

ESTUDIO TEÓRICO COMPARATIVO DEL EFECTO DEL COEFICIENTE U DE HUBBARD EN LOS SEMICONDUCTORES TiO₂ Y ZnO



Rossi Fernández Ana C¹, Schvval Ana B¹, Jiménez María J¹, Cabeza Gabriela F¹, Morgade Cecilia I N^{1, 2}

¹Grupo de Modelización de propiedades fisicoquímicas de materiales y sistemas catalíticos, Instituto de Física del Sur (IFISUR-CONICET), Universidad Nacional del Sur (UNS), Av. Alem 1253, Bahía Blanca, B8000CP, Argentina

²Universidad Tecnológica Nacional, 11 de Abril 461, Bahía Blanca, B8000CP, Argentina
ana.rossi@uns.edu.ar

INTRODUCCIÓN

Las nanoestructuras de semiconductores como el TiO₂ y el ZnO han demostrado ser capaces de mediar la oxidación fotocatalítica de contaminantes orgánicos para su eliminación del agua. Por eso es interesante la descripción correcta de sus propiedades electrónicas. La Teoría de la Funcional Densidad (DFT)^[1] suele subestimar el ancho de banda prohibida (BG) de estos óxidos. Entonces para resolver los errores de auto-interacción para materiales de electrones fuertemente correlacionados se utiliza el método conocido como DFT + U^[2]. Este método impone un coeficiente U, de Hubbard, de funcional tipo Coulomb para la representación correcta de los orbitales d de metales de transición como el Ti y el Zn.

OBJETIVO

Comprobar como el factor U utilizado afecta los parámetros de red y el BG del TiO₂ y ZnO. Encontrar el valor de U que permita una buena descripción de estos parámetros y explicar las diferencias observadas en estos óxidos pertenecientes al mismo período de la Tabla periódica.

MÉTODO TEÓRICO

Los cálculos se realizaron con el código VASP^[3]. Las interacciones entre los electrones internos y los de valencia fueron descritas empleando los pseudopotenciales PAW^[4]. Los potenciales utilizados corresponden a los de Perdew y Wang (GGA) conocida como PW91^[5]. El valor de la energía de corte optimizada para la expansión de ondas planas de la función de onda electrónica (Ecut-off) fue de 400 eV. La integración en la zona de Brillouin se realizó empleando una red de puntos 15 x 15 x 15 puntos k de Monkhorst-Pack. El criterio para la convergencia auto-consistente de la energía total fue de 0.1 meV.

RESULTADOS

Se obtuvieron los parámetros de celda (a) y BG utilizando diferentes valores de U para los orbitales d metálicos de TiO₂ A (Anatasa), TiO₂ R (Rutilo), ZnO W (Wurzita), (Ver Tabla 1).

Tabla 1. Parámetros de celda a (Å) y BG (eV) para diferentes coeficientes U.

U	TiO ₂ A		TiO ₂ R		U ZnO	ZnO W	
	a (3.78Å)	BG (3.2eV)	a (4.58Å)	BG (3eV)		a (3.25Å)	BG (3.4eV)
0	3.76	2.06	4.66	1.68	0	3.26	0.6
2	3.81	2.21	4.67	1.91	3	3.26	1.1
4	3.85	2.43	4.69	2.15	5	3.21	1.35
6	3.89	2.78	4.71	2.38	7	3.17	1.74
8	3.92	3.21	4.73	2.61	9	3.13	2.02
10	3.96	3.07	4.76	2.52	11	3.09	2.44
					13	3.01	3.29
					14	2.94	3.89
					15	2.84	5.03

*Entre paréntesis se indican los respectivos valores experimentales.

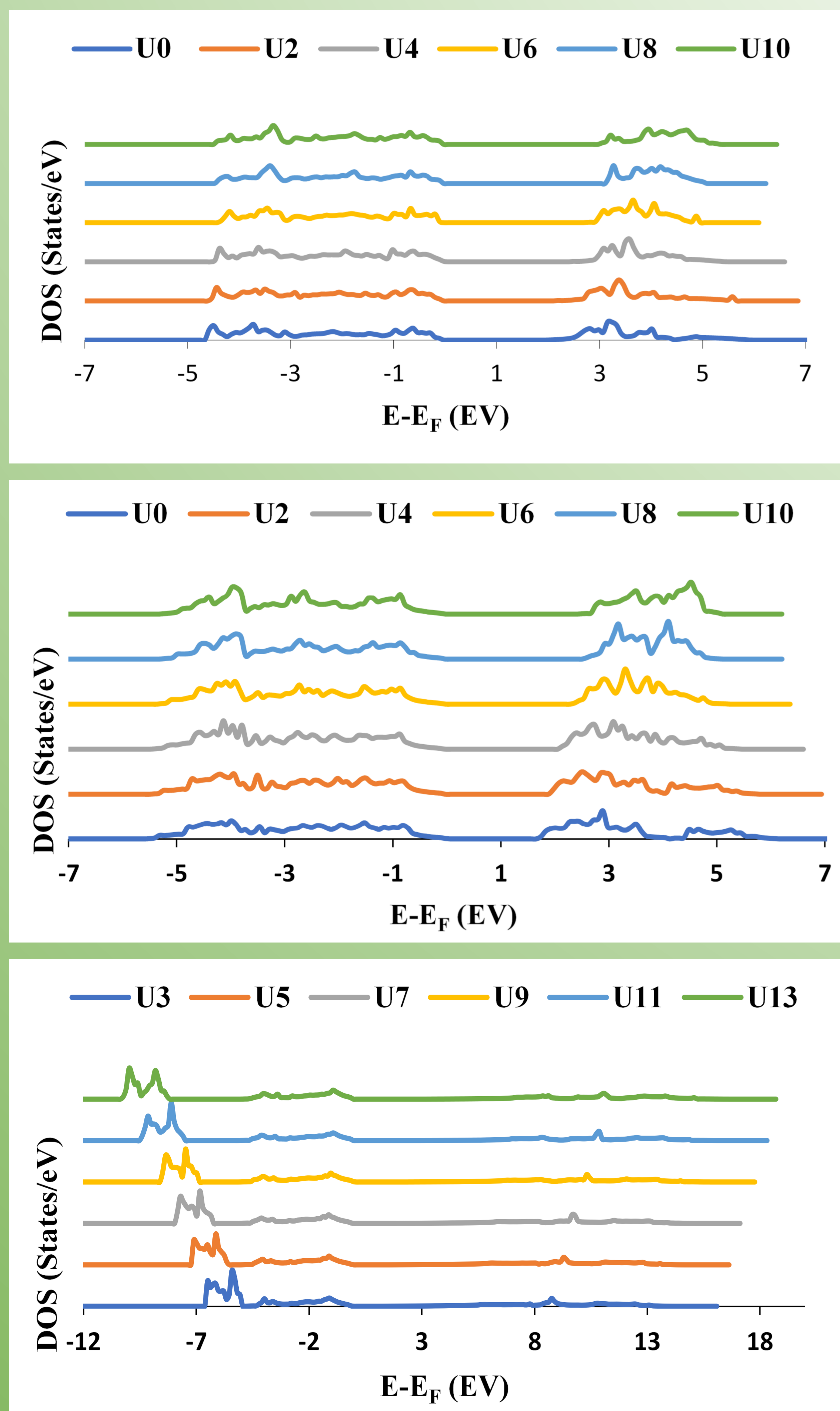


Figura 1. Desplazamiento de bandas por efecto del incremento del valor de U. TiO₂ anatasa: a); TiO₂ rutilo: b), ZnO wurzita: c)

[1] Hohenberg, H., Kohn, W., *Phys. Rev. B*, 1964, 136, 864-871.

[2] Anisimov, V., Aryasetiawan, F., Lichtenstein A. I., *J. Phys. Condens. Matter*, 1997, 9, 767-808.

[3] G. Kresse, J. Furthmuller; *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169-11186.

[4] P. Blochl; *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953-17979.

[5] J. P. Perdew, Y. Wang; *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8822-8824.

REFERENCIAS

CONCLUSIONES

- En el caso de ZnO, con U=13 se logra una aceptable descripción del BG y de su parámetro de celda (a) y en el caso de ambas estructuras de TiO₂ esto se alcanza con U = 8.
- En TiO₂ A y TiO₂ R a medida que el factor U se incrementa aumentan tanto el BG como el (a). Por el contrario, para el ZnO W, al crecer U aumenta el valor del BG pero disminuye el valor del parámetro de celda. La variación en el (a) se produce en sentido opuesto para dichos óxidos.

AGRADECIMIENTOS: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Universidad Nacional del Sur, Universidad Tecnológica Nacional (Facultad Regional Bahía Blanca).