

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS, ESTRUTURAIS E CONSTANTES ELÁSTICAS DO ZnO

Naiara Letícia Marana e Julio Ricardo Sambrano*

Departamento de Matemática, Universidade Estadual Paulista, 17033-360 Bauru – SP, Brasil

Aguinaldo Robinson de Souza

Departamento de Química, Universidade Estadual Paulista, 17033-360 Bauru – SP, Brasil

Recebido em 23/4/09; aceito em 27/10/09; publicado na web em 12/3/10

STRUCTURAL, ELECTRONIC PROPERTIES AND ELASTIC CONSTANTS OF ZnO. The electronic, structural properties and elastic constants of the wurtzite phase of zinc oxide, ZnO, was investigated using computer simulation at Density Functional Theory level, with B3LYP hybrid functional and Hartree-Fock methodology. The electronic properties as well the band energy was investigated through the analysis of the band structures and density of states (DOS), and the mechanical properties was studied through the calculus of the elastic constants C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{12} e C_{13} . The results are in good agreement with experimental data found in the literature and in accordance with results obtained by another theoretical methodology.

Keywords: zinc oxide; periodic calculation; elastic constants.

INTRODUÇÃO

Óxido de zinco é um semicondutor amplamente utilizado no ramo da tecnologia devido ao interesse nas propriedades eletrônicas e eletro-ópticas. Possui um *gap* direto de aproximadamente 3,37 eV com uma excitação de 60 meV em temperatura ambiente.¹ As propriedades eletrônicas e estruturais são também importantes em catálise, sensores químicos, células solares, na síntese de metanol, fotocatalise, diodos de emissão de luz UV, diodos a laser, microssores e outros dispositivos. Com o advento da nanotecnologia, seu uso se tornou ainda mais amplo podendo ser empregado na composição de nanopartículas, nanobastões, nanofios, nanotubos, nanodiscos, nanoesferas, entre outros²⁻⁷ e tem surgido como um material promissor para a fabricação de TCO's (filmes finos transparentes), devido ao baixo custo e abundância do zinco. Além disso, apresenta alta estabilidade química e pode ser obtido em larga escala sobre uma grande variedade de substratos por meio de diversas técnicas de deposição, tais como evaporação por feixe de elétrons,⁸ pulverização catódica e ablação a laser.⁹

Além das propriedades eletrônicas e estruturais, as propriedades mecânicas do ZnO também possuem grande importância e envolvem vários conceitos como, por exemplo, rigidez, dureza, piezoeletricidade, módulo de Young, *bulk modulus* e rendimento de força.

O estudo das constantes elásticas de materiais tem chamado a atenção da comunidade científica motivado pelas possíveis aplicações advindas do entendimento das ligações químicas presentes e da coesão dentro de um material. De interesse particular busca-se a validade de alguns conceitos centrais na área de Ciência dos Materiais como o de forças centrais que governam o comportamento elástico dos materiais.¹⁰⁻¹³

Recentemente vários estudos têm tratado, do ponto de vista computacional, da determinação das constantes elásticas de materiais, na abordagem de primeiros princípios (*ab initio*), onde se tem encontrado uma boa concordância entre estes resultados e aqueles obtidos experimentalmente.¹⁴

Dependendo da simetria do material a simulação torna-se mais ou menos custosa como, por exemplo, em sistemas cúbicos temos apenas três constantes elásticas a serem determinadas e em sistemas hexagonais cinco constantes, tornando esta última consideravelmente mais custosa do que a primeira. Outra característica que torna os

sistemas hexagonais mais onerosos, do ponto de vista do tratamento teórico, é que em algumas etapas do cálculo podemos nos deparar com sistemas de baixa simetria. Na determinação da energia total de um sistema de baixa simetria, o cálculo das constantes elásticas através de métodos de primeiros princípios é um problema que demanda um esforço tanto do ponto de vista do custo computacional como do entendimento e comparação dos resultados obtidos com aqueles determinados experimentalmente. Estas dificuldades podem ser uma das causas do pequeno número de estudos envolvendo a determinação de constantes elásticas em sistemas hexagonais.

Em particular, em estruturas hexagonais, tais como a do ZnO, as constantes elásticas são: C_{11} , C_{33} , C_{12} , C_{13} e C_{44} . As constantes elásticas C_{11} e C_{33} correspondem ao modo longitudinal nas direções [1000] e [0001], respectivamente. As constantes C_{44} e C_{66} , que são simétricas, correspondem ao modo transversal nas direções [0001] e [1000], respectivamente. Já a constante C_{13} é resultado da combinação de quatro outros módulos da velocidade de propagação na direção [0011].¹⁵

Decremps e colaboradores¹⁶ utilizando a técnica de ultrassom determinaram os modos elásticos para o cristal de ZnO na fase wurtzita e obtiveram valores positivos para os modos longitudinais C_{11} e C_{33} . Estes resultados diferem dos dados obtidos por Soga e Anderson,¹⁷ sendo os modos longitudinais, C_{11} e C_{33} positivos e os transversais, C_{44} e C_{66} , negativos.

Zaoui e Sekkal¹⁸ apresentaram um estudo da variação dos modos elásticos, C_{ij} em função da pressão baseado em resultados de experimentos utilizando ultrassom. Neste trabalho observou-se uma evolução linear para os modos longitudinais $C_{11} = 3,18$ e $C_{33} = 1,72$, e para os modos C_{44} e C_{66} obtiveram resultados negativos: -0,30 e -0,84, respectivamente. Eles observaram que este comportamento pode ser proveniente da transição de fase entre uma estrutura do tipo wurtzita para uma estrutura rocksalt (NaCl).

Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi realizar cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT) e Teoria Hartree-Fock (HF), aplicada a modelos periódicos, com o intuito de investigar as propriedades eletrônicas, estruturais e as constantes elásticas do óxido de zinco na fase wurtzita. As constantes elásticas são descritas através da tensão elástica aplicada no material e são calculadas através da derivada segunda da energia com relação à tensão aplicada. Os resultados foram comparados com resultados experimentais e teóricos existentes na literatura.

*e-mail: sambrano@fc.unesp.br

PARTE EXPERIMENTAL

Modelo e Método

O material ZnO, na fase wurtzita, consiste em uma estrutura hexagonal na qual, na célula unitária, cada átomo de zinco está no centro de um tetraedro, distorcido, coordenado a quatro outros átomos de oxigênio (Figura 1). A célula unitária da wurtzita¹⁸ possui dois parâmetros de rede externos: o plano basal (a) e o plano uniaxial (c) e um parâmetro interno u , que descreve as posições do cátion e do ânion em relação ao eixo z . A constante interna u e o volume, V , podem ser expressos em função dos parâmetros externos a e c da seguinte maneira: $u = \frac{1}{4} + (c^2/3.a^2)$, e $V = (3^{1/2}/2). a^2.c$.¹⁹

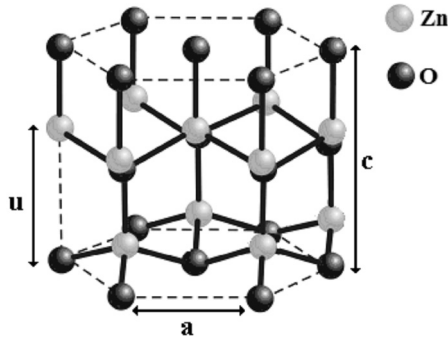


Figura 1. Célula unitária

Neste trabalho realizamos a modelagem computacional do material ZnO em nível da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) em conjunção com o funcional híbrido B3LYP^{20,21} para a descrição das funções dos elétrons que compõem o sistema. A modelagem também foi realizada em nível do método Hartree-Fock (HF). Todos os cálculos foram efetuados através da adoção de modelos periódicos como descritos no programa Crystal03. O funcional híbrido B3LYP tem sido utilizado com sucesso quando da descrição de propriedades eletrônicas e estruturais de óxidos e de outros materiais.²²⁻²⁶

Os átomos de zinco e oxigênio foram descritos pelas bases *all-electron*, Zn_86-411d31G_jaffe_1993¹⁹ e O_8-411d1_browdow_2006,²⁷ respectivamente.

A análise da estrutura eletrônica foi discutida em função da densidade de estados (DOS) e estrutura de bandas, que é equivalente aos diagramas de energia de uma molécula isolada. O programa XcrysDen²⁸ foi utilizado para a visualização e determinação dos diagramas das estruturas de bandas.

Na metodologia empregada, em uma primeira etapa, minimizou-se a energia total da célula unitária em função dos parâmetros de rede a , c e do parâmetro interno u . Desta maneira, as constantes elásticas puderam ser determinadas através da expansão de Taylor de segunda ordem com relação à energia e as deformações da célula unitária foram determinadas pelas componentes da tensão da matriz Lagrangiana infinitesimal ϵ .

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

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

Segundo a notação de Voigt estes componentes são descritos por:

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= \epsilon_{11} & \epsilon_4 &= \epsilon_{32} + \epsilon_{23} \\ \epsilon_2 &= \epsilon_{22} & \epsilon_5 &= \epsilon_{13} + \epsilon_{31} \\ \epsilon_3 &= \epsilon_{33} & \epsilon_6 &= \epsilon_{12} + \epsilon_{21} \end{aligned} \quad (2)$$

No caso do ZnO na fase wurtzita, a célula unitária do cristal possui uma simetria hexagonal e cinco componentes (constantes) independentes de tensão, que são definidas como: $C_{11} = C_{22}$, $C_{13} = C_{23}$, $C_{44} = C_{55}$, C_{33} e C_{12} .

Para a determinação destes componentes são necessários cinco tensores (matrizes). Na Figura 2 apresenta-se um diagrama da representação das tensões aplicadas sobre a célula unitária para os casos C_{11} , C_{44} e C_{13} .

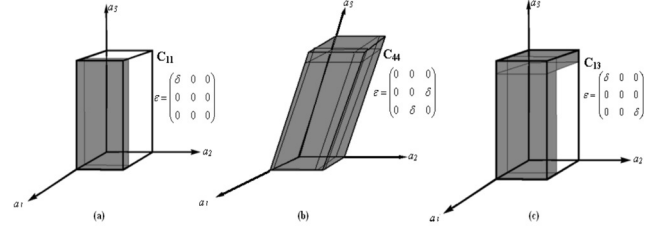


Figura 2. Representação da tensão aplicada sobre a célula unitária referente as constantes elásticas

A seguir descreve-se como as deformações são aplicadas e como se pode interpretar estes efeitos.

Definiu-se, inicialmente, as três direções do plano basal através dos parâmetros a_1 , a_2 e o eixo a_3 e os valores de α , β e γ como os ângulos entre os eixos a_2 e a_3 , a_1 e a_3 , e a_1 e a_2 , respectivamente. Definiu-se, em seguida, e como sendo a matriz de tensão e A , a matriz das componentes dos vetores nas direções a_1 , a_2 e a_3 por:

$$\epsilon = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix} \quad A = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2}a & 0 & 0 \\ -\frac{1}{2}a & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \quad (3)$$

A matriz $A' = (I + \epsilon)A$ é a matriz modificada pela tensão ϵ aplicada em A :

$$A' = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1+\delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2}a & 0 & 0 \\ -\frac{1}{2}a & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2}a & 0 & 0 \\ -\frac{1}{2}a & a & 0 \\ 0 & 0 & (1+\delta)c \end{pmatrix} \quad (4)$$

Pode-se concluir desta análise que a matriz A' sofre uma deformação no eixo z , mantendo fixo o plano a_1Oa_2 .

Em seguida apresenta-se como tais constantes foram calculadas:

i) cálculo C_{11}

O tensor para o cálculo da constante C_{11} é definido por:

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5)$$

Esta matriz expressa uma distorção na direção a_1 mantendo os eixos a_2 e a_3 constantes. Neste caso a expressão da energia associada a esta distorção é dada por:

$$E(\epsilon_1) = E(0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_1^2} \Big|_{\epsilon_1=0} \delta^2 + \dots = E(0) + \frac{1}{2} VC_{11} \delta^2 + \dots = a + b\delta^2 + \dots \quad (6)$$

onde a e b são coeficientes de um ajuste polinomial da energia em

função do parâmetro δ . Portanto: $C_{11} = \frac{2b}{V}$ (7)

ii) cálculo C_{33}

O tensor para o cálculo da constante C_{33} é definido por:

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix} \quad (8)$$

Esta matriz representa uma deformação no eixo a_3 mantendo constante o plano basal. A expressão da energia associada a esta distorção é dada por:

$$E(\varepsilon_3) = E(0) + \frac{1}{2}VC_{33}\delta^2 + \dots = a + b\delta^2 + \dots \quad (9)$$

onde a e b são coeficientes de um ajuste polinomial da energia em função do parâmetro δ . Portanto, $C_{33} = \frac{2b}{V}$ (10)

iii) cálculo C_{44}

O tensor para o cálculo da constante C_{33} é definido por:

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta \\ 0 & \delta & 0 \end{pmatrix} \quad (11)$$

Esta matriz representa uma deformação simultânea nos planos a_2Oa_3 e a_3Oa_2 . Observa-se que esta deformação afeta todos os parâmetros de rede da célula unitária, o que pode ser interpretado como sendo uma constante de cisalhamento.

Segundo a notação de Voigt, $\varepsilon_4 = \varepsilon_{23} + \varepsilon_{32} = 2\delta$. A expressão da energia associada a esta distorção é dada por:

$$E(\varepsilon_4) = E(0) + \frac{1}{2}VC_{33}(2\delta)^2 + \dots = a + b\delta^2 + \dots \quad (12)$$

onde a e b são coeficientes de um ajuste polinomial da energia em função do parâmetro δ . Portanto, $C_{44} = \frac{b}{2V}$ (13)

iv) cálculo C_{12}

O tensor para o cálculo da constante C_{12} é definido por:

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (14)$$

Esta matriz representa uma deformação simultânea ao longo do eixo a_1 e a_2 , mantendo a direção a_3 constante. Neste caso a expressão de energia é modificada e depende também de constantes anteriormente calculadas:

$$E(\varepsilon_1, \varepsilon_2) = E(0, 0) + V \left(\frac{1}{2}c_{11} + \frac{1}{2}c_{22} + \frac{1}{2}c_{12} + \frac{1}{2}c_{21} \right) \delta^2 + \dots \quad (15)$$

Sabendo que $c_{11} = c_{22}$, tem-se:

$$E(\varepsilon_1, \varepsilon_2) = E(0, 0) + V(c_{11} + c_{12})\delta^2 + \dots = a + b\delta^2 + \dots \quad (16)$$

onde a e b são coeficientes de um ajuste polinomial da energia em função do parâmetro δ . Portanto: $(C_{11} + C_{12}) = \frac{b}{V}$ (17)

v) cálculo C_{13}

O tensor para o cálculo da constante C_{13} é definido por:

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix} \quad (18)$$

Esta matriz representa uma deformação simultânea nas direções a_2 e a_3 , mantendo constante a direção a_1 . A expressão da energia associada a esta distorção também depende de constantes anteriormente calculadas:

$$E(\varepsilon_1, \varepsilon_2) = E(0, 0) + V \left(\frac{1}{2}c_{11} + \frac{1}{2}c_{33} + \frac{1}{2}c_{13} + \frac{1}{2}c_{31} \right) \delta^2 + \dots = E(0, 0) + V \left(\frac{1}{2}c_{11} + \frac{1}{2}c_{33} + \frac{1}{2}c_{13} \right) \delta^2 + \dots = a + b\delta^2 + \dots \quad (19)$$

onde a e b são coeficientes de um ajuste polinomial da energia em função do parâmetro δ . Portanto: $\left(\frac{1}{2}C_{11} + \frac{1}{2}C_{33} + C_{13} \right) = \frac{b}{V}$ (20)

Quando a tensão é aplicada tendo δ um valor negativo, a célula unitária sofre uma compressão e quando o valor de δ é positivo, a célula unitária sofre um alongamento. Este comportamento ocorre da mesma forma para todas as constantes, porém para a constante C_{44} a variação independe do valor de δ , ou seja, para δ negativo os valores para a_1 , a_2 e a_3 serão iguais aos valores para quando δ positivo (ver Figura 2b).

As constantes podem ainda ser divididas em dois grupos: termos diagonais (relacionadas diretamente com a derivada segunda da energia; constantes independentes) representadas pelas constantes C_{11} , C_{33} e C_{44} , e termos *off*-diagonais (a derivada segunda é obtida pela deformação de dois termos; constantes dependentes) representados por C_{12} e C_{13} .

Existe uma relação direta entre as constantes elásticas e o *bulk modulus*, B , que pode ser escrito como uma combinação linear de quatro constantes: $B = \frac{2}{9} \left(\frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + C_{33}}{2} \right)$. Esta relação pode ser obtida aplicando o seguinte tensor:

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix} \quad (21)$$

Neste caso a expressão da energia é dada por:

$$E(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3) = E(0, 0) + V \left(\frac{1}{2}C_{11} + \frac{1}{2}C_{22} + \frac{1}{2}C_{33} + C_{12} + C_{13} + C_{23} \right) \delta^2 + \dots \quad (22)$$

$$= E(0, 0) + V \left(C_{11} + \frac{1}{2}C_{33} + C_{12} + 2C_{13} \right) \delta^2 + \dots = a + b\delta^2 + \dots \quad (23)$$

onde a e b são coeficientes do ajuste polinomial da energia em função do parâmetro δ .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Propriedades eletrônicas e estruturais

Na Tabela 1 ilustram-se os parâmetros de rede calculados, segundo a teoria DFT e HF, bem como resultados teóricos e experimentais reportados na literatura.

Obteve-se, em comparação com os resultados da literatura, um desvio positivo de 0,49% para a e 0,77 e -0,52% para os valores de c e u , respectivamente, utilizando-se a teoria DFT e 1,23%

Tabela 1. Parâmetros de rede (Å), parâmetro interno u , distorção tetragonal c/a (Å), volume da célula unitária (Å³) e desvios relativos com relação aos dados experimentais (em parênteses)

	a	c	u	c/a	V_0
DFT*	3.266 (0.49)	5.247 (0.77)	0.383 (-0.52)	1.606 (0.18)	49.00 (2.81)
HF*	3.290 (1,23)	5.227 (0.38)	0.385 (0)	1.589 (-0.87)	47.63 (-0.06)
B3LYP ³⁴	3.253 (0.09)	5.207 (0)	0.385 (fixo)	1.601 (-0.12)	47.97 (0.65)
HF ¹⁸	3.290 (1.23)	5.241 (0.65)	0.385 (fixo)	1.593 (-0.62)	49.14 (-3.01)
HF ³⁴	3.290 (1.23)	5.200 (-0.13)	0.385 (fixo)	1.580 (-1.43)	47.78 (0.25)
Exp. ³⁵	3.250	5.207	0.385	1.603	47.66

*Este trabalho

para a e 0,38 e 0% para c e u , respectivamente, utilizando o método HF. Observa-se que os cálculos realizados com o funcional B3LYP foram os que apresentaram o menor desvio em relação ao parâmetro de rede a em comparação com os resultados dos cálculos em nível HF.

O valor calculado para o parâmetro de rede c apresentou o maior desvio quando o funcional B3LYP foi aplicado e o parâmetro interno u apresentou uma variação de -0,52% quando se aplicou o mesmo funcional. Utilizando a teoria HF, o parâmetro interno u não apresentou variação. Cabe observar que os resultados teóricos da literatura, apresentados na Tabela 1, mantiveram o parâmetro u fixo. Apesar das pequenas discrepâncias dos resultados obtidos com DFT e HF, nossos resultados estão em boa concordância com os dados teóricos e experimentais existentes na literatura.

Na Figura 3 apresenta-se a estrutura de bandas em nível DFT. Observa-se que em nível DFT/B3LYP o topo da banda de valência (BV) e o mínimo da banda de condução (BC) estão localizados no ponto Γ , resultando em um *band gap* de 3,76 eV, em concordância com o *band gap* experimental e também com outras estimativas teóricas.¹⁸ No entanto, quando se utilizou o método HF, se observa um *band gap* direto no ponto Γ de 12,66 eV.

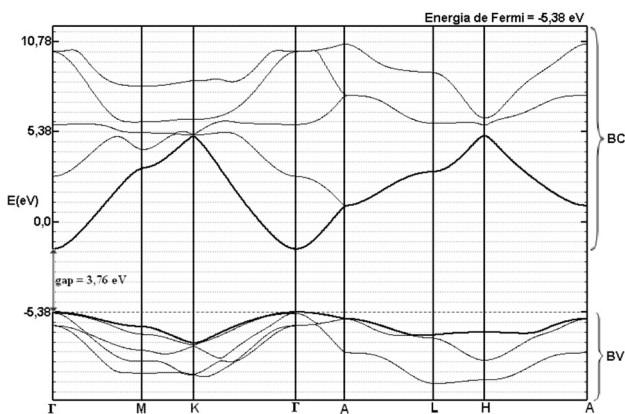


Figura 3. Estrutura de bandas DFT

Tabela 2. Constantes elásticas (GPa), *bulk modulus* B (GPa) e desvios relativos com relação aos dados experimentais (em parênteses)

	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{12}	C_{13}	B^{**}
DFT*	240,09 (18,15)	220,56 (6,60)	65,74 (53,38)	131,83 (13,06)	108,54 (3,57)	155,40
HF*	236,10 (16,19)	208,79 (0,91)	62,13 (44,96)	125,32 (7,48)	117,09 (11,73)	155,55
HF ²⁹	246,2 (21,16)	242,5 (17,20)	56,0 (30,65)	127,7 (9,52)	106,2 (-2,09)	157,23
LDA ²⁸	217 (6,79)	225 (8,75)	50 (16,66)	117 (0,34)	121 (15,46)	153,00
WIEN2k ³⁰	195,4 (-3,84)	199,8 (-3,43)	39,6 (-7,61)	111,2 (-4,63)	116,6 (11,26)	142,16
GULP ³⁶	231 (13,68)	183 (-11,55)	72 (67,99)	-	104 (-0,76)	-
Exp. ³⁷	203,2	206,9	42,86	116,6	104,8	140,63

*Este trabalho, ** $B = \frac{2}{9} \left(\frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + C_{33}}{2} \right)$

Analisando a densidade de estados (DOS) apresentada na Figura 4, calculada em nível DFT/B3LYP, verifica-se que o átomo de oxigênio contribui principalmente para a banda de valência (BV), enquanto o átomo de zinco contribui preferencialmente na banda de condução (BC). Os orbitais $2p_x$ dos átomos de oxigênio são os que apresentam uma maior contribuição para a BV, enquanto a principal contribuição na BC é proveniente dos orbitais $4s4p$ dos átomos de zinco.

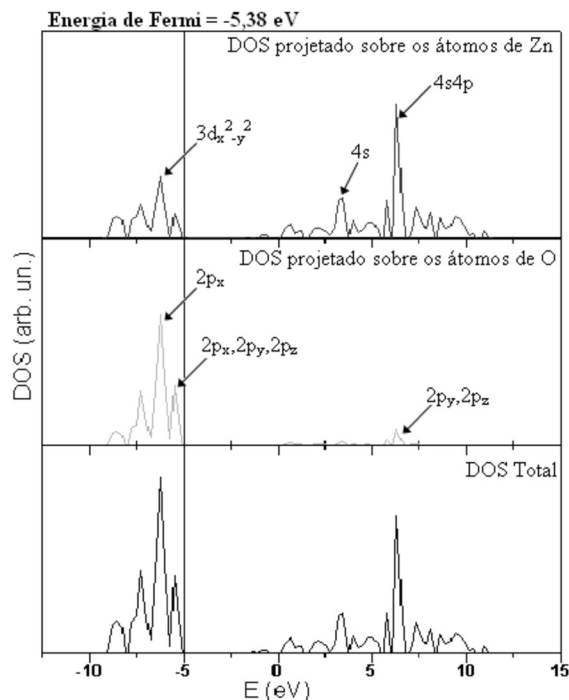


Figura 4. Densidade de Estados (DOS) para os átomos de Zn e O

Constantes elásticas

Aplicando as tensões descritas na sessão anterior, calcularam-se as constantes elásticas para o ZnO. No cálculo de cada constante elástica foi considerada uma variação de tensão, δ , com um passo de 0,05 no intervalo de -0,35 a +0,35. A estimativa de todas as constantes foi obtida por um ajuste polinomial de quarta ordem. O termo b foi representado pelo coeficiente de ordem dois do polinômio interpolador (Figura 5). Na Tabela 2 são apresentados os valores das constantes com os respectivos erros relativos referentes aos dados experimentais, bem como os valores experimentais e teóricos reportados na literatura.

Na Figura 5 apresenta-se o gráfico da energia em função da tensão aplicada no cálculo da constante C_{33} , em nível DFT/B3LYP. Observam-se desvios de 18,15; 6,60; 53,38; 13,06 e 3,57% para C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{12} e C_{13} , respectivamente. Com o método HF os desvios foram de 16,19; 0,91; 44,96; 7,48 e 11,73% para C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{12}

e C_{13} , respectivamente. De maneira geral, todos os valores teóricos obtidos são sobre-estimados. Como era de se esperar, a teoria HF tende a sobre-estimar a segunda derivada da energia. A constante C_{44} foi a que apresentou um maior desvio para ambas as teorias utilizadas.

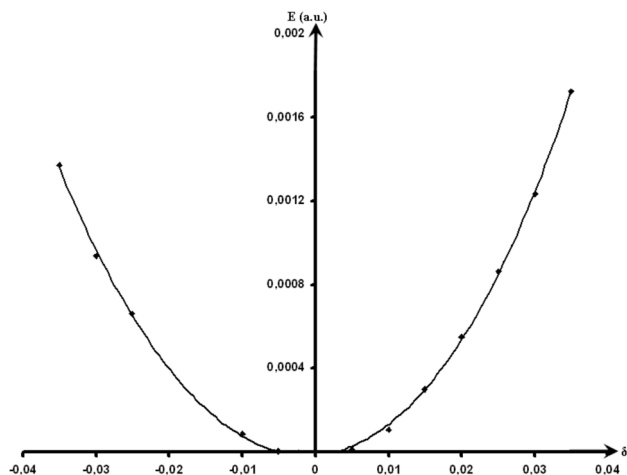


Figura 5. Variação de energia (ΔE) em função de δ para a constante C_{33} com um ajuste polinomial de ordem 4 para DFT

Gopal e colaboradores²⁹ e Dovesi³⁰ também encontram valores com as mesmas tendências quando aplicaram a teoria DFT/LDA e HF para o cálculo das constantes elásticas do ZnO. É comum observar este tipo de erro para teorias baseadas na aproximação local da densidade.

Por outro lado, Shein e coautores³¹ subestimam os valores das constantes C_{11} , C_{33} , C_{44} e C_{12} e sobre-estimam a constante C_{13} . Zaoui e colaboradores apresentam uma discordância com as estimativas anteriores, apresentando uma variação alternada na sequência das constantes.

Cabe observar que se deve levar em consideração que os valores obtidos teoricamente consideram o cristal de ZnO como um cristal perfeito, sem nenhum tipo de defeito. Esta aproximação pode levar a desvios em relação aos obtidos experimentalmente. Numa amostra de ZnO, devemos considerar que algumas variáveis podem interferir no valor obtido experimentalmente como, por exemplo, a poli cristalinidade, as técnicas e condições de preparo, a presença de defeitos, a porosidade e o tamanho do contorno de grão. Observa-se frequentemente na literatura que para certos materiais uma constante elástica pode ser sobre-estimada, enquanto que para outro material esta mesma constante pode ser subestimada. Em particular Bilc³² e colaboradores publicaram um estudo comparativo para uma série de funcionais com o objetivo de prever as propriedades eletrônicas e estruturais de óxidos. Estes autores afirmam que nenhum dos funcionais disponíveis seria capaz de prever com precisão as propriedades dos materiais em questão. É sabido que alguns funcionais são hábeis para prever a estrutura, mas subestimam o *band gap*. Por outro lado, verifica-se na literatura^{33,34} que os funcionais híbridos reproduzem uma melhor estimativa para *band gap*, mas por muitas vezes sobre-estimam as propriedades estruturais. Com relação à teoria HF, observa-se que esta pode prever com certa precisão as propriedades estruturais, mas em geral sobre-estima o *band gap*.

CONCLUSÕES

Os valores estimados para os parâmetros de rede e da coordenada interna estão em boa concordância com os dados experimentais para ambas as teorias estudadas. Observou-se que em nível DFT/B3LYP o topo da banda de valência (BV) e o mínimo da banda de condução (BC) estão localizados no ponto Γ , resultando em um *band gap* de 3,76 eV, em concordância com o *band gap* experimental e também

com outras estimativas teóricas. Quando se utilizou o método HF, observou-se um *band gap* direto no ponto Γ de 12,66 eV.

Foi verificado que na densidade de estados calculada em nível DFT/B3LYP, os átomos de oxigênio contribuem principalmente para a banda de valência (BV), enquanto os átomos de zinco contribuem preferencialmente na banda de condução (BC). Os orbitais $2p_x$ dos átomos de oxigênio são os que apresentam uma maior contribuição para a BV, enquanto que a principal contribuição na BC é proveniente dos orbitais $4s4p$ dos átomos de zinco.

Em relação às constantes elásticas, os valores obtidos são sobre-estimados, porém estes dados estão em boa concordância com os resultados reportados na literatura. A constante que apresentou um maior desvio para ambas as teorias foi a C_{44} . O valor do *bulk modulus* calculado em nível DFT foi de 155,40 GPa e 155,55 GPa com o método HF, apresentando uma boa concordância com os valores experimentais (140,63 GPa).

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 obtida em nível DFT/B3LYP.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Está disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo .PDF, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

Todos os cálculos foram realizados no Laboratório de Simulação Molecular da UNESP, Campus de Bauru. Este trabalho foi financiado pelo CNPq e FAPESP. N. L. Marana agradece especialmente à FAPESP pelo auxílio concedido.

REFERÊNCIAS

- Chen, Y. F.; *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 3912.
- Goldberger, J.; Sirbully, D. J.; Law, M.; Yang, P.; *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 9.
- Song, J. H.; Wang, X. D.; Riedo, E.; Wang, Z. L.; *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 9869.
- Barnard, A. S.; Xiao, Y.; Cai, Z.; *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *419*, 313.
- Mahmud, S.; Abdullah, M. J.; Putrus, G. A.; Chong, J.; Mohamad, A. K.; *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Metal Chem.* **2006**, *36*, 155.
- Kong, X. Y.; Ding, Y.; Wang, Z. L.; *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 570.
- Matsuoka, M.; *J. Appl. Phys.* **1971**, *10*, 736.
- Al Asmar, R.; Ferblantier, G.; Sauvajol, J. L.; Giani, A.; Khouy, A.; Foucaran, A.; *Microelectron. J.* **2005**, *36*, 694.
- Henley, S. J.; Ashfold, M. N. R.; Nicholls, D. P.; Wheatley, P.; Cherns, D.; *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2004**, *79*, 1169.
- Heciri, D.; Beldi, L.; Drablia, S.; Meradji, H.; Derradji, N. E.; Belkhir, H.; Bouhafs, B.; *Comput. Mat. Sci.* **2007**, *38*, 609.
- Iuga, M.; Steinle-Neumann, G.; Meinhardt, J.; *Eur. Phys. J. B* **2007**, *58*, 127.
- Soderlind, P.; Eriksson, O.; Wills, J. M.; Johansson, B.; *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 9212.
- Wills, J. M.; Eriksson, O.; Soderlind, P.; Boring, A. M.; *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 2802.
- Natanzon, Y.; Boniecki, M.; Lodziana, Z.; *J. Phys. Chem. Solids* **2009**, *70*, 15.
- Ozgur, U.; Alivov, Y. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M. A.; Dogan, S.; Avrutin, V.; Cho, S. J.; Morkoc, H.; *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 041301.
- Decremps, F.; Zhang, J. Z.; Li, B. S.; Liebermann, R. C.; *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 224105.
- Soga, N.; Anderson O. L.; *J. Appl. Phys.* **1967**, *38*, 2985.

18. Zaoui, A.; Sekkal, W.; *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 174106.
19. Jaffe, J. E.; Hess, A. C.; *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 7903.
20. Becke, A. D.; *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
21. Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G.; *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
22. Beltran, A.; Andres, J.; Sambrano, J. R.; Longo, E.; *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 8943.
23. Marana, N. L.; Longo, V. M.; Longo, E.; Martins, J. B. L.; Sambrano, J. R.; *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 8958.
24. Lima, R. C.; Macario, L. R.; Espinosa, J. W. M.; Longo, V. M.; Erlo, R.; Marana, N. L.; Sambrano, J. R.; dos Santos, M. L.; Moura, A. P.; Pizani, P. S.; Andres, J.; Longo, E.; Varela, J. A.; *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 8970.
25. Sambrano, J. R.; Longo, V. M.; Longo, E.; Taft, C. A.; *J. Mol. Struct.* **2007**, *813*, 49.
26. Sambrano, J. R.; Orhan, E.; Gurgel, M. F. C.; Campos, A. B.; Goes, M. S.; Paiva-Santos, C. O.; Varela, J. A.; Longo, E.; *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *402*, 491.
27. Bredow, T.; Jug, K.; Evarestov, R. A.; *Phys. Status Solidi B* **2006**, *243*, 10.
28. Kokalj, A.; *J. Mol. Graph.* **1999**, *17*, 176.
29. Gopal, P.; Spaldin, N. A.; *J. Electron. Mater.* **2006**, *35*, 538.
30. Dovesi, R.; Saunders, V. R.; Roetti, C.; Causà, M.; Harrison, N. M.; Orlando, R.; Aprà, E.; *CRYSTAL03*; University of Torino, 2003.
31. Shein, I. R.; Kilko, V. S.; Makurin, Y. N.; Gorbunova, M. A.; Ivanovskii, A. L.; *Phys. Solid State.* **2007**, *49*, 1067.
32. Bile, D. I.; Orlando, R.; Shaltaf, R.; Rignanese, G.-M.; Jorge, I.; Ghosez, P.; *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 16.
33. Corà, F.; Alfredsson, M.; Mallia, G.; Middlemiss, D. S.; Mackrodt, W.; Dovesi, R.; Orlando, R. Em *Principles and Applications of Density Functional Theory in Inorganic Chemistry II (Structure and Bonding)*; Kaltsoyannis, N.; McGrady, J., eds.; Springer: Berlin, 2004.
34. Muscat, J.; Wander, A.; Harrison, N. M.; *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *342*, 397.
35. Beltran, A.; Andres, J.; Calatayud, M.; Martins, J. B. L.; *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *338*, 224.
36. Hyde, B. G. A. S.; *Inorganic Crystal Structures*, Wiley: New York, 1989.
37. Hill, R.; *Bristol Summer School on the Physics of Solids* **1951**, *65*, 349.