

Propriedades eletrônicas e estruturais do óxido de Zinco: Um estudo computacional. Naiara Letícia Marana, Júlio Ricardo Sambrano. – Química – Departamento de Matemática – Faculdade de Ciências – Campus de Bauru.

O óxido de zinco (ZnO) tem sido alvo de inúmeras pesquisas no decorrer dos últimos anos com uma importante aplicação em materiais eletrônicos, tais como, células foto-voltaicas, além da grande diversidade de aplicações relacionadas a catálise, sensores de gases e quimissorção. Uma das principais características do ZnO é varistora (Kohan et al., 2000). Um Varistor é um dispositivo eletrônico de proteção contra sobrecarga de tensão ou ainda um dispositivo de descarga elétrica, que possui um elevado índice de não linearidade entre tensão e corrente.

Suas propriedades elétricas dependem da microestrutura final do material que, por sua vez, pode ser controlada por diversos parâmetros físico-químicos tais como: processamento utilizado, temperatura de sinterização, taxa de aquecimento e resfriamento e natureza química dos dopantes. O ZnO é também um excelente protótipo para o estudo de estrutura eletrônica de interfaces e propriedades de transportes em óxidos semicondutores.

Sistemas cristalinos tanto na forma de *bulk* como superfícies são sistemas de ampla importância em ciências dos materiais, entretanto, a sua caracterização teórica ainda é escassamente aplicada. Neste sentido, as técnicas da Química Teórica e Computacional, em crescente desenvolvimento, têm muito a contribuir, entre elas pode-se citar a Teoria do Funcional de Densidade (DFT), que representa uma forma alternativa aos métodos *ab-initio* convencionais.

A simulação Computacional de um cristal mediante as técnicas descritas anteriormente, permite investigar as propriedades e fenômenos físico-químico dos materiais. A propriedade mais direta é a geometria do cristal, ou seja, os parâmetros de rede que definem o sistema.

Fica claro que o estudo da estrutura eletrônica destes sistemas só podem ser abordados mediante a utilização de modelos que representem de maneira adequada, o sistema real. Este é o principal problema no início de qualquer simulação.

Sendo assim, pretende-se estudar e caracterizar teoricamente o óxido de zinco, aplicando as já consagradas metodologias da Química Teórica, que permitam aprimorar e compreender as propriedades deste material.

A simulação foi desenvolvida utilizando o programa CRYSTAL03 que pode realizar cálculos *ab-initio* e DFT de minimização de energia, gradiente de energia, função de onda eletrônica e propriedades de sistemas periódicos. Neste programa, os sistemas periódicos em 0 (moléculas), 1 (polímeros), 2 (superfícies) e 3 (cristais) dimensões são tratados da mesma maneira.

Neste trabalho, aplicamos a Teoria do Funcional da Densidade, com os funcionais B3PW e B3LYP associados ao conjunto de funções de base 6-31G para os átomos de Zn e O .

O ZnO cristaliza-se em uma estrutura hexagonal do tipo wurtzita (Figura 1), na qual cada átomo de zinco está no centro de um tetraedro distorcido coordenado a quatro outros oxigênios vizinhos.

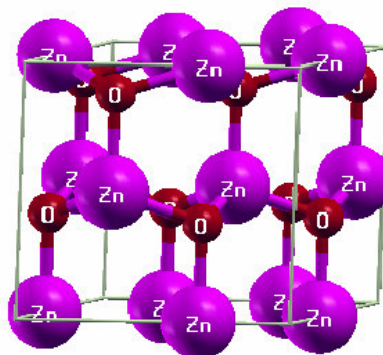


Figura 1: Célula unitária do ZnO fase wurtzita

Sua célula unitária é caracterizada por dois parâmetros de rede externos: o *plano basal* (a) e uniaxial (c); e um parâmetro interno u que descreve as posições relativas do ânion e do cátion ao longo do eixo z . A constante interna u pode ser expressa em função dos parâmetros a e c , como segue:

$u = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2}$. O volume também pode ser expresso em função de a e c : $V = (3^{1/2} / 2)a^2c$ (Jaffe et al., 1993).

A simulação computacional tem como ponto de partida os dados experimentais (parâmetros de rede, grupo espacial e número de átomos equivalentes na célula unitária).

Primeiramente inicia-se a minimização da energia total da célula unitária com relação aos parâmetros de rede e parâmetro interno u . Os parâmetros obtidos foram: $a = 3.263 \text{ \AA}$, $c = 5.197 \text{ \AA}$ e $u = 0.385 \text{ \AA}$, para o funcional B3PW e $a = 3.279 \text{ \AA}$, $c = 5.248 \text{ \AA}$ e $u = 0.383 \text{ \AA}$ para o funcional B3LYP. Os dados foram comparados com os parâmetros experimentais (Beltran et al., 2001) como descrito na Tabela 1.

	$a \text{ (\AA)}$	$c \text{ (\AA)}$	$u \text{ (\AA)}$
Exp	3.250	5.207	0.385
B3PW	3.263	5.197	0.385
B3LYP	3.279	5.248	0.383

Tabela 1: Parâmetros de rede.

A partir dos parâmetros calculados, realizou-se uma análise da estrutura eletrônica do material, calculado o gap de energia a partir da diferença do máximo da banda de valência, coincidente com a Energia de Fermi, com o mínimo da banda de condução. Determinaram-se também as estruturas de banda e as densidades de estado (DOS) para os funcionais B3PW (Figura 2) e B3LYP (Figura 3).

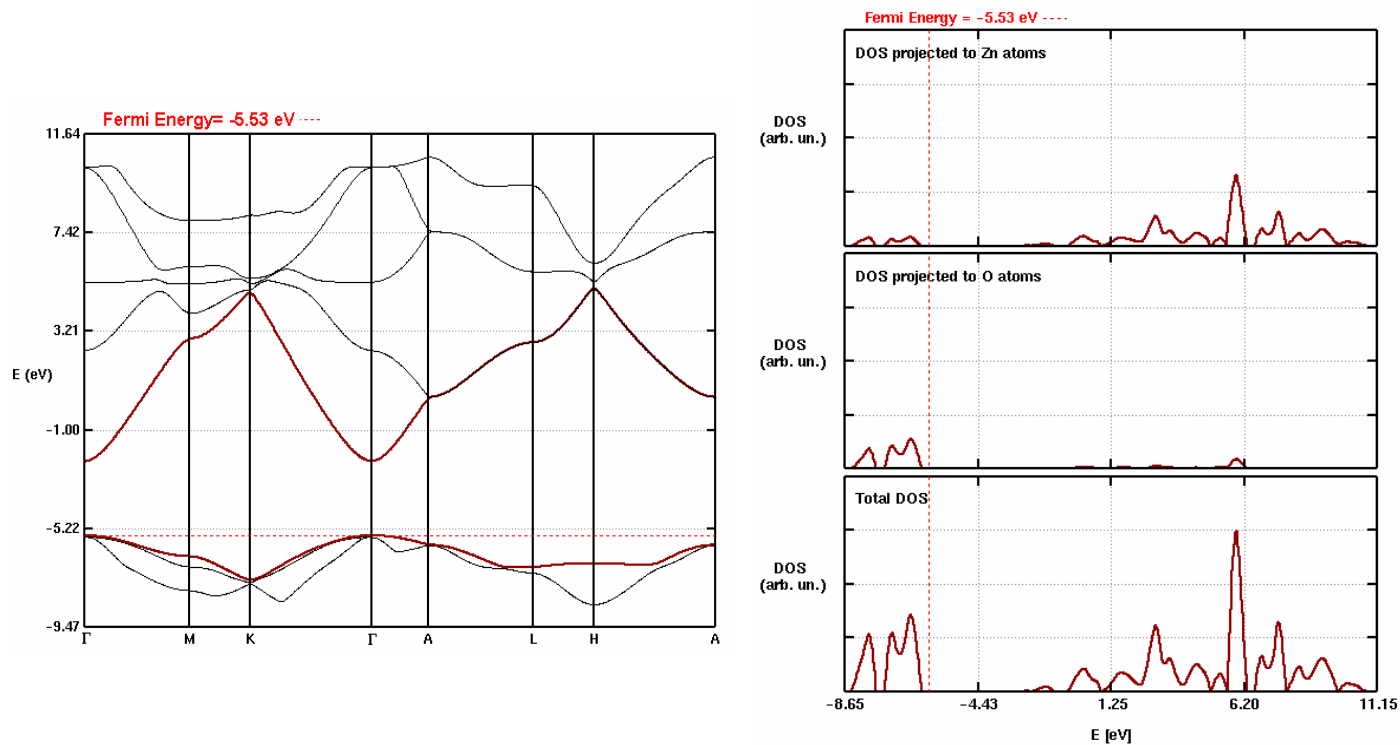


Figura 2: Estrutura de Bandas e DOS (B3PW)

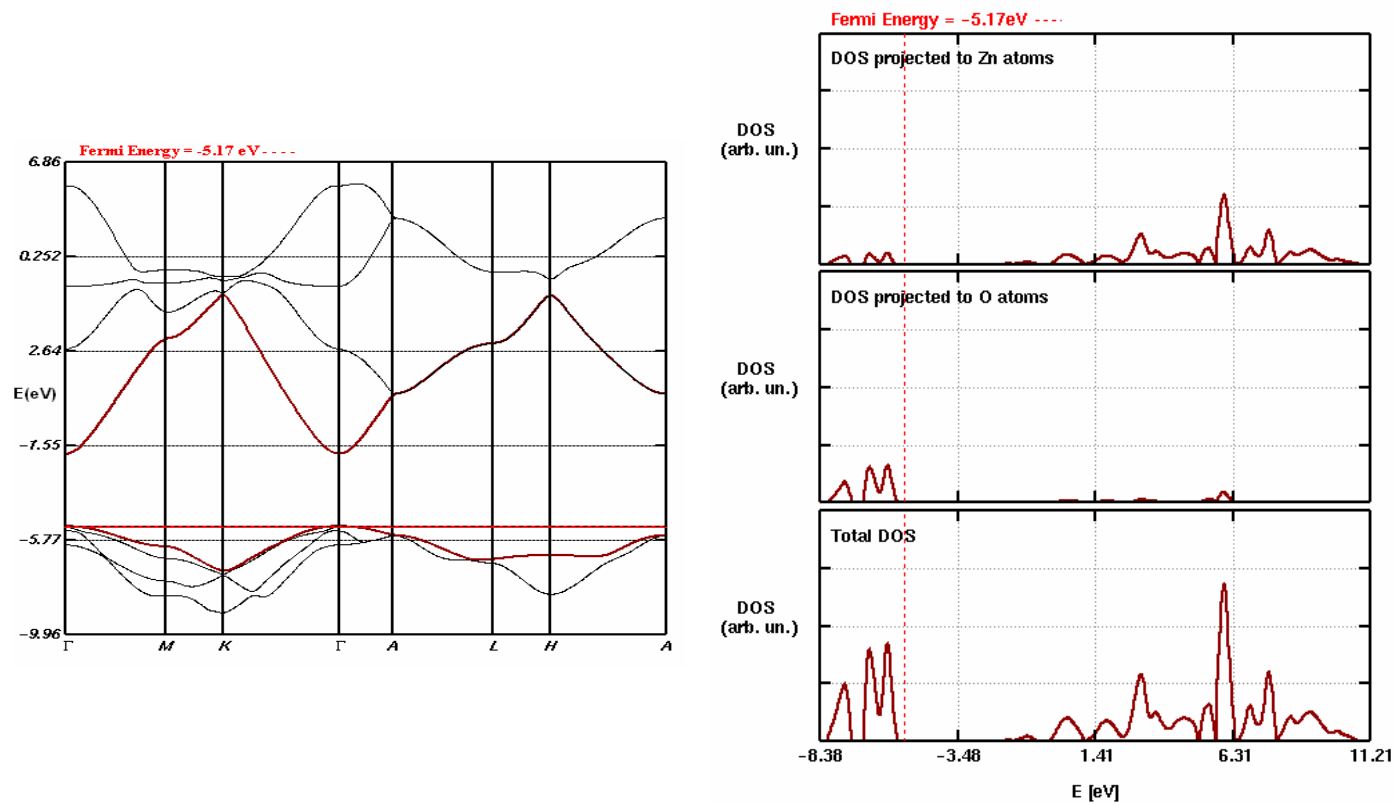


Figura 9: Estrutura de Bandas e DOS (B3LYP)

Analisando as estruturas de bandas e as densidades eletrônicas, pode-se notar que para os dois funcionais possuem um comportamento similar. Para a densidade eletrônica, os átomos de zinco contribuem ao longo da banda de condução em quanto os átomos de oxigênio contribuem ao longo da banda de valência, sendo que a maior contribuição é por parte dos átomos de zinco.

O gap de energia é a menor diferença de energia entre a banda de condução e a banda de valência, podendo ser direto ou indireto. O gap direto se dá quando os pontos encontrados estão em um mesmo nível energético e o gap indireto quando os pontos estão em níveis energéticos diferentes.

A Tabela 2 ilustra o *gap* calculado com ambos funcionais. Para a wurtzita, os *gap*'s calculados foram, 3.16 eV e 3.15 eV para os funcionais B3PW e B3LYP, respectivamente. O *gap* é direto, entre os pontos Γ - Γ , para ambos funcionais. Os resultados obtidos estão em concordância com os dados experimentais para o *gap*, 3.21 eV (Beltran et al., 2001).

		B3PW	B3LYP
Gap direto	Γ	3.16	3.15
	L	9.61	9.61
	A	6.31	6.25
	M	9.30	9.17
Gap indireto	L-Γ	8.26	8.27
	L-M	9.16	9.12
	M-Γ	8.40	8.32
	A-Γ	5.91	5.86
Gap Experimental			3.21

Tabela 2: Gap direto e indireto (eV).

O estudo realizado demonstra que a Teoria do Funcional da Densidade com os funcionais B3LYP e B3PW, podem ser aplicados na Simulação Computacional das propriedades estruturais e eletrônicas do Óxido de Zinco. Ambos funcionais apresentaram bons resultados de parâmetros geométricos quando comparados com dados experimentais. A análise da densidade de estados e estrutura de bandas é similar para ambos funcionais.

Referência Bibliográfica:

Beltran, A., J. Andres, *et al.* Theoretical study of ZnO (10 $\bar{1}$ 0) and Cu/ZnO (10 $\bar{1}$ 0) surfaces. Chemical Physics Letters, v.338, n.4-6, Apr 27, p.224-230. 2001.

Jaffe, J. E. e A. C. Hess. Hartree-Fock Study of Phase-Changes in ZnO at High-Pressure. Physical Review B, v.48, n.11, Sep 15, p.7903-7909. 1993.

Kohan, A. F., G. Ceder, *et al.* First-principles study of native point defects in ZnO. Physical Review B, v.61, n.22, Jun 1, p.15019-15027. 2000.