

Simulação computacional das propriedades eletrônicas, estruturais e constantes elásticas do ZnO.

Julio Ricardo Sambrano¹(PQ)*, Naiara Letícia Marana¹ Aginaldo Robinson de Souza²(PQ)

UNESP - Univ Estadual Paulista, ¹ Departamento de Matemática, ² Departamento de Química.

*sambrano@fc.unesp.br

Palavras chave: ZnO, DFT, constantes elásticas.

Introdução

Óxido de zinco, ZnO, é um semicondutor com importantes aplicações tecnológicas. O recente avanço da nanotecnologia nos permite observar que ele pode ser encontrado nas mais variadas formas: nanoesferas, nanotubos, nanofitas, entre outras, as quais podem dar origem a uma nova gama de aplicações. Além de suas propriedades eletrônicas e estruturais, suas propriedades mecânicas também são de grande importância, despertando interesse motivado pelas possíveis aplicações advindas do entendimento das ligações químicas presentes da coesão dentro de um material. Neste trabalho realizamos um estudo computacional das propriedades eletrônicas, estruturais e das constantes elásticas do ZnO via cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria Hartree-Fock (HF) e Teoria do Funcional de Densidade (DFT) aplicada a modelos periódicos. Os resultados obtidos neste tipo de estudo podem auxiliar na compreensão e interpretação dos dados obtidos experimentalmente e também auxiliar no desenvolvimento de novos materiais. Esta é uma excelente oportunidade de intercâmbio entre a teoria e experimento.

Resultados e Discussão

Na metodologia empregada, em uma primeira etapa, minimizamos a energia total da célula unitária em função dos parâmetros de rede \mathbf{a} , \mathbf{c} e do parâmetro interno \mathbf{u} . Em estruturas hexagonais, tais como a do ZnO, temos as seguintes constantes elásticas: \mathbf{C}_{11} , \mathbf{C}_{33} , \mathbf{C}_{12} , \mathbf{C}_{13} e \mathbf{C}_{44} . As constantes \mathbf{C}_{11} e \mathbf{C}_{33} correspondem ao modo longitudinal nas direções [1000] e [0001], respectivamente. As constantes \mathbf{C}_{44} e \mathbf{C}_{66} , que são simétricas, correspondem ao modo transversal nas direções [0001] e [1000], respectivamente. Já a constante \mathbf{C}_{13} é resultado da combinação de quatro outros módulos na direção [0011]. Desta maneira as constantes elásticas puderam ser determinadas através da expansão de Taylor de segunda ordem com relação à energia. As deformações da cela unitária foram determinadas pelas componentes da tensão da matriz Lagrangiana infinitesimal ϵ .

$$E(\epsilon) = E(0) + \sum_i^6 \frac{\partial E}{\partial \epsilon_i} \Big|_0 \epsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^6 \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_i \partial \epsilon_j} \Big|_0 \epsilon_i \epsilon_j$$

onde $E(0)$ refere-se a configuração de equilíbrio.

A tabela a seguir ilustra os valores calculados para as constantes elásticas.

	\mathbf{C}_{11}	\mathbf{C}_{33}	\mathbf{C}_{44}	\mathbf{C}_{12}	\mathbf{C}_{13}
DFT*	240	220	65	131	108
HF*	236	208	62	125	117
HF ¹	246	243	56	128	106
LDA ²	217	225	50	117	121
Exp. ³	203	207	43	117	105

* Este trabalho

Cabe observar que se deve levar em consideração que os valores obtidos consideram o cristal de ZnO como um cristal perfeito, sem nenhum tipo de defeito. Estes defeitos podem levar a desvios quando comparamos os dados da simulação com os obtidos experimentalmente. Devemos considerar, no entanto que algumas variáveis podem interferir no valor obtido experimentalmente como, por exemplo, a poli-cristalinidade, as condições de preparo, a presença de defeitos, a porosidade e tamanho do contorno de grão.

Conclusões

Os valores estimados para os parâmetros de rede estão em boa concordância com os dados experimentais. O topo da banda de valência e o mínimo da banda de condução estão localizados no ponto Γ , resultando em um *band gap* (DFT) de 3,76 eV (12,66 eV para HF). Em relação às constantes elásticas, os valores obtidos estão sobreestimados, porém estes dados estão em boa concordância com os resultados da literatura. Assim, conclui-se que ambas as teorias levaram a uma boa descrição das constantes elásticas do ZnO, porém uma melhor estimativa do *band gap* pode ser estimada aplicando DFT/B3LYP.

Agradecimentos

CNPq, FAPESP, Unesp e FUNDUNESP.

¹ Gopal, P.; Spaldin N. A.; *J. Electron. Mater.* **2006**, 35, 538.

² Kokalj, A.; *J. Mol. Graph.* **1999**, 17, 176.

³ Hill, R.; Bistrol Summer School on the Physics of Solids. **1951**, 65, 349.