Óxido de zinco: Um estudo computacional das propriedades eletrônicas e estruturais da fase wurtzita.

Naiara Letícia Marana[1] (IC)*, Júlio Ricardo Sambrano[1] (PQ)

namarana@fc.unesp.br

[1] *Grupo de Modelagem e Simulação Molecular, UNESP, Bauru, SP, CEP 17033-360, Brasil.*

Palavras Chave: *ZnO, DFT, varistor, wurtzita.*

Introdução

O óxido de Zinco (ZnO) é alvo de inúmeras pesquisas devido a suas diversas aplicações tecnológicas, tais como: varistores[1], células foto-voltáicas, catálise, sensores de gás e quimissorção. Motivados pelas versatilidades deste material realizou-se um estudo computacional de primeiros princípios, analisando as propriedades eletrônicas e estruturais do ZnO na sua fase wurtzita (grupo espacial $P6_3mc$).

A simulação foi desenvolvida no programa CRYSTAL03 aplicando-se a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) com os funcionais B3LYP, B3PW, PWGGA e PZ associados ao conjunto de funções de base 6-31G e 86-411d31G para os átomos de O e Zn, respectivamente.

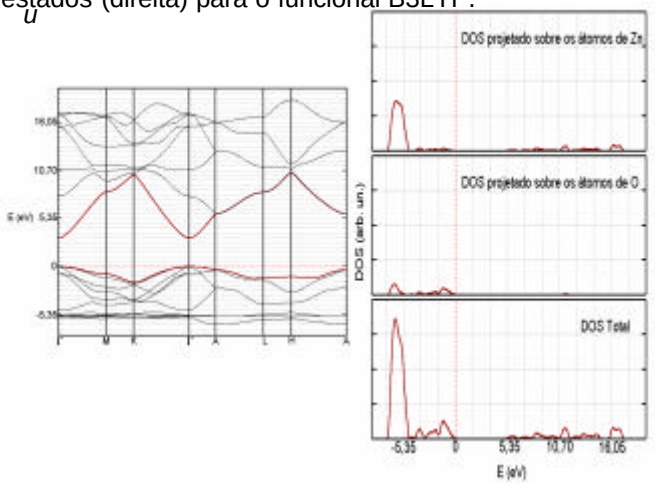
Resultados e Discussão

A simulação é iniciada a partir dos dados experimentais de cristalografia. Os parâmetros de rede *a* e *c* e coordenada interna *u* são otimizados com ralação à energia total para os quatro funcionais analisados (ver Tabela 1). A partir dos parâmetros otimizados, realizou-se uma análise da estrutura eletrônica, calculando o *gap* de energia (direto) a partir da diferença do máximo da banda de valência (BV), com o mínimo da banda de condução (BC), sendo: 3,16 eV, 3,16 eV, 9,24 eV e 9,06 eV para B3LYP, B3PW, PWGGA e PZ, respectivamente. Observa-se que somente os funcionais B3LYP e B3PW estão em concordância com o gap experimental[2], 3,21 eV. A Figura 1 ilustra as estruturas de banda e a densidade de estados para o funcional B3LYP, que são similares aos outros funcionais. Os átomos de zinco têm uma maior contribuição na BC sendo os orbitais *4s* e $2p_z$ os que mais contribuem. Os orbitais $2p_x$ e $2p_y$ dos átomos de oxigênio são os que apresentam uma maior contribuição para a BV.

Tabela 1: Parâmetros de rede (Å) e coordenada interna *u*

	a	*c*	*u*
B3LYP	3,287	5,230	0,385
B3PW	3,262	5,198	0,384
PWGGA	3,240	5,192	0,382
PZ	3,249	5,190	0,383
Experimental	3,250	5,207	0,385

Figura 1: Estrutura de bandas (esquerda) e Densidade de estados (direita) para o funcional B3LYP.



Conclusões

As principais conclusões são descritas a seguir:

1- A geometria do equilíbrio e *band gap* estão em boa concordância com os dados experimentais.

2- Os orbitais $2p_x$ e $2p_y$ dos átomos de O são os que mais contribuem para a BV.

3- Os orbitais *4s* e $2p_z$ dos átomos de Zn são os que apresentam uma contribuição mais significativa para a BC e os orbitais *3d* apresentam uma maior contribuição para a BV.

4- A simulação demonstra que os funcionais B3LYP e B3PW, podem ser aplicados nos estudos das propriedades estruturais e eletrônicas do ZnO. Ambos funcionais apresentaram bons resultados quando comparados com dados experimentais.

Agradecimentos

Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

[1]Kohan, A. F., G. Ceder, et al. (2000). "First-principles study of native point defects in ZnO." Physical Review B **61**(22): 15019-15027.
[2]Beltran, A., J. Andres, et al. (2001). "Theoretical study of ZnO (10(1)over-bar-0) and Cu/ZnO (10(1)over-bar-0) surfaces." Chemical Physics Letters **338**(4-6): 224-230.

.