *all electrons*, essas propriedades de espalhamento são determinadas pelo momento angular

do elétron, de modo que o pseudopotencial deve ser dependente do estado do momento angular, ou seja, um potencial para orbitais  $s$ , outro para orbitais  $p$ , e assim por diante. Em terceiro lugar, para a região  $r < r_c$ , as funções de onda obtidas com o pseudopotencial devem ser suaves, ou seja, não devem ter nós e podem ser descritas por ondas planas de pequenos pontos- $\mathbf{k}$ . Esta propriedade permite que se reduza o valor de energia de corte, o que reduz imensamente o esforço computacional do cálculo em relação a um cálculo que não faz uso de pseudopotenciais. Finalmente, a densidade de carga eletrônica dentro da região delimitada pelo raio de corte  $r_c$  deve ser igual tanto para a pseudofunção (PP) como para a função *all electrons* (AE) de tal modo que:

$$\int_0^{r_c} |\Psi_{PP}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \int_0^{r_c} |\Psi_{AE}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}. \quad (2.93)$$

Pseudopotenciais que têm a propriedade dada pela equação (2.93) acima, são chamados de pseudopotenciais de norma conservada. Com este esquema, nada é observado de maneira diferente para os elétrons de valência, desde que a carga total do núcleo permanece a mesma. Comparado aos métodos *all electrons*, no entanto, estes pseudopotenciais fornecem somente as densidades de carga de valência, não as densidades de carga totais. Porém, nos cálculos de DFT, apenas os elétrons de valência podem ser levados em consideração explicitamente, enquanto os elétrons próximos do núcleo estão incluídos no potencial iônico [91].<sup>3</sup> Muitas outras abordagens surgiram a partir dos trabalhos de Phillips e Kleinman [92] através do refinamento. Quanto mais duro o pseudopotencial (o  $r_c$  é muito pequeno) este é mais transferível, mas isso exige que seja empregado uma energia de corte muito grande. A fim de tornar os pseudopotenciais mais suaves (aumentar o  $r_c$ ) e altamente transferível, Vanderbilt *et al.* [93] criaram os chamados pseudopotenciais *ultrasoft* com a restrição de conservação da norma relaxada, assim reduzindo a energia de corte das ondas planas. Os pseudopotenciais *ultrasoft* são utilizados no Capítulo 3 para os cálculos, e o método PAW será empregado no Capítulo 4.

O método do projetor de onda aumentada (PAW) é classificado como um potencial *all electrons*. Este primeiramente foi desenvolvido por Blöchl e adaptado por Kresse e Joubert [55], visa tanto a eficiência dos pseudopotenciais quanto a precisão do potencial *all electrons*. Ele mapeia o núcleo e as partes das funções de ondas de valência com duas descrições separadas, como mostra-se na Figura 2.9.

Da Figura 2.9(a), observa-se o comportamento da função de onda nessas regiões, só que a região atômica apresenta oscilações muito rápidas, isso leva a um custo computacional-

---

<sup>3</sup>Tanto nos cálculos *full-potential* e *all electrons* os elétrons de valência e de *core* são tratados explicitamente. A densidade de *core* é recalculada numa simetria esférica.

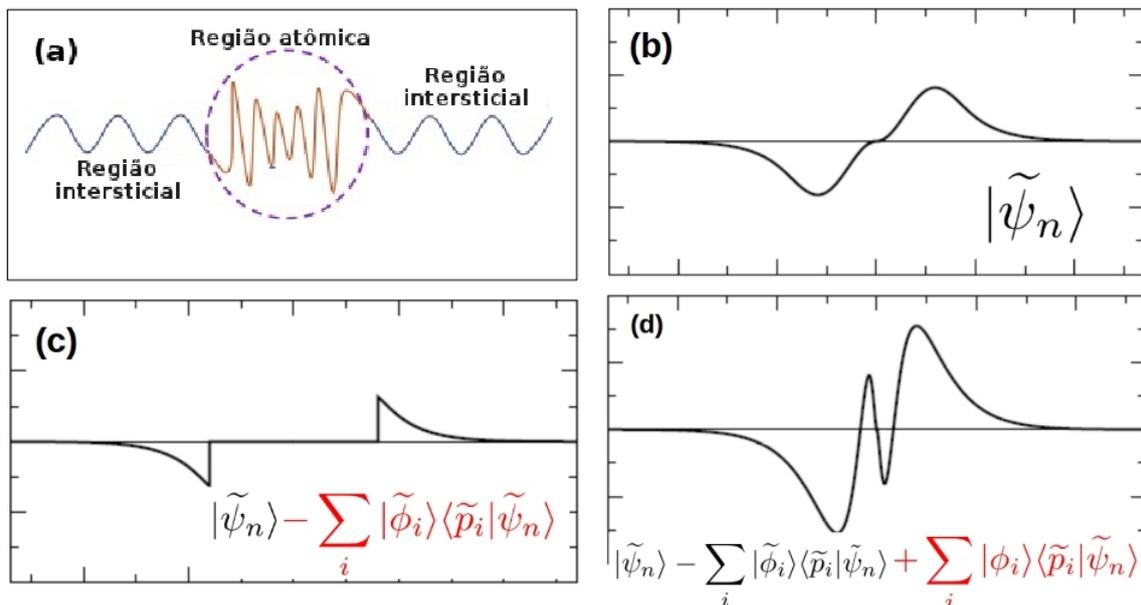


Figura 2.9 - Comportamento da função de onda:(a) nas regiões atômica e intersticial. Construção da função de onda PAW mostra-se nas figuras (b), (c) e (d).

Fonte: Adaptado de referência de Blöchl *et al.* [55].

mente muito alto. Para resolver esse problema, o método PAW constrói a função de onda exata  $|\Psi_{PAW}\rangle$  via um operador de transformação linear  $\hat{\mathcal{T}}$ ,

$$|\Psi_{PAW}\rangle = \hat{\mathcal{T}} |\tilde{\psi}_n\rangle, \quad (2.94)$$

onde  $\tilde{\psi}_n$  é a função de onda auxiliar. Agora o operador  $\hat{\mathcal{T}}$  deve somente modificar a função de onda que está perto do núcleo, ou apenas a função de onda que está dentro da região atômica. Portanto definimos

$$\hat{\mathcal{T}} = 1 + \hat{\mathcal{T}}^a, \quad (2.95)$$

fora da região atômica o operador  $\hat{\mathcal{T}}^a$  (transformação centrada no átomo) é zero. Dentro da região atômica, expandimos a função de onda verdadeira nas ondas parciais  $\phi_i^a$  e para cada uma destas ondas parciais, definimos sua correspondente onda parcial auxiliar  $\tilde{\phi}_i^a$ :

$$|\phi_i\rangle = (1 + \hat{\mathcal{T}}^a) |\tilde{\phi}_i\rangle \Leftrightarrow \hat{\mathcal{T}}^a |\tilde{\phi}_i\rangle = |\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle. \quad (2.96)$$

Nas regiões intersticiais, as ondas parciais são iguais,  $\phi_i^a(\mathbf{r}) = \tilde{\phi}_i^a(\mathbf{r})$ . Agora podemos expandir a função de onda auxiliar  $\tilde{\psi}_n$  localmente em ondas parciais auxiliares,

$$|\tilde{\psi}_n\rangle = \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_n \rangle. \quad (2.97)$$

Da equação (2.97) deduz-se que  $\sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | = 1$  que é válida dentro da região atômica. Agora, vamos aplicar o operador  $\hat{\mathcal{T}}^a$  na equação (2.97) e, usando a definição da equação (2.96):

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{T}}^a |\tilde{\psi}_n\rangle &= \sum_i \hat{\mathcal{T}}^a |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_n \rangle \\ \hat{\mathcal{T}}^a |\tilde{\psi}_n\rangle &= \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_n \rangle. \end{aligned} \quad (2.98)$$

Então dessa forma encontramos o operador  $\hat{\mathcal{T}}^a$ , agora substitui-se na equação (2.95), e finalmente substitui-se na equação (2.94):

$$|\Psi_{PAW}\rangle = |\tilde{\psi}_n\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_n \rangle. \quad (2.99)$$

Então, obtemos a função de onda KS de todos os elétrons a partir da transformação, onde a função de onda auxiliar suave  $\tilde{\psi}_n$  é obtida através da resolução da equação (2.100) de autovalor de KS:

$$\hat{\mathcal{T}}^\dagger \hat{H}_{KS} \hat{\mathcal{T}} |\tilde{\psi}_n\rangle = \varepsilon_n \hat{\mathcal{T}}^\dagger \hat{\mathcal{T}} |\tilde{\psi}_n\rangle. \quad (2.100)$$

Em resumo, podemos entender que na região intersticial a função de onda auxiliar é idêntica a função de onda verdadeira ( $\Psi_{PAW} = \tilde{\psi}_n$ ). Já na região atômica a função de onda verdadeira é construída a partir das ondas parciais. Reescrevendo a função de onda real da equação (2.99) como:

$$|\Psi_{PAW}\rangle = |\tilde{\psi}_n\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_n \rangle - \sum_i (|\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_n \rangle, \quad (2.101)$$

então, o primeiro termo do lado direito da equação (2.101) é a função de onda auxiliar, veja a Figura 2.9(b), e com terceiro termo cancela-se a função auxiliar dentro da região atômica como pode-se ver na Figura 2.9(c), finalmente somando o segundo termo de funções de onda parciais, obtêm-se a construção para a função de onda verdadeira veja a Figura 2.9(d). Essa decomposição em três contribuições pode ser alcançada para todas as

quantidades relevantes, por exemplo, orbitais, densidades e energias. Assim, o potencial PAW calcula resultados tão precisos quanto a abordagem de *full* potencial de *all electrons* com muito menos esforço computacional.

## 2.6 Detalhes Computacionais

Os cálculos DFT e DFT+U são realizados para estudar as propriedades estruturais e eletrônicas de ZnO e ZnO/ZnX (X=S, Se, Te e F<sub>2</sub>). Nesta tese, usou-se o funcional de troca e correlação PBE [51] para os cálculos do estado fundamental na primeira etapa, os cálculos se iniciaram utilizando o pacote Quantum ESPRESSO<sup>4</sup> versão 6.4. [94]. Na última parte realizou-se os cálculos com o método PAW, o qual é implementado no pacote VASP [55].<sup>5</sup> (versão 5.4.1).

---

<sup>4</sup><http://www.quantum-espresso.org/>

<sup>5</sup><https://www.vasp.at/>



### 3 Avaliação das propriedades de interfaces de ZnO/ZnX (X=S, Se, Te) via funcionais PBE e PBE+U

A fim de verificar a viabilidade de aplicação de um sistema ZnO/ZnX em fotoeletrodos de células solares, iniciamos aqui a descrição dos resultados obtidos a partir dos métodos de simulação computacional empregados.

#### 3.1 Geometria e Otimização Estrutural para ZnX (X= O, S, Se, Te)

Primeiramente<sup>1</sup>, realizou-se uma série de cálculos de teste de convergência, tais como determinar a energia de corte apropriada para o conjunto de bases de ondas planas. Foi determinada uma energia de corte de 400 Ry para as estruturas *bulk* ZnO, ZnX (X= S, Se) e 60 Ry para o ZnTe a qual é mostrada na Figura A.1 do Apêndice A. Essa diferença na energia de corte para as ondas planas nós atribuímos devido aos elementos ou seja, pseudopotenciais (tipo *ultrasoft*). Além disso, o resultado da energia total do sistema é o mais importante num cálculo DFT, e é obtida integrando numericamente o hamiltoniano na zona de Brillouin (BZ). Os pontos-**k** são uma maneira genérica de discretizar o espaço através de integrais. A qualidade dos resultados depende muito do número desses pontos na grade de malha, bem como do método que gera a própria grade de malha usada nessa integração [95]. O número de pontos pode ser arbitrariamente aumentado para aumentar a precisão dos cálculos. No entanto, quanto maior o número de pontos-**k** irredutíveis, maior o custo computacional. Portanto, é extremamente importante encontrar o número ideal de pontos-**k** para determinar a energia total dentro de uma tolerância especificada (isto é, convergir propriedades em função do número de pontos-**k**). Existem vários métodos para identificar a malha para integração na BZ, sendo um dos mais populares o método Monkhorst-Pack [90]. Dessa forma, os testes de número de pontos-**k** determinaram-se para os sistemas *bulks* ZnX, com *k-mesh* de 6×6×6 a qual pode ser observado no Apêndice (Figura A.2). Para estes testes usou-se o funcional de troca e correlação PBE [51]. Após realizou-se o cálculo das propriedades estruturais, tais como os parâmetros de rede, que são agrupados na Tabela 3.1, obtidos dentro das aproximações para funcional de troca-correlação PBE e PBE+U. Estes resultados são comparados com outros trabalhos teóricos e dados experimentais reportados na literatura. Claramente pode-se observar que resultados de parâmetros de rede obtidos neste trabalho foram subestimados, com as diferentes porcentagens de erro, 3,8% (ZnSe) e 5,07 % (ZnTe) comparado aos dados experimentais (Tabela 3.1). O parâmetro de rede do ZnO foi superestimado com 1,54% de erro com respeito ao dado experimental. No entanto, o maior valor de erro de 5,07 % foi observado para o *bulk* ZnTe em comparação aos dados experimentais.

---

<sup>1</sup>O presente capítulo foi publicado na revista *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 20, n. 7, p 4953-4961, 2018. Copyright (2018) Royal Society of Chemistry.

Tabela 3.1 - Parâmetros de rede calculados para ZnO wurtzita hexagonal ( $a$  e  $c$ ) e blenda de zinco ZnX (X=S, Se, Te)  $a$  (em Å), dentro das aproximações PBE e PBE+U comparado com trabalhos teórico (Teo.) e experimental (Exp.)

ZnX	PBE	Erro <sup>1</sup> (%)	PBE+U	Erro <sup>2</sup> (%)	Exp.	Teo.
ZnO	$a = 3,29\text{Å}$ $c = 5,29\text{Å}$	1,54	$a = 3,25\text{Å}$ $c = 5,21\text{Å}$	0,30	$a = 3,24\text{Å}$ $c = 5,19\text{Å}$ [96]	$a = 3,35\text{Å}$ $c = 5,36\text{Å}$ [97]
ZnS	$a = 5,15\text{Å}$	4,98	$a = 5,41\text{Å}$	0,18	$a = 5,42\text{Å}$ [98]	$a = 5,54\text{Å}$ [99]
ZnSe	$a = 5,45\text{Å}$	3,88	$a = 5,70\text{Å}$	0,52	$a = 5,67\text{Å}$ [100]	$a = 5,75\text{Å}$ [101]
ZnTe	$a = 5,80\text{Å}$	5,07	$a = 6,13\text{Å}$	0,32	$a = 6,11\text{Å}$ [102]	$a = 6,19\text{Å}$ [103]

<sup>1</sup>PBE com respeito ao experimental.

<sup>2</sup>PBE+U com respeito ao experimental.

A descrição das propriedades estruturais dos sistemas estudados via funcional PBE levou a resultados correspondentes a valores experimentais [24, 102] como pode ser observado na Tabela 3.1 devido ao aceitável valor do erro obtido. No entanto, a descrição de materiais fortemente correlacionados é uma tarefa difícil dentro dos cálculos da estrutura eletrônica. O cálculo convencional da DFT, usando funcionais de troca e correlação locais (LDA)/semi-locais (GGA), não consegue realmente capturar as fortes localizações de Mott (isolantes de Mott é um exemplo típico de sistema fortemente correlacionado) [104]; quando esses isolantes de Mott são tratados com funcionais LDA e GGA, mostram um estado fundamental metálico. O PBE+U é particularmente útil, por ser uma correção do PBE, pois possui uma demanda computacional menor e, portanto, pode ser facilmente usado para grandes sistemas (superfícies e interfaces). Na seguinte seção apresentaremos os parâmetros de Hubbard (U) encontrados para os materiais deste trabalho.

### 3.1.1 Determinação do U de Hubbard para os ZnO e ZnX (X= S, Se, Te)

Primeiramente, o parâmetro de Hubbard foi calculado para o ZnO, onde os valores de correção de Hubbard foram simultaneamente encontrados para os orbitais  $3d$  do zinco ( $U_{d,Zn}=8,5$  eV) e para os orbitais  $2p$  do oxigênio ( $U_{p,O}=7,25$  eV). Uma vez definida a correção de Hubbard para o ZnO, realizamos as correções para os ZnS, ZnSe e ZnTe onde foi mantido o valor já encontrado para os orbitais  $3d$  do zinco, para encontrar os orbitais  $U_{p,S}=3,5$  eV,  $U_{p,Se}=3,5$  eV e  $U_{p,Te}=3,9$  eV respectivamente. A correção de Hubbard aplicada foi bem sucedida, sendo o parâmetro de confiança o valor de *bandgap* experimental e a posição correta dos orbitais Zn- $3d$  para o ZnO e orbitais de  $3p$  e  $5p$  para os S, Se e Te conforme podemos observar na Tabela 3.2, onde pode-se ver que o erro calculado para o ZnO, onde PBE+U teve efeito favorável (0,6%). No entanto, para os demais o erro pode chegar a mais de 10%, porém, esses ainda são menores que os obtidos

para o funcional PBE puro.

Tabela 3.2 - O *band gap*  $E_g$  (eV) para ZnO hexagonal wurtzita e blenda de zinco ZnX (X=S, Se, Te), dentro das aproximações PBE e PBE+U comparado com trabalhos teórico (Teo.) e experimental (Exp.)

ZnX	PBE	Erro <sup>1</sup> (%)	PBE+U	Erro <sup>2</sup> (%)	Exp.	Teo.
ZnO	1,3 eV	60,84	3,30 eV	0,60	3,32 eV [105]	3,32 eV [106]
ZnS	2,3 eV	39,79	3,50 eV	10,99	3,82 eV [107,108]	2,65 eV [99]
ZnSe	2,0 eV	25,53	2,60 eV	5,31	2,82 eV [109]	2,641 [110]
ZnTe	1,70 eV	28,87	2,25 eV	5,85	2,39 eV [108,109]	2,977 [110]

<sup>1</sup>PBE com respeito ao experimental.

<sup>2</sup>PBE+U com respeito ao experimental.

Para o ZnO (Tabela 3.1), o parâmetro de rede obtido usando o funcional de troca e correlação PBE apresentou um erro de 1,54%, no entanto esse erro foi reduzido a 0,30% usando o método PBE+U (Tabela 3.1). Por outro lado, ZnS, ZnSe e ZnTe *bulk* apresentaram parâmetros de redes ligeiramente “corrigidos” em relação ao uso do método PBE+U. Nossos resultados estão em concordância com valores experimentais e outros trabalhos teóricos [27, 110].

## 3.2 Propriedades eletrônicas para o ZnX (X= O, S, Se, Te)

### 3.2.1 Densidade de estados e estrutura de banda

Nesta seção mostraremos detalhadamente as propriedades eletrônicas através das curvas de densidade de estados (DOS) e estrutura de banda que foram geradas para cada estrutura *bulk* tanto com o funcional de troca e correlação PBE e PBE+U. Os resultados obtidos usando o funcional PBE, os quais podem ser observados na Figura 3.1(a), para as posições dos estados Zn-3*d* próximo a banda de condução (BC), contradizem os resultados experimentais de XPS [111]. O posicionamento do estado Zn-3*d* está em 4 eV na Figura 3.1(a) deveria estar próximo a 9 eV. Nesse sentido, o método PBE+U tenta melhorar a posição dos níveis de energia dos elétrons do Zn-3*d* para posições corretas como pode-se observar na Figura 3.1(b). Usando valor semi-empírico U, o valor de  $\sim 3,3$  eV de *bandgap* obtido por esta abordagem tornou-se mais razoavelmente próximo aos dados experimentais. Além disso, a largura da banda do estado Zn-3*d* (ver a Figura 3.1(b)) torna-se muito mais estreita do que calculado usando o funcional padrão PBE, o que leva a concluir que os efeitos de correlação de Coulomb para ZnO (elétrons de *semi-core* Zn-3*d*) são mais pronunciados e definidos, os quais estão em boa concordância com

outros trabalhos [24, 27, 110].

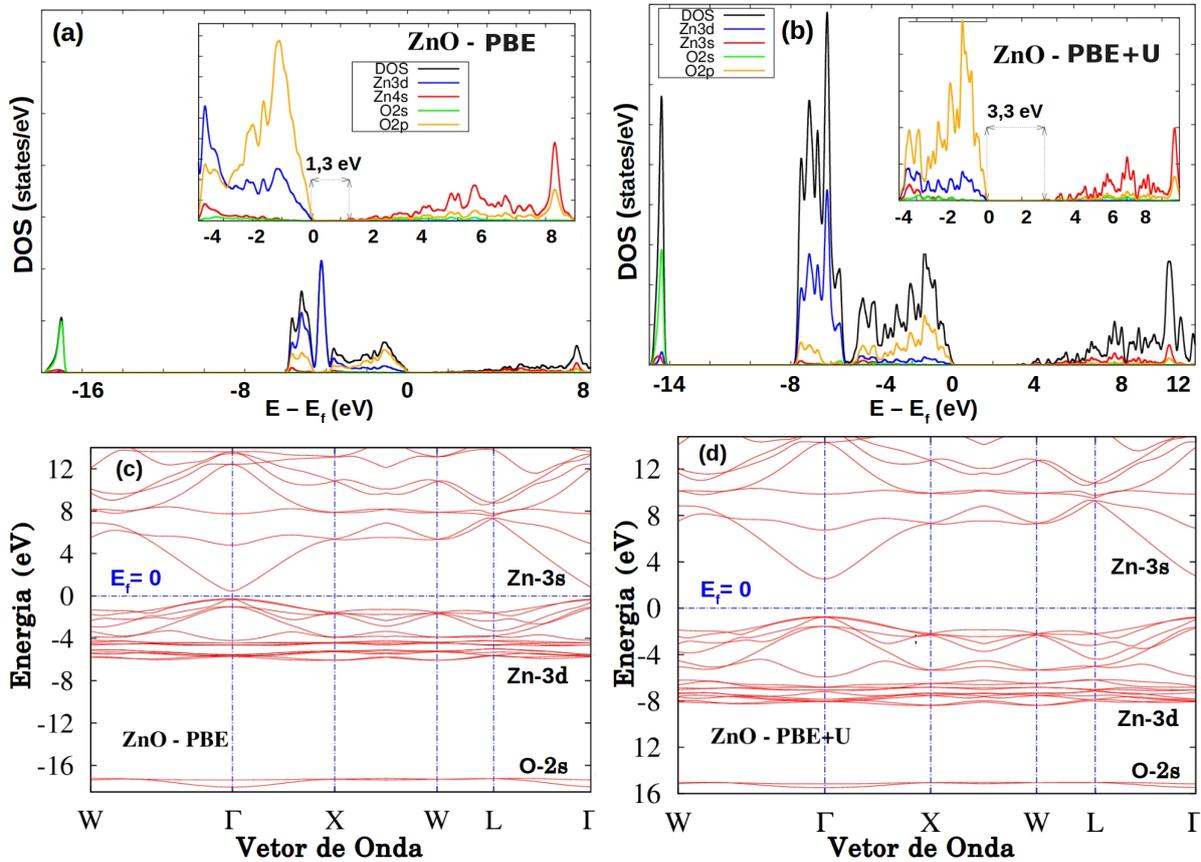


Figura 3.1 - Densidade de estados total e parcial do *bulk* ZnO: (a) sem correção Hubbard, (b) com correção Hubbard. Diagrama da estrutura de banda do *bulk* ZnO ao longo dos pontos de alta simetria da zona de Brillouin: (c) sem correção Hubbard, (d) com correção Hubbard.

Fonte: Autor.

Os espectros ópticos estão relacionados à dispersão da banda e às probabilidades de transições ópticas inter-bandas. Portanto, é interessante analisar a estrutura eletrônica em detalhes. As dispersões de banda para ZnO calculadas por DFT dentro de PBE e PBE+U são apresentadas nas Figuras 3.1(c) e (d). As características gerais das dispersões da banda estão de acordo com estudos anteriores, onde observa-se na Figura 3.1(d) que a parte inferior da banda de condução para ZnO está muito mais dispersa do que na parte mais alta da banda de valência, o que mostra que os buracos tem mais massa efetiva do que os elétrons da banda de condução (BC) [112, 113]. Conseqüentemente, a mobilidade de elétrons é muito maior do que a dos buracos. Além disso, os elétrons do  $O - 2p$  (que formam estados no topo da banda de valência) estão fortemente ligados aos seus átomos, o que mostra a redução da mobilidade dos buracos na banda de valência (BV). Assim,

espera-se que a contribuição dos buracos para a condutividade seja menor do que a dos elétrons na BC, embora a concentração do último seja menor do que a dos anteriores. Essas características enfatizam a natureza iônica predominante da ligação química, ou seja, elétrons de valência mais localizados e confinados.

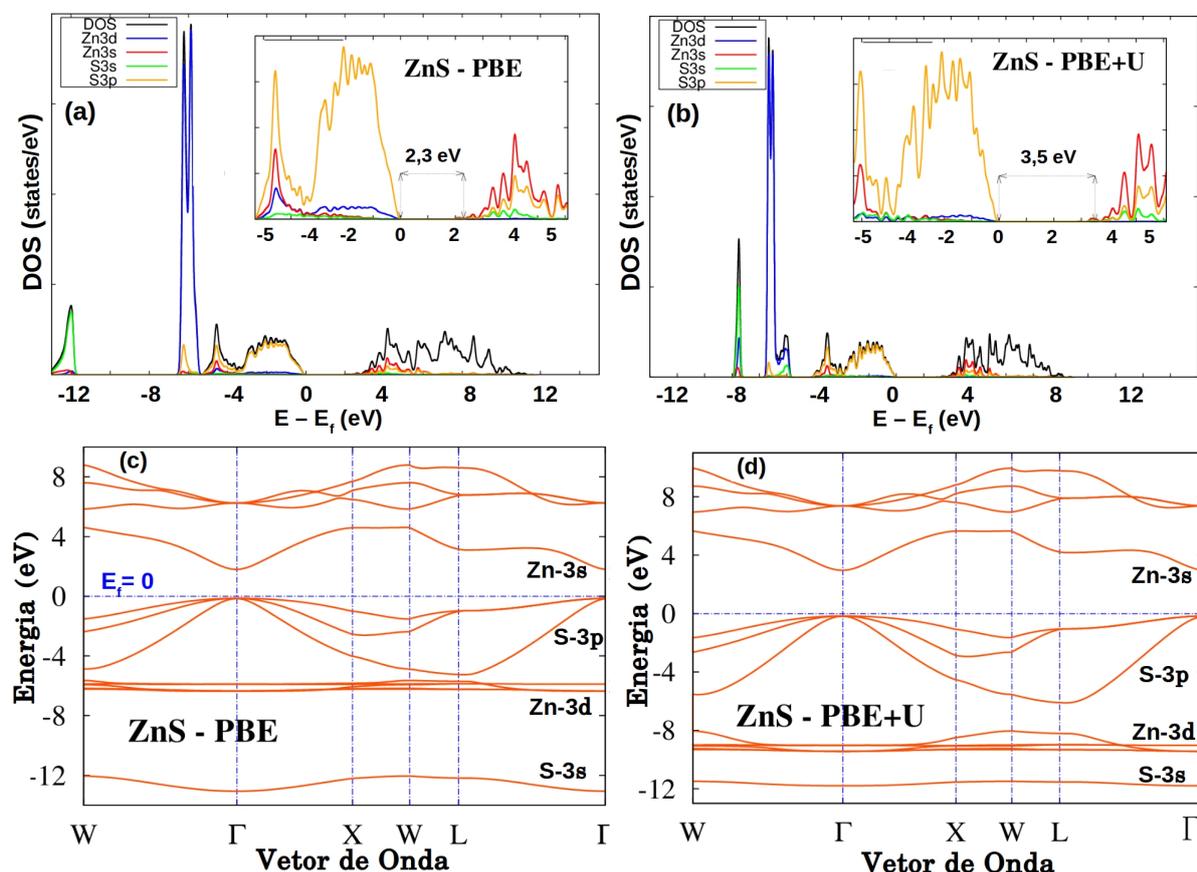


Figura 3.2 - Densidade de estados total e parcial do *bulk* ZnS: (a) sem correção Hubbard, (b) com correção Hubbard. Diagrama da estrutura de banda do *bulk* ZnS ao longo dos pontos de alta simetria da zona de Brillouin: (c) sem correção Hubbard, (d) com correção Hubbard.

Fonte: Autor.

A densidade de estados correspondente ao ZnS é mostrada na Figura 3.2(a) onde pode-se observar o *bandgap* subestimado à 2,3 eV usando o funcional PBE, além disso, a localização do estado Zn-3d novamente está na posição incorreta. Nesse sentido, continuou-se os cálculos já com o PBE+U, os resultados melhorados podem ser observados na Figura 3.2(b), naturalmente melhora em grande porcentagem tanto a localização como o *bandgap*, e encontramos que a parte mais baixa da banda de valência é proveniente principalmente dos estados S-3s e Zn-3d, no entanto na banda de condução principalmente provém dos estados Zn-3s e S-3p cuja contribuição aumenta na ordem Zn-3s > S-3p > S-3s em

intensidade.

A estrutura de banda eletrônica do semicondutor ZnS *bulk* é calculada usando o funcional PBE e PBE+U ao longo da direção de alta simetria na primeira zona de Brillouin como são representadas nas Figuras 3.2(c) e (d). A partir destas figuras, observa-se que a parte inferior da banda de valência são os estados S-3s, os quais estão bem localizados, e as bandas acima destes são principalmente os estados Zn-3d, os quais estão livres da dispersão. A banda larga altamente dispersada, a qual está situada entre  $\sim -5,4$  eV à  $E_f$  acima da banda Zn-3d são principalmente os estados S-3p que estão abaixo do nível de Fermi ( $E_f$ ) formando a parte superior da banda de valência. Acima do nível de Fermi, observa-se os estados Zn-3s os quais formam a parte mais baixa da banda de condução no qual também estão altamente dispersos. A diferença entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução no ponto  $\Gamma$  é chamada de energia *bandgap*  $E_g$  numa transição direta, isto é bem conhecido, e o valor de *bandgap* obtido usando o funcional de troca-correlação PBE subestima em 2,8 eV como pode ser visto na Figura 3.2(c) com respeito aos valores experimentais. Isto ocorre principalmente devido ao fato que eles têm forma simples e que não são suficientemente “flexíveis” para reproduzir com precisão tanto o funcional da energia de troca e correlação e sua derivada de carga [99]. No entanto, da Figura 3.2(d) podemos observar que o PBE+U melhora a descrição das propriedades eletrônicas, fixando e ajustando as posições das bandas, o valor de *bandgap* obtido com este funcional foi de 3,5 eV, o qual se encontra em bom acordo com a literatura [27, 110].

Também, foi estudado qualitativamente a densidade dos estados (DOS) em ZnSe em seu estado fundamental e densidade de estados projetados (PDOS) para os estados de cátions (Zn) e os estados do ânion (Se). Neste cálculo, usou-se um *k-mesh* de  $6 \times 6 \times 6$  na primeira zona de Brillouin, assim como utilizada para o ZnO, as Figuras 3.3(a) e (b) ilustram diferentes contribuições dos estados via PDOS para ZnSe, observa-se como a correção de Hubbard melhora a previsão da estrutura eletrônica, tais como o *bandgap* de 2 eV para 2,6 eV, tornando-se assim mais próximo do valor experimental. Na Figura 3.3(b) observa-se os resultados obtidos através dos cálculos de DFT+U, o pico mais intenso na banda de valência vem das contribuições dos estados Zn-3d situados em aproximadamente  $\sim -10$  eV, além disso observa-se que o calcogeneto (Se) domina os níveis de Se-5p próximo à energia de Fermi, na banda de valência. Por outro lado, na banda de condução predominam as contribuições dos estados 5s e 5p de ânion (Se) assim como os estados 3s e 3d do cátion (Zn) melhorando tanto a localização dos estados quanto o *bandgap* (2,6 eV), veja a Figura 3.3(b). De acordo com a nossa decomposição da densidade de estados parciais, mostramos que o mecanismo principal da ligação química é a hibridização entre os estados 5p do ânion Se com os estados 3d de Zn cátions no topo da banda de valência. Pode-se concluir que a

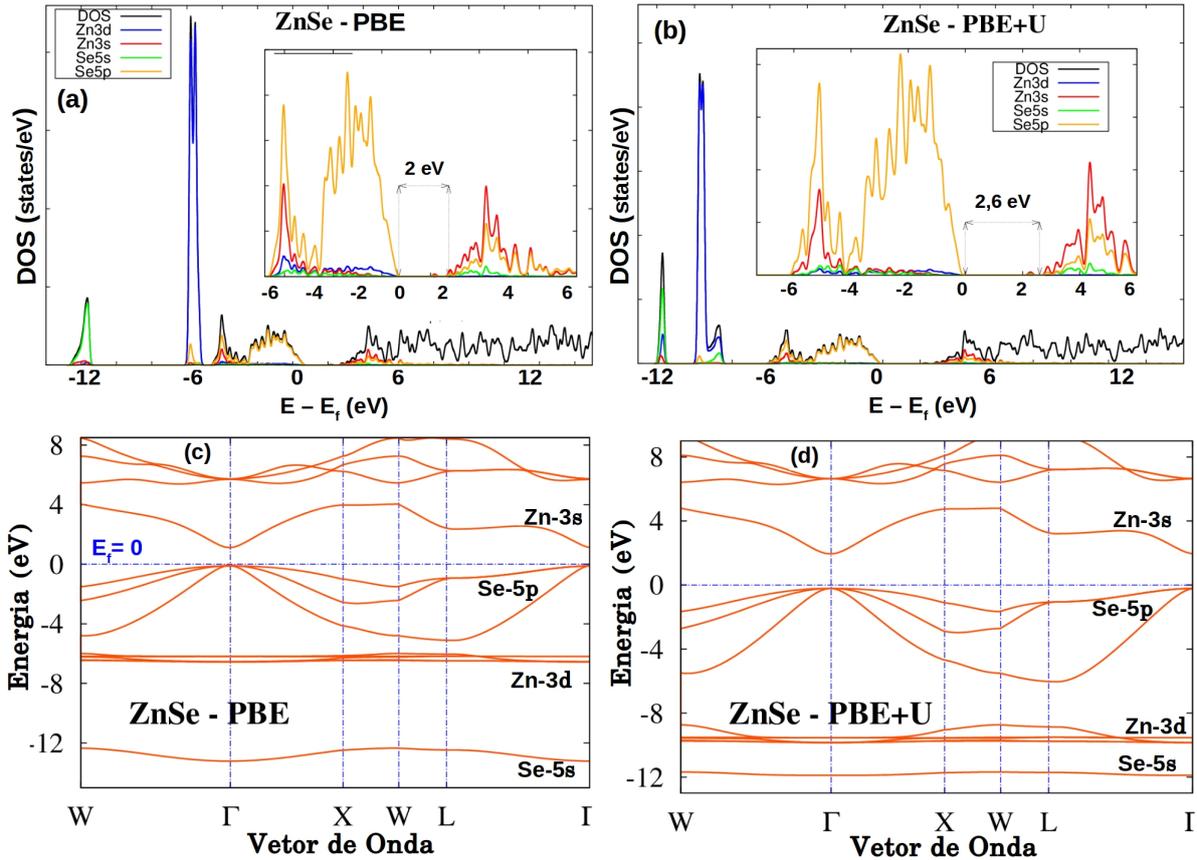


Figura 3.3 - Densidade de estados total e parcial do *bulk* ZnSe: (a) sem correção Hubbard, (b) com correção Hubbard. Diagrama da estrutura de banda do *bulk* ZnSe ao longo dos pontos de alta simetria da zona de Brillouin: (c) sem correção Hubbard, (d) com correção Hubbard.

Fonte: Autor.

ligação química do semiconductor ZnSe tem o caráter covalente e iônico simultaneamente.

Para entender melhor as propriedades eletrônicas dos semicondutores ZnSe na fase de blenda de zinco realizou-se a simulação usando um parâmetro de rede adequado calculado previamente. Os orbitais  $[3p^6 3d^{10} 4s^2]$  de Zn e  $[3d^{10} 4s^2 4p^4]$  de Se como estados de valência, os demais orbitais são considerados como estados de *core* de forma semelhante a um pseudopotencial. Os elétrons do Zn-3d representam um típico exemplo, já que a energia dos orbitais 3d são próximas aos níveis de energia dos elétrons de 4s e 4p. Além disso, a energia dos orbitais 3d é maior do que as do ânion. Nas Figuras 3.3(c) e (d) mostram-se as estruturas da banda eletrônica calculadas ao longo de várias linhas de alta simetria usando as aproximações PBE e PBE+U. Observa-se claramente que o valor de *bandgap* obtido 2 eV foi subestimado usando o funcional de troca e correlação PBE, em comparação com os resultados experimentais [114]. Esta subestimação do *bandgap* deve-se principalmente pelo erro de auto-interação que surge nos estados ocupados (banda de valência) em DFT e nos

estados desocupados (banda de condução) na teoria de Hartree-Fock [115]. Considerando a estrutura de banda “verdadeira”, então a DFT com um funcional semi-local apresenta erros de deslocalização dos estados o qual é uma consequência do erro de auto-interação, reduzindo assim o *bandgap*; na teoria de Hartree-Fock tem o mesmo problema, mas aqui acontece nos estados desocupados (banda de condução) [115]. Por essa razão, estudamos as propriedades eletrônicas do material ZnSe com o método PBE+U, o que permite corrigir o valor de *bandgap*. Para ter exatidão nos cálculos da estrutura de banda e densidade de estados, usou-se o parâmetro de rede  $a = 5,70 \text{ \AA}$  de uma estrutura cúbica (da Tabela 3.1) o qual já foi obtido com o método PBE+U. Da Figura 3.3(d) pode-se ver claramente que a energia de *bandgap* é corrigida a 2,6 eV porém observa-se que, na região da banda de valência, há uma dispersão substancial de bandas nos ramos WT e GX e há também uma pequena dispersão na direção L $\Gamma$  que demonstra uma fraca interação entre as camadas. Essas bandas ao longo do L $\Gamma$  mostram os estados eletrônicos localizados.

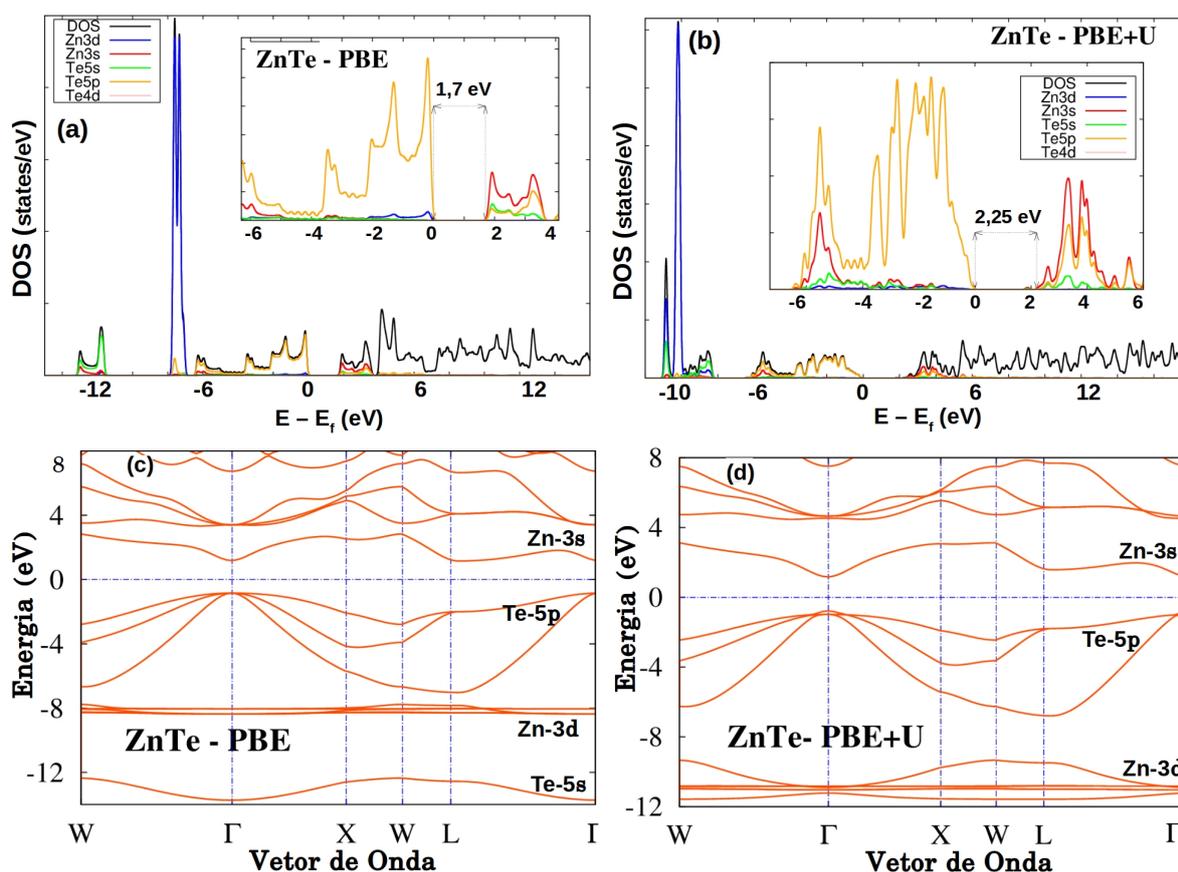


Figura 3.4 - Densidade de estados total e parcial do *bulk* ZnTe: (a) sem correção Hubbard, (b) com correção Hubbard. Diagrama da estrutura de banda do *bulk* ZnTe ao longo dos pontos de alta simetria da zona de Brillouin: (c) sem correção Hubbard, (d) com correção Hubbard.

Fonte: Autor.

Nas Figuras 3.4(a) e (b) são apresentadas as curvas de DOS e PDOS para o ZnTe *bulk* dentro das abordagens PBE e PBE+U. A partir das figuras de PDOS, observa-se que a banda de valência (BV) é principalmente composta pelos estados de Te-5*p* e Zn-3*d*. A banda de condução (BC) é composta principalmente pelos estados de Zn-3*s* e com pequenas contribuições dos estados Te-5*p* e Te-5*s*. O método PBE+U melhora a organização da densidade de estados e conseqüentemente ajusta o valor de *bandgap* de 1,7 eV para 2,25 eV. Transição direta, a diferença de energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução no ponto  $\Gamma$ , é 1,7 eV (Figura 3.4(c)). Esse resultado está claramente subestimado comparado como o valor experimental de 2,26 eV [103]. Usando as correções de Hubbard, os resultados ajustados apresentam-se na Figura 3.4(d).

Esses resultados obtidos para os *bulk*, os quais confirmam que a correção de Hubbard melhora os resultados obtidos com PBE significativamente principalmente no que diz respeito à descrição das propriedades eletrônicas para os semicondutores estudados, fornecendo uma estimativa mais precisa das propriedades. Tendo em vista que esses sistemas (ZnX) são geralmente tratados com funcionais de troca-correlação híbridos [80, 81].

### 3.3 Superfície (1 $\bar{1}$ 00) do ZnO e a interface ZnO/ZnX (X=S, Se, Te)

#### 3.3.1 Estrutura da Superfície (1 $\bar{1}$ 00) de ZnO

Estudos experimentais reportam que a direção preferencial de crescimento para ZnO-w é paralela ao eixo-c de sua estrutura. Isto é, a direção [0001] como pode-se observar na Figura 3.5(b). Dessa forma, as superfícies que constituem para a maior área exposta são geralmente aquelas que formam as 6 faces laterais do cristal hexagonal ou também chamadas de faces não-polares. Conforme pode ser constatado por diversos trabalhos experimentais [116, 117] e também por cálculos teóricos [118], as superfícies mais frequentemente expostas são (1 $\bar{1}$ 00), (11 $\bar{2}$ 0) e (10 $\bar{1}$ 0). Trabalhos teóricos mostram que a superfície (1 $\bar{1}$ 00) é mais estável por uma diferença de energia de superfície de apenas 0,2 J/m<sup>2</sup> em relação às outras superfícies mencionada acima. Além disso, a superfície (1 $\bar{1}$ 00) é mais frequentemente obtida experimentalmente, assim, utilizaremos no presente trabalho as superfícies (1 $\bar{1}$ 00) para gerar as interfaces ZnO/ZnX que são o objetivo principal desse capítulo. Os cálculos foram realizados relaxando 12 camadas em um *slab* simétrico (sem camadas fixas) da superfície (1 $\bar{1}$ 00) usando um vácuo de separação de 7Å entre as superfícies. O número de camadas foi determinado por meio da estabilidade e da convergência em energia, isto é, que a variação da energia total é muito pequena, assim é considerado estável. Neste trabalho, a energia de superfície (1 $\bar{1}$ 00) não foi calculada, pois outros trabalhos da literatura já o fizeram e mostraram ser esta a face mais estável [118]. Isso foi previamente testado para garantir que não houvesse interação entre as superfícies. A superfície de ZnO rela-

xada utilizada nos cálculos é mostrada na Figura 3.5(a). Após uma relaxação com célula variável, os parâmetros de rede resultantes foram  $a = 6,40 \text{ \AA}$ ,  $b = 39,54 \text{ \AA}$  e  $c = 5,42 \text{ \AA}$ , com critérios de convergência para energia e força de  $10^{-4} \text{ Ryd}$  e  $10^{-3} \text{ Ryd/Bohr}$ , respectivamente. Foram calculadas as curvas de DOS e PDOS como pode-se observar na Figura 3.6(a). Nela, observa-se a redução do *bandgap* de 3,3 eV para 2,9 eV para a superfície ZnO e o alargamento dos estados Zn-3*d*, o qual deve-se principalmente aos átomos que compõem a primeira camada (superfície) da estrutura. Esse fenômeno pode ser atribuído à menor distância de ligação entre Zn e O na primeira camada, para compensar o menor número de coordenação na superfície. A DOS total e a DOS projetada são mostradas na Figura 3.7(a). Em todos os casos, 0 eV corresponde ao nível de Fermi. Também podemos observar que a redução do *bandgap* de 0,3 eV em relação a estrutura *bulk* ocorre por um alongamento dos estados O-2*p* e Zn-3*s* a partir da banda de valência e da banda de condução, respectivamente [119].

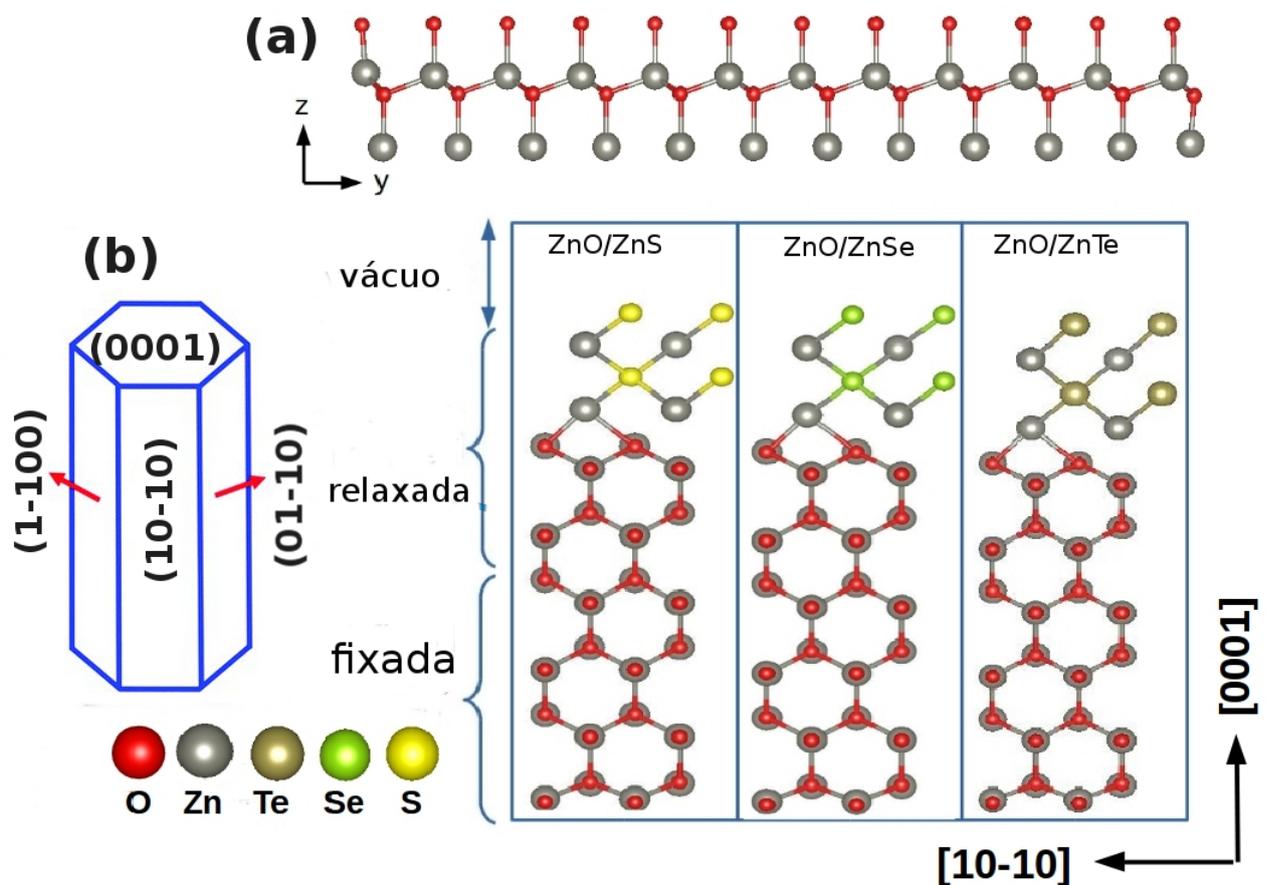


Figura 3.5 - (a): Superf\u00edcie relaxada do ZnO utilizada nos c\u00e1lculos, (b): Superf\u00edcie de ZnO com monocamada de ZnX c\u00fabicas antes da relaxa\u00e7\u00e3o, a superf\u00edcie \u00e9 repetida na dire\u00e7\u00e3o x e z para melhor visualiza\u00e7\u00e3o da estrutura resultante.

Fonte: Autor.

### 3.3.2 Estrutura das interfaces ZnO/ZnX (X=S, Se, Te)

Para estudar as interfaces ZnO/ZnX, o número de camadas de ZnO ( $1\bar{1}00$ ) foi reduzido de 12 para 6, mantendo as 4 camadas inferiores fixas durante a relaxação (*slab* assimétrico) de maneira a reduzir o custo computacional do cálculo mantendo a mesma energia por átomo do modelo simétrico de 12 camadas. Nele foi adsorvida as camadas de ZnX (X=S, Se, Te) como pode ser observado na Figura 3.5(b). As mudanças na estrutura eletrônica foram discriminadas através das curvas de DOS e PDOS.

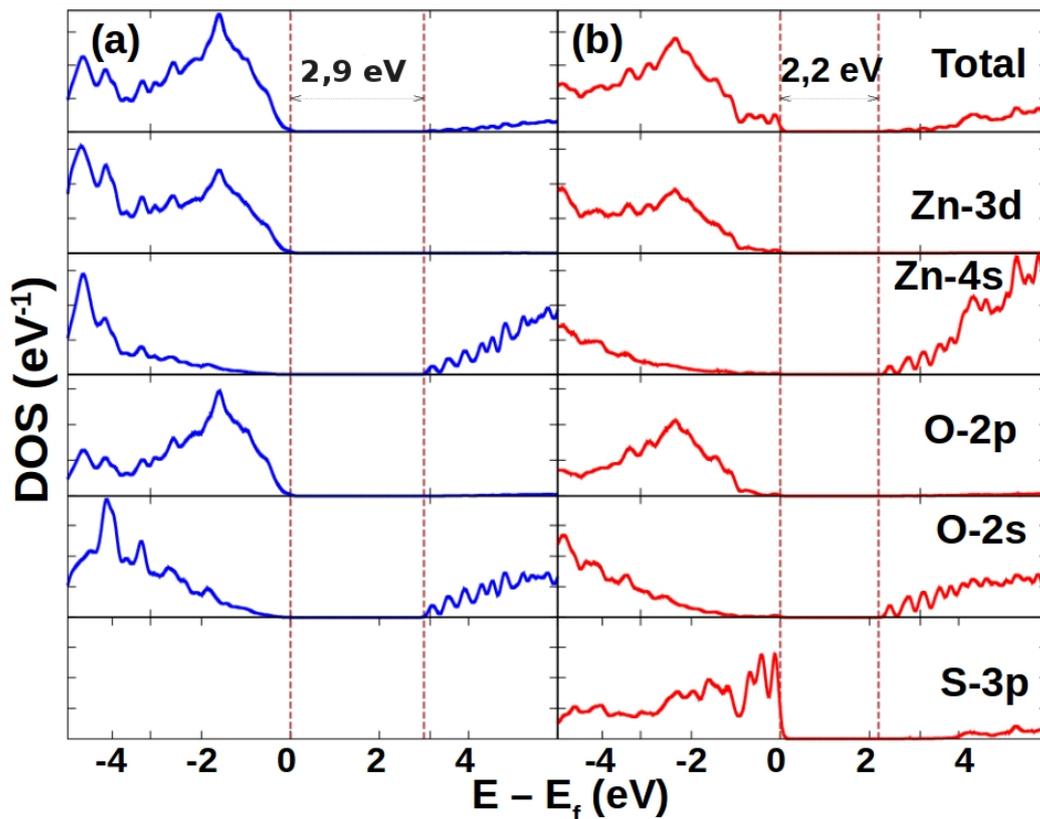


Figura 3.6 - Densidade de estados total e parcial de (a) superfície de ZnO ( $1\bar{1}00$ ) com correspondentes composições orbitais (b) a interface ZnO/ZnS. O nível de Fermi sempre está em 0 eV.

Fonte: Autor.

A primeira *slab* assimétrica construída foi para a interface ZnO/ZnS, baseada em estudos tanto experimentais [120, 121] quanto teóricos [122] das superfícies de ZnS, optou-se pela formação do ZnS cúbico seguindo a sua direção de crescimento preferencial [001] por ser a mais comum experimentalmente [122]. Nele, foram usadas 2 camadas de ZnS colocadas sobre a superfície de ZnO. O número de camadas foi escolhido de forma a buscar uma representação de decoração da superfície do ZnO, o mais similar ao experimento [24].

Sabemos portanto que esta parametrização atua diretamente sobre o resultado, porem justamente isso queríamos avaliar.

As curvas de DOS e PDOS calculadas para a superfície  $(1\bar{1}00)$  do ZnO com 2 camadas de ZnS são mostradas nas Figuras 3.6(a) e (b), na parte (a) da figura observa-se as DOS total e parciais da superfície de ZnO, e na parte (b) é apresentada a densidade de estados total e parcial para a interface ZnO/ZnS, onde podemos observar que os estados S-3p causam uma redução do *bandgap* eletrônico de 0,7 eV em relação a superfície limpa de ZnO, resultando em um *bandgap* de 2,2 eV para a interface. Essa diminuição do *bandgap* eletrônico está de acordo com resultados experimentais de Rai *et al.* [34], onde mostrou-se também uma redução de *bandgap* para o ZnO/ZnS *core-shell* onde eles atribuíram principalmente que há uma transição indireta de tipo-II espacialmente facilitada pela transição de interface abrupta entre o ZnO e o ZnS. Esse efeito também pode levar a um *red shift* sobre a absorção (deslocamento para baixas energias) para ZnO, o qual foi mostrado em trabalho recente [24, 39]. Na Figura 3.9(a) mostra-se o esquema da banda de alinhamento de tipo-II para o sistema ZnO/ZnS.

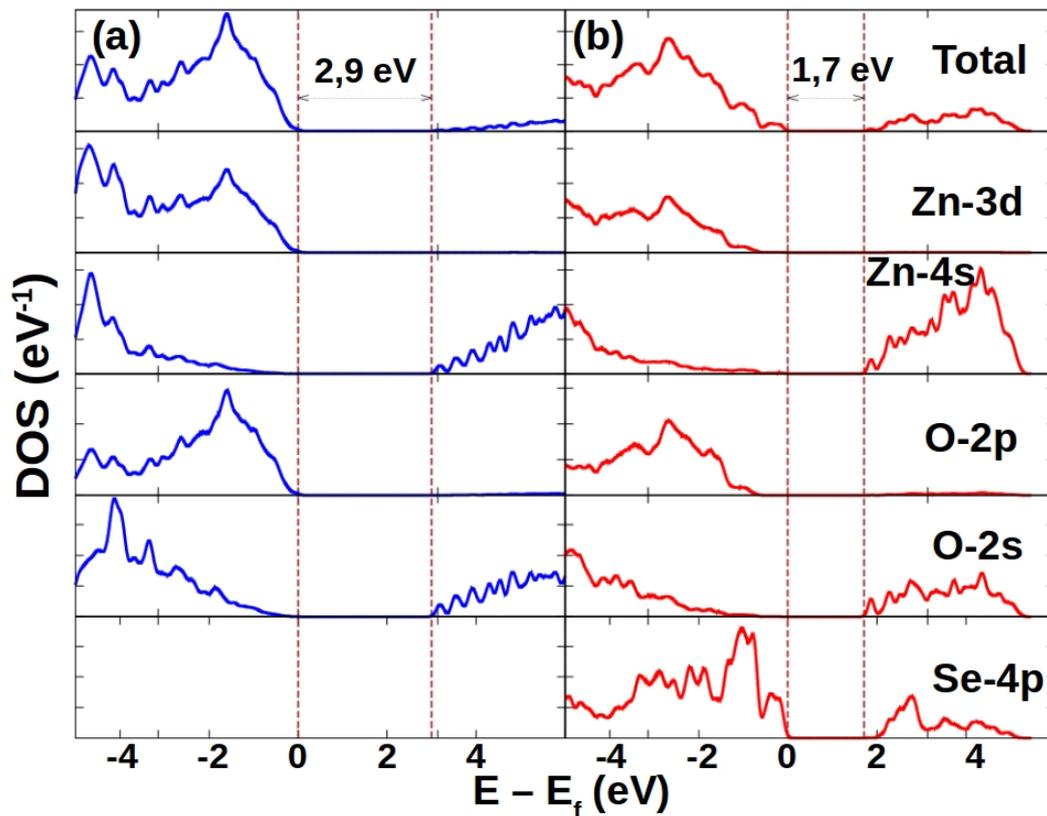


Figura 3.7 - Densidade de estados total e parcial de (a) superfície de ZnO  $(1\bar{1}00)$  com correspondentes composições orbitais (b) a interface ZnO/ZnSe. O nível de Fermi sempre está em 0 eV.

Fonte: Autor.

Pode-se observar que a principal mudança ocorre sobre o estado  $Zn-4s$ , tanto sobre a banda de valência quanto de condução. Entretanto pode-se notar que para a banda de valência ocorre a perda de contribuições dos estados  $Zn-3d$ ,  $O-2p$  e  $O-2s$ . Os dois últimos são típicos doadores de elétrons para uma excitação. Logo isso pode comprometer sua resposta como fotoeletrodo. Além disso, é evidente que a redução do *bandgap* é inteiramente associada a presença do  $S-3p$  como é um estado mais externo do enxofre é natural sua forte contribuição.

Na Figura 3.7(b) similar comportamento foi observado para a interface  $ZnO/ZnSe$ , levando a uma diminuição no *bandgap* de 2,9 eV em relação a superfície limpa de  $ZnO$ , reduzindo a um *bandgap* de 1,71 eV como pode-se observar na figura. Esta diminuição de *bandgap* eletrônico concorda com os resultados experimentais que sintetizaram os sistemas  $ZnO/ZnSe$  *core-shell* e testaram as propriedades fotovoltaicas [40, 41, 123–125].

Para entender a origem da redução do *bandgap* na interface  $ZnO/ZnSe$ , em relação às superfícies de  $ZnO$ , pode-se observar que a parte máxima da banda de valência (VBM) o estado  $Se-4p$  está situado em região de mais alta energia do que o estado  $O-2p$  (Figura 3.7(b)), e portanto seu *bandgap* é essencialmente determinado por  $Se-4p$  do VBM e  $Zn-4s/O-2s$  do mínimo da banda de condução (CBM). Além disso, observa-se deslocamento para altas energias do estado  $Se-4p$  de VBM, enquanto os estados  $Zn-4s/O-2p$  de CBM deslocam-se ligeiramente para energias mais baixas. O resultado total dessas tendências opostas é a redução do *bandgap* para a interface  $ZnO/ZnSe$ . Da literatura obtém-se que a redução do *bandgap* nas interfaces pode ser principalmente por dois fatores [126]. Um deles tem como causa o efeito de polarização no meio da interface entre o Zn e O, mas este fator poderia ser menos significante que a distorção das redes nas superfícies de  $ZnO$  devido a bicamada de  $ZnSe$  sobre  $ZnO$  representando um forte *mismatch*. Na Figura 3.9(b) também foi mostrado um esquema construído para a banda de alinhamento de tipo-II para o sistema  $ZnO/ZnSe$ . Por outro lado, Jianchao *et al.* [35] mostrou uma redução de *bandgap* a 1,69 eV para o sistema  $ZnO/ZnSe$ , que é menor que o apresentado no presente capítulo, mas está muito próximo.

Como mostra-se, o sistema  $ZnO/ZnSe$  possui as transições mais próximas entre o VBM da banda de valência do  $ZnO$  e do  $ZnSe$ , o que exige menor energia para uma excitação e assim torna este sistema um forte candidato a fotoeletrodo. Além disso, a densidade de estados próximos ao topo da banda de valência do sistema  $ZnO/ZnSe$  é intensa para o estado  $Se-4p$ .

Esta mesma abordagem foi estendida para a interface  $ZnO/ZnTe$ . Nela obteve-se suas propriedades eletrônicas através dos cálculos de DOS e PDOS como é mostrado na Fi-

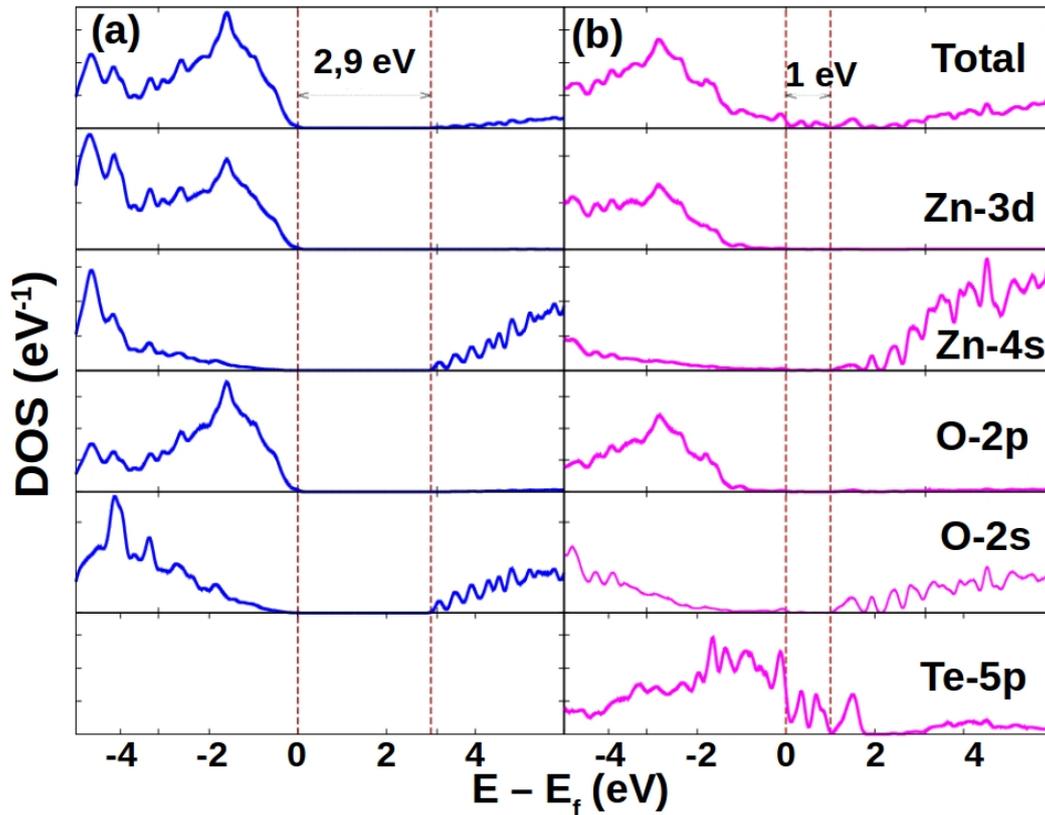


Figura 3.8 - Densidade de estados total e parcial de (a) superfície de ZnO ( $1\bar{1}00$ ) com correspondentes composições orbitais (b) a interface ZnO/ZnTe. O nível de Fermi sempre está em 0 eV.

Fonte: Autor.

gura 3.8(b). Da figura apresentada observa-se que nos estados mais altos ocupados as contribuições são, principalmente, dos estados Zn-3d, O-2p e Te-5p, enquanto os estados desocupados são os Zn-4s e O-2s. No entanto, observa-se uma sobreposição com os estados Te-5p significativa o que evidencia hibridização na interface. Observa-se que próximo ao nível de Fermi, surgiu uma zona de transição entre os estados ZnO e ZnTe, o que evidencia que essa transição corresponde a primeira camada de ZnTe, o que facilitaria esta transferência de cargas entre ZnO para o ZnTe e também atua como uma zona de depleção para reduzir a densidade eletrônica espacialmente.

A partir da Figura 3.9(c) pode-se observar o diagrama de alinhamento de banda para o sistema ZnO/ZnTe, no qual observa-se um *bandgap*  $\sim 1$  eV com uma sobreposição do orbital Te-5p, este resultado concorda com um recente trabalho experimental [22]. Portanto, essa borda de absorção é atribuída ao alinhamento de banda do tipo-II e os portadores de cargas estão espacialmente separados, levando a transições indiretas entre as bandas de valência e condução da interface. O alinhamento dos níveis de energia para a interface

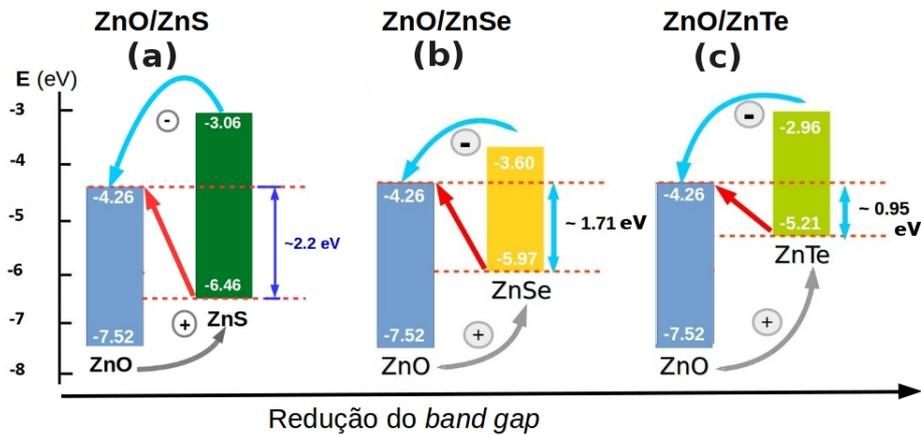


Figura 3.9 - Modificação da banda de alinhamento na formação de interfaces ZnO/ZnX e seus correspondentes processos de transferência de carga.

Fonte: Autor.

ZnO/ZnTe é desenhado como mostrado na Figura 3.9(c), nele observa-se as bandas entre os estados Zn-4s e Te-5p a qual foi modificada significativamente, resultando na borda de absorção em  $\sim 0,95$  eV para a interface ZnO/ZnTe. Luo *et al.* [36] estudaram experimentalmente a heteroestrutura de ZnO/ZnTe para aplicar a células solares sensibilizadas, e mostraram que a heteroestrutura apresenta o alinhamento do tipo-II, e com resultado de *bandgap* de 1 eV para a ZnO/ZnTe, os quais são resultados semelhantes com os nossos.

A contribuição da camada de ZnS evidencia uma transição que está associada à primeira camada de ZnS (a camada interfacial), assim, a interface facilita a introdução de portadores de carga provenientes do ZnS na camada de ZnO, como pode ser observado na Figura 3.10(a). Por outro lado, na interface ZnO/ZnSe os elétrons e buracos que estão espacialmente separados atuam como uma zona depleção com gradiente de cargas nos átomos de Zn e Se da camada de ZnSe, os quais diminuíram em magnitude relativa ao ZnSe em *bulk* em  $0,7067e$  em média. Assim, as cargas nos átomos de Zn e O das camadas de ZnO foram menos afetadas, apenas em  $0,0487e$  em média. Além disso, a distribuição das cargas acumuladas é confinada na camada 6 do lado do ZnO como pode ser visto na Figura 3.10(b). Finalmente, a redistribuição das cargas acumuladas ocorre principalmente entre a 6ª camada de ZnO e a 1ª camada de ZnTe na interface, como pode ser observado na Figura 3.10(c). No entanto, esse acúmulo de carga não favorece a redução da taxa de recombinação de buracos e elétrons, como observado no caso de ZnO/ZnS e ZnO/ZnSe, pois de acordo com a análise de cargas há uma mesma concentração de cargas em ambos os lados. Assim a Figura 9 representa a situação onde ao ocorrer o alinhamento de bandas as cargas dos estados O2p e O2s, podem ser transferidas para os estados do topo das ban-

das de valência dos sistemas ZnX e assim serem fotoexcitadas para a banda de condução do ZnO por meio de uma energia menor que a energia necessária para a transição dentro da própria banda do ZnO.

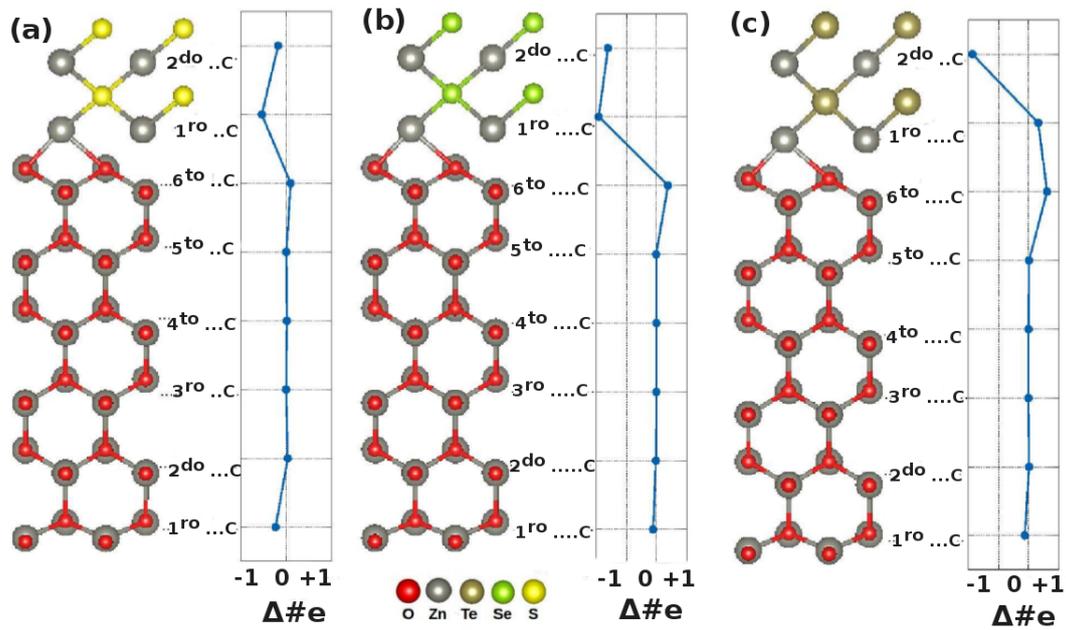


Figura 3.10 - As interfaces ZnO/ZnX e o aumento (acumulação) e diminuição de cargas nas interfaces. Os valores foram subtraídos dos valores de *background bulk*. As linhas sólidas são guias para os olhos.

Fonte: Autor.

## 4 PERFORMANCE DE FUNCIONAIS DE TROCA E CORRELAÇÃO PARA ZnX (X = O, S, Se e Te), ZnF<sub>2</sub> e ZnO/ZnF<sub>2</sub>

No presente Capítulo<sup>1</sup>, realizamos os cálculos das propriedades estruturais e eletrônicas dos compostos ZnX, bem como, da interface ZnO/ZnF<sub>2</sub>, como, por exemplo, parâmetro da rede e o *bandgap*, usando cálculos de primeiros princípios baseados em DFT, tais como PBE, PBE+U e HSE.

Na abordagem de funcionais HSE é introduzido nos cálculos a dependência no intervalo de separação de  $1/r$  do potencial de Coulomb [127]:  $1/r = SR_\omega(r) + LR_\omega(r)$ . A troca exata de Hartree-Fock é considerada de curto-alcance ( $SR_\omega(r)$ ) e  $LR_\omega(r)$  como longo-alcance, o qual é determinado em um intervalo de parâmetro empírico  $\omega$  [128],  $E_{XC}^{HSE} = \alpha E_X^{HF,SR}(\omega) + (1 - \alpha)E_X^{PBE,SR}(\omega) + E_X^{PBE,LR}(\omega) + E_C^{PBE}$ . O intervalo dos parâmetros de HSE são  $0 \leq \omega \leq \infty$  e  $0 \leq \alpha \leq 1$ . Definindo  $\omega = 0,2 \text{ \AA}^{-1}$  corresponde ao HSE06 [129,130]. O segundo parâmetro empírico  $\alpha$  é a fração de mistura da troca exata não local com a troca local PBE. Normalmente, a fração da troca exata na teoria de Hartree-Fock ( $\alpha$ ) é assumido ser  $\alpha = 0,25$  [127].

Utilizamos dois funcionais que fornecem grandes melhorias em relação ao padrão dos cálculos de DFT, em particular PBE+U e HSE, este último foi usado alterando a troca exata em um  $\alpha$  de 5 a 25 %, para entender o comportamento do *bandgap*. Os cálculos de ZnO/ZnF<sub>2</sub> são realizados via PBE+U, devido a boa concordância entre resultados e custo computacional. Além disso, é conhecido que uma descrição correta da estrutura eletrônica leva a uma melhor compreensão de seus efeitos sinérgicos. Então é possível fornecer uma previsão ampla e precisa dos resultados experimentais a partir de uma abordagem de DFT bem resolvida.

### 4.1 Abordagem Teórica e Detalhes Computacionais

Realizamos cálculos de teoria do funcional da densidade com polarização de *spin* (SDFT - *Spin Density Functional Theory*), para investigar as aproximações para o funcional de troca e correlação: a aproximação de gradiente generalizado semilocal, formulada por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [51]. O funcional híbrido não-local, especificamente o funcional híbrido Coulomb *screened*, proposto por Heyd, Scuseria e Ernzerhof (HSE06) [129]. E método DFT+U, especificamente, a implementação PBE+U, onde o termo Hubbard U é aderido para melhorar a performance do funcional PBE sobre os orbitais *d* e *f* [52]. Na abordagem de DFT-híbrido, uma fração do PBE-padrão,  $E_X^{PBE}$ , é substituída pelo termo de troca de Fock não-local,  $E_X^{HF}$ , enquanto a parte de correlação é usada do funcional

---

<sup>1</sup>O presente capítulo foi submetido na revista *The Journal of Physical Chemistry*, (2020) American Chemical Society.

PBE-padrão,  $E_C^{PBE}$ . Consequentemente, o funcional DFT-híbrido é escrito como  $E_{XC}^{hybrid} = (1 - a)E_X^{PBE} + aE_X^{HF} + E_C^{PBE}$ . O *screened* do funcional híbrido HSE resulta do uso de uma função de erro complementar para cortar o ajuste de longo-alcance de Coulomb o kernel  $1/r$  no  $E_X^{HF}$ . Além disso, um parâmetro de *screening* de 0,206 a.u. foi usado [128]. No caso de PBE+U, empregamos a abordagem rotacionalmente invariável proposta por Dudarev *et al.* [52], onde apenas a diferença entre os parâmetros Coulomb  $U$  e de troca  $J$  é levada em consideração ( $U_{eff} = U - J$ ). O  $U_{eff}$  é aplicado aos estados  $d$  e  $p$ . O PBE+U pode corrigir a maioria dos erros devido à auto-interação, por exemplo, em nosso trabalho recente [131], obtivemos uma melhoria significativa na descrição do ZnX *bandgap* usando a metodologia PBE+U. Para resolver as equações de Kohn-Sham, usamos o método do projetor de onda aumentada (PAW - *projector augmented wave*) [55], como implementado no pacote computacional VASP-*Vienna Ab-initio Simulation Package* [56]. A interação entre os núcleos iônicos e os elétrons de valência é descrita pelo padrão dos projetores PAW fornecidos no VASP. As energias de corte de 400 eV e 800 eV foram utilizadas para obter os volumes de equilíbrio cúbico e hexagonal do *bulk* através das minimizações das forças atômicas e do tensor de *stress*, respectivamente. Para a integração na zona de Brillouin dos sistemas *bulks*, empregamos o método Monkhorst-Pack [132] com redes de pontos  $\mathbf{k}$  de  $13 \times 13 \times 7$  e  $7 \times 7 \times 7$  para os sistemas hexagonal e cúbico, respectivamente. A convergência total de energia foi ajustada para  $10^{-5}$  eV e todos os sistemas *bulks* foram otimizados até que as forças atômicas fossem menores que 0,01 eV/Å. Os testes de convergência para os ZnX e ZnF<sub>2</sub> são apresentados no Apêndice B. Investigamos o desempenho do funcional HSE06 na descrição dos sistemas *bulks* (ZnX e ZnF<sub>2</sub>), isto é, variamos a troca exata (AEXX) de 0% (PBE) à 25% (variando por 5%). O AEXX especifica a fração da troca exata em um cálculo usando o funcional híbrido (Hartree-Fock/DFT). Com isso, pretendemos verificar o papel da localização eletrônica nas estruturas atômicas e eletrônicas de sistemas *bulk*. Para PBE+U, buscamos a descrição correta das posições orbitais relativas em relação ao nível de Fermi. Assim, consideramos os valores  $U_{eff}$  a partir de um procedimento de resposta linear auto-consistente [133], que descreve o valor correto de *bandgap* para o ZnO (3,32 eV) e, simultaneamente, obtém a posição correta dos estados  $d$  e  $p$  na banda de valência [131]. Neste trabalho, encontramos boa correlação usando  $U_{Zn,d} = 10$  eV e  $U_{O,p} = 7,74$  eV,  $U_{S,p} = 3,50$  eV,  $U_{Te,p} = 3,90$  eV,  $U_{F,p} = 7,50$  eV, e  $U_{Se,p} = 3,50$  eV para ZnO, ZnS, ZnTe, ZnF<sub>2</sub>, e ZnSe, respectivamente.

#### 4.1.1 Geometria e otimização estrutural dos Sistemas *Bulk* ZnX

Todos os nossos cálculos foram realizados considerando as estruturas cristalinas de menor energia, ou seja, a estrutura hexagonal de wurtzita para *bulk* ZnO (veja a Figura 1.3) assim como utilizada para os outros sistemas e para estruturas cúbica de blenda de zinco de ZnX

Tabela 4.1 - Parâmetros de rede para wurtzita hexagonal de ZnO ( $a$  e  $c$  em Å), blenda de zinco cúbico ZnX, (X = S, Se, Te), e tipo rutilo ZnF<sub>2</sub>, obtidos com DFT-PBE, DFT-PBE+U, e aproximações DFT-HSE, comparado com estudos experimentais (Exp.) e teóricos (Teo.).

	PBE	Erro <sup>1</sup>	PBE+U	Erro <sup>2</sup>	HSE (25%)	Erro <sup>3</sup>	Exp.	Teo.
ZnO	$a = 3,28$	1,2	3,13	-3,4	3,23	-0,31	3,24 [96]	3,35 [97]
	$c = 5,30$	2,1	5,05	-2,7	5,22	0,58	5,19 [96]	5,36 [97]
ZnS	$a = 5,44$	0,4	5,25	-3,1	5,40	-0,18	5,41 [98]	5,54 [99]
ZnSe	$a = 5,73$	1,0	5,64	-0,5	5,68	0,35	5,66 [134]	5,75 [101]
ZnTe	$a = 6,18$	1,1	6,16	0,8	6,13	0,33	6,11 [135]	6,19 [103]
ZnF <sub>2</sub>	$a = 4,80$	2,1	4,58	-2,5	4,60	-2,3	4,70 [46]	4,78 [136]
	$c = 3,18$	1,6	2,99	-4,5	3,11	-0,63	3,13 [46]	3,17 [136]

<sup>1</sup> Erro relativo (%) do PBE em relação aos dados experimentais.

<sup>2</sup> Erro relativo (%) do PBE+U em relação aos dados experimentais.

<sup>3</sup> Erro relativo (%) do HSE em relação aos dados experimentais.

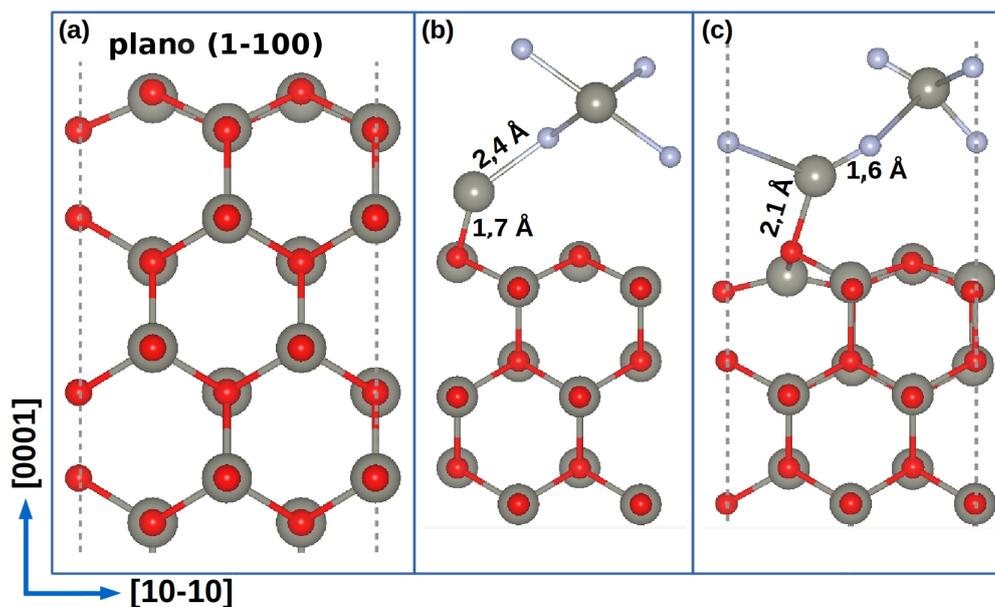


Figura 4.1 - Representação esquemática da estrutura do *slab*: (a) a superfície otimizada de óxido de zinco wurtzita com o plano não polar (1-100) é mais frequentemente usada para crescimento epitaxial na direção [10-10]. (b) Na superfície (1-100), estamos acoplando a bicamada de ZnF<sub>2</sub> (não otimizada) (c) Resultado do relaxamento de ZnO/ZnF<sub>2</sub>, usando 15 Å de vácuo.

Fonte: Autor.

pode ser observada na Figura 1.4. Os parâmetros de rede obtidos em nossos cálculos com diferentes PBE, PBE+U e HSE são apresentados na Tabela 4.1, os quais são comparados com resultados de trabalhos experimentais e teóricos [96,98,137]. Na Tabela 4.1 mostra-se

Tabela 4.2 - O *bandgap*  $E_g$  (eV) para wurtzita hexagonal ZnO, ZnX (X = S, Se, Te) na fase cúbica de blenda de zinco e ZnF<sub>2</sub> na estrutura do tipo rutilo, nas abordagens DFT-PBE, DFT-PBE+U, e aproximações não-locais HSE, comparado com dados experimental (Exp.) e teórico (Teo.).

	PBE	Erro <sup>1</sup>	PBE+U	Erro <sup>2</sup>	HSE (25%)	Erro <sup>3</sup>	Exp.	Teo.
ZnO	1,90	-42,8	3,15	-5,1	2,70	-18,7	3,32 [96]	3,32 [139]
ZnS	2,20	-42,4	3,30	-13,6	3,80	-0,5	3,82 [140]	3,72 [141]
ZnSe	1,70	-39,7	2,50	-11,3	2,85	1,1	2,82 [109]	2,60 [142]
ZnTe	1,60	-33,0	1,60	-33,0	2,40	0,4	2,39 [108, 109]	2,20 [139]
ZnF <sub>2</sub>	3,40	-51,4	6,40	-8,57	5,45	-22,1	~7 [143]	6,48 [144]

<sup>1</sup> Erro relativo (%) do PBE em relação aos dados experimentais.

<sup>2</sup> Erro relativo (%) do PBE+U em relação aos dados experimentais.

<sup>3</sup> Erro relativo (%) do HSE (25%) em relação aos dados experimentais.

uma leve superestimação dos parâmetros estruturais com os cálculos de PBE, o que é bem conhecido da literatura. Os parâmetros de rede são levemente superestimados por 1,2% para  $a$  e 2,1% para o parâmetro  $c$  no caso de ZnO, 0,4% em ZnS, 1,0% em ZnSe e 1,1% em ZnTe, em comparação com os valores experimentais [96]. O difluoreto de zinco ZnF<sub>2</sub> é uma estrutura do tipo rutilo, como mostrado na Figura 1.3(b), os átomos de Zn são cercados por um octaedro distorcido de átomos de F. Os parâmetros estruturais otimizados são  $a = 4,80 \text{ \AA}$  e  $c = 3,18 \text{ \AA}$  para *bulk* ZnF<sub>2</sub> via cálculo PBE, em boa concordância com os valores experimentais [46] o que indica que o PBE pode obter melhores resultados com o ZnF<sub>2</sub>. Além disso, nossos resultados de constantes de rede também estão de acordo com os trabalhos teóricos anteriores [101, 103].

Usando o funcional híbrido-HSE melhoramos as constantes de rede, no sentido que reduzimos (em módulo) a percentagem do erro com respeito aos dados experimentais. Nossos resultados com os cálculos PBE+U produzem uma subestimação do parâmetros de rede para ZnO, ZnS, ZnS e ZnF<sub>2</sub> como pode ser visto na Tabela 4.1. Essa contração nas estruturas poderia ser esperada, devido à forte localização de elétrons imposta nos sistemas [127]. Na abordagem de PBE+U, um cálculo de PBE é realizado, no entanto, a energia de troca e correlação correspondente aos elétrons Zn- $3d$  é projetada e substituída por uma energia local derivada do modelo Hubbard [138]. O ZnTe *bulk* via o método PBE+U, possui uma leve redução da superestimação do parâmetro de rede a partir dos cálculos PBE.

#### 4.1.2 Estrutura eletrônica dos *bulks* ZnX

O emprego dos funcionais PBE, PBE+U e HSE06 é justificado pela tentativa de determinar o *bandgap* e entender a diferença entre as propriedades intrínseca (DOS) e extrínseca

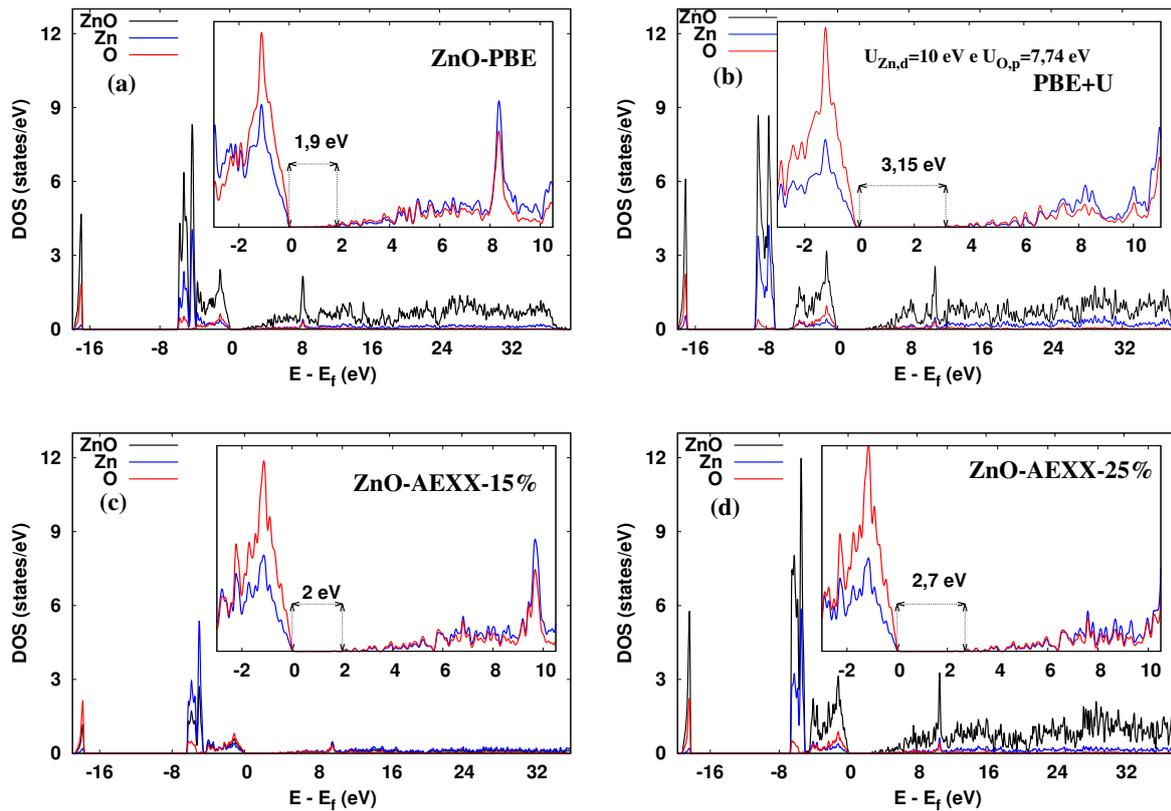


Figura 4.2 - Densidade de estados (DOS) para o composto de ZnO obtido via funcionais (a) PBE, (b) PBE+U ( $U_{Zn,d} = 10$  eV e  $U_{O,p} = 7,74$  eV), (c) HSE com 15% de troca exata, e (d) HSE com 25% de troca exata.

Fonte: Autor.

(nível Fermi) dos compostos *bulk* ZnX e ZnF<sub>2</sub>. O cálculo da DOS para a estrutura hexagonal do ZnO é mostrada na Figura 4.2, enquanto que para o rutilo ZnF<sub>2</sub> na Figura 4.3. Da Figura 4.2(a) observa-se o valor do *bandgap* obtido de 1,9 eV, isto é, abaixo do valor experimental 3,32 eV [96]. O *bandgap* é subestimado significativamente por 42,8% em relação ao dado experimental, o qual pode ser visto claramente na Tabela 4.2. Além disso, a banda Zn–3*d* está na posição incorreta comparado com as medições experimentais de XPS [145] indicando a necessidade de correção em sua localização. Adicionalmente, é evidente que a energia de ligação dos níveis de *semi core* semelhantes a Zn–3*d* é ligeiramente subestimada nos cálculos PBE.

Em princípio, ambas as correções podem minimizar o erro da subestimação do *bandgap* e corrigir ao mesmo tempo as posições da banda Zn–3*d*. Por conseguinte, na Figura 4.2(b) mostra-se essas correções tanto para o valor do *bandgap* quanto para a posição da banda do ZnO utilizando o esquema PBE+U. Não obstante, a partir da Figura 4.2(c) percebe-

se os resultados da aplicação de funcionais híbridos ao composto  $\text{ZnO}$  *bulk*, no qual o *bandgap* é reduzido em relação ao obtido por PBE+U, mesmo considerando a energia de troca exata. Tendo a informação da Tabela 4.2, o uso do funcional HSE com 25% de troca exata mostra ligeira melhora de *bandgap* com 2,7 eV, o qual ainda é subestimado, como pode ser observado na Figura 4.2(d). Porém, observa-se que para o caso de  $\text{ZnO}$ , o método PBE+U foi eficientemente aplicado para derivar as propriedades eletrônicas verdadeiras. No entanto, a abordagem do funcional híbrido HSE06 ainda demonstra erros na descrição das propriedades para o  $\text{ZnO}$ . Ainda, é notório a mudança de intensidade da banda do oxigênio junto à banda de valência indicando que o PBE+U e os funcionais híbridos HSE ajudam a melhorar a descrição dos estados  $\text{O}-2p$ .

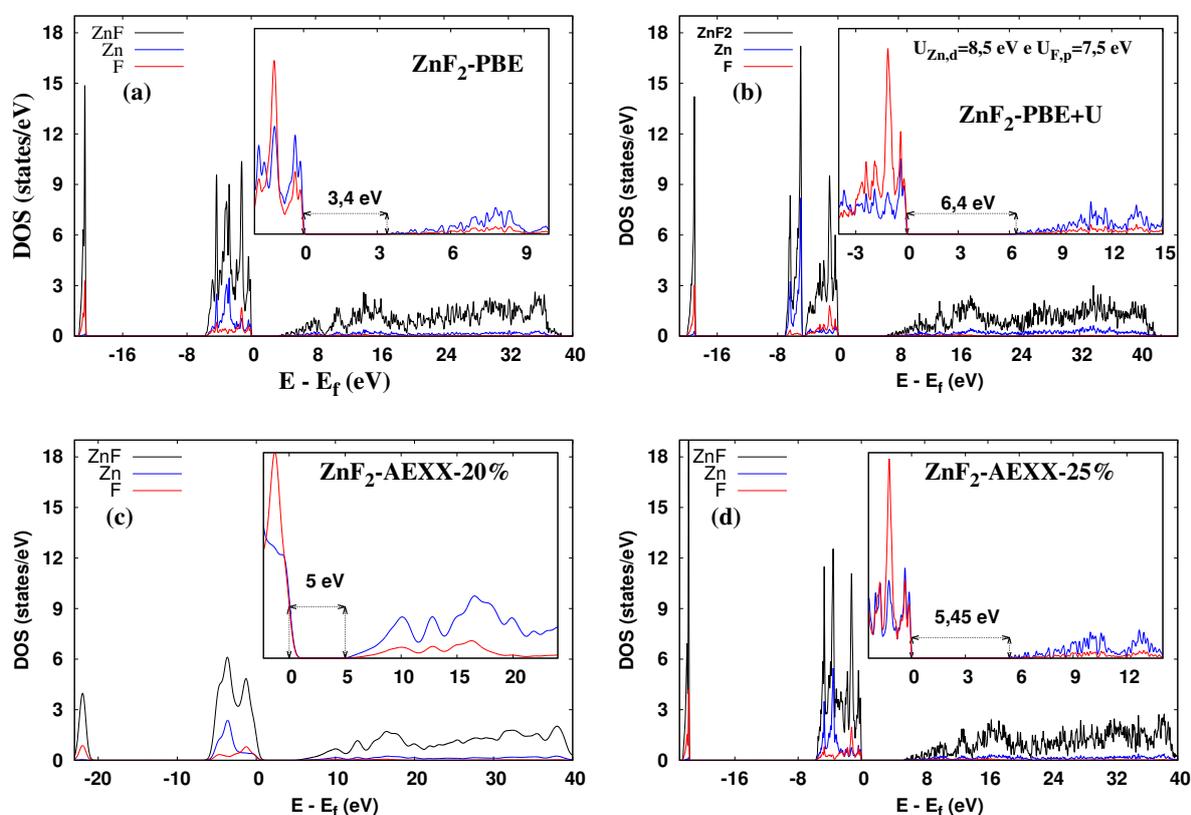


Figura 4.3 - Densidade de estados (DOS) para o  $\text{ZnF}_2$  obtidos via os funcionais (a) PBE, (b) PBE+U ( $U_{\text{Zn,d}} = 8,50$  eV e  $U_{\text{F,p}} = 7,50$  eV), (c) HSE com 20% da troca exata, e (d) HSE com 25% da troca exata.

Fonte: Autor.

A Figura 4.3(a) mostra a DOS do  $\text{ZnF}_2$  calculada usando o funcional PBE, o *bandgap* previsto para o  $\text{ZnF}_2$  é próximo a 3,4 eV, o que está significativamente reduzido ao comparar com o valor experimental ( $\sim 7$  eV) [143]. É conhecido que o funcional PBE subestima a

Tabela 4.3 - Parâmetros de rede para a estrutura hexagonal ZnO ( $a$  e  $c$ ), ZnX (X = S, Se, e Te) cúbico, e ZnF<sub>2</sub> de tipo rutilo (em Å), obtidos das aproximações não-locais HSE, variando o parâmetro de troca (AEXX) e comparado aos resultados experimentais (Exp.) e teórico (Teo.).

	PBE	5%	10%	15%	20%	25%	Exp.	Teo.
ZnO	$a = 3,28$	3,25	3,22	3,24	3,24	3,23	3,24 [96]	3,35 [97]
	$c = 5,30$	5,25	5,20	5,23	5,22	5,22	5,19 [96]	5,36 [97]
ZnS	$a = 5,44$	5,42	5,41	5,40	5,40	5,40	5,41 [98, 137]	5,54 [99]
ZnSe	$a = 5,73$	5,71	5,70	5,69	5,68	5,68	5,66 [134]	5,75 [101]
ZnTe	$a = 6,18$	6,18	6,18	6,18	6,10	6,13	6,11 [135]	6,19 [103]
ZnF <sub>2</sub>	$a = 4,80$	4,78	4,63	4,63	4,63	4,60	4,70 [143]	4,78 [144]
	$c = 3,18$	3,16	3,13	3,13	3,13	3,11	3,13 [143]	3,17 [144]

energia de *bandgap* [133], isso acontece devido ao uso de potenciais grosseiramente aproximados na implementação de Kohn-Sham. Isso leva a um erro de auto-interação [146], intrínseco ao modo como a contribuição de Coulomb é considerada. Esse erro delocaliza amplamente os estados ocupados, aumenta seus níveis de energia e, conseqüentemente, reduz o *bandgap*. Em nossos cálculos, essa redução é dada em -51,42% (como visto na Tabela 4.2) quando comparada ao valor experimental [143]. Usando PBE+U para ZnF<sub>2</sub>, como mostrado na Figura 4.3(b), houve melhorias para o *bandgap*, que ainda permanece subestimado. Além disso, estudamos sistematicamente o efeito dos parâmetros internos do funcional HSE (AEXX), tais como a estrutura eletrônica e *bandgap* do ZnF<sub>2</sub>, como pode ser observado nas Figuras 4.3(c)-(d). Nesse caso, o *bandgap* foi otimizado e a discordância relativa foi reduzida de -51,42% à -22,14% para *bulk* ZnF<sub>2</sub>. Observa-se na DOS que os estados do topo da banda de valência são novamente fortemente afetados. Neste caso de ZnF<sub>2</sub> o PBE+U mostra novamente efeitos de correção de *bandgap*, porém, na Figura 4.3(b) há uma redistribuição dos estados do Flúor. Para a troca exata de AEXX-20% da Figura 4.3(c) surge um “overlap”, o qual é corrigido com AEXX-25% da troca exata, como pode ser visto na Figura 4.3(d).

O sulfeto de zinco (ZnS) é outro semicondutor importante do grupo II-VI, uma das suas propriedades eletrônicas, tais como o DOS, foram calculadas a partir dos métodos PBE, PBE+U e adicionalmente com o funcional híbrido. Na Figura 4.4(a) observa-se sua *bandgap* subestimada ao 2,2 eV. Essa subestimação se deve à conhecida limitação dos cálculos de DFT [52]. Na Figura 4.4(b), mostra-se o *bandgap* de 3,3 eV, mas ainda menor que o valor experimental do gap de ~3,8 eV. Por outro lado, usando o funcional híbrido com a troca de 25% o *bandgap* é definitivamente melhorada ao 3,8 eV, como pode ser visto no DOS total e parcial na Figura 4.4(d).

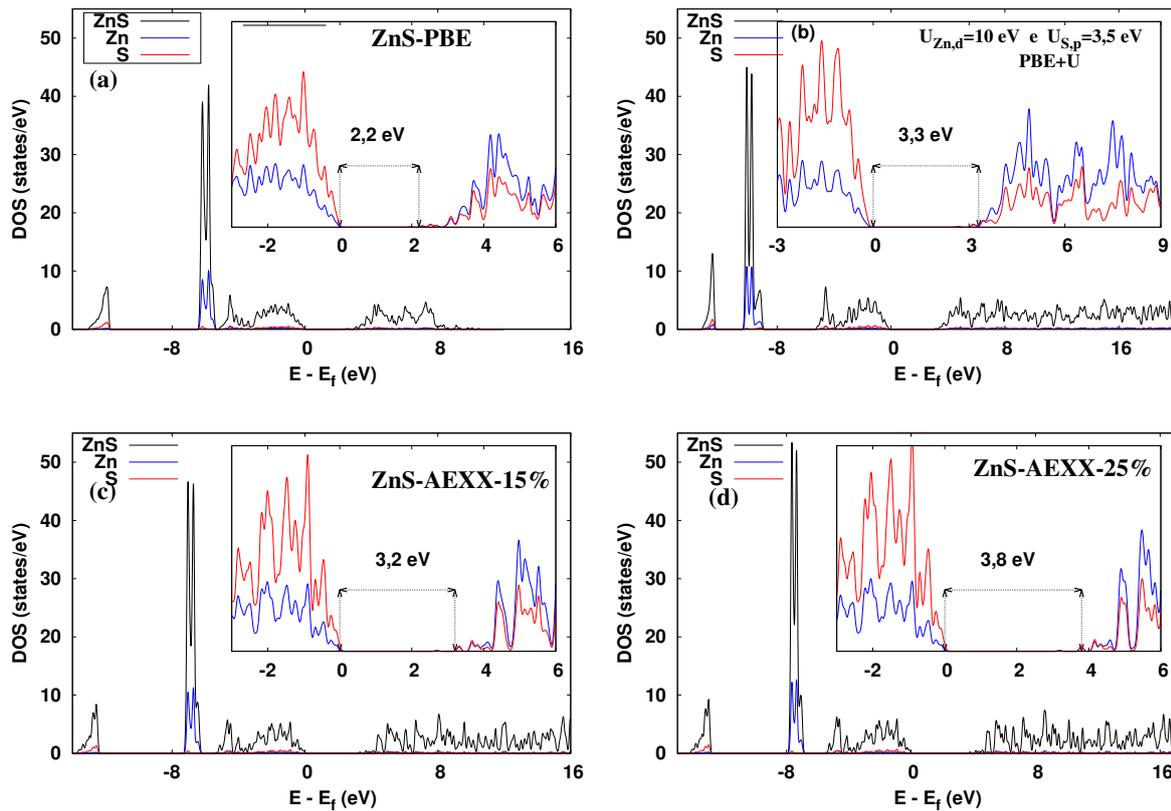


Figura 4.4 - Densidade de estados (DOS) para o ZnS obtidos via os funcionais (a) PBE, (b) PBE+U, (c) HSE com 15% da troca exata, e (d) HSE com 25% da troca exata.

Fonte: Autor.

Outro semicondutor importante da família II-VI é o seleneto do zinco (ZnSe), são calculados a densidade de estados (DOS) como mostrados na Figura 4.5(a) via o Funcional PBE, a qual mostra o *bandgap* cerca ao 1,7 eV o qual é significativamente menor que os valores experimentais (2,7 eV). A subestimação do *bandgap* é devida a limitações bem conhecidas na DFT. Na Figura 4.5(b), podemos ver que o *bandgap* é melhorado ao 2,5 eV dentro dos cálculos PBE+U. Além disso, fez-se os cálculos de DOS via os funcionais de Híbridos, as quais podem ser observadas nas Figuras 4.5(c)-(d) variando a troca exata, a de 25% relativamente superestima o *bandgap* como se pode ver na Figura 4.5(d).

Finalmente, o telureto de zinco (ZnTe) é importante material semicondutor de grupo II-VI com *bandgap* experimental de aproximadamente 2,26 eV. No DOS da Figura 4.6(a) mostra-se o *bandgap* de 1,6 eV, podemos ver que esse valor é subestimado do valor experimental. Já na Figura 4.6(b) ainda subestimou mais a 1,5 eV o qual nos esperávamos um melhoramento dentre deste abordagem de PBE+U. No entanto, usando a abordagem de funcional híbrido e variando a troca exata tais como a 15% e 25% qual podem ser ob-

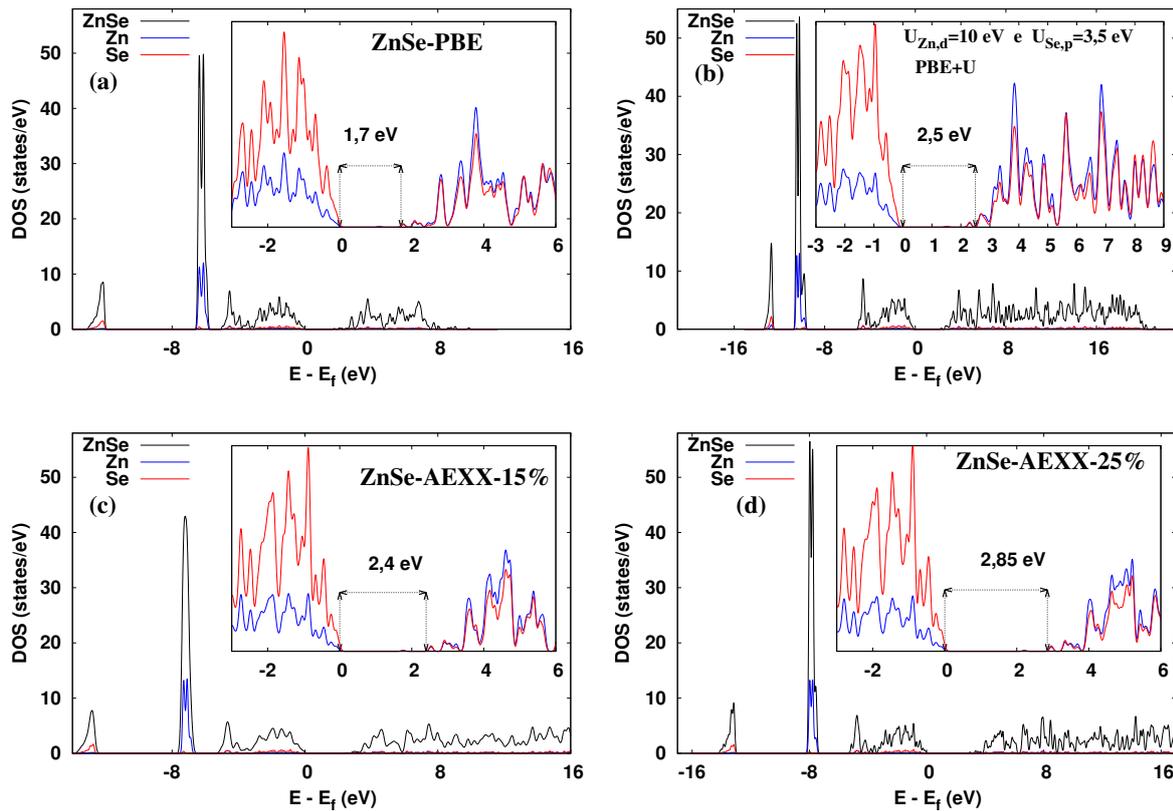


Figura 4.5 - Densidade de estados (DOS) para o ZnSe obtidos via os funcionais (a) PBE, (b) PBE+U, (c) HSE com 15% da troca exata, e (d) HSE com 25% da troca exata.

Fonte: Autor.

servados nas Figuras 4.6(c)-(d), vemos que nesse abordagem relativamente superestima o *bandgap* em 2,4 eV (veja a Figura 4.6(d)). Na Figura B.10 apresenta-se com 20% de troca, o *bandgap* é melhorado em 2,3 eV. Os resultados restantes da DOS para os compostos *bulks* tais como o ZnS, ZnTe e ZnSe são apresentados no Apêndice B (Figuras B.7 - B.10).

#### 4.1.3 Efeito da localização eletrônica

Para entender os efeitos da localização eletrônica nas propriedades estruturais e eletrônicas do *bulk* ZnX e ZnF<sub>2</sub>, alteramos a troca exata (AEXX) de 0% (PBE) para 25%, alterando a cada 5%. Nas Tabelas 4.3 e 4.4 são mostradas as variações dos parâmetros da rede e dos valores do *bandgap*, respectivamente, em função do AEXX. A partir de nossos resultados, observamos que o parâmetro de rede do ZnO é melhor descrito usando o valor AEXX de 10 a 15%. O mesmo comportamento ocorre para o ZnS. No entanto, para os compostos ZnTe e ZnSe, os valores adequados de AEXX são de 20 a 25%, o que está de acordo com os dados experimentais. Assim, esses achados são de grande importância para trabalhos

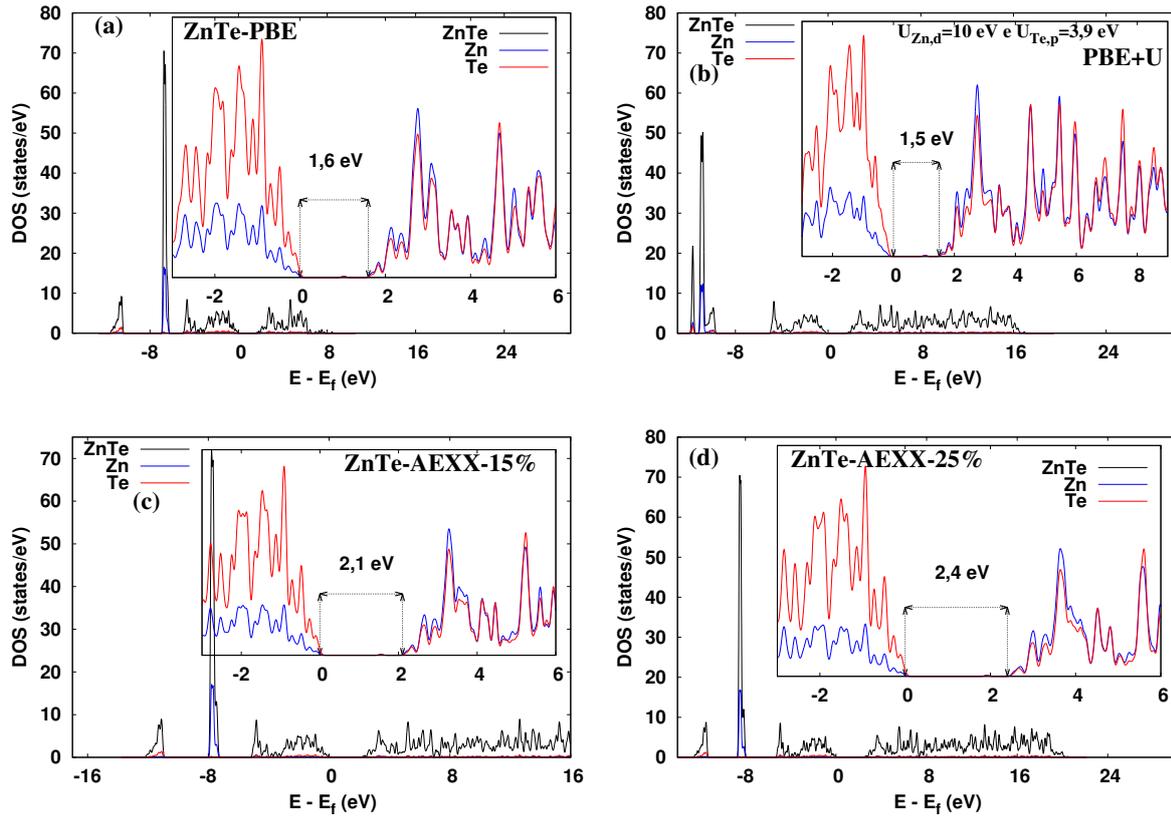


Figura 4.6 - Densidade de estados (DOS) para o ZnTe obtidos via os funcionais (a) PBE, (b) PBE+U, (c) HSE com 15% da troca exata, e (d) HSE com 25% da troca exata.

Fonte: Autor.

teóricos, pois fornecem os valores de troca exatos apropriados para serem utilizados em estudos de sistemas derivados. É importante destacar que, com apenas 10% da troca exata, é possível reproduzir o parâmetro de rede experimental para o *bulk* ZnS.

Além disso, para a variação do *bandgap* com os valores exatos de troca (de 5 a 25%), observamos, em geral, um aumento no *bandgap* com os valores AEXX, ou seja, o aumento do papel da localização eletrônica atua de uma maneira progressiva na estrutura eletrônica dos sistemas ZnX, levando a uma melhor descrição topológica das bandas de energia, o que leva a uma abertura apropriada do *bandgap*. Entretanto, até onde sabemos, não há estudo sistemático sobre a manipulação da troca (AEXX) de 0% (PBE) a 25% para ZnF<sub>2</sub>, buscando uma previsão correta do *bandgap* para ZnF<sub>2</sub>, o que é de importância crítica para as aplicações potenciais desses materiais, nosso foco principal a partir deste ponto é a interface ZnO/ZnF<sub>2</sub>. O cálculo completo de DOS é apresentado no Apêndice para os sistemas ZnX e ZnF<sub>2</sub>, alterando o parâmetro AEXX.

Tabela 4.4 - O *bandgap*  $E_g$  (eV) para ZnO hexagonal e sistemas cúbicos ZnX (X = S, Se, e Te), e finalmente para a rede do tipo rutila ZnF<sub>2</sub>, tudo isso dentre as aproximações não-locais HSE, variando a fração de troca exata (AEXX) de 5% a 25% e com a correspondência de dados experimental (Exp.) e teórico (Teo.).

	5%	10%	15%	20%	25%	Erro <sup>1</sup> (%)	Exp.	Teo.
ZnO	1,50	1,70	2,00	2,40	2,70	-18,67	3,32 [96]	3,32 [139]
ZnS	2,80	2,90	3,20	3,40	3,80	-0,52	3,82 [108]	3,72 [141]
ZnSe	2,00	2,20	2,40	2,70	2,85	1,06	2,82 [109, 147]	2,60 [142]
ZnTe	1,70	1,90	2,10	2,70	2,40	0,41	2,39 [108, 109]	2,20 [139]
ZnF <sub>2</sub>	1,70	1,90	2,10	2,70	2,40	-65,71	~7 [143]	6,48 [144]

<sup>1</sup> Erro relativo (%) do HSE (25%) em relação aos dados experimentais.

#### 4.1.4 Estrutura eletrônica da interface ZnO/ZnF<sub>2</sub>

Na Figura 4.7(a) apresenta-se os resultados dos cálculo de DOS para a superfície de ZnO via o funcional padrão PBE, e a partir desse resultado pode-se observar a subestimação do *bandgap*, como esperado principalmente por se tratar de uma superfície. Nesse sentido, reformulamos nosso cálculo para fazer a correção do erro com o funcional PBE, feito os cálculos agora com o funcional PBE+U, os resultado podem ser observados na Figura 4.7(b), a redução para o *bandgap* (2,9 eV) em relação ao *bulk* (3,3 eV) se deve a um alongamento dimensional, ao longo do eixo *c*, o que cria uma alteração no momento dipolar e energia superficial, ambas de acordo com os resultados experimentais para superfícies de ZnO(0001) [148]. O modelo de *slab* das interfaces ZnO/ZnF<sub>2</sub> é mostrado na Figura 4.8, para a qual, analisando a Figura 4.7(c) da DOS parcial, fica claro que há uma redução do valor de *bandgap* no *bulk* ZnF<sub>2</sub> (~ 7 eV) para apenas 4,6 eV para a interface ZnO/ZnF<sub>2</sub>. Essa redução ocorre devido a um efeito sinérgico entre os átomos de O da camada superior (ZnO) e os átomos de F no ZnF<sub>2</sub> adsorvido. Da Figura 4.7(c), a contribuição da camada de ZnF<sub>2</sub> é predominante. É importante notar que o alinhamento da banda leva ainda para *bandgap* não favorável para aplicação direta nas células solares devido à absorção na região ultravioleta, onde a eficiência solar é fraca. Por outro lado, o transporte de carga relata uma propriedade muito promissora para os sistemas fotovoltaicos. Além disso, é perceptível que apenas duas camadas de ZnF<sub>2</sub> são suficientes para este sistema, é importante salientar que diferentemente dos casos ZnO/ZnS, ZnO/ZnSe e ZnO/ZnTe o sistema ZnO/ZnF<sub>2</sub> apresenta alinhamento de bandas do Tipo-I, levando a processos de transferência de carga invertido ao que foi observado para os demais sistemas.

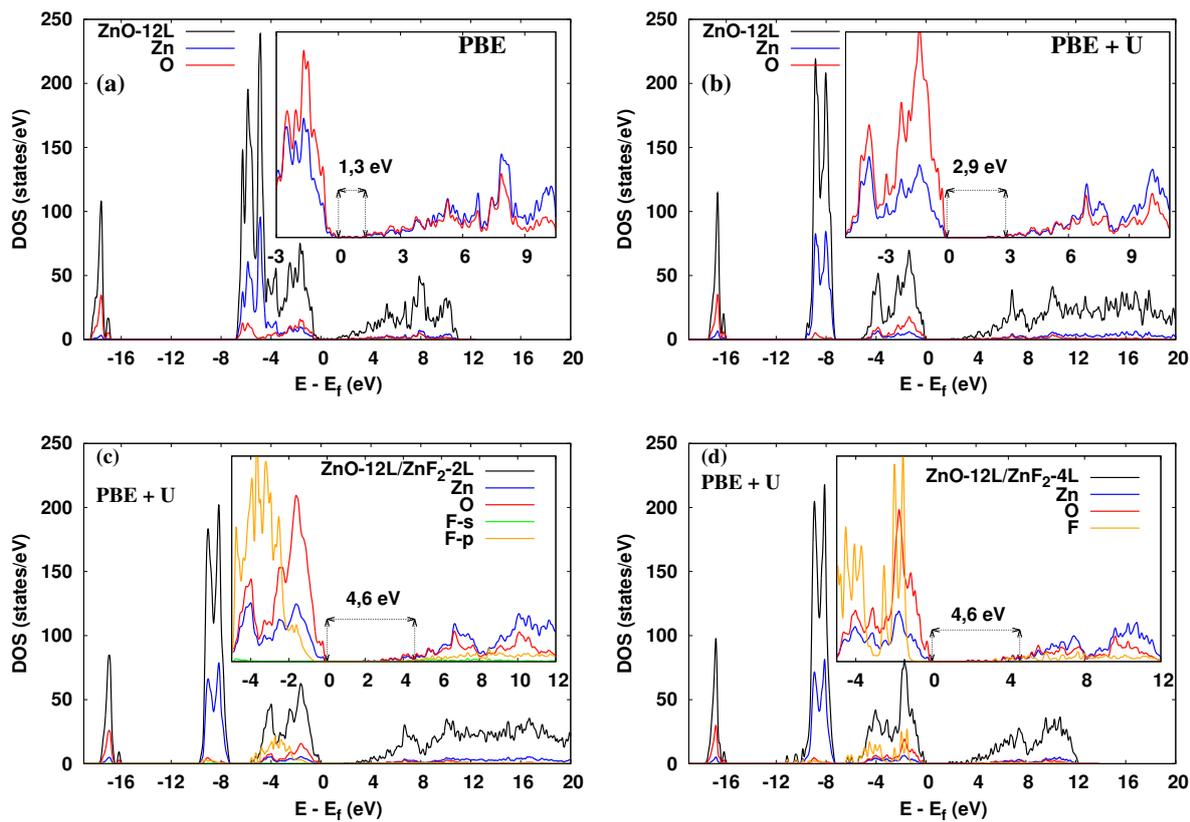


Figura 4.7 - Densidade de estados (DOS) para a superfície do ZnO obtido via os funcionais de (a) PBE, (b) PBE+U, e para as interfaces somente via o método PBE+U (c) com duas camadas ZnO/ZnF<sub>2</sub>, e (d) com quatro camadas ZnO/ZnF<sub>2</sub>.

Fonte: Autor.

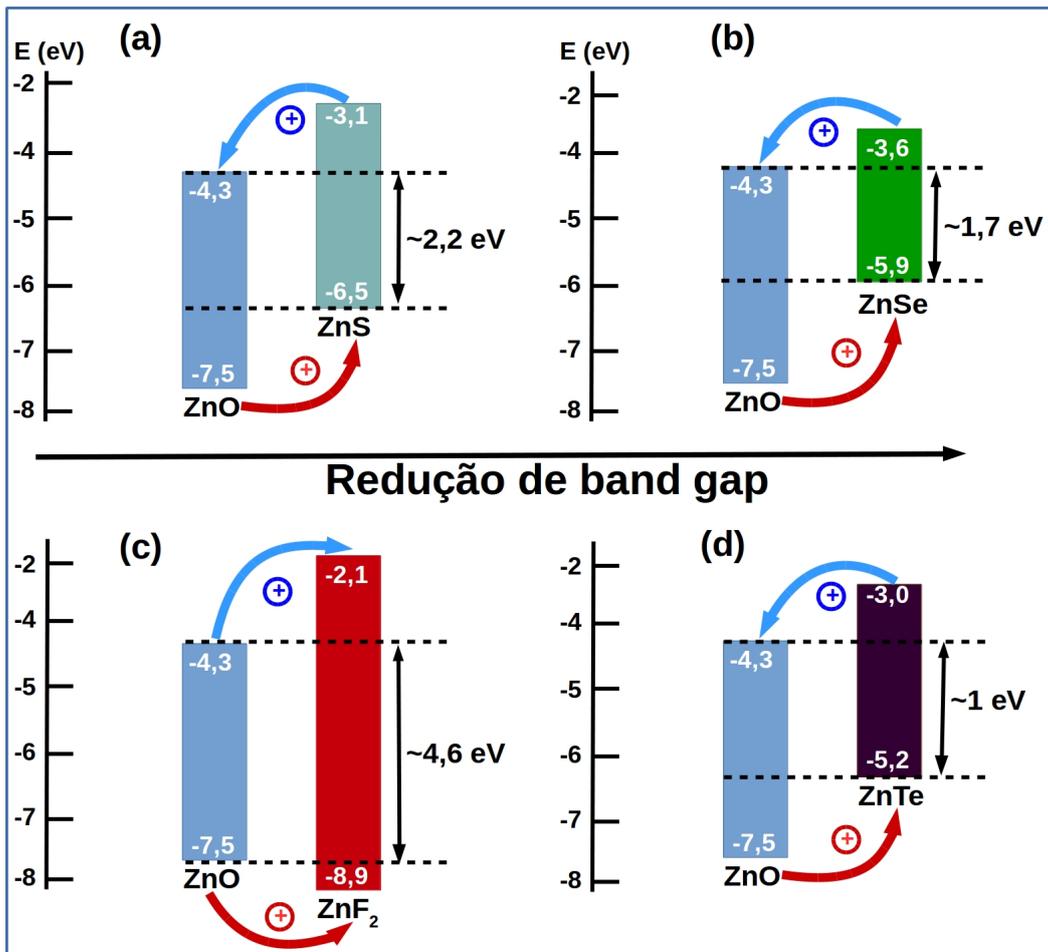


Figura 4.8 - Na parte (a) mostra-se o esquema da transferência de cargas na interface ZnO/ZnS, (b) ZnO/ZnSe, (c) ZnO/ZnF<sub>2</sub>, (d) ZnO/ZnTe.

Fonte: Autor.



## 5 CONCLUSÃO

Esta tese de doutorado teve como principal objetivo ampliar o conhecimento atomístico dos materiais ZnO/ZnX (X= S, Se, Te e F<sub>2</sub>) e através deste conhecimento identificar a interface com propriedades eletrônicas adequadas para uma possível aplicação numa célula solar DSSC. Na primeira parte desta tese, mostramos como a DFT com o funcional padrão PBE subestima o *bandgap* para os *bulks* ZnX (X= S, Se, Te e O) como por exemplo o ZnS foi subestimado à 2,3 eV. Posteriormente, investigou-se uma das propriedades eletrônicas nas interfaces ZnO/ZnX (X=S, Se, Te) como é o *bandgap*, nesta etapa usou-se o método PBE+U. Através dos resultados destes cálculos tentamos inferir no sentido de quais destas interfaces poderiam atuar eficientemente numa célula DSSC, e para isso tivemos que analisar suas propriedades eletrônicas, como estrutura de bandas, densidades de estados e consequentemente o *bandgap*. Esta representação da interface é o que há de mais aproximado possível de um sistema decorado real onde as estruturas eletrônicas estão fisicamente separadas, o que neste caso é representado pela interface entre as camadas. Todos os resultados estão plenamente coerentes com a literatura experimental, o que leva a crer que o modelo *slab* esta descrevendo com alto grau de precisão os fenômenos físicos envolvidos. Nesse sentido, a interface ZnO/ZnSe com um *bandgap* de 1,79 eV apresentou-se mais aplicável para a célula solar. Na segunda parte desta tese, analisamos sistematicamente o desempenho do funcional híbrido HSE para os *bulks* ZnX (X= S, Se, O, Te e F<sub>2</sub>) com respeito ao método “DFT+U” para fornecer uma melhor compreensão das suas propriedades estruturais e eletrônicas. No *bulk* ZnF<sub>2</sub>, o DFT+U e o híbrido HSE (25% de AEXX) mostraram um ligeira diferença quanto ao *bandgap*, isto é 6,4 eV foram obtido via DFT+U e 5,45 eV com o funcional HSE, sabendo que o valor experimental do ZnF<sub>2</sub> oscila até 7 eV. Nesse caso, podemos dizer que o método DFT+U tem melhor performance comparado com o funcional HSE, além do custo computacional ser extremamente alto para este último funcional. Adicionalmente, estudou-se a interface ZnO/ZnF<sub>2</sub>, sendo que os resultados dos cálculos mostram-se não tão favoráveis para uma possível aplicação desta interface para célula solar DSSC. Devido ao tipo de alinhamento de bandas e aos processos de transferência de cargas envolvidos. Em resumo, fornecemos uma descrição estrutural e eletrônica detalhada dos *bulks* ZnX (X= S, Se, O, Te e F<sub>2</sub>) assim como também das suas interfaces ZnO/ZnX (X= S, Se, Te e F<sub>2</sub>).



## A APÊNDICE

### Complementos do Capítulo 3

Neste apêndice são apresentados resultados complementares ao Capítulo 3.

#### A.1 Testes de convergência para ZnO e ZnX (X = S, Se, Te )

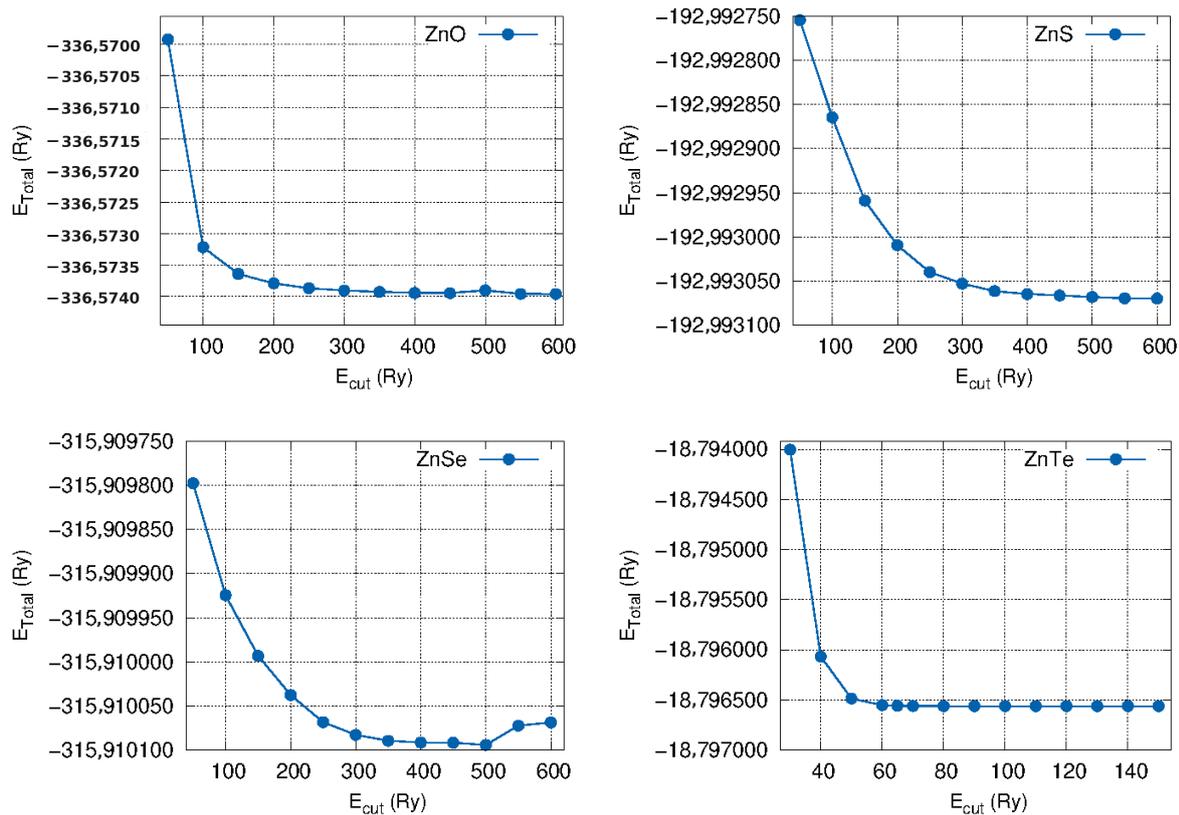


Figura A.1 - Teste de convergência para os *bulks* ZnX, com a energia total em relação a energia de corte ( $E_{\text{cut}}$ ).

Fonte: Autor.

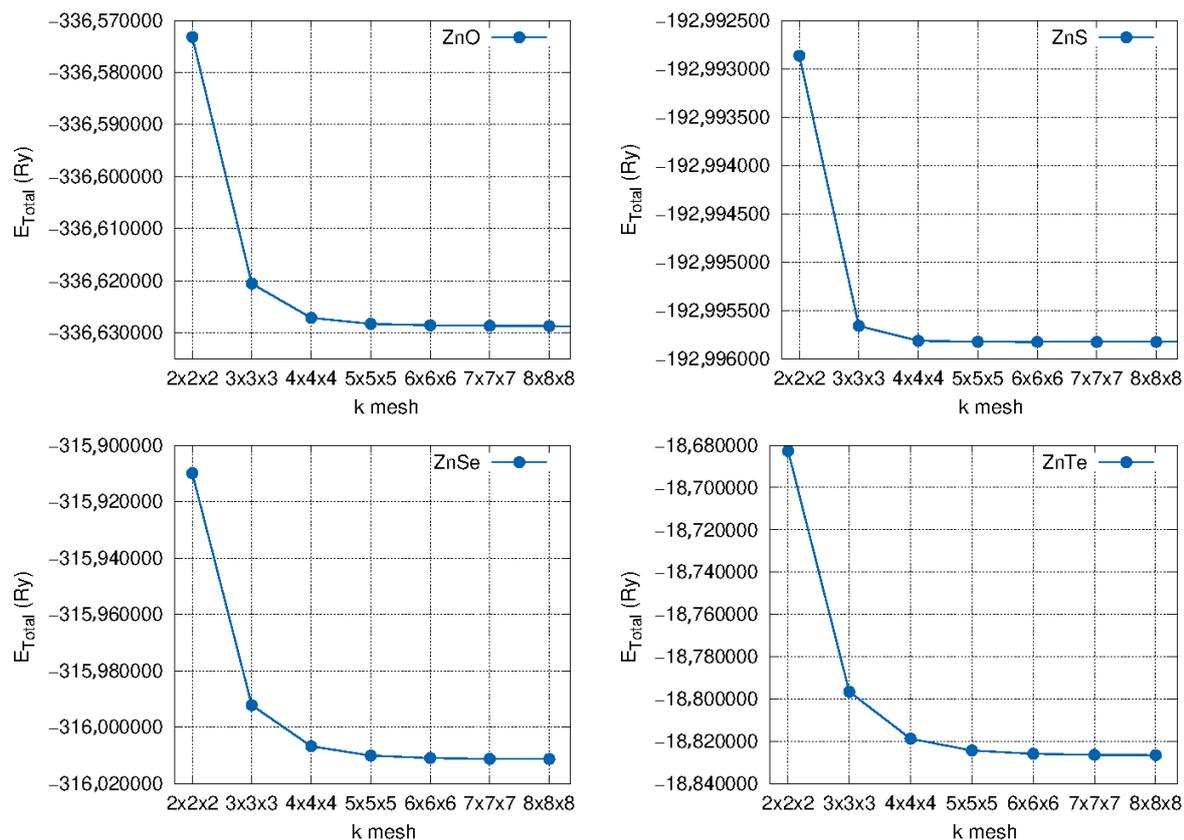


Figura A.2 - Teste de convergência para os *bulks* ZnX, com a energia total em relação ao **k-mesh**. Fonte: Autor

## A.2 Parâmetros de Hubbard $U_{\text{eff}}$ obtidos via DFPT

Tabela A.1 - Performance dos cálculos de  $U_{\text{eff}}$  via DFPT, se aplicaram ao Zn-3d, usando energia de corte de ondas planas (Ecutwfc).

ZnX	Ecutwfc(Ry)	pontos-k	pontos-q	$U_{\text{eff}}$ (eV)
ZnO	30	2x2x2	2x2x2	49,09
ZnS	40	5x5x5	2x2x2	39,66
ZnTe	30	3x3x3	2x2x2	140,00
ZnF <sub>2</sub>	30	3x3x3	2x2x2	7,49
ZnSe	50	4x4x4	2x2x2	111,14

## B APÊNDICE

### Complementos do Capítulo 4

Neste apêndice são apresentados resultados complementares ao Capítulo 4.

#### B.1 Testes de convergência para ZnO e ZnX (X = S, Se, Te e F<sub>2</sub>)

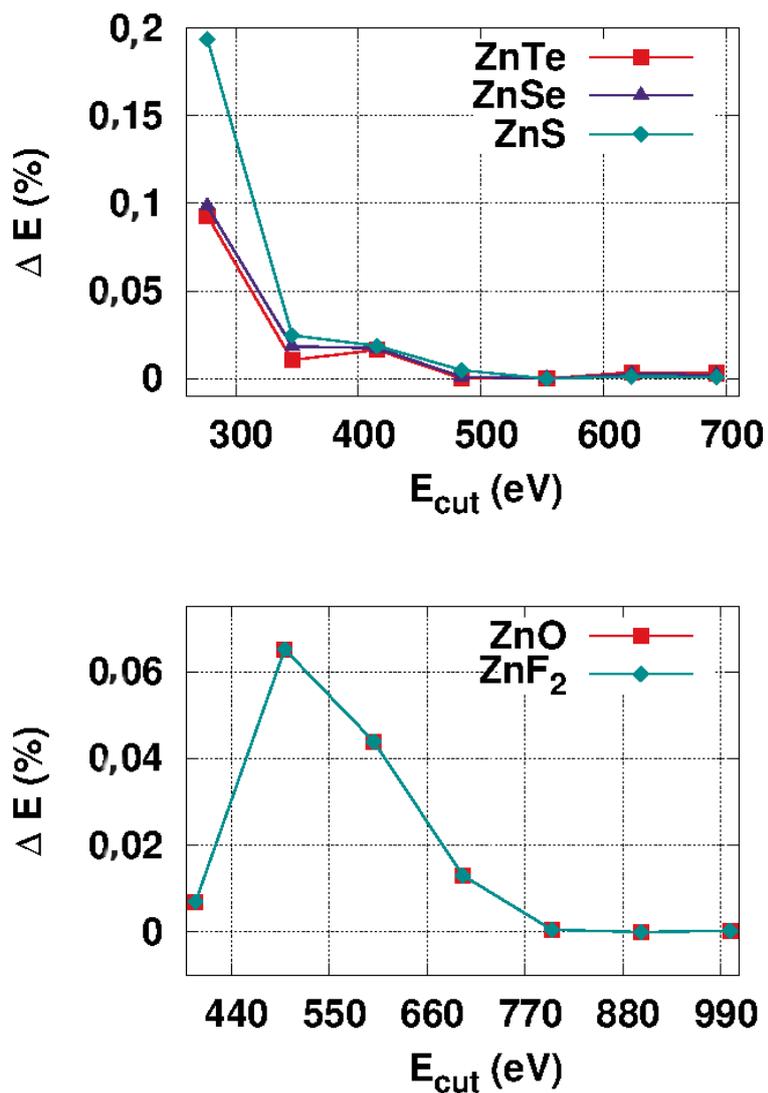


Figura B.1 - Teste de convergência para ZnO e ZnX *bulk*, a variação de energia com respeito a energia de corte ( $E_{cut}$ ).

Fonte: Autor.

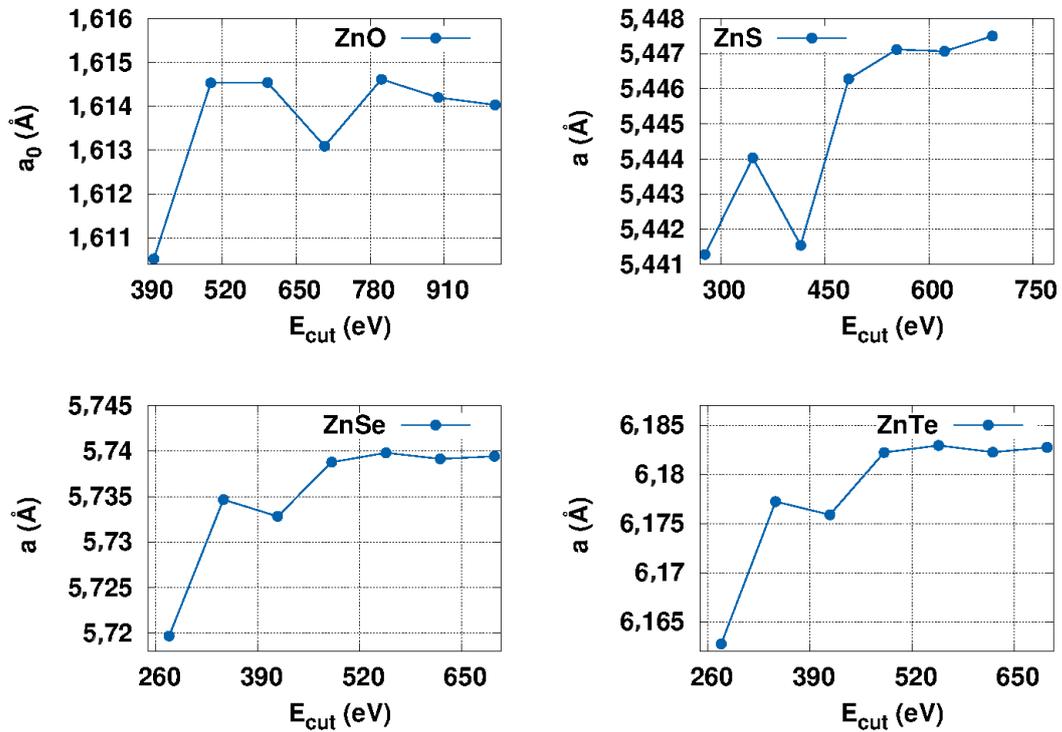


Figura B.2 - Teste de convergência para ZnO e ZnX *bulk*, a energia de corte ( $E_{cut}$ ) com respeito a variação do parâmetro de rede.

Fonte: Autor.

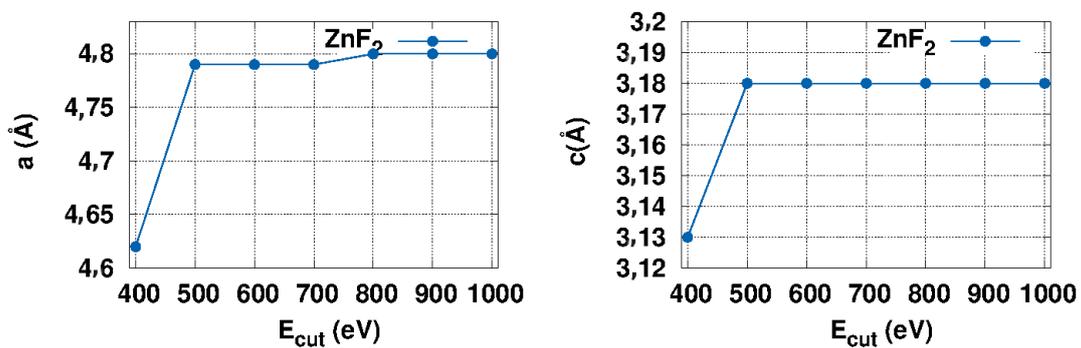


Figura B.3 - Teste de convergência para ZnF<sub>2</sub> *bulk*, a energia de corte ( $E_{cut}$ ) com respeito a variação do parâmetro de rede.

Fonte: Autor.

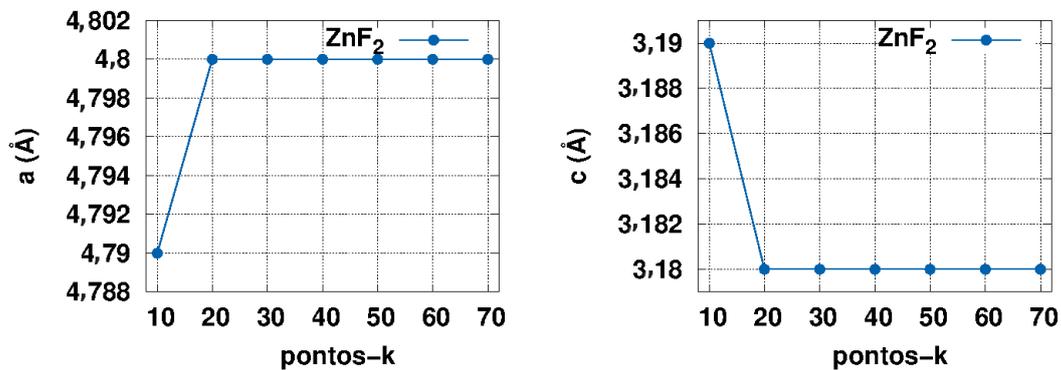


Figura B.4 - Teste de convergência para  $\text{ZnF}_2$  *bulk*, pontos  $k$  com respeito a variação do parâmetro de rede.

Fonte: Autor.

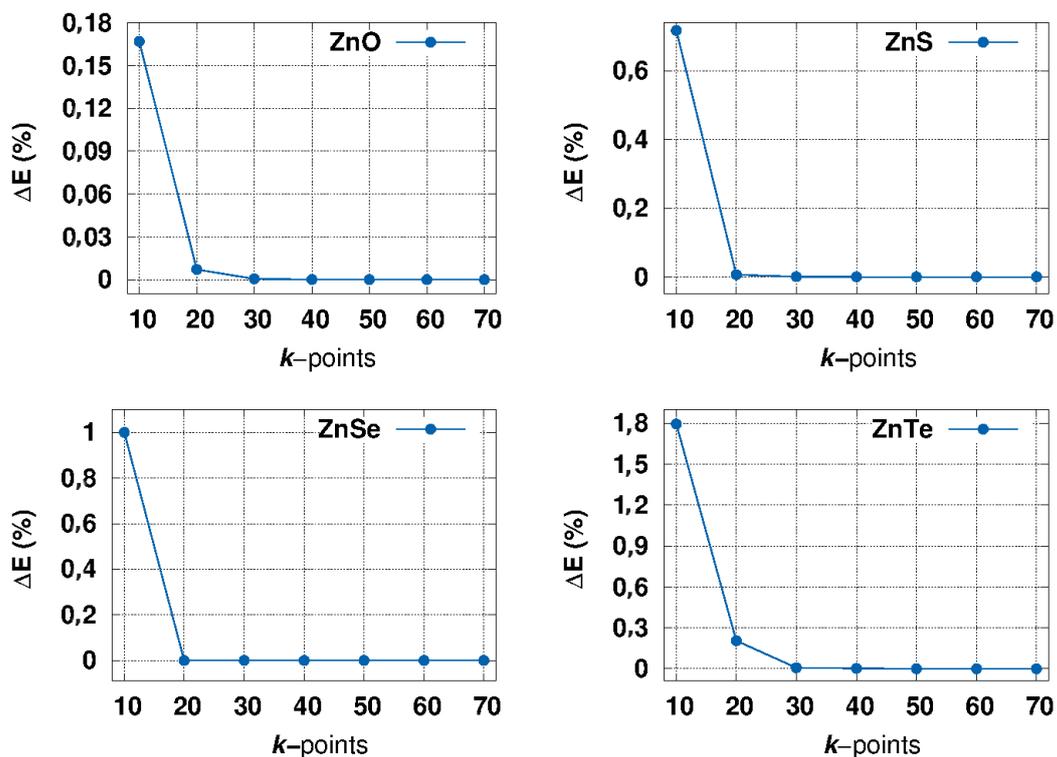


Figura B.5 - Teste de convergência para  $\text{ZnO}$  e  $\text{ZnX}$  *bulk*, os números de pontos- $k$  com respeito a variação de energia.

Fonte: Autor.

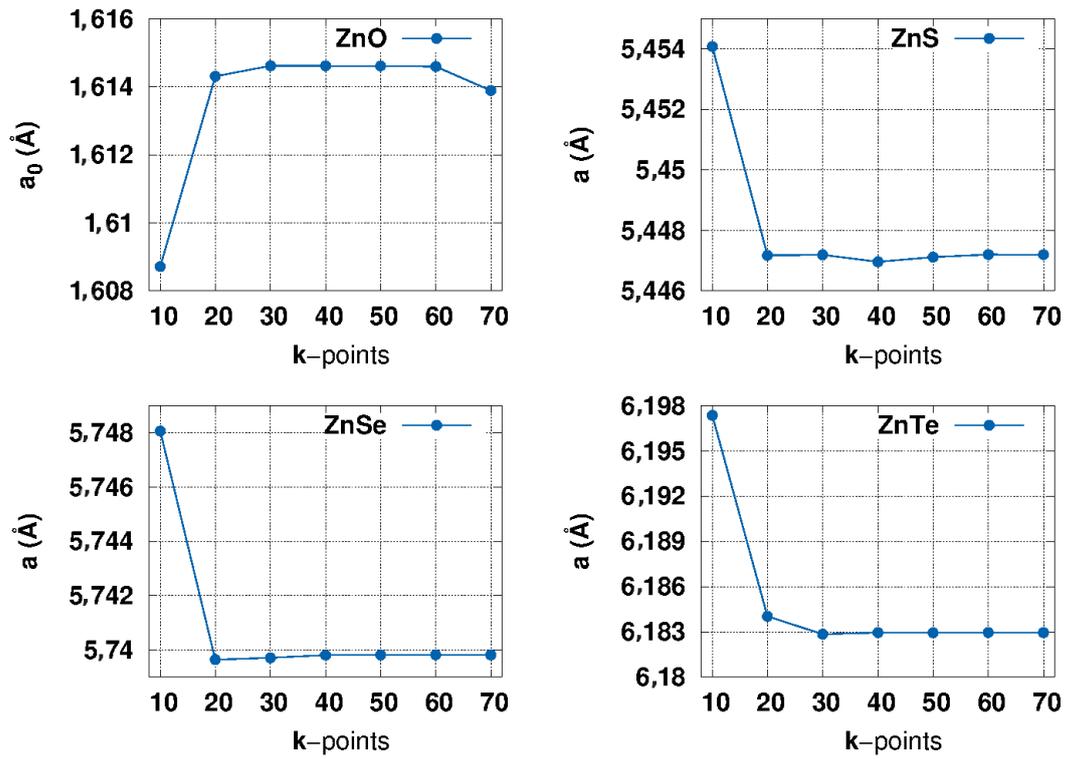


Figura B.6 - Teste de convergência para ZnO e ZnX *bulk*, os pontos-k com respeito ao parâmetro de rede.

Fonte: Autor.

## B.2 DOS para *bulk* ZnO e ZnX variando AEXX (%), dentro dos cálculos HSE

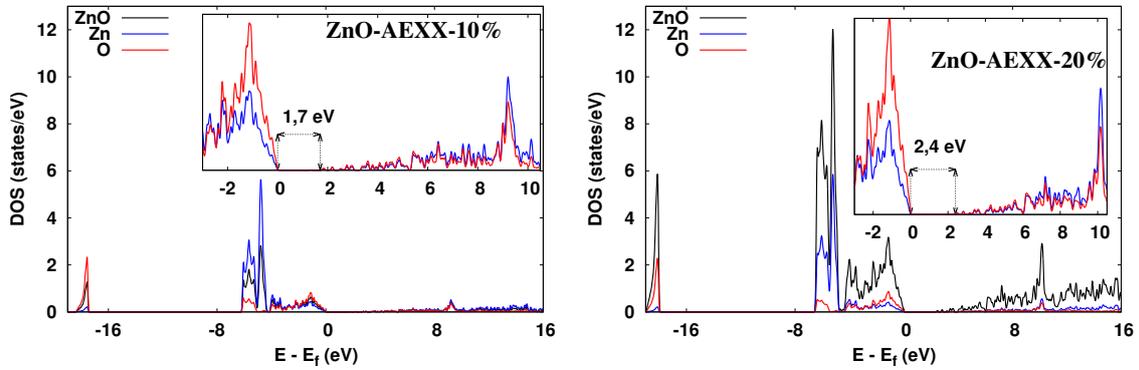


Figura B.7 - DOS via o HSE para ZnO, variando a troca exata de 10 a 20%.

Fonte: Autor.

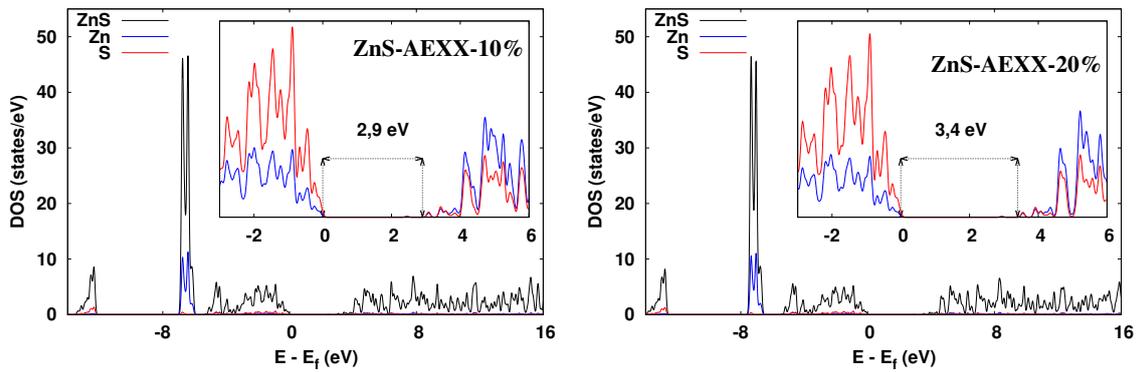


Figura B.8 - DOS para ZnS via o HSE, variando a troca exata de 10 a 20%.

Fonte: Autor.

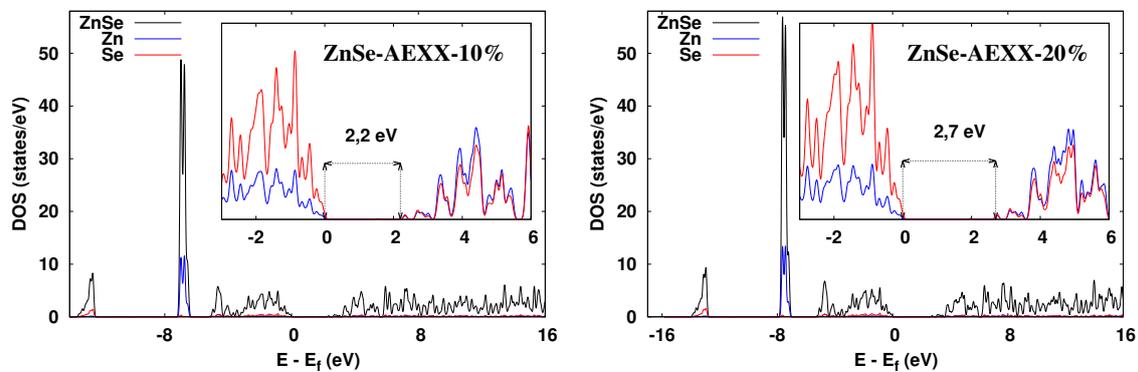


Figura B.9 - DOS para ZnSe via HSE, variando a troca exata de 10 a 20% .

Fonte: Autor.

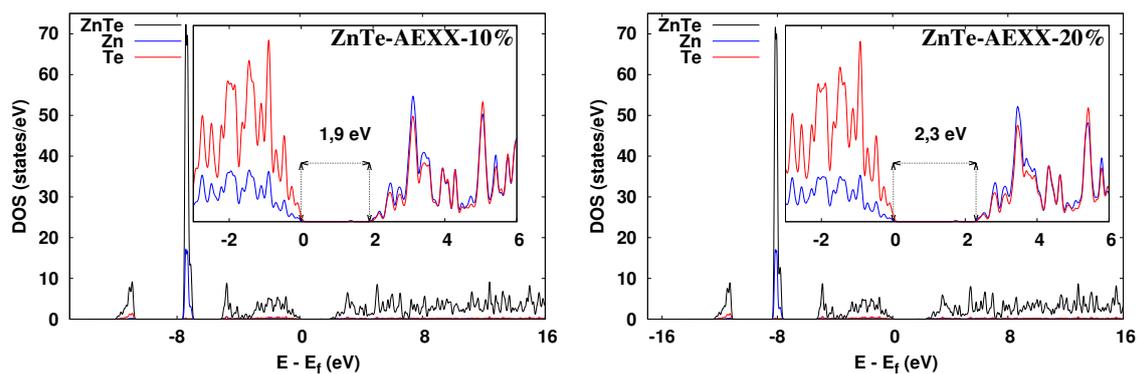


Figura B.10 - DOS para ZnTe via HSE, variando a troca exata de 10 a 20% .

Fonte: Autor.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CHAIANONG, A.; PHARINO, C. Outlook and challenges for promoting solar photovoltaic rooftops in thailand. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 48, p. 356–372, 2015. 25
- [2] BARBOSE, G.; WISER, R.; HEETER, J.; MAI, T.; BIRD, L.; BOLINGER, M.; CARPENTER, A.; HEATH, G.; KEYSER, D.; MACKNICK, J. et al. A retrospective analysis of benefits and impacts of us renewable portfolio standards. **Energy Policy**, Elsevier, v. 96, p. 645–660, 2016. 25
- [3] MOUTINHO, V.; ROBAINA, M. Is the share of renewable energy sources determining the CO<sub>2</sub> kwh and income relation in electricity generation? **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 65, p. 902–914, 2016. 25
- [4] COHEN, A. J.; BRAUER, M.; BURNETT, R.; ANDERSON, H. R.; FROSTAD, J.; ESTEP, K.; BALAKRISHNAN, K.; BRUNEKREEF, B.; DANDONA, L.; DANDONA, R. et al. Estimates and 25-year trends of the global burden of disease attributable to ambient air pollution: an analysis of data from the global burden of diseases study 2015. **The Lancet**, Elsevier, v. 389, n. 10082, p. 1907–1918, 2017. 25
- [5] CHANDRAPPA, R.; KULSHRESTHA, U. C. **Sustainable air pollution management: theory and practice**. [S.l.]: Springer, 2015. 25
- [6] LIU, Y.; WANG, S.; CHEN, Z.; XIAO, L. Applications of ferroelectrics in photovoltaic devices. **Science China Materials**, Springer, v. 59, n. 10, p. 851–866, 2016. 25
- [7] PENSAK, L. High-voltage photovoltaic effect. **Physical Review**, APS, v. 109, n. 2, p. 601, 1958. 25
- [8] HAMAKAWA, Y. **Thin-film solar cells: next generation photovoltaics and its applications**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013. 25
- [9] GREEN, M. A. Third generation photovoltaics: solar cells for 2020 and beyond. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, Elsevier, v. 14, n. 1-2, p. 65–70, 2002. 25
- [10] GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells. **Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews**, Elsevier, v. 4, n. 2, p. 145–153, 2003. 25

- [11] LI, Z.; YU, L.; LIU, Y.; SUN, S. CdS/CdSe quantum dots co-sensitized TiO<sub>2</sub> nanowire/nanotube solar cells with enhanced efficiency. **Electrochimica Acta**, Elsevier, v. 129, p. 379–388, 2014. 25
- [12] HAFFAD, S.; KIPRONO, K. K. Interfacial structure and electronic properties of TiO<sub>2</sub>/ZnO/TiO<sub>2</sub> for photocatalytic and photovoltaic applications: A theoretical study. **Surface Science**, Elsevier, v. 686, p. 10–16, 2019. 25
- [13] LONGO, C.; PAOLI, M.-A. D. Dye-sensitized solar cells: a successful combination of materials. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, SciELO Brasil, v. 14, n. 6, p. 898–901, 2003. 25
- [14] O'REGAN, B.; GRÄTZEL, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. **Nature**, v. 353, n. 6346, p. 737–740, 1991. 25
- [15] COLE, J. M.; GONG, Y.; MCCREE-GREY, J.; EVANS, P. J.; HOLT, S. A. Modulation of N3 and N719 dye TiO<sub>2</sub> Interfacial Structures in Dye-Sensitized Solar Cells As Influenced by Dye Counter Ions, Dye Deprotonation Levels, and Sensitizing Solvent. **ACS Applied Energy Materials**, ACS Publications, v. 1, n. 6, p. 2821–2831, 2018. 25
- [16] CARLSON, D. E. Amorphous silicon solar cells. **IEEE Transactions on Electron Devices**, IEEE, v. 24, n. 4, p. 449–453, 1977. 26
- [17] ZHANG, X.-T.; LIU, H.-W.; TAGUCHI, T.; MENG, Q.-B.; SATO, O.; FUJISHIMA, A. Slow interfacial charge recombination in solid-state dye-sensitized solar cell using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-coated nanoporous TiO<sub>2</sub> films. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Elsevier, v. 81, n. 2, p. 197–203, 2004. 26
- [18] LEE, C.-P.; LI, C.-T.; HO, K.-C. Use of organic materials in dye-sensitized solar cells. **Materials Today**, Elsevier, v. 20, n. 5, p. 267–283, 2017. 26
- [19] GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solid-state heterojunction solar cells. **Mrs Bulletin**, Cambridge University Press, v. 30, n. 1, p. 23–27, 2005. 26
- [20] SAHA, S.; SARKAR, S.; PAL, S.; SARKAR, P. Tuning the energy levels of ZnO/ZnS core/shell nanowires to design an efficient nanowire-based dye-sensitized solar cell. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 117, n. 31, p. 15890–15900, 2013. 26
- [21] RANJITH, K. S.; SENTHAMIZHAN, A.; BALUSAMY, B.; UYAR, T. Nanograined surface shell wall controlled ZnO-ZnS core-shell nanofibers and their shell wall thickness dependent visible photocatalytic properties. **Catalysis Science & Technology**, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 5, p. 1167–1180, 2017. 26

- [22] LUO, S.; HE, X.; SHEN, H.; LI, J.; YIN, X.; ORON, D.; LIN, H. Vertically aligned ZnO/ZnTe core/shell heterostructures on an AZO substrate for improved photovoltaic performance. **RSC Advances**, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 24, p. 14837–14845, 2017. 26, 80
- [23] MOURA, A. D.; LIMA, R.; MOREIRA, M.; VOLANTI, D.; ESPINOSA, J.; ORLANDI, M. O.; PIZANI, P.; VARELA, J. A.; LONGO, E. ZnO architectures synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method and their photoluminescence properties. **Solid State Ionics**, v. 181, p. 775, 2010. 27
- [24] FLORES, E. M.; RAUBACH, C. W.; GOUVEA, R.; LONGO, E.; CAVA, S.; MOREIRA, M. L. Optical and structural investigation of ZnO@ZnS core-shell nanostructures. **Materials Chemistry and Physics**, v. 173, p. 347 – 354, 2016. 27, 28, 31, 68, 70, 77, 78
- [25] FERNANDES, C. D. **Célula Fotovoltaica ZnO@ZnS Core@Shell, Obtida a Partir do Método Hidrot rmico Assistido por Microondas**. Tese (Doutorado) — UFpel, 2017. 27
- [26] CHATTERJI, T.; ZBIRI, M.; HANSEN, T. C. Negative thermal expansion in ZnF<sub>2</sub>. **Applied Physics Letters**, American Institute of Physics, v. 98, n. 18, p. 181911, 2011. 27
- [27] YU, Y.; ZHOU, J.; HAN, H.; ZHANG, C.; CAI, T.; SONG, C.; GAO, T. Ab initio study of structural, dielectric, and dynamical properties of zinc-blende ZnX (X= O, S, Se, Te). **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 471, n. 1, p. 492–497, 2009. 28, 69, 70, 72
- [28] SHARMA, I.; SINGH, A. P.; TYAGI, N.; SAINI, N.; AULUCK, S.; MEHTA, B. R. Oxygen Induced Enhanced Photoanodic Response of ZnTe: O Thin Films: Modifications in Optical and Electronic Properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 121, n. 3, p. 1488–1497, 2017. 28
- [29] MORKOC, H.; STRITE, S.; GAO, G.; LIN, M.; SVERDLOV, B.; BURNS, M. Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies. **Journal of Applied Physics**, AIP, v. 76, n. 3, p. 1363–1398, 1994. 28
- [30] KU, C.-H.; WU, J.-J. Electron transport properties in ZnO nanowire array/nanoparticle composite dye-sensitized solar cells. **Applied Physics Letters**, American Institute of Physics, v. 91, n. 9, p. 093117, 2007. 28

- [31] YU, X.-L.; SONG, J.-G.; FU, Y.-S.; XIE, Y.; SONG, X.; SUN, J.; DU, X.-W. ZnS/Zno heteronanostructure as photoanode to enhance the conversion efficiency of dye-sensitized solar cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 114, n. 5, p. 2380–2384, 2010. 28
- [32] LAW, M.; GREENE, L. E.; JOHNSON, J. C.; SAYKALLY, R.; YANG, P. Nanowire dye-sensitized solar cells. **Nature materials**, Nature Publishing Group, v. 4, n. 6, p. 455–459, 2005. 29
- [33] LO, S. S.; MIRKOVIC, T.; CHUANG, C.-H.; BURDA, C.; SCHOLES, G. D. Emergent properties resulting from type-II band alignment in semiconductor nanoheterostructures. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 23, n. 2, p. 180–197, 2011. 29
- [34] RAI, S. C.; WANG, K.; DING, Y.; MARMON, J. K.; BHATT, M.; ZHANG, Y.; ZHOU, W.; WANG, Z. L. Piezo-phototronic effect enhanced uv/visible photodetector based on fully wide band gap type-II ZnO/ZnS core/shell nanowire array. **ACS Nano**, ACS Publications, v. 9, n. 6, p. 6419–6427, 2015. 30, 78
- [35] NI, J.; WU, Z.; LIN, X.; ZHENG, J.; LI, S.; LI, J.; KANG, J. Band engineering of type-II ZnO/ZnSe heterostructures for solar cell applications. **Journal of Materials Research**, Cambridge University Press, v. 27, n. 4, p. 730–733, 2012. 30, 32, 79
- [36] LUO, S.; SHEN, H.; HE, X.; ZHANG, Y.; LI, J.; ORON, D.; LIN, H. Facile in situ synthesis of dendrite-like ZnO/ZnTe core/shell nanorod heterostructures for sensitized solar cells. **Journal of Materials Chemistry C**, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 21, p. 4740–4747, 2016. 30, 81
- [37] SPANHEL, L.; WELLER, H.; HENGLEIN, A. Photochemistry of semiconductor colloids. 22. electron ejection from illuminated cadmium sulfide into attached titanium and zinc oxide particles. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 109, n. 22, p. 6632–6635, 1987. 29
- [38] TORABI, A.; STAROVEROV, V. N. Band Gap Reduction in ZnO and ZnS by Creating Layered ZnO/ZnS Heterostructures. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, ACS Publications, v. 6, n. 11, p. 2075–2080, 2015. 30
- [39] GU, X.; ZHANG, S.; ZHAO, Y.; QIANG, Y. Band alignment of ZnO/ZnS heterojunction prepared through magnetron sputtering and measured by x-ray photoelectron spectroscopy. **Vacuum**, Elsevier, v. 122, p. 6–11, 2015. 30, 78

- [40] LIU, H.; HU, Y.; HE, X.; JIA, H.; LIU, X.; XU, B. In-situ anion exchange fabrication of porous ZnO/ZnSe heterostructural microspheres with enhanced visible light photocatalytic activity. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 650, p. 633–640, 2015. 30, 79
- [41] PARK, S.; KIM, S.; SUN, G.-J.; BYEON, D. B.; HYUN, S. K.; LEE, W. I.; LEE, C. ZnO-core/ZnSe-shell nanowire UV photodetector. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 658, p. 459–464, 2016. 31, 79
- [42] WU, Z.; ZHANG, Y.; ZHENG, J.; LIN, X.; CHEN, X.; HUANG, B.; WANG, H.; HUANG, K.; LI, S.; KANG, J. An all-inorganic type-II heterojunction array with nearly full solar spectral response based on ZnO/ZnSe core/shell nanowires. **Journal of Materials Chemistry**, Royal Society of Chemistry, v. 21, n. 16, p. 6020–6026, 2011. 31
- [43] YAN, S.; RAI, S.; ZHENG, Z.; ALQARNI, F.; BHATT, M.; RETANA, M.; ZHOU, W. Piezophototronic Effect Enhanced Self-powered UV/Visible Photodetector Based on Type-II ZnO/ZnSe Core/Shell Heterojunction. **Bulletin of the American Physical Society**, APS, v. 62, 2017. 31
- [44] WANG, W.; PHILLIPS, J.; KIM, S.; PAN, X. ZnO/ZnSe/ZnTe heterojunctions for ZnTe-based solar cells. **Journal of Electronic Materials**, Springer, v. 40, n. 8, p. 1674–1678, 2011. 31
- [45] SUN, Y.; ZHAO, Q.; GAO, J.; YE, Y.; WANG, W.; ZHU, R.; XU, J.; CHEN, L.; YANG, J.; DAI, L. et al. In situ growth, structure characterization, and enhanced photocatalysis of high-quality, single-crystalline ZnTe/ZnO branched nanoheterostructures. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 10, p. 4418–4426, 2011. 31
- [46] O'TOOLE, N. J.; STRELTISOV, V. A. Synchrotron X-ray analysis of the electron density in CoF<sub>2</sub> and ZnF<sub>2</sub>. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, International Union of Crystallography, v. 57, n. 2, p. 128–135, 2001. 31, 85, 86
- [47] LEEUWEN, R. V. **Kohn-Sham potentials in density functional theory**. [S.l.]: Vrije Universiteit Amsterdam, The Netherlands, 1994. 31
- [48] GILLAN, M.; MANBY, F.; TOWLER, M.; ALFÈ, D. Assessing the accuracy of quantum Monte Carlo and density functional theory for energetics of small water clusters. **The Journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 136, n. 24, p. 244105, 2012. 32

- [49] GENG, W.; ZHAO, X.; LIU, H.; YAO, X. Influence of interface structure on the properties of ZnO/graphene composites: a theoretical study by density functional theory calculations. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 117, n. 20, p. 10536–10544, 2013. 32
- [50] AZPIROZ, J. M.; MOSCONI, E.; ANGELIS, F. D. Modeling ZnS and ZnO nanostructures: structural, electronic, and optical properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 25219–25226, 2011. 32
- [51] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, p. 3865, 1996. 32, 51, 65, 67, 83
- [52] DUDAREV, S.; BOTTON, G.; SAVRASOV, S.; HUMPHREYS, C.; SUTTON, A. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. **Physical Review B**, v. 57, p. 1505, 1998. 32, 54, 83, 84, 89
- [53] GIANNOZZI, P.; BARONI, S.; BONINI, N.; CALANDRA, M.; CAR, R.; CAVAZZONI, C.; CERESOLI, D.; CHIAROTTI, G. L.; COCOCIONI, M.; DABO, I. et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, p. 395502, 2009. 32
- [54] GARRITY, K. F.; BENNETT, J. W.; RABE, K. M.; VANDERBILT, D. Pseudopotentials for high-throughput DFT calculations. **Computational Materials Science**, Elsevier, v. 81, p. 446–452, 2014. 32
- [55] BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Physical Review B**, v. 50, p. 17953–17979, 1994. 32, 62, 63, 65, 84
- [56] KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Physical Review B**, APS, v. 54, n. 16, p. 11169, 1996. 33, 84
- [57] LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. **Quantum mechanics: non-relativistic theory**. [S.l.]: Elsevier, 2013. 35
- [58] BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der Physik**, Wiley Online Library, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. 35
- [59] HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part I. Theory and methods. In: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS.

- Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.** [S.l.], 1928. v. 24, n. 1, p. 89–110. 36
- [60] LEE, J. G. **Computational materials science: an introduction.** [S.l.]: Crc Press, 2016. 38, 46, 59
- [61] PAULI, W. Exclusion principle and quantum mechanics. In: **Writings on Physics and Philosophy.** [S.l.]: Springer, 1994. p. 165–181. 39
- [62] KITTEL, C.; MCEUEN, P.; MCEUEN, P. **Introduction to solid state physics.** [S.l.]: Wiley New York, 1996. 40
- [63] SHAVITT, I. The method of configuration interaction. In: **Methods of electronic structure theory.** [S.l.]: Springer, 1977. p. 189–275. 40
- [64] OSTLUND, N. S.; SZABO, A. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory.** [S.l.]: Macmillan, 1982. 40
- [65] THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. In: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.** [S.l.], 1927. v. 23, n. 5, p. 542–548. 42
- [66] FERMI, E. Eine statistische methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. **Zeitschrift für Physik**, Springer, v. 48, n. 1-2, p. 73–79, 1928. 42
- [67] DIRAC, P. A. Note on exchange phenomena in the Thomas atom. In: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.** [S.l.], 1930. v. 26, n. 3, p. 376–385. 43
- [68] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964. 43
- [69] MARTIN, R. M. **Electronic structure: basic theory and practical methods.** [S.l.]: Cambridge university press, 2004. 45, 47, 48
- [70] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965. 45
- [71] TIMROV, I.; MARZARI, N.; COCOCCIONI, M. Hubbard parameters from density-functional perturbation theory. **Physical Review B**, APS, v. 98, n. 8, p. 085127, 2018. 48, 54

- [72] CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Physical Review Letters**, APS, v. 45, n. 7, p. 566, 1980. 49
- [73] PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, APS, v. 23, n. 10, p. 5048, 1981. 49
- [74] PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Physical Review B**, APS, v. 45, n. 23, p. 13244, 1992. 50
- [75] CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory. **Brazilian Journal of Physics**, SciELO Brasil, v. 36, n. 4A, p. 1318–1343, 2006. 50
- [76] PERDEW, J. P.; CHEVARY, J. A.; VOSKO, S. H.; JACKSON, K. A.; PEDERSON, M. R.; SINGH, D. J.; FIOLETTI, C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. **Physical review B**, APS, v. 46, n. 11, p. 6671, 1992. 51
- [77] ENGEL, E. Orbital-dependent functionals for the exchange-correlation energy: a third generation of density functionals. In: **A primer in density functional theory**. [S.l.]: Springer, 2003. p. 56–122. 51
- [78] HARRIS, J. Adiabatic-connection approach to kohn-sham theory. **Physical Review A**, APS, v. 29, n. 4, p. 1648, 1984. 51
- [79] KÜMMEL, S.; KRONIK, L. Orbital-dependent density functionals: Theory and applications. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 80, n. 1, p. 3, 2008. 51
- [80] YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). **Chemical Physics Letters**, Elsevier, v. 393, n. 1, p. 51–57, 2004. 52, 75
- [81] HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential. **The Journal of Chemical Physics**, AIP, v. 118, n. 18, p. 8207–8215, 2003. 52, 75
- [82] HUBBARD, J. Electron correlations in narrow energy bands. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, The Royal Society London, v. 276, n. 1365, p. 238–257, 1963. 52
- [83] \_\_\_\_\_. Electron correlations in narrow energy bands VI The connexion with many-body perturbation theory. **Proceedings of the Royal Society of London**.

- Series A. Mathematical and Physical Sciences**, The Royal Society London, v. 296, n. 1444, p. 100–112, 1967. 52
- [84] ESSLER, F. H.; FRAHM, H.; GÖHMANN, F.; KLÜMPER, A.; KOREPIN, V. E. **The one-dimensional Hubbard model**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2005. 52
- [85] BAERISWYL, D.; CAMPBELL, D. K.; CARMELO, J. M.; GUINEA, F.; LOUIS, E. **The Hubbard model: its physics and mathematical physics**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013. 52
- [86] VOGL, á.; HJALMARSON, H. P.; DOW, J. D. A semi-empirical tight-binding theory of the electronic structure of semiconductors. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Elsevier, v. 44, n. 5, p. 365–378, 1983. 52
- [87] ANISIMOV, V. I.; ZAAANEN, J.; ANDERSEN, O. K. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I. **Physical Review B**, APS, v. 44, n. 3, p. 943, 1991. 53
- [88] LIECHTENSTEIN, A.; ANISIMOV, V.; ZAAANEN, J. Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. **Physical Review B**, APS, v. 52, n. 8, p. R5467, 1995. 54
- [89] ASHCROFT, N. W.; LEKNER, J. Structure and resistivity of liquid metals. **Physical Review**, APS, v. 145, n. 1, p. 83, 1966. 57, 58
- [90] MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. **Physical Review B**, APS, v. 13, n. 12, p. 5188, 1976. 58, 67
- [91] PICKETT, W. E. Pseudopotential methods in condensed matter applications. **Computer Physics Reports**, Elsevier, v. 9, n. 3, p. 115–197, 1989. 61, 62
- [92] HAMANN, D.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-conserving pseudopotentials. **Physical Review Letters**, APS, v. 43, n. 20, p. 1494, 1979. 62
- [93] VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. **Physical Review B**, APS, v. 41, n. 11, p. 7892, 1990. 62
- [94] GIANNOZZI, P.; BARONI, S.; BONINI, N.; CALANDRA, M.; CAR, R.; CAVAZZONI, C.; CERESOLI, D.; CHIAROTTI, G. L.; COCOCCIONI, M.; DABO, I. et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 21, n. 39, p. 395502, 2009. 65

- [95] WISESA, P.; MCGILL, K. A.; MUELLER, T. Efficient generation of generalized monkhorst-pack grids through the use of informatics. **Physical Review B**, APS, v. 93, n. 15, p. 155109, 2016. 67
- [96] SABINE, T. M.; HOGG, S. The wurtzite Z parameter for beryllium oxide and zinc oxide. **Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 25, p. 2254–2256, 1969. 68, 85, 86, 87, 89, 93
- [97] SAHA, S.; PAL, S.; SARKAR, P.; ROSA, A.; FRAUENHEIM, T. A complete set of self-consistent charge density-functional tight-binding parametrization of zinc chalcogenides (ZnX; X= O, S, Se, and Te). **Journal of Computational Chemistry**, v. 33, p. 1165–1178, 2012. 68, 85, 89
- [98] DEDOVA, T.; VOLOBUJEVA, O.; KLAUSON, J.; MERE, A.; KRUNKS, M. ZnO nanorods via spray deposition of solutions containing zinc chloride and thiocarbamide. **Nanoscale Research Letters**, v. 2, p. 391, 2007. 68, 85, 89
- [99] SAINI, P.; AHLAWAT, D.; SINGH, D. Structural characteristics and optoelectronic properties of zinc sulphide in B3 phase. **Journal of Pure Applied and Industrial Physics**, v. 7, p. 128–136, 2017. 68, 69, 72, 85, 89
- [100] YADAV, S.; SADOWSKI, T.; RAMPRASAD, R. Density functional theory study of ZnX (X= O, S, Se, Te) under uniaxial strain. **Physical Review B**, APS, v. 81, n. 14, p. 144120, 2010. 68
- [101] RACHIDI, A.; ATMANI, E.; FAZOUAN, N.; BOUJNAH, M. A study by *Ab-Initio* Calculation of Structural and Electronic Properties of Semiconductor Nanostructures Based on ZnSe. **Materials Sciences and Applications**, v. 7, p. 562, 2016. 68, 85, 86, 89
- [102] SCHRIER, J.; DEMCHENKO, D. O.; ALIVISATOS, A. P. Optical properties of ZnO/ZnS and ZnO/ZnTe heterostructures for photovoltaic applications. **Nano Letters**, ACS Publications, v. 7, n. 8, p. 2377–2382, 2007. 68
- [103] FERAHTIA, S.; SAIB, S.; BOUARISSA, N. Thermodynamic properties of ZnTe in zinc-blende and wurtzite phases. **International Journal of Modern Physics B**, v. 30, p. 1650147, 2016. 68, 75, 85, 86, 89
- [104] MORI-SÁNCHEZ, P.; COHEN, A. J.; YANG, W. Localization and delocalization errors in density functional theory and implications for band-gap prediction. **Physical Review Letters**, v. 100, p. 146401, 2008. 68

- [105] R, S.; SAVEH, I. A Simple Method for Preparation of Nano-sized ZnO. **Chemical Physics Letters**, Research Reviews, 2016. 69
- [106] LEE, J.; SORESCU, D. C.; DENG, X. Tunable lattice constant and band gap of single-and few-layer ZnO. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, ACS Publications, v. 7, n. 7, p. 1335–1340, 2016. 69
- [107] RAUBACH, C. W.; SANTANA, Y. V. de; FERRER, M. M.; LONGO, V. M.; VARELA, J. A.; AVANSI, W.; BUZOLIN, P. G.; SAMBRANO, J. R.; LONGO, E. Structural and optical approach of CdS@ZnS core-shell system. **Chemical Physics Letters**, Elsevier, v. 536, p. 96–99, 2012. 69
- [108] STREHLOW, W.; COOK, E. Compilation of energy band gaps in elemental and binary compound semiconductors and insulators. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 2, p. 163–200, 1973. 69, 86, 93
- [109] BELSKY, A.; HELLENBRANDT, M.; KAREN, V. L.; LUKSCH, P. New developments in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): accessibility in support of materials research and design. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, v. 58, p. 364–369, 2002. 69, 86, 93
- [110] BOUTAIBA, F.; ZAOUI, A.; FERHAT, M. Fundamental and transport properties of ZnX, CdX and HgX (X= S, Se, Te) compounds. **Superlattices and Microstructures**, Elsevier, v. 46, n. 6, p. 823–832, 2009. 69, 70, 72
- [111] ZATSEPIN, D.; BOUKHVALOV, D.; KURMAEV, E.; ZHIDKOV, I.; KIM, S.; CUI, L.; GAVRILOV, N.; CHOLAKH, S. XPS and DFT study of Sn incorporation into ZnO and TiO<sub>2</sub> host matrices by pulsed ion implantation. **Physica Status Solidi (b)**, Wiley Online Library, v. 252, n. 8, p. 1890–1896, 2015. 69
- [112] KARAZHANOV, S. Z.; RAVINDRAN, P.; KJEKHUS, A.; FJELLVÅG, H.; GROSSNER, U.; SVENSSON, B. Electronic structure and band parameters for ZnX (X= O, S, Se, Te). **Journal of Crystal Growth**, Elsevier, v. 287, n. 1, p. 162–168, 2006. 70
- [113] KARAZHANOV, S. Z.; RAVINDRAN, P.; GROSSNER, U.; KJEKSHUS, A.; FJELLVÅG, H.; SVENSSON, B. Strong Coulomb correlation effects in ZnO. **Solid State Communications**, Elsevier, v. 139, n. 8, p. 391–396, 2006. 70
- [114] CHEN, W.; ZHANG, N.; ZHANG, M.; ZHANG, X.; GAO, H.; WEN, J. Controllable growth of ZnO-ZnSe heterostructures for visible-light photocatalysis. **CrystEngComm**, Royal Society of Chemistry, v. 16, n. 6, p. 1201–1206, 2014. 73

- [115] PERDEW, J. P.; LEVY, M. Physical content of the exact Kohn-Sham orbital energies: band gaps and derivative discontinuities. **Physical Review Letters**, v. 51, p. 1884, 1983. 74
- [116] WANG, B.; CALLAHAN, M.; XU, C.; BOUTHILLETTE, L.; GILES, N.; BLISS, D. Hydrothermal growth and characterization of indium-doped-conducting ZnO crystals. **Journal of Crystal Growth**, Elsevier, v. 304, n. 1, p. 73–79, 2007. 75
- [117] NORTON, D. P.; HEO, Y.; IVILL, M.; IP, K.; PEARTON, S.; CHISHOLM, M. F.; STEINER, T. ZnO: growth, doping & processing. **Materials Today**, Elsevier, v. 7, n. 6, p. 34–40, 2004. 75
- [118] MARANA, N.; LONGO, V.; LONGO, E.; MARTINS, J.; SAMBRANO, J. Electronic and structural properties of the (1010) and (1120) ZnO surfaces. **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 112, n. 38, p. 8958–8963, 2008. 75
- [119] GOUVÊA, R. A.; FLORES, E. M.; CAVA, S. da S.; MOREIRA, M. L. A first-principles investigation on the luminescence emissions of BaZrO<sub>3</sub> obtained by microwave-assisted hydrothermal method. **Journal of Luminescence**, Elsevier, v. 180, p. 73–80, 2016. 76
- [120] MOORE, D.; WANG, Z. L. Growth of anisotropic one-dimensional ZnS nanostructures. **Journal of Materials Chemistry**, Royal Society of Chemistry, v. 16, n. 40, p. 3898–3905, 2006. 77
- [121] FANG, X.; ZHAI, T.; GAUTAM, U. K.; LI, L.; WU, L.; BANDO, Y.; GOLBERG, D. ZnS nanostructures: from synthesis to applications. **Progress in Materials Science**, Elsevier, v. 56, n. 2, p. 175–287, 2011. 77
- [122] HAMAD, S.; CRISTOL, S.; CATLOW, C. R. A. Surface structures and crystal morphology of ZnS: Computational study. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 106, n. 42, p. 11002–11008, 2002. 77
- [123] ZHANG, Y.; WU, Z.; ZHENG, J.; LIN, X.; ZHAN, H.; LI, S.; KANG, J.; BLEUSE, J.; MARIETTE, H. ZnO/ZnSe type II core-shell nanowire array solar cell. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Elsevier, v. 102, p. 15–18, 2012. 79
- [124] WANG, K.; CHEN, J.; ZHOU, W.; ZHANG, Y.; YAN, Y.; PERN, J.; MASCARENHAS, A. Direct growth of highly mismatched type II ZnO/ZnSe core/shell nanowire arrays on transparent conducting oxide substrates for solar cell applications. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 20, n. 17, p. 3248–3253, 2008. 79

- [125] LIU, X.; CAO, J.; FENG, B.; YANG, L.; WEI, M.; ZHAI, H.; LIU, H.; SUI, Y.; YANG, J.; LIU, Y. Facile fabrication and photocatalytic properties of ZnO nanorods/ZnSe nanosheets heterostructure. **Superlattices and Microstructures**, Elsevier, v. 83, p. 447–458, 2015. 79
- [126] ZHANG, Y. ZnO and GaN Nanowire-based Type II Heterostructures. **Wide Band Gap Semiconductor Nanowires 2**, Wiley Online Library, p. 85–103. 79
- [127] BASHYAL, K.; PYLES, C. K.; AFROOSHEH, S.; LAMICHHANE, A.; ZAYAK, A. T. Empirical optimization of DFT+U and HSE for the band structure of ZnO. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 30, p. 065501, 2018. 83, 86
- [128] HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Erratum: Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. **The Journal of Chemical Physics**, v. 124, p. 219906, 2006. 83, 84
- [129] HEYD, J.; PERALTA, J. E.; SCUSERIA, G. E.; MARTIN, R. L. Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the heyd-scuseria-ernzerhof screened hybrid functional. **The Journal of Chemical Physics**, v. 123, p. 174101, 2005. 83
- [130] KRUKAU, A. V.; VYDROV, O. A.; IZMAYLOV, A. F.; SCUSERIA, G. E. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 125, p. 224106, 2006. 83
- [131] FLORES, E. M.; GOUVEA, R. A.; PIOTROWSKI, M. J.; MOREIRA, M. L. Band alignment and charge transfer predictions of ZnO/ZnX (X = S, Se or Te) interfaces applied to solar cells: a PBE+U theoretical study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, p. 4953–4961, 2018. 84
- [132] MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. **Physical Review B**, v. 13, p. 5188–5192, 1976. 84
- [133] COCOCCIONI, M.; GIRONCOLI, S. D. Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method. **Physical Review B**, APS, v. 71, n. 3, p. 035105, 2005. 84, 89
- [134] LEE, B. Pressure Dependence of the Second-Order Elastic Constants of ZnTe and ZnSe. **Journal of Applied Physics**, v. 41, p. 2988–2990, 1970. 85, 89
- [135] ERSCHING, K.; CAMPOS, C.; LIMA, J. D.; GRANDI, T.; SOUZA, S.; SILVA, D. da; PIZANI, P. X-ray diffraction, Raman, and photoacoustic studies of ZnTe nanocrystals. **Journal of Applied Physics**, v. 105, p. 123532, 2009. 85, 89

- [136] WU, X.; WU, Z. Theoretical calculations of the high-pressure phases of  $\text{ZnF}_2$  and  $\text{CdF}_2$ . **The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems**, Springer, v. 50, n. 4, p. 521–526, 2006. 85
- [137] VES, S.; SCHWARZ, U.; CHRISTENSEN, N. E.; SYASSEN, K.; CARDONA, M. Cubic  $\text{ZnS}$  under pressure: Optical-absorption edge, phase transition, and calculated equation of state. **Physical Review B**, v. 42, p. 9113–9118, 1990. 85, 89
- [138] CASTLETON, C.; KULLGREN, J.; HERMANSSON, K. Tuning LDA+U for electron localization and structure at oxygen vacancies in ceria. **The Journal of Chemical Physics**, v. 127, n. 24, p. 244704, 2007. 86
- [139] FLESZAR, A.; HANKE, W. Electronic structure of II B-VI semiconductors in the GW approximation. **Physical Review B**, v. 71, p. 045207, 2005. 86, 93
- [140] POLLAK, R.; LEY, L.; KOWALCZYK, S.; SHIRLEY, D.; JOANNOPOULOS, J.; CHADI, D.; COHEN, M. L. X-ray photoemission valence-band spectra and theoretical valence-band densities of states for Ge, GaAs, and ZnSe. **Physical Review Letters**, v. 29, p. 1103, 1972. 86
- [141] HU, Y.; WEI, Z.; WU, B.; SHEN, B.; DAI, Q.; FENG, P. Photoluminescence of  $\text{ZnS}$ : Mn quantum dot by hydrothermal method. **AIP Advances**, v. 8, p. 015014, 2018. 86, 93
- [142] HU, L.; LIN, C.-S.; YANG, Y.; CHEN, J.-F.; CHENG, W.-D. First-principles study on piezoelectric and electro-optical properties of  $\text{ZnX}$  (X= O, S, Se, Te). **Computational Materials Science**, v. 87, p. 248–252, 2014. 86, 93
- [143] NAKANISHI, Y.; NAITO, S.; NAKAMURA, T.; HATANAKA, Y.; SHIMAOKA, G. The influence of residual  $\text{O}_2$  gas in vacuum on the structural and luminescent properties of  $\text{ZnF}_2$ : Mn thin films. **Applied surface science**, Elsevier, v. 92, p. 400–403, 1996. 86, 88, 89, 93
- [144] JIAN-BANG, W.; XIN-LU, C.; HONG, Z.; ZHENG-WEI, X. First-principles study of structural, electronic and optical properties of  $\text{ZnF}_2$ . **Chinese Physics B**, IOP Publishing, v. 23, n. 7, p. 077102, 2014. 86, 89, 93
- [145] KING, P. D. C.; VEAL, T. D.; SCHLEIFE, A.; PÉREZ, J. Zúñiga; MARTEL, B.; JEFFERSON, P. H.; FUCHS, F.; SANJOSÉ, V. Muñoz; BECHSTEDT, F.; MCCONVILLE, C. F. Valence-band electronic structure of  $\text{CdO}$ ,  $\text{ZnO}$ , and  $\text{MgO}$  from X-ray photoemission spectroscopy and quasi-particle-corrected density-functional theory calculations. **Physical Review B**, v. 79, p. 205205, 2009. 87

- [146] MORI-SÁNCHEZ, P.; COHEN, A. J.; YANG, W. **Many-electron self-interaction error in approximate density functionals**. [S.l.]: AIP, 2006. 89
- [147] VENGHAUS, H. Valence-band parameters and g factors of cubic zinc selenide derived from free-exciton magnetorelectance. **Physical Review B**, v. 19, p. 3071, 1979. 93
- [148] WANG, Y.; SONG, J.; SONG, W.; TIAN, Y.; HAN, B.; MENG, X.; YANG, F.; DING, Y.; LI, J. Effects of thickness on photoelectric properties and perovskite solar cells application of transparent conductive f and al co-doped zno films. **Solar Energy**, Elsevier, v. 186, p. 126–135, 2019. 93

