

Marcelo Fernandes

**“Estudo de Vacâncias e Falhas de Empilhamento em ZnO
Wurtzita ”**

Dissertação apresentada na Faculdade de
Física da Universidade Federal de Uberlândia,
para obtenção do título de mestre em Ciências.

ORIENTADOR:

Tomé Mauro Schmidt

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FACULDADE DE FÍSICA

2006

Marcelo Fernandes

“Estudo de Vacâncias e Falhas de Empilhamento em ZnO Wurtzita”

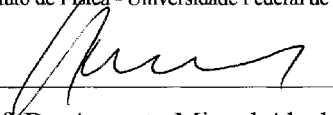
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Física.

Uberlândia, 07 de Março de 2006.

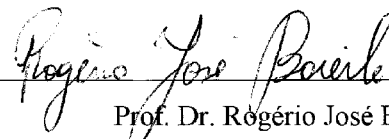
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Tomé Mauro Schmidt – Orientador
Instituto de Física - Universidade Federal de Uberlândia



Prof. Dr. Augusto Miguel Alcalde Milla
Instituto de Física - Universidade Federal de Uberlândia



Prof. Dr. Rogério José Baierle
Departamento de Física – Universidade Federal de Santa Maria

Resumo

Utilizando cálculos *ab initio* na metodologia DFT e pseudo-potencial de norma conservada, estudamos as propriedades estruturais e eletrônicas do ZnO. Investigamos as energias de formação e a estrutura eletrônica de vacâncias no cristal de ZnO. Calculamos vacâncias de oxigênio e Zn como defeitos pontuais e falhas de empilhamento que são defeitos planares. O estudo dos defeitos é essencial para a compreensão do comportamento material e para a confecção de uma numerosa aplicabilidade tecnológica. Nosso trabalho aponta uma menor energia de formação de vacâncias de oxigênio.

Para o pseudo-potencial do Zn incluímos os orbitais d na valência. Este procedimento torna o cálculo computacional pesado contudo com resultados consideravelmente melhores. Utilizamos a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) que teoricamente descreve melhor os parâmetros estruturais e a estrutura eletrônica. Nossos cálculos do parâmetro de rede e estruturas de bandas para o ZnO wurtzita dão bons resultados comparados com os experimentais.

Não há ainda um estudo detalhado de Falhas de Empilhamento (FE) em ZnO. No presente trabalho mostramos um cálculo de energia de formação de uma Falha de Empilhamento em um *bulk* ZnO-Wurtzita com 108 átomos, realizado em uma Falha do tipo *AaBbCcAaBb*, incluindo as vacâncias neste *bulk* que contem a (FE). Nossos resultados indicam que tanto vacância de Zn como de O inseridas em um *bulk* com FE são mais estáveis que as mesmas vacâncias em um *bulk* sem FE.

Abstract

Using *ab initio* calculations within the density functional theory and norm conserving fully separable pseudopotentials, we have studied the structural and electronic properties of ZnO. We have investigated the formation energies and electronic structure of defects in ZnO. We calculated point defects: Zn and oxygen vacancies and a planar defect: stacking fault. The study of defects is essential to understand the behavior of the material and to tailor its numerous technological applications. Our work shows that the formation energy for oxygen vacancy is lower than that for Zn vacancy.

For the Zn pseudopotential we use a core correction and add the d orbitals on the valence. This procedure makes the computational calculations heavy but the results are considerable better. Generalized Gradient Approximation (GGA) and LDA have been used to verify which one describe better the structural parameters and the electronic structure. We use the Siesta code, with GGA where the basis set is a combination of atomic orbitals. Our calculated lattice constants and band structure for the wurtzite ZnO give good results compared with the experimental ones. Although is largely observed stacking faults (SF) in ZnO, there is not any theoretical calculation on that. In this work we calculated the formation energy for a SF in ZnO using a supercell of 108 atoms. The stacking sequence is a *AaBbAaCcAaBb* SF, and we included the corresponding point defects in this SF. Our results indicate that both Zn and O vacancies in the presence of SF are more stable than the same vacancies in a bulk without a SF.

Sumário

Lista de Figuras	07
Lista de Tabelas	12
1. INTRODUÇÃO	14
2. MÉTODOS	18
2.1 Introdução	18
2.2 A Aproximação de Born-Oppenheimer.....	20
2.3 A Teoria do funcional da Densidade (DFT).....	22
2.3.1 Fundamentos da DFT	22
2.3.2 Equações de Kohn-Shan	26
2.3.3 Aproximações para o funcional de <i>Exchange</i> – correlação	30
2.4 Pseudo-potencial.....	32
2.5 Forças de Hellmann-Feynman.....	36
3 ZnO wurtzita Puro	39
3.1 Introdução	39
3.2 Caracterização do Cristal de ZnO.....	41
3.3 Estudo do ZnO	44
3.4 Cristal de Zn	48
3.5 A molécula de O ₂ e o Átomo de Zn	50
3.6 Energias de formação do O ₂ , <i>crystal de Zn</i> e <i>crystal de ZnO</i>	50

4	Vacâncias de <i>oxigênio</i> e Zn no cristal <i>ZnO</i>.	52
4.1	Introdução	52
4.2	vacância em uma rede cristalina (breve comentário teórico)	52
4.3	Energia de formação E_{form} de um defeito com carga q	54
4.4	Energia de formação das Vacâncias	56
4.5	Relaxações atômicas	58
5	Falhas de Empilhamento no Cristal de ZnO wurtzita.	62
5.1	Energia de formação da SF	63
5.2	Energia de Formação das vacâncias na presença de SF's.....	65
6	CONCLUSÃO	67
	REFERÊNCIAS	68

Lista de Figuras

1. Ciclo de auto-consistência para um cálculo utilizando-se a DFT..... p.30
2. Distribuição eletrônica dos átomos de Zn e O, descrição dos estados de caroço e valência..... p.31
3. Pseudo-potencial iônico para as funções de valência s, p, d, f do Zn de acordo com a formulação de Troullier e Martins..... p.32
4. Função de onda radial *all electron* (linhas pontilhadas) e pseudo-funções de onda (linhas cheias) para os orbitais s, p, d, f do Zn de acordo com a formulação de Troullier e Martins..... p.34
5. Pseudo-potencial iônico para as funções de valência s, p, d, f do O de acordo com a formulação de Troullier e Martins..... p.35
6. Função de onda radial *all electron* (linhas pontilhadas) e pseudo-funções de onda (linhas cheias) para os orbitais s, p, d, f do O de acordo com a formulação de Troullier e Martins..... p.35

7. Dedução da equação de Bragg para a obtenção de parâmetros estruturais.....	p.40
8. Estrutura do ZnO wurtzita onde as bolas menores representam os átomos de O e as maiores de Zn.....	p.42
9. Célula unitária do ZnO wurtzita.....	p.43
10. Primeira zona de Brillouin da rede hexagonal.....	p.44
11. Gráfico representativo da convergência da supercélula de ZnO – 4 átomos relacionando a Energia total (eV), pressão sobre o sólido (kbar) e parâmetro de rede a (ang.) considerando a relação $c/a = 1,60$	p.45
12. Gráfico Pressão x Parâmetro de Rede utilizado na obtenção do mínimo global de energia do ZnO - bulk – 4 átomos para a relação $c/a = 1,60$	p.46
13. Gráfico representativo da otimização da Energia em função da pressão e da razão c/a dos parâmetros de rede da célula unitária do ZnO – wurtzita – 4 átomos.....	p.46
14. Estrutura de bandas do ZnO – Wurtzita.....	p.47
15. Arranjo atômico do ZnO- <i>bulk</i> – wurtzita com 72 átomos(a) e 4 átomos(b).....	p.48

16. Célula com 17 átomos de Zn na estrutura hexagonal..... p.49
17. Mínimo de energia em relação a variação de c/a para o parâmetro de rede do Zn – bulk – 2 átomos ($a = 2,69$ ang.)..... p.49
18. Gráfico representativo da convergência da super-célula de Zn – 2 átomos relacionando a Energia total (eV), pressão sobre o sólido (kbar) e parâmetro de rede a (ang.)..... p.49
19. Gráfico representativo da convergência da super-célula de Zn – 2 átomos relacionando a Energia total (eV), pressão sobre o sólido (kbar) e parâmetro de rede a (ang.). p.53
20. Cálculo da Energia de Formação para as vacâncias indicadas na Tabela 4.2 em função da energia de Fermi para os potenciais químicos μ_{Zn} e μ_O nos limites rico em Zn(a) e rico em oxigênio(b)..... p.57
21. Representação da posição do átomo de Zn ligado aos 4 átomos de O vizinhos (a) e, posterior vacância de Zn (b) alterando as posições atômicas e distâncias dos 4 átomos religantes na rede ZnO-bulk com 71 átomos. Representação da posição do átomo de O ligado aos 4 átomos de Zn vizinhos (c) e, posterior vacância de O (d) alterando as posições atômicas e distâncias dos 4 átomos religantes na rede ZnO-bulk com 71 átomos... p.59

22. Esquema demonstrativo das distâncias em relação ao centro do defeito obtidas para as vacâncias de Zn(a) e O(b). Comparação feita com as distâncias atômicas do *ZnO-bulk-72* átomos..... p.60
23. Níveis de energia no *gap* devido as vacâncias de Zn e de O. Na vacância de Zn a presença de um nível doador degenerado a 0,09 eV do topo da banda de valência. Na vacância de O aparece um nível aceitador a 0,07 eV do topo da banda de valência.....p.61
24. Transcrita da ref.[51](a) *Plan-view HREM image* de um filme de ZnO mostrando a presença de defeitos planares. (b) Imagem aumentada da *stacking fault*. Os círculos pequenos e os grandes correspondem aos átomos de Zn e O respectivamente. p.62
25. (a) Supercélula SF de ZnO de 108átomos em perspectiva. (b) vista lateral da supercélula SF onde a região hachurada representa os átomos do plano (001) deslocados..... p.63
26. Super-célula SF em ZnO de 107átomos com vacância de O (a); e com vacância de Zn (b)..... p.64

27. Níveis de energia no *gap* (ponto Γ) no cristal de ZnO com uma SF tipo AaBbAaCcAa 108 átomos e no mesmo *bulk* com a presença das vacâncias de Zn e O no plano da falha. No cristal puro com a SF ocorre um nível aceitador degenerado de 0,03 eV acima do topo da banda de valência. Com a vacância de Zn, observa-se a presença de um nível doador degenerado a 0,51 eV do topo da banda de valência. Na vacância de O aparece um nível aceitador a 0,04 eV do topo da banda de valência.....p.66

Lista de Tabelas

1. Convergência do Parâmetro de rede do ZnO wurtzita com 4 átomos na base p.45
2. Autovalores de energia (tomando como zero o topo da banda de valência) obtidos dos cálculos LDA[20] e Tight Binding[21] comparados com o presente trabalho (em eV)..... p.47
3. Convergência para determinação do parâmetro de rede teórico calculado no Zn metálico com Siesta-GGA-PBE-pseudopotencial, $kgrid\ cutoff = 18.0\ bohr$ (128 pontos k)..... p.50
4. Energia total dos átomos Zn e O e da molécula O₂ calculados com Siesta-GGA-PBE-pseudopotencial..... p.50
5. Cálculo das energias de formação E_f (em eV/átomo) para a molécula de O₂ isolada e para os cristal de Zn (2 átomos) e (em eV/par) para o cristal de ZnO (4 átomos). O calor de formação experimental $H_{f\ (exp)}$ [24] foi obtido em temperatura $T = 298\ K$ e à pressão $p = 1\ bar$ p.51
6. Limites para o potencial químico μ_{Zn}^{ZnO} na formação das vacâncias de Zn e oxigênio..... p.56

7. Energia de Formação (E_{form}) das vacâncias de Zn e O no cristal de ZnO. A Energia de Fermi E_F é considerada zero no topo da banda de valência e 3,36 eV (*gap experimental*) para o mínimo da banda de condução..... p.58

8. Relaxações atômicas nas vacâncias de Zn e *oxigênio*..... p.60

9. Energias de formação da Vacância de Zn no *bulk* de ZnO sem *SF* e na presença das *SF*.....p.64

10. Energias de formação da Vacância de O no *bulk* de ZnO sem *SF* e na presença das *SF*.....p.65

1. INTRODUÇÃO

Cem anos atrás, 1905, Albert Einstein publicou dois artigos que lançaram no ambiente científico dois paradigmas revolucionários. Um deles foi a teoria especial da Relatividade; que provocou transformações radicais nos conceitos, até então concebidos, de espaço e tempo, assim, abalando as estruturas que fundamentavam a cosmovisão newtoniana. O outro paradigma, foi a explicação de Einstein para o efeito fotoelétrico, através de uma maneira inédita de considerar a radiação eletromagnética. Esse tratamento inovador também esteve presente na teoria dos fenômenos atômicos, nomeada de Teoria Quântica.

Einstein seguiu sua carreira não aplicando seus esforços na construção da Teoria Quântica, se dedicando em trabalhar na sua Teoria da Relatividade. Pois ele não aceitava a resposta probabilística da natureza no que se diz aos fenômenos físicos no nível atômico e subatômico.

Com a investigação experimental dos átomos, os raios X e a radioatividade, houve um enorme avanço na compreensão do mundo sub-microscópico, abrindo o leque para novas indagações e conclusões acerca da estrutura atômica e molecular. Tais conclusões se afastavam grandemente das concepções anteriores baseadas na física clássica.

Estabeleceu-se então, um grande desafio: Como entender a natureza com as bases científicas que tinham os físicos, quando estes, se deparavam com paradoxos cada vez mais agudos em suas observações? Werner Heisenberg descreveu momentos de luta e reflexão quanto as respostas paradoxais que ele e Neils Bohr obtinham quando depararam com experimentos atômicos:

“Recordo as discussões com Bohr que se estendiam por horas a fio, até no fim da discussão, eu saía sozinho para um passeio no parque vizinho, repetia para mim, uma e outra vez, a pergunta: Será a natureza tão absurda quanto parece nesses experimentos atômicos?”. [1]

Nas primeiras três décadas do século XX um grupo internacional de físicos, entre eles: Max Planck, Albert Einstein, Niels Bohr, Louis De Broglie, Erwin

Schödinger, Wolfgang Pauli, Werner Heisenberg e Paul Dirac, formularam a chamada Mecânica Quântica ou Teoria Quântica.

A estrutura conceitual da Teoria Quântica não foi facilmente aceita após a conclusão de sua formulação matemática, pois a nova Física requeria mudanças profundas nos conceitos deterministas fazendo-se necessário um outro paradigma para a compreensão dos fenômenos físicos considerados.

As duas citações a seguir, a primeira de Heisenberg e a segunda de Einstein revelam os sentimentos desses cientistas no processo de desenvolvimento e consideração da Teoria Quântica na explicação do mundo atômico e subatômico.

“A reação violenta ao recente desenvolvimento da física moderna só pode ser entendida quando se percebe que, neste ponto, os alicerces da física começaram a se mover; e que esse movimento provocou a sensação de que a ciência estava sendo separada de suas bases”.[2]

“Todas as minhas tentativas para adaptar os fundamentos teóricos da física a esse conhecimento fracassaram completamente. Era como se o chão tivesse sido retirado de baixo de meus pés, e não houvesse em qualquer outro lugar uma base sólida sobre a qual pudesse construir algo”. [3]

Contudo a Teoria Quântica logrou êxito graças às explicações ao um conjunto de problemas até então não resolvidos e pela sua excelente concordância com as observações experimentais. Assim a Mecânica Quântica se torna, até hoje, a base da grande evolução na química, biologia molecular e eletrônica; e também tem sido o gatilho da tecnologia que vem transformando o mundo nesses últimos 50 anos. Os norte-americanos William Shockley, John Bardeen e Walter Houser Brattain; descobridores do transistor, ganharam o Premio Nobel de Física de 1956, pelo estudo das propriedades físicas dos materiais semicondutores. Sucedendo os transistores vieram os micro-chips e a grande avalanche de produções da tecnologia moderna fundamentada na mecânica Quântica.

O crescimento da velocidade computacional se deve também à toda essa jornada científica na primeira metade do século XX. Os processadores têm provido aos cientistas, de todas as áreas, ferramentas que amplificam o poder de

aplicação das leis físicas em problemas até então não solucionáveis. Teorias conseqüentes da Mecânica Quântica, e que a tem por fundamento foram, são e serão aplicadas grandemente (ou descartadas) devido à diminuição do tempo computacional que se espera com o aumento das velocidades de processamento e memória dos computadores.

Um exemplo de teoria que teve a aplicabilidade facilitada pelo desempenho computacional é a *Density Funtional Theory* (DFT), desenvolvida por Hohenberg e Kohn [4] em 1964 e por Kohn e Sham [5] em 1965. A DFT é fundamental no presente trabalho. A relevância deste método é crescente devido a eficácia nos cálculos de propriedades eletrônicas e estruturais do estado fundamental em átomos, moléculas e sólidos. Walter Kohn recebeu o Premio Nobel de Química em 1998 pela DFT. Aproximações posteriores à DFT vem contribuindo para a investigação teórica de propriedades físicas de novos materiais.

O termo *Novos Materiais* começou a ser utilizado com maior freqüência nas últimas décadas. Tanto materiais recém descobertos ou desenvolvidos quanto aos que já são há mais tempo conhecidos, mas que recebem hoje maior controle de qualidade podem ser enquadrados na categoria de *Novos materiais*.

Oxido de Zinco tem estado nessa categoria pois vem recebendo muita atenção nos últimos anos dada a variedade nas aplicações tecnológicas, particularmente em varistores[6] e dispositivos ópticos. O comportamento fotoluminescente verde do ZnO tem atraído atenção na construção de monitores de cristal líquido[7]. Outras aplicações incluem sensores de gás[8], células solares[9,10], catalisadores[10], bloqueadores de UV [10] ou como LED[11,12].

Estudos experimentais foram realizados em ZnO, no entanto existe ainda controvérsias quanto às propriedades físicas dos defeitos. Zhang, Wei e Zunger [54] estudaram os efeitos físicos devido aos defeitos intrínsecos no cristal de ZnO na tentativa de explicar as viabilidades de defeitos e o que produzem no comportamento físico do material como a luminescência no verde do ZnO.

Assim, para otimizar o uso de dispositivos de ZnO é essencial obter um entendimento físico básico de suas propriedades. Este trabalho, teórico-computacional, visa contribuir com dado interesse no material.

O conteúdo teórico que subsiste na Teoria Quântica bem como nos desdobramentos posteriores a ela, é largamente aplicado, também no estudo dos defeitos ou falhas presentes nos materiais. Os defeitos originam na escala atômica, onde os limites das ligações são rompidos por forças ocasionais.

Neste trabalho propomos investigar os defeitos nativos intrínsecos em ZnO. Dentre as categorias de defeitos existentes (pontuais, extensos e planares); estudaremos, utilizando a metodologia de Primeiros Princípios, vacâncias de Zn e Oxigênio, que se enquadram na categoria de defeitos pontuais; e falhas de empilhamento (*Stacking Fault*) que são defeitos planares.

Intitulamos este trabalho como “Estudo de Vacâncias e Falhas de Empilhamento em ZnO Wurtzita”. Tendo como objetivo central lançar na comunidade científica um estudo acerca das energias de formação e demais propriedades físicas subseqüentes de defeitos intrínsecos no cristal de ZnO, a saber, vacâncias de Zn e O, falhas de empilhamento bem como a interação entre estes defeitos.

Para a simulação computacional estamos utilizando o cluster do Laboratório de Física Computacional (LFC) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Utilizamos o programa metodológico SIESTA (*Spanish Initiative for Eletronic Simulations with Thousands of Atoms*) para calcular a estrutura eletrônica e simular a dinâmica molecular do sólido.

Em torno da meta central caminhamos alcançando objetivos preliminares necessários no estudo das propriedades do cristal:

- A) Obtenção do parâmetro de rede teórico do ZnO wurtzita.
- B) Estrutura de bandas do ZnO
- C) Teste das aproximações (LDA, GGA) para o termo de *exchange-correlation*.
- D) Energias de coesão do Zn, O, O₂ e ZnO.

2. MÉTODOS

2.1 Introdução

Utilizamos o método dos Primeiros Princípios nesse trabalho que se fundamenta na Mecânica Quântica. Tal método utiliza aproximações para a resolução da equação de *Schrödinger*. O primeiro passo, para o caso de um elétron, é a determinação da função de onda Ψ de um sistema mecânico quântico. A função de onda Ψ é obtida através da solução da equação de *Schrödinger* para um único elétron:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(r) \right] \Psi(r) = \varepsilon \Psi(r) \quad (2.1)$$

onde $v(r)$ é a energia potencial “sentida” pelo elétron em movimento.

Em se tratando de um sistema de muitos elétrons a equação de *Schrödinger* se torna:

$$\left[\sum_i^N \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + v(r_i) \right) + \sum_{i < j} U(r_i, r_j) \right] \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N), \quad (2.2)$$

onde N é o número de elétrons e $U(r_i, r_j)$ é a interação elétron-elétron.

Assim, resolvendo a equação de *Schrödinger* (E.S) para o sistema multieletrônico obtém-se a função de onda Ψ do sistema, a partir da qual descreveríamos as propriedades de sistemas interagentes, como elétrons em um átomo.

Uma forma de se escrever a equação de *Schrödinger* independente do tempo é utilizando a notação de Dirac:

$$\hat{H}|\Psi\rangle = \varepsilon|\Psi\rangle \quad (2.3)$$

onde \hat{H} se denomina operador Hamiltoniano, $|\Psi\rangle$ é a função de onda e ε são os auto-valores de energia.

Consideremos a função de onda $|\Psi\rangle$ de um sistema de N elétrons e M núcleos de uma molécula ou de um sólido molecular, onde os vetores r_i e r_j são, respectivamente as posições de um determinado elétron e um dado núcleo do sistema. Assim podemos compor a Hamiltoniana \hat{H} para esse sistema como sendo:

$$\hat{H} = \hat{T}_{nuc} + \hat{T}_{el} + \hat{V}_{el.nuc} + \hat{V}_{el.el.} + \hat{V}_{nuc.nuc.} \quad (2.4)$$

sendo:

$$\hat{T}_{el} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad (2.5)$$

o operador energia cinética eletrônica;

$$\hat{T}_{nuc} = \sum_{j=1}^M \frac{1}{2M_j} \nabla_j^2 \quad (2.6)$$

a energia cinética nuclear e M_j a razão entre a massa do núcleo j e a massa de um elétron;

$$\hat{V}_{el.nuc.} = - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|r_i - r_j|} \quad (2.7)$$

a energia potencial devida à interação Coulombiana elétron-núcleo, onde Z_j é o número atômico do núcleo j ;

$$\hat{V}_{el.el.} = \sum_{i=1}^N \sum_{k>i}^N \frac{1}{|r_i - r_k|} \quad (2.8)$$

a energia potencial devida a interação coulombiana repulsiva elétron-elétron, e

$$\hat{V}_{nuc.nuc.} = \sum_{j=1}^M \sum_{l>j}^M \frac{Z_j Z_l}{|r_j - r_l|} \quad (2.9)$$

a energia potencial devida a força de Coulomb núcleo-núcleo.

Observa-se que foram utilizadas unidades atômicas nas equações acima, onde a carga elementar do elétron ou próton (e), a massa do elétron (m_e), a constante de Dirac (γ) e o fator $1/4\pi\epsilon_0$ possuem valores unitários.

2.2 A Aproximação de Born-Oppenheimer

A massa dos núcleos atômicos são muito maiores comparadas com a dos elétrons (na ordem de 10^4 a 10^5). Os núcleos realizam pequenos deslocamentos em relação à nuvem eletrônica. Já os elétrons têm seus movimentos instantaneamente modificados devido à variação das posições nucleares. Portanto, do ponto de vista dos elétrons, pode-se ter uma boa aproximação ao considerá-los sob um potencial de núcleos fixos e suas posições amarradas às

diferentes configurações dos núcleos. Nisto consiste a aproximação de Born-Oppenheimer , usada para simplificar a resolução da equação de Schrödinger.

Assim, podemos separar os movimentos, eletrônico e nuclear, e escrever a Hamiltoniana eletrônica, $\hat{H}_{el.}$, para descrever o movimento de N elétrons no campo de M núcleos fixos. Uma vez que a energia cinética $\hat{T}_{nuc.}$ dos núcleos pode ser desprezada e a interação repulsiva entre os núcleos é constante, temos:

$$\hat{H}_{el.}|\Psi_{el.}\rangle = \epsilon_{el.}|\Psi_{el.}\rangle \quad (2.10)$$

onde

$$\hat{H}_{el.} = \hat{T}_{el} + \hat{V}_{el.nuc} + \hat{V}_{el.el.} \quad (2.11)$$

A função de onda $|\Psi_{el.}\rangle$ dependerá parametricamente das coordenadas dos núcleos e explicitamente das coordenadas dos elétrons, isto é, $|\Psi_{el.}\rangle = \Psi(\{r_i\}, \{r_j\})$.

A energia total será dada por:

$$\epsilon_{total} = \epsilon_{el.} + V_{nuc.nuc} \quad (2.12)$$

A Hamiltoniana nuclear será:

$$\hat{H}_{nuc.} = \hat{T}_{nuc.} + \epsilon_{total} \quad (2.13)$$

pois mostra-se que ϵ_{total} é a energia potencial efetiva para a hamiltoniana nuclear.

A partir deste ponto consideraremos apenas o problema eletrônico

2.3 A Teoria do funcional da Densidade (DFT)

2.3.1 Fundamentos da DFT

Uma maneira de descrever a energia total do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons está proposto na DFT[4,5,13].

Determina-se a energia total do sistema descrita como um funcional da densidade de elétrons. A minimização deste funcional leva à energia do estado fundamental do sistema multieletrônico.

A DFT pode ser enunciada sob forma de dois teoremas:

TEOREMA 1: O valor esperado de qualquer observável, é um funcional único da densidade eletrônica $n(r)$.

Sendo ψ a função de onda do estado fundamental do sistema, caracterizado por um operador hamiltoniano \hat{H} com potencial externo $v(r)$, onde:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} \tag{2.14}$$

sendo:

$\hat{T} \rightarrow$ energia cinética eletrônica ,

$\hat{U} \rightarrow$ energia de interação elétron-elétron,

$\hat{V} \rightarrow$ energia potencial eletrônica devida ao núcleo.

Vamos supor que exista outro potencial $v'(r)$ que leva a um hamiltoniano H' e a um estado fundamental com outra função de onda $\psi' \neq \psi$. Sendo $n(r)$ a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema, consideremos, hipoteticamente, que os dois potenciais, $v(r)$ e $v'(r)$, determinam este mesmo estado de densidade $n(r)$.

A energia do sistema pode ser descrita pelo teorema variacional como sendo:

$$\begin{aligned} E &= \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi' \rangle \\ E' &= \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \psi \rangle \end{aligned} \quad (2.15)$$

ou

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \psi' \rangle. \quad (2.16)$$

Como:

$$n(r) = \langle \psi | \sum_{i=1}^N \delta(r - r_i) | \psi \rangle \quad (2.16)$$

e

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^N v(r_i) \quad (2.17)$$

temos

$$\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int d^3 r_1 \dots \int d^3 r_N \psi^*(r_1, \dots, r_N) v(r_i) \psi(r_1, \dots, r_N) \quad (2.18)$$

ou

$$\begin{aligned}
\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \int d^3 r \int d^3 r_1 \setminus \int d^3 r_i v(r) \delta(r - r_i) \int d^3 r_{i+1} \setminus \int d^3 r_N \psi \psi^* \\
&= \int n(r) v(r) d^3 r.
\end{aligned}
\tag{2.19}$$

Utilizando o resultado da expressão (2.15), temos:

$$E < E' + \int [v(r) - v'(r)] n(r) d^3 r \tag{2.20}$$

Repetindo o procedimento para $\langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle$, temos:

$$E' < E + \int [v'(r) - v(r)] n(r) d^3 r \tag{2.21}$$

ou seja

$$E + E' < E' + E \tag{2.22}$$

Portanto, obtemos um absurdo matemático quando impomos por hipótese que dois estados $\psi \neq \psi'$ com os respectivos potenciais externos $v(r) \neq v'(r)$ são funcionais da mesma densidade $n(r)$. Dizemos então que a densidade eletrônica do estado fundamental contém as mesmas informações que a função de onda do mesmo estado.

TEOREMA 2: A energia total do estado fundamental $E_0[n]$ é mínima para a densidade eletrônica $n(r)$ verdadeira do estado fundamental do sistema eletrônico.

$$E[n] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle \tag{2.23}$$

A equação escrita acima pode ser expressa na forma:

$$E[n] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.24)$$

ou ainda

$$E[n] = F[n] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.25)$$

sendo $F[n]$ um *funcional universal* válido para qualquer sistema coulombiano; sistema este que determina também o termo $\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$, podemos assim, analogamente escrever:

$$E[n_0] = F[n_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle \quad (2.26)$$

onde ψ_0 é a função de onda do estado fundamental determinada por n_0 (densidade eletrônica deste mesmo estado). Considerando que n_0 como todos os n são determinados por um dado potencial externo, então aplica-se o teorema variacional, isto é

$$E[\psi_0] < E[\psi] \quad (2.27)$$

$$\langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.28)$$

$$F[n_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle < F[n] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.29)$$

ou

$$E[n_0] < E[n] \quad (2.30)$$

2.3.2 Equações de Kohn-Sham

O funcional universal $F[n]$ pode ser escrito na forma:

$$F[n] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + T_0[n] + E_{xc}[n] \quad (2.31)$$

onde os termos $T_0[n]$ (energia cinética de um sistema eletrônico não interagente) e $E_{xc}[n]$ (termo que contém a energia de troca e energia de correlação de um sistema eletrônico interagente) são parcelas do funcional $F[n]$ separadas do termo de energia clássica devido à interação coulombiana eletrônica.

Em 1965, Kohn e Sham [5] foram pioneiros na apresentação de uma estratégia para o cálculo de estruturas multi-eletrônicas considerando o uso de

$E[n]$ expresso da forma:

$$E[n] = \int v(r)n(r)d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + T_0[n] + E_{xc}[n] \quad (2.32)$$

onde

$$T_0[n] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r \quad (2.33)$$

sendo

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (2.34)$$

e

$$E_{xc}[n] = \int n(r) e_{xc}(n(r)) d^3 r. \quad (2.35)$$

Na equação 2.32 $E[n]$ descreve a energia do estado fundamental de um gás de elétrons não homogêneo interagindo com um potencial externo $v(r)$. Devemos ressaltar também que o funcional $E_{xc}[n]$ não é conhecido dada a complexidade do sistema.

Para obter o mínimo do funcional de energia devemos minimizar $E[n]$ introduzindo os multiplicadores de Lagrange ε , com o vínculo de que o número total de elétrons seja constante, i.e., $\int n(r) d^3 r = cte$. Assim teremos:

$$\delta \left\{ E[n(r)] - \varepsilon \int n(r) d^3 r \right\} = 0 \quad (2.36)$$

ou

$$\delta \left\{ \int v(r) n(r) d^3 r + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r) n(r')}{|r-r'|} d^3 r d^3 r' + T_0[n] + \right. \\ \left. + E_{xc}[n] - \varepsilon \int n(r) d^3 r \right\} = 0. \quad (2.37)$$

Teremos então:

$$\int \delta n(r) \left[v(r) + \frac{n(r')}{|r-r'|} d^3 r' + \frac{T_0[n]}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} - \varepsilon \right] d^3 r = 0. \quad (2.38)$$

Escrevendo $n(r)$ como um conjunto de funções ortonormais, isto é,

$$n(r) = \sum_i^N \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (2.39)$$

assim teremos também

$$\delta n(r) = \sum_i^N \delta \psi_i^*(r) \psi_i(r). \quad (2.40)$$

Substituindo (2.40) em (2.38), obtemos a equação de Kohn-Sham (2.41) para as energias no estado fundamental:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}[n] \right) \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2.41)$$

sendo $v^{KS}[n]$ o potencial efetivo de Kohn-Sham dado por

$$v^{KS}[n] = v(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} d^3 r' + \mu_{xc}(n) \quad (2.42)$$

O potencial de *exchange-correlation* μ_{xc} na equação acima é dado por

$$\mu_{xc}(n) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} \quad (2.43)$$

Tomando a equação de Kohn-Sham (2.41), multiplicando à esquerda por ψ_i^* , integrando em todo o espaço e somando sobre todas as partículas, temos:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \epsilon_i &= \int v(r)n(r)d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + T_0[n] + \\ &+ \int \mu_{xc}[n(r)]n(r)d^3r \end{aligned} \quad (2.44)$$

comparando com o funcional de energia

$$\begin{aligned} E[n] &= \int v(r)n(r)d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + T_0[n] + \\ &+ \int e_{xc}[n(r)]n(r)d^3r \end{aligned} \quad (2.45)$$

temos então

$$(2.46)$$

que é a energia do sistema em função dos auto-valores ε_i obtidos na resolução da equação de KS.

Resolve-se a equação de KS auto-consistentemente pelo fato de serem desconhecidos, a priori, tanto a função de onda ψ do sistema como o termo de *Exchange* incluído na hamiltoniana de muitos elétrons. O esquema auto-consistente é mostrado na figura 1

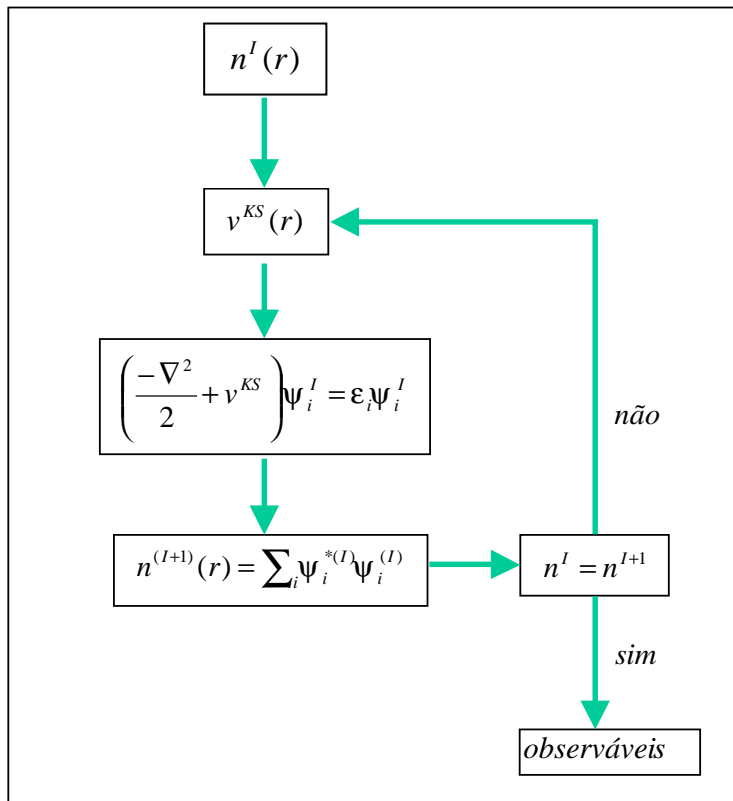


Figura 1: Ciclo de auto-consistência para um cálculo utilizando-se a DFT

2.3.3 Aproximações para o funcional de *exchange*-correlação $E_{xc}[n]$

Para termos o potencial de Kohn-Sham $v^{KS}[n]$ inicial para o calculo auto-consistente haverá a necessidade da escolha do funcional de *exchange*-

correlação $E_{xc}[n]$. Kohn e Sham propuseram o uso de uma aproximação para um gás homogêneo de elétrons considerado em volumes infinitesimais interagindo com o sistema composto por N elétrons somando todas as contribuições em todo o espaço. Essa aproximação levou o nome de Aproximação da Densidade Local ou LDA. Assim escreve-se:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(r) e_{xc}^h(n(r)) d^3 r \quad (2.47)$$

onde e_{xc}^h é a energia de *exchange*-correlação por elétron de um sistema de gás de elétrons homogêneo de densidade $n(r)$. Dentre as várias propostas para o termo e_{xc}^h , testamos inicialmente em nosso trabalho a parametrização de Ceperley e Alder [55].

Outra aproximação para o funcional $E_{xc}[n]$ que utilizamos no presente trabalho, é conhecida como GGA (*Generalized Gradient Approximation*), e tem a seguinte fórmula funcional [14]:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f[n(r), \nabla n(r)] d^3 r \quad (2.48)$$

Utilizamos a aproximação GGA em nossa pesquisa, pois consideramos que o ZnO

é um sistema onde a densidade eletrônica é fortemente não uniforme. A aproximação GGA trata-se então, de um refinamento do método LDA, expressando assim, $E_{xc}[n]$ em termos do gradiente da densidade de carga total.

Dentre as propostas para o funcional $E_{xc}^{GGA}[n]$, utilizamos no presente trabalho a parametrização de Perdew-Burke-Erzenhof [14].

2.4 Pseudo-potencial.

Considera-se que nos sólidos moleculares os estados eletrônicos se dividem em duas categorias: elétrons de caroço que estão fortemente ligados aos núcleos atômicos, portanto, vistos como quimicamente inertes; e elétrons de valência, responsáveis pelas ligações químicas.

O método do Pseudo-potencial, em sua proposta inicial, consiste em simplificar cálculos muito trabalhosos no procedimento de ortogonalização de ondas planas com as funções de estado de caroço [15].

Escolhemos os *pseudo-potenciais ab initio de norma conservada* propostos por Zunger e Cohen[16]. São estes os mais utilizados nos cálculos com a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Utilizamos neste trabalho a formulação de Troullier-Martins[17].

Os pseudo-potenciais de norma conservada possuem as seguintes propriedades:

- a) os autovalores de energia obtidos para os estados de valência atômicos devem ser por construção iguais aos autovalores obtidos com o pseudo-potencial;
- b) as autofunções relativas à “solução exata” e à solução obtida com o pseudo-potencial devem ser iguais para distâncias r acima de um raio de corte r_c devidamente escolhido;
- c) as integrais de 0 a r , $r < r_c$ das densidades de carga da “solução exata” devem ser iguais às das soluções com pseudo-potenciais;

d) A pseudo-função de onda obtida através do pseudo-potencial não pode conter nodos, garantindo assim uma configuração suave para o pseudo-potencial .

Podemos escrever a Hamiltoniana \hat{H}^{ps} como :

$$\hat{H}^{ps} = \hat{T} + \hat{V}^{ps} . \quad (2.49)$$

Sendo o pseudo-potencial $\hat{V}^{ps} = \hat{V} + \hat{V}_R$, onde \hat{V} é um potencial atrativo e \hat{V}_R um potencial repulsivo, que cancela parte de \hat{V} , resultando em um potencial efetivo menos atrativo.

De outra forma, resumindo, podemos dizer que o método do pseudo-potencial consiste em substituir a função de onda “exata” Ψ por uma pseudo-função Φ , acrescida de uma combinação de estados de caroço,

$$|\Psi\rangle = |\Phi\rangle + \sum_c a_c |\Phi_c\rangle \quad (2.50)$$

sendo $\langle \Phi_c | \Psi \rangle = 0$ (ortogonalidade das funções) e $a_c = - \langle \Phi_c | \Phi \rangle$, gerada a partir do pseudo-potencial \hat{V}^{ps} .

Em se tratando dos átomos de Zn e O que compõe o cristal de ZnO em estudo, construímos o pseudo-potencial do Zn incluindo os orbitais 3d na valência. Para o O, consideramos o caroço contendo somente o orbital 1s. O esquema abaixo descreve a distribuição eletrônica em cada elemento do cristal.

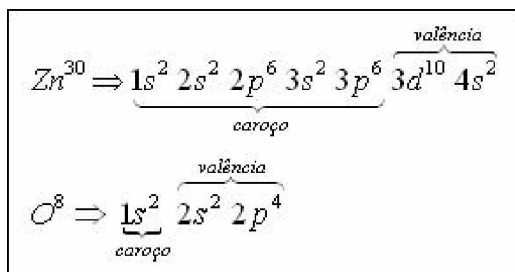


Figura 2: Distribuição eletrônica dos átomos de Zn e O, descrição dos estados de caroço e valência.

Construímos os gráficos do pseudo-potencial iônico e as pseudo-funções para cada orbital especificado para os átomos de Zn, (figuras 3 e 4) e O (figuras 5 e 6).

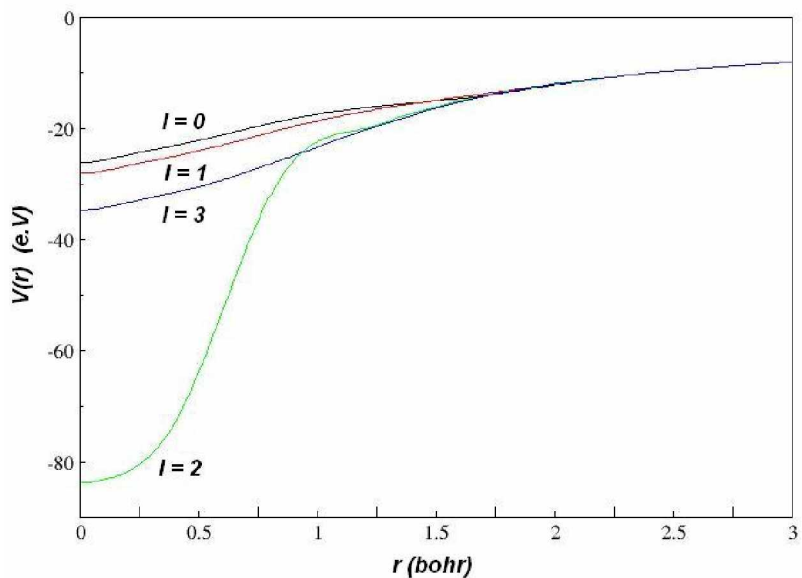


Figura 3: Pseudo-potencial iônico para as funções de valência s, p, d, f do Zn de acordo com a formulação de Troullier e Martins.

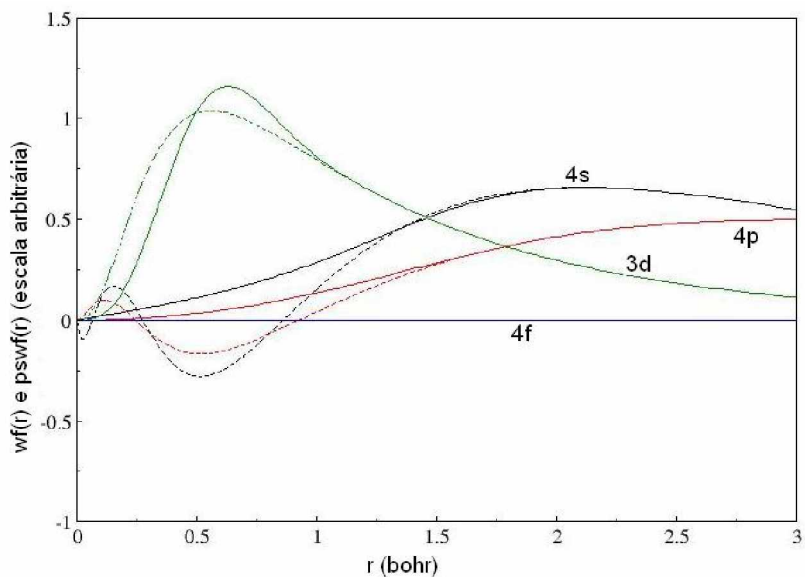


Figura 4: Função de onda radial *all electron* (linhas pontilhadas) e pseudo-funções de onda (linhas cheias) para os orbitais s, p, d, f do Zn de acordo com a formulação de Troullier e Martins.

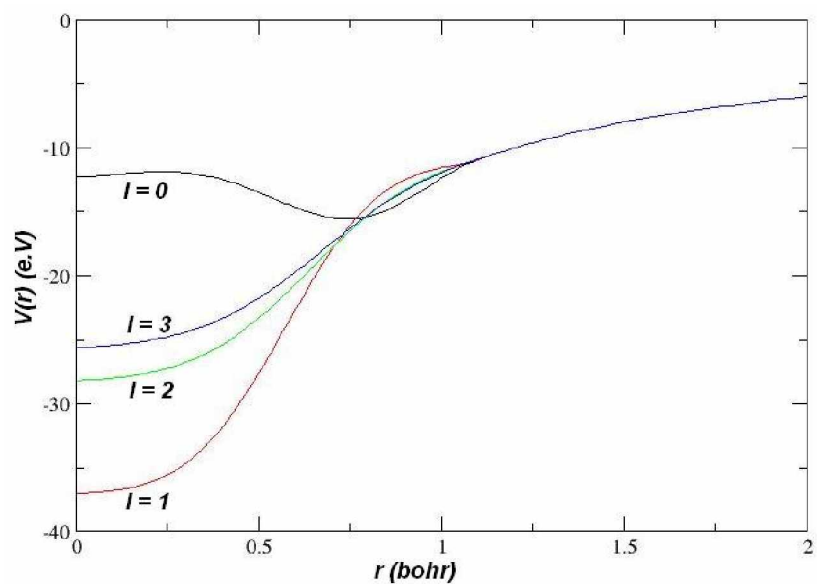


Figura 5: Pseudo-potencial iônico para as funções de valência s, p, d, f do O de acordo com a formulação de Troullier e Martins.

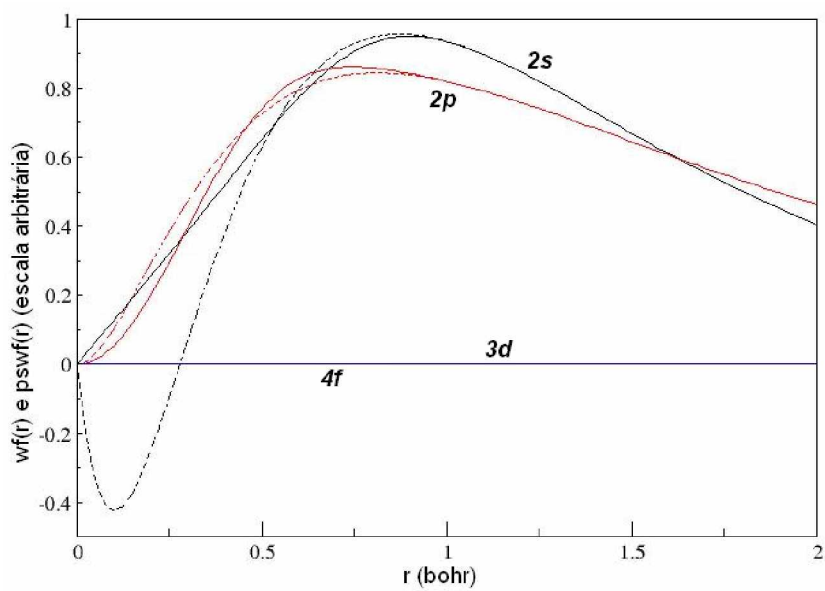


Figura 6: Função de onda radial *all electron* (linhas pontilhadas) e pseudo-funções de onda (linhas cheias) para os orbitais s, p, d, f do O de acordo com a formulação de Troullier e Martins.

2.5 Forças de Hellmann-Feynman

No cálculo auto-consistente da energia do estado fundamental de um sólido molecular é fundamental o conhecimento das forças aplicadas sobre os átomos. Tendo o conhecimento das forças e pode-se então determinar a configuração de equilíbrio que é a configuração de energia mínima. As posições de equilíbrio dos átomos são encontradas a partir de um processo onde se relaciona um conjunto de deslocamentos atômicos a um dado conjunto de forças. Determinadas as novas posições atômicas, calcula-se uma nova densidade de cargas. Essa densidade eletrônica dá origem a um novo conjunto de forças, e assim sucessivamente. Quando as forças convergirem para um parâmetro mínimo determinado e a energia não variar dentro de um dado critério de convergência teremos então a configuração de equilíbrio ou energia mínima desejada.

Considere um íon na posição \vec{p}^j da célula unitária de uma rede de Bravais. O gradiente da energia total do sistema equivale a força \vec{F}^j na posição \vec{p}^j :

$$\vec{F}^j = -\hat{\nabla}_{\vec{p}^j} E_{total} \quad (2.51)$$

A energia total de um sólido pode ser expressa da seguinte forma:

$$E_{Total} = E_{ion.ion} + E_{el}[V_{ext}, n] \quad (2.52)$$

onde $E_{ion.ion}$ é a energia de interação entre os íons e $E_{el}[V_{ext}, n]$ é a energia de interação eletrônica na presença de um potencial externo. A energia de interação íon – íon, quando se considera que os íons possuem simetria esférica e que não há sobreposição entre íons vizinhos é dada por:

$$E_{ion-ion} = \frac{1}{2} \sum_{\hat{R}, \hat{R}', j, j'} \frac{Z_j Z_{j'}}{|\hat{R} + \ddot{p}^j - \hat{R}' + \ddot{p}^{j'}|}. \quad (2.53)$$

Na equação acima \hat{R} é um operador translação na rede de Bravais e Z_j é a valência do íon na célula unitária. A energia devido às interações eletrônicas é dada por:

$$E_{el}[V_{ext}, n] = T_0 + E_{el.el} + E_{el.ion} + E_{xc} \quad (2.54)$$

onde T_0 é a energia cinética de uma partícula independente, $E_{el.el}$ é a energia de interação coulombiana elétron – elétron, $E_{el.ion}$ é a energia de interação coulombiana elétron – íon, e finalmente E_{xc} , representando a energia de troca e correlação, que é obtida dentro das aproximações GGA ou LDA. Como vimos na seção 2.3 podemos comparar as equações (2.53) acima e (2.32), assim temos:

$$E_{el}[V_{ext}, n] = \int v(r)n(r)d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + T_0[n] + E_{xc}[n] \quad (2.55)$$

Com isso, aplicando o gradiente na energia total (equação 2.50) temos:

$$\ddot{F} = \frac{1}{2} \sum_{\hat{R}, \hat{R}', j, j'} \frac{Z_j Z_{j'} (\hat{R} + \ddot{p}^j - \hat{R}' - \ddot{p}^{j'})}{|\hat{R} + \ddot{p}^j - \hat{R}' - \ddot{p}^{j'}|^3} - \int \frac{d}{d\ddot{p}^j} [V_{ext}(r)n(r)] d^3r \quad (2.56)$$

Na equação acima V_{ext} representa os pseudo – potenciais dos íons da rede, o termo \ddot{F}_{ion}^j representa a força entre os íons. O termo $\ddot{F}_{el.}^j$ representa a força aplicada nos elétrons. Como estamos analisando tais forças na rede de um cristal devemos lembrar o potencial externo e a densidade de carga devem depender implicitamente das posições atômicas: $V_{ext} = V_{ext}(\vec{r}, \{\vec{p}\})$ e $n(\vec{r}, \{\vec{p}\})$. Desta forma o termo $\ddot{F}_{el.}^j$ pode ser escrito como:

$$\begin{aligned}
\ddot{F}_{el.}^j &= -\int \frac{\partial}{\partial p^j} [V_{ext}(\vec{r}, \{\vec{p}\})] n(\vec{r}, \{\vec{p}\}) d^3r - \int V_{ext}(\vec{r}, \{\vec{p}\}) \frac{\partial}{\partial p^j} n(\vec{r}, \{\vec{p}\}) d^3r \\
&= -\int \frac{\partial}{\partial p^j} [V_{ext}(\vec{r}, \{\vec{p}\})] n(\vec{r}, \{\vec{p}\}) d^3r - \int \frac{\partial}{\partial n} E_{el.} \frac{\partial}{\partial p^j} n(\vec{r}, \{\vec{p}\}) d^3r \\
&= \ddot{F}_{el.(1)}^j + \ddot{F}_{el.(2)}^j
\end{aligned} \tag{2.57}$$

$$\ddot{F}^j = \ddot{F}_{ion}^j + \ddot{F}_{el.(1)}^j + \ddot{F}_{el.(2)}^j + \ddot{F}_{H-F}^j \tag{2.58}$$

sendo \ddot{F}_{H-F}^j a força de Hellmann-Feynman, que “é dada pela interação eletrostática entre os íons positivamente carregados e pela interação entre os íons e uma densidade de carga $n(\vec{r}, \{\vec{p}\})$. O termo $\ddot{F}_{el.(2)}^j$ deve anular-se mediante o procedimento de calculo auto-consistente utilizado na resolução da equação de Kohn-Sham. Assim, a cada conjunto de deslocamentos atômicos ,é necessário obter uma nova solução para a equação de KS, para as novas posições atômicas.

O calculo das novas forças devem ser feitos após a obtenção de um conjunto de soluções auto-consistentes, levando, com isso, o valor de $\ddot{F}_{el.(2)}^j$ a uma convergência próxima de zero. Teremos então, uma convergência para o valor mínimo de energia onde a força \ddot{F}^j será a força \ddot{F}_{H-F}^j .

3. ZnO wurtzita Puro

3.1 Introdução

O estudo da estrutura cristalina dos sólidos moleculares como uma extensão da Física Atômica se iniciou na primeira década do século XX. A descoberta dos raios X e posterior publicação de uma série de artigos explicavam de modo simples as propriedades dos cristais. Os físicos concordariam em uma modelagem para os sólidos cristalinos na qual considerava um cristal ideal constituído pela repetição infinita de uma estrutura elementar comum.

Uma rede é, assim vista como um arranjo periódico de pontos determinados pelo operador *Translação* da rede, *i.e.*:

$$\hat{R} = l\ddot{a} + m\ddot{b} + n\ddot{c} \quad (3.1)$$

onde l, m e n são números inteiros e \ddot{a}, \ddot{b} e \ddot{c} são denominados *vetores da rede*, cujo os módulos a, b e c são denominados *parâmetros de rede*.

Para descrever uma estrutura cristalina devemos saber qual é o tipo de rede, a base e quais os vetores da rede (eixos cristalinos). Os vetores da rede são escolhidos convenientemente de acordo com o tipo de rede. A base é um conjunto de um ou mais átomos que são ligados a cada ponto da rede configurando uma repetição idêntica de ponto para ponto. A posição de cada átomo que compõe a base é dada por:

$$\ddot{r}_j = x_j\ddot{a} + y_j\ddot{b} + z_j\ddot{c} \quad (3.2)$$

onde

$$0 \leq x_j, y_j, z_j \leq 1. \quad (3.3)$$

com $j = 1, 2, 3 \dots n$ sendo n o n -ésimo átomo da base.

A investigação da estrutura de um sólido cristalino é realizada a partir da observação de figuras de difração produzidas pela interação de radiações com os átomos. Sendo assim, os comprimentos de ondas devem ser comparáveis com a ordem de grandeza das distâncias interatômicas.

W. L. Bragg [56] apresentou uma explicação para os feixes de raio x difratados por um cristal, em que a interferência construtiva da radiação proveniente de planos sucessivos ocorre quando a diferença de caminho para raios refletidos por planos adjacentes ($2d \text{sen}\theta$) for um número inteiro n de comprimentos de onda λ :

$$2d \text{sen}\theta = n\lambda \quad (3.4)$$

onde d é a distância entre dois planos atômicos paralelos e θ o ângulo formado entre o plano e o feixe incidente. (figura 7).

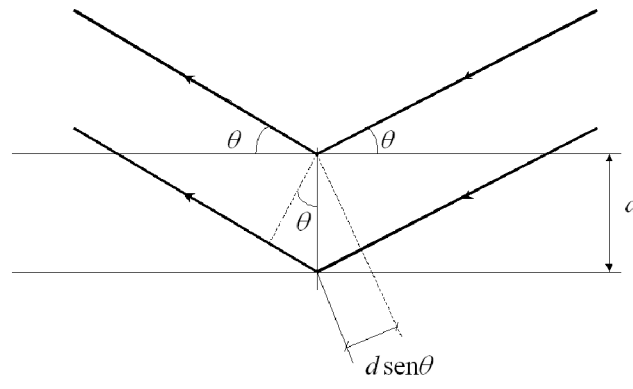


Figura 7: Dedução da equação de Bragg para a obtenção de parâmetros estruturais

As propriedades físicas de um sítio da rede podem ser periodicamente transladadas invariavelmente devido ao caráter periódico do cristal. Assim, sendo \hat{R} o operador translação da rede, podemos dizer que, dada uma função $n(\vec{r})$, de

alguma propriedade física localizada, haverá então a periodicidade $n(\vec{r}) = n(\vec{r} + \hat{T})$. Com isso, qualquer função não variável sob a translação da rede pode ser desenvolvida numa série de Fourier do tipo:

$$n(\vec{r}) = \sum_G n_G e^{i\hat{G}\cdot\vec{r}} \quad (3.5)$$

onde \hat{G} é um conjunto de vetores ou operadores translação da rede recíproca no espaço de Fourier (espaço recíproco) e n_G (coeficiente de Fourier) determina a amplitude de espalhamento de um feixe de raio x. Temos assim:

$$\hat{G} = u\vec{A} + v\vec{B} + w\vec{C} \quad (3.6)$$

com u, v, w sendo inteiros e

$$\vec{A} = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}; \quad \vec{B} = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}; \quad \vec{C} = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \quad (3.7)$$

Dadas as ferramentas matemáticas necessárias na investigação de uma rede cristalina; analisaremos, a seguir, as propriedades eletrônicas e estruturais do ZnO.

3.2 Caracterização do Cristal de ZnO

O ZnO cristalino mais estável a temperatura ambiente é o de estrutura hexagonal wurtzita. (figura 8).

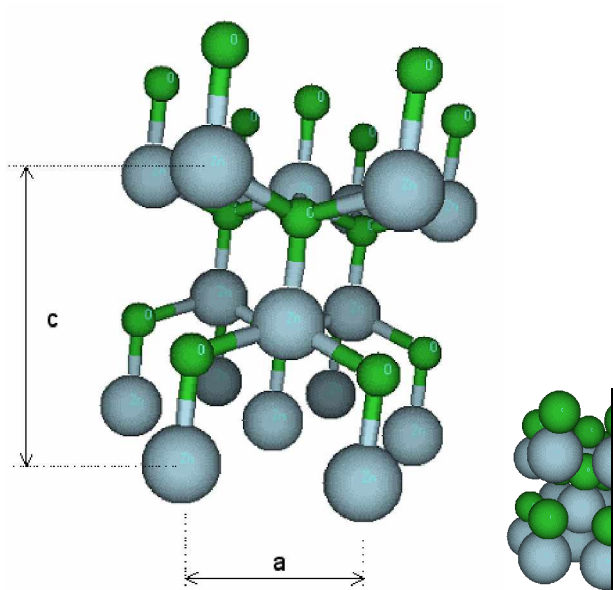


Figura 8: ZnO wurtzita, onde as bolas verdes representam os átomos de O e as maiores azuis são os de Zn .

A estrutura wurtzita pode ser vista como a interpenetração de duas redes hexagonais compactas. Os vetores de translação primitivos da rede espacial hexagonal, componentes do operador translação \hat{R} são:

$$\vec{a} = \left(\frac{\sqrt{3}a}{2} \right) \hat{x} + \left(\frac{a}{2} \right) \hat{y} \quad (3.8)$$

$$\vec{b} = -\left(\frac{\sqrt{3}a}{2} \right) \hat{x} + \left(\frac{a}{2} \right) \hat{y} \quad (3.9)$$

$$\vec{c} = c\hat{z} \quad (3.10)$$

Os vetores que compõe o operador translação \hat{G} no espaço recíproco são:

$$\vec{A} = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \right) \hat{x} + \left(\frac{2\pi}{a} \right) \hat{y} \quad (3.11)$$

$$\vec{B} = -\left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \right) \hat{x} + \left(\frac{2\pi}{a} \right) \hat{y} \quad (3.12)$$

$$\vec{C} = \left(\frac{2\pi}{a} \right) \hat{z} \quad (3.13)$$

A célula unitária do ZnO wurtzita contém 4 átomos. As coordenadas atômicas não relaxadas estão apresentadas na figura (9)

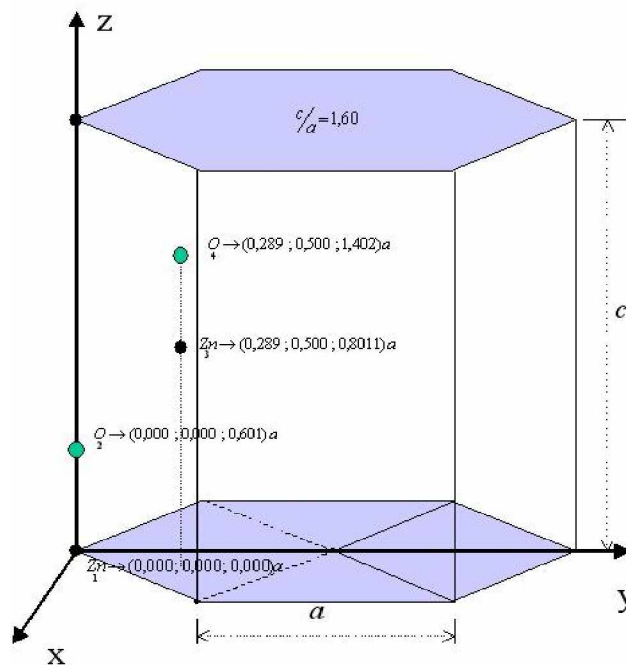


Figura 9: Célula unitária do ZnO wurtzita.

A rede recíproca é semelhante a rede espacial, porém com uma rotação nos eixos x e y. A figura (10) representa os pontos simétricos da primeira zona de Brillouin da rede hexagonal.

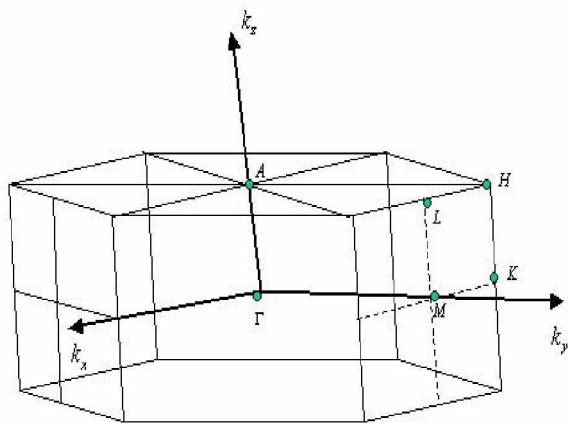


Figura 10: Primeira zona de Brillouin da rede hexagonal

Feita então a caracterização cristalográfica do ZnO, prosseguiremos, a seguir, ajustando os parâmetros de entrada para cálculo das propriedades eletrônicas do cristal.

3.3 Estudo do ZnO

Com uma célula unitária com 4 átomos na base, configurados em uma rede hexagonal, com *mesh Cutoff* de 170 Ry , considerando a base para autofunções de onda como combinação de orbitais atômicos (LCAO – dzp), calculamos o mínimo de energia utilizando o funcional GGA^{PBE} [18] , e obtivemos o valor de $a = 3,335 \text{ \AA}$ para o parâmetro de rede com $c/a = 1,60$. O erro relativo ao parâmetro de rede experimental[19] é de 2,61%. O valor da energia total para o sistema convergido neste parâmetro é de $E = - 4829.57 \text{ eV}$. O gráfico e a tabela a seguir apresentam o procedimento para a convergência considerando o parâmetro de rede a , a *pressão* exercida sobre a célula e a *energia total* calculada.

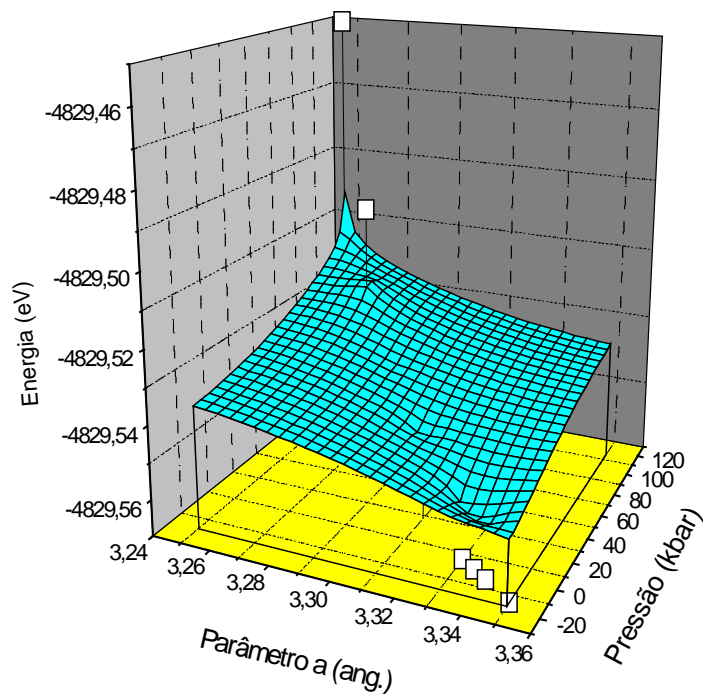


Figura 11: Gráfico representativo da convergência da supercélula de ZnO – 4átomos relacionando a Energia total (eV), pressão sobre o sólido (kbar) e parâmetro de rede a (ang.) considerando a relação $c/a = 1,60$

Tabela 1: Convergência do Parâmetro de rede do ZnO wurtzita com 4 átomos na base .

a (Å)	Pressão (kbar)	Energia (eV)
3,250	114,60	-4829,44
3,270	84,20	-4829,50
3,290	55,90	-4829,53
3,310	27,80	-4829,56
3,330	5,30	-4829,57
3,335	0,30	-4829,57
3,340	-4,30	-4829,57
3,350	-15,1	-4829,57

Queremos que o mínimo de energia seja obtido com menor pressão possível. Levantamos então uma curva comparando a pressão e o parâmetro de rede para o valor mínimo de energia obtido. Obtemos assim o mínimo global de energia.

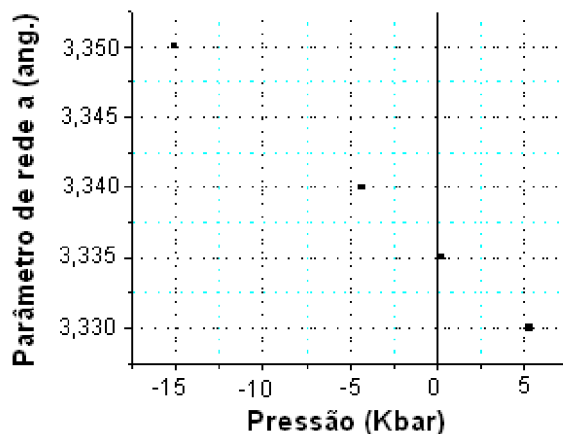


Figura 12: Gráfico Pressão x Parâmetro de Rede utilizado na obtenção do mínimo global de energia do ZnO - bulk – 4 átomos para a relação $c/a = 1,60$

A relação c/a dos parâmetros de rede da estrutura foi otimizada no valor já mencionado de 1,60 considerando um valor de pressão próximo do zero e para um valor mínimo de energia, assim concluindo o ajuste da célula unitária mais estável. Notamos então que as energias menores se apresentavam quando c/a era em torno de 1,60.

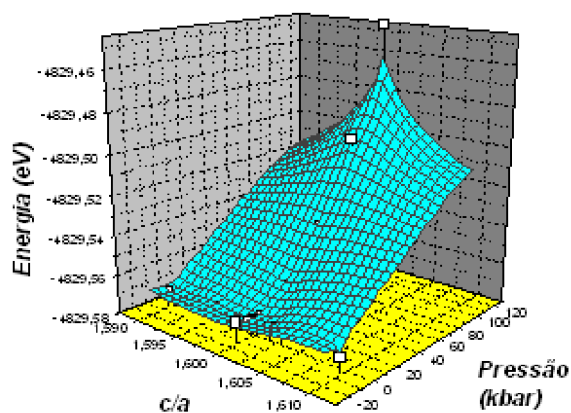


Figura 13: Gráfico representativo da otimização da Energia em função da pressão e da razão c/a dos parâmetros de rede da célula unitária do ZnO – wurtzita – 4 átomos

Calculamos a estrutura de bandas do cristal apresentada na figura 14 e comparamos os autovalores de energia obtidos com resultados teóricos e experimentais indicados na tabela 2

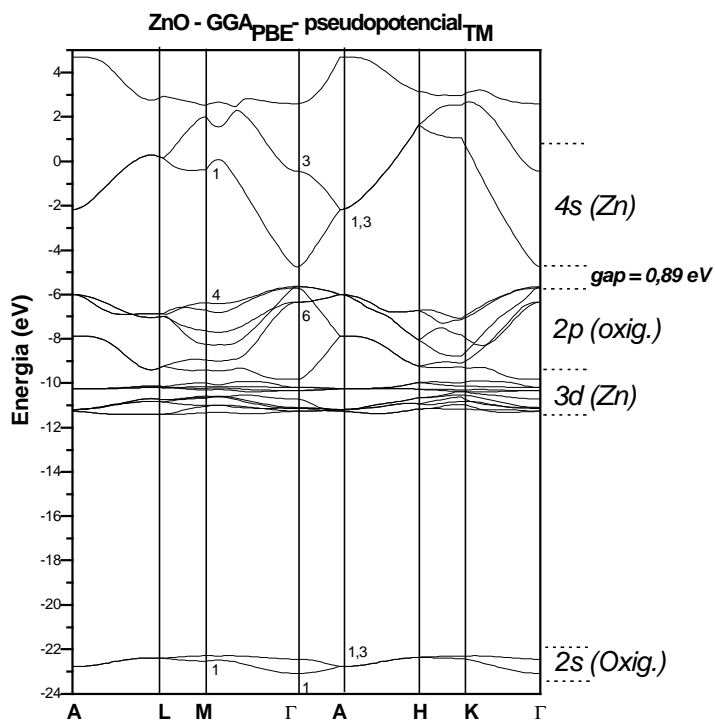


Figura 14: Estrutura de bandas do ZnO – Wurtzita

Tabela 2: Autovalores de energia (tomando como zero o topo da banda de valência) obtidos dos cálculos LDA[20] e Tight Binding[21] comparados com o presente trabalho (em eV).

	LDA	T.B.	Presente Trabalho
$\Gamma 1v$		-20,68	-17,81
$\Gamma 6v$	0,85	-1,52	-0,85
$\Gamma 1c$ (gap)	0,23	3,30	0,89
M1v	-18,02		-17,11
M4v	-0,93		-0,89
M1c	5,34		5,34
A 1,3v	-18,37		-17,48
A 1,3c	3,02	6,11	3,52

O *gap* calculado em nosso trabalho foi de 0,89 eV. Bem menor que o experimental (3,30 eV), esta discrepância é esperada devido ao cálculo com funcional GGA.

Com base no parâmetro de rede obtido, montamos então uma célula com 72 átomos (36 de Zn e 36 de O), representada na Figura 15, afim de obter a energia de formação para posterior estudo de defeitos pontuais, a saber, vacâncias de Zn e O.

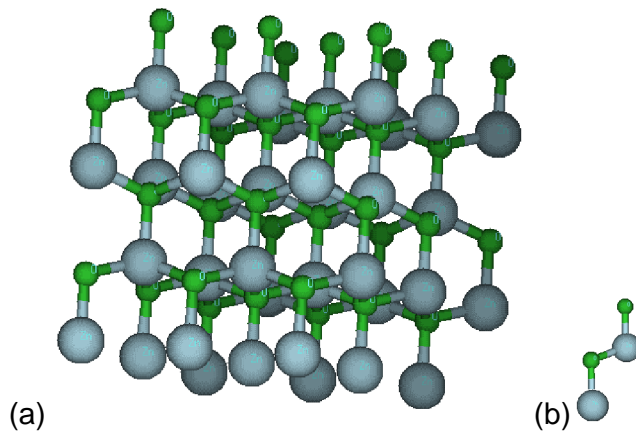


Figura 15: Arranjo atômico do ZnO-*bulk* – wurtzita com 72 átomos(a) e 4 átomos(b), onde os átomos de Zn são as bolas maiores.

A energia de formação do cristal de ZnO com 72 átomos na base da supercélula é $E_{\text{ZnO } 72 \text{ atm}} = -86932,1874 \text{ eV}$, (-2414,780 eV/par) valor satisfatório comparado com o cálculo feito para a supercélula com 4 átomos na base cuja energia total por par de ZnO é de -2414,786 eV.

3.4 Cristal de Zn

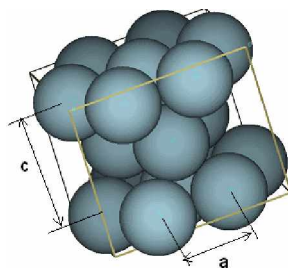


Figura 16: Célula com 17 átomos de Zn na estrutura hexagonal .

Simulamos a estrutura hexagonal do Zn puro com 2 átomos na base da supercélula, utilizando o funcional GGA - PBE. Obtivemos, minimizando a energia total, o parâmetro de rede $a = 2,690 \text{ \AA}$ e $c = 5,057 \text{ \AA}$, com $c/a = 1,88$, com erro relativo ao experimental[22] de 0,9%.

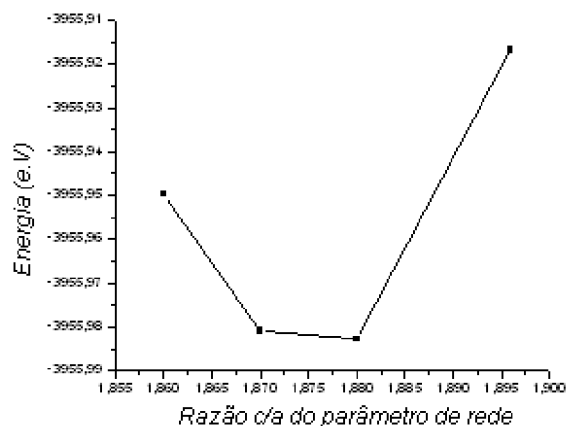


Figura 17: Mínimo de energia em relação a variação de c/a para o parâmetro de rede do Zn – bulk – 2 átomos ($a = 2,69 \text{ ang.}$)

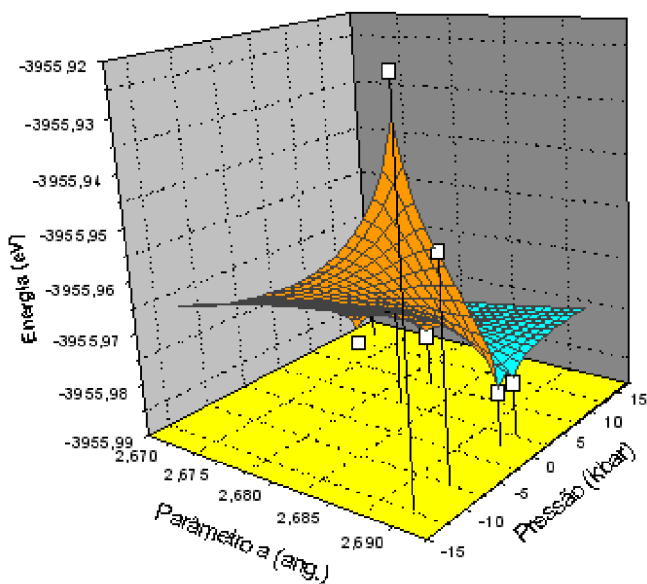


Figura 18: Gráfico representativo da convergência da super-célula de Zn – 2 átomos relacionando a Energia total (eV), pressão sobre o sólido (kbar) e parâmetro de rede a (ang.)

Tabela 3: Convergência para determinação do parâmetro de rede teórico calculado no Zn metálico com Siesta-GGA-PBE-pseudopotencial, $k_{grid\ cutoff} = 18.0\ bohr$ (128 pontos k)

.a (Å)	.c/a	Pressão (kbar)	Energia (eV)
2,67	1,880	14,25	-3955,96
2,67	1,896	11,86	-3955,96
2,68	1,860	2,4	-3955,97
2,68	1,880	7,22	-3955,96
2,69	1,860	-7,57	-3955,95
2,69	1,870	2,48	-3955,96
2,69	1,880	0,11	-3955,98
2,69	1,896	-12,34	-3955,97

3.5 A molécula de O₂ e o Átomo de Zn

Simulamos tanto os átomos isolados de O e Zn como também a molécula de O₂ fixando uma supercélula cúbica “exagerada” de aresta 20 Å obtendo as energias de cada sistema. A finalidade destes cálculos é determinar e comparar as energias de formação da molécula e dos cristais com outros cálculos teóricos e experimentais (calor de formação) e confirmar os valores de energia obtidos pelos nossos cálculos das supercélulas de ZnO e Zn.

Tabela 4: Energia total dos átomos Zn e O e da molécula O₂ calculados com Siesta-GGA-PBE-pseudopotencial.

	Zn	O	O₂
Energia (eV)	-1976,1535	-430,6106	-867,0757

3.6 Energias de formação do O₂, cristal de Zn e cristal de ZnO

Calculamos e comparamos as energias de formação da molécula de O₂, dos cristais de Zn e ZnO com outros resultados, um teórico obtido por Meyer [23] e outro experimental [24], afim de verificar a confiabilidade dos nossos cálculos.

Utilizamos os resultados do *bulk* de Zn com 2 átomos na base (Tabela 4), do *bulk* de ZnO com 4 átomos (Tabela 1) e da simulação dos átomos de O e Zn isolados; e da molécula de O₂ (Tabela 4). A equação (3.14), a seguir, expressa a energia de formação de um dado sistema :

$$E_{bulk}^{form} = \frac{E_{bulk/molec}^{total}}{2} - \sum_i n_i E_i^{átomo\ isol.} \quad (3.14)$$

Utilizando a equação acima obtivemos os valores das energias de formação dos sistemas apresentados na tabela abaixo.

Tabela 5: Cálculo das energias de formação E_f (em eV/átomo) para a molécula de O₂ isolada e para os cristal de Zn (2 átomos) e (em eV/par) para o cristal de ZnO (4 átomos). O calor de formação experimental $H_{f(exp)}$ [24] foi obtido em temperatura $T = 298$ K e à pressão $p = 1$ bar.

(eV)/átomo	O ₂	Bulk Zn	Bulk ZnO
<i>E_{form} (presente trabalho)</i>	-5,85	-1,83	-3,26
<i>E_{form}-LDA [23]</i>	-6,61	-1,12	-2,84
<i>H_{form} (exp.) [24]</i>	-5,17	-1,35	-3,50

4. Vacâncias de oxigênio e Zn no cristal ZnO.

4.1 Introdução

Dada a variedade de aplicações do ZnO em materiais eletrônicos, faz-se importante a investigação não só de defeitos extrínsecos mas de defeitos nativos, pois, estes modificam as propriedades eletrônicas do cristal.

O cristal puro de ZnO tem sido foco de muitas análises teóricas [25 – 31]. No entanto, estudos computacionais de defeitos físicos em ZnO são mais limitados.

A estrutura atômica e eletrônica dos defeitos nativos em ZnO tem sido submetida a uma variedade de investigações experimentais, e.g., ressonância eletrônica paramagnética (EPR), [32 – 35], luminescência catódica [36], espectroscopia transiente de nível profundo [37], entre outras.

Existe a controvérsia quanto ao defeito pontual predominante no ZnO. O método experimental aniquilação de pósitron [36] aponta a vacância de Zn como defeito predominante. Outros autores [38 – 40] indicam o contrário: “vacâncias de oxigênio são mais comuns”.

Outro exemplo controverso acerca da causa do comportamento luminescente do ZnO é atribuído aos defeitos intrínsecos no material. Dentre as especulações existentes, vacâncias de oxigênio [41] e de Zn podem ser responsáveis pela emissão de luz na faixa verde do ZnO.

A seguir faremos um breve comentário a respeito das vacâncias de oxigênio e Zn, calculando suas energias de formação, e apresentando demais propriedades eletrônicas e estruturais.

4.2 Vacância em uma rede cristalina (breve comentário teórico)

Um defeito pontual nativo em um cristal é uma entidade que causa uma interrupção na periodicidade da rede. Pode-se dizer que os defeitos ocorrem em duas circunstâncias:

A) Um átomo se encontra em uma posição diferente da regular na rede cristalina; os defeitos podem ser *substitucionais intrínsecos* ou *intersticiais intrínsecos*.

B) Um átomo é removido de sua posição na rede; o defeito é uma *vacância*.

A vacância é caracterizada pela quebra de ligações inter-atômicas e conseqüente remoção de um átomo de sua posição original na rede. As ligações rompidas podem formar novas ligações levando a um deslocamento dos átomos próximos ao defeito. As novas ligações dependem do estado de carga da vacância. O deslocamento atômico na vizinhança da vacância pode se configurar de forma simétrica (relaxações) ou assimétrica (distorções).

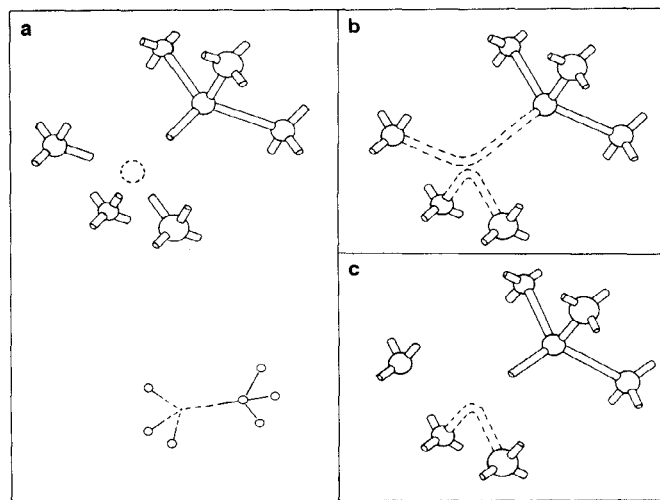


Figura 19: Vacância na rede cristalina do diamante. (a) Quatro ligações são quebras formando a vacância. (b) Vacância neutra V^0 ; duas novas ligações causando distorção no local. (c) Vacância positiva V^{+1} causando uma ligação mais fraca e outra distorção localizada. (figura transcrita da ref. 46)

4.3 Energia de formação E_{form} de um defeito com carga q

As energias de formação dos defeitos são calculadas utilizando as energias totais das super-células. Para sistemas combinados, as energias de formação dependem dos potenciais químicos atômicos. Se considerarmos que o defeito (vacância no nosso caso) tem estado de carga não nulo, adiciona-se na equação o potencial químico eletrônico, i.e., a Energia de Fermi.

Para um defeito com estado de carga q , em um *bulk* de ZnO a energia de formação é dada por:

$$E_{form}(q) = E_T^d - E_T^{bulk} - n_{Zn}\mu_{Zn} - n_O\mu_O + q(E_F - E_V) \quad (4.1)$$

onde E_T^d é a energia total da super-célula (*bulk*) de ZnO com o defeito pontual podendo estar carregado com carga q ; E_T^{bulk} a energia total do *bulk* sem o defeito, n_{Zn} e n_O são os números de átomos de Zn e oxigênio que retirados ou colocados no *bulk*; μ_{Zn} e μ_O são os potenciais químicos atômicos, E_F é a energia de Fermi e E_V , a energia do topo da banda de valência.

Os potenciais químicos atômicos μ_{Zn} e μ_O variam conforme o “ambiente” de onde é “retirado” o átomo. Assim, podemos, por exemplo, dizer que o cristal de ZnO se forma devido a diferença entre os potenciais químicos de cada átomo no cristal de ZnO (μ_{Zn}^{ZnO} e μ_O^{ZnO}), do átomo de Zn no cristal de Zn ($\mu_{Zn}^{Zn\ metal}$) e do oxigênio na molécula de O_2 ($\mu_{O_2}^{O_2}$). Dizemos que as condições para a formação do cristal de ZnO são:

$$\mu_{Zn}^{ZnO} < \mu_{Zn}^{Zn\ metal} \quad e \quad \mu_O^{ZnO} < \mu_{O_2}^{O_2} \quad (4.2)$$

Equacionando a energia de formação E_{ZnO}^{form} do composto ZnO a partir dos potenciais químicos descritos temos:

$$E_{ZnO}^{form} = \mu_{Zn}^{ZnO} - \mu_{Zn}^{Zn\ metal} + \mu_O^{ZnO} - \mu_O^{O_2} \quad (4.3)$$

A energia de formação das vacâncias no ZnO – *bulk* dada pela equação (4.1) é limitada por duas condições extremas definidas pela natureza química dos elementos (Zn e O) combinados. Procederemos agora, de forma a explicitar quais são estes extremos.

A equação (4.3) pode ser escrita de duas formas:

$$\mu_{Zn}^{Zn\ metal} + E_{ZnO}^{form} = \mu_{Zn}^{ZnO} + \mu_O^{ZnO} - \mu_O^{O_2} \quad (4.4)$$

ou

$$\mu_O^{O_2} + E_{ZnO}^{form} = \mu_{Zn}^{ZnO} + \mu_O^{ZnO} - \mu_{Zn}^{Zn\ metal} \quad (4.5)$$

Se compararmos as equações (4.4) e (4.5) com as desigualdades (4.2) temos:

$$\mu_{Zn}^{Zn\ metal} + E_{ZnO}^{form} < \mu_O^{O_2} + \mu_{Zn}^{ZnO} - \mu_O^{O_2} \quad (4.6)$$

e

$$\mu_O^{O_2} + E_{ZnO}^{form} < \mu_{Zn}^{Zn\ metal} + \mu_O^{ZnO} - \mu_{Zn}^{Zn\ metal} \quad (4.7)$$

Podemos então concluir que as vacâncias se formam limitadas pelos intervalos:

$$\mu_{Zn}^{Zn\ metal} + E_{ZnO}^{form} < \mu_{Zn}^{ZnO} < \mu_{Zn}^{Zn\ metal} \quad (4.8)$$

e/ou

$$\mu_O^{O_2} + E_{ZnO}^{form} < \mu_O^{ZnO} < \mu_O^{O_2} \quad (4.9)$$

Com base nos intervalos (4.8) e (4.9) podemos observar a variação dos potenciais químicos atômicos levando em consideração as condições extremas de excesso de Zn e excesso de oxigênio:

Tabela 6: limites para o potencial químico μ_{Zn}^{ZnO} na formação das vacâncias de Zn e oxigênio.

rico em Zn:	$\mu_{Zn}^{ZnO} \rightarrow \mu_{Zn}^{Zn\ metal}$	$\mu_O^{ZnO} \rightarrow \mu_O^{O_2} + E_{ZnO}^{form}$
Rico em oxigênio:	$\mu_{Zn}^{ZnO} \rightarrow \mu_{Zn}^{Zn\ metal} + E_{ZnO}^{form}$	$\mu_O^{ZnO} \rightarrow \mu_O^{O_2}$

Assim, dizemos que a energia de formação da vacância depende do valor μ_{Zn}^{ZnO} e μ_O^{ZnO} que são limitados como mostrados na Tabela 6.

4.4 Energia de formação das Vacâncias

Através do formalismo demonstrado na secção 4.3, calculamos as energias de formação das vacâncias na super-célula de ZnO. Consideramos vacâncias de Zinco e oxigênio com estados de cargas neutros.

Utilizamos o mesmo pseudo-potencial, energia de corte e raio de corte dos pontos K usados para o cálculo da energia total do cristal puro. O método e funcionais também não foram mudados. A energia de formação da vacância é uma função do potencial químico eletrônico como vimos na equação 4.1;

$$E_{form}(q) = E_T^d - E_T^{bulk} - n_{Zn}\mu_{Zn} - n_O\mu_O + q(E_F - E_V) \quad (4.1).$$

Aqui, o termo $q(E_F - E_V)$ da equação se anula considerando estados nulos de carga.

O pacote computacional que utilizamos em nosso trabalho garante maior exatidão no cálculo de defeitos carregados apenas às células cúbicas. Para uma super-célula hexagonal o programa não imputa o *background* de cargas necessário na convergência de energia de *bulk* com estado de carga. Contudo testamos os estados de cargas das vacâncias comparando os com outros trabalhos teóricos para assim avaliarmos se refutaríamos ou consideraríamos razoáveis as energias de formação das vacâncias de O e Zn carregadas. Assim

procedemos e confirmamos a inviabilidade de tais resultados. Continuamos, então a estudar os defeitos sem considerar estados de carga.

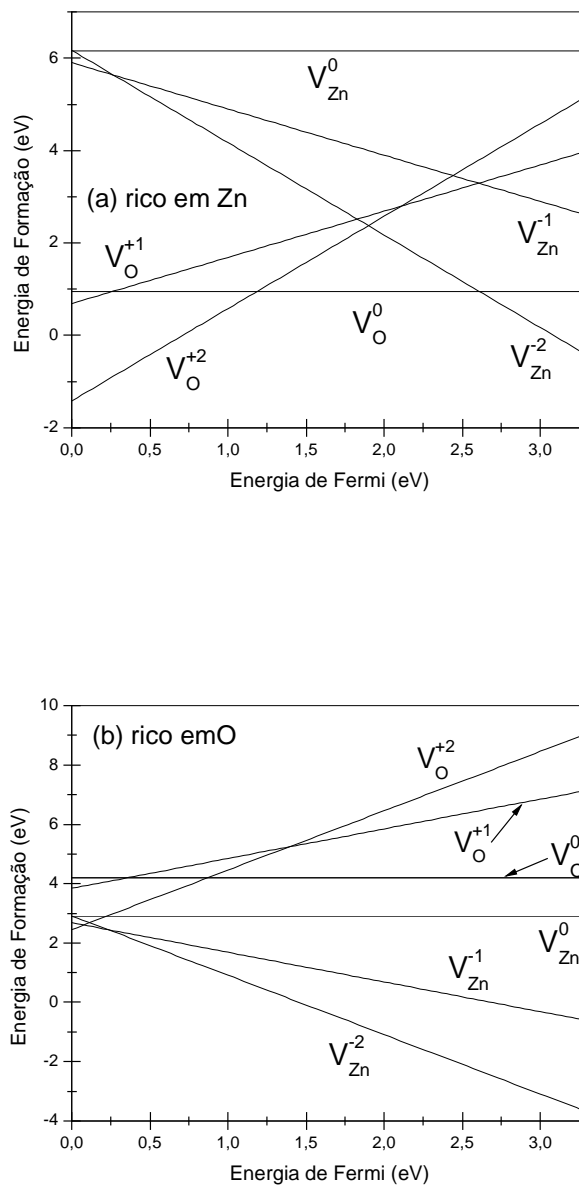


Figura 20: Cálculo da Energia de Formação para as vacâncias em função da energia de Fermi para os potenciais químicos μ_{Zn} e μ_O nos limites rico em Zn(a) e rico em oxigênio(b).

Tabela 7: Energia de Formação (E_{form}) das vacâncias de Zn e O no cristal de ZnO. A Energia de Fermi E_F é considerada zero no topo da banda de valência e 3,36 eV (*gap experimental*) para o mínimo da banda de condução.

Vacância	Carga	$E_{form}(vaco\ em\ Zn)\ e$ $E_f = 0\ eV$	$E_{form}(vaco\ em\ Zn)\ e$ $E_f = 3,36\ eV$	$E_{form}(vaco\ em\ O)\ e$ $E_f = 0\ eV$	$E_{form}(vaco\ em\ O)\ e$ $E_f = 3,36\ eV$
Zn	0	6,155	6,155	2,896	2,896
Zn	-1	5,901	2,540	2,684	-0,676
Zn	-2	6,170	-0,550	2,910	-3,810
O	0	0,949	0,949	4,208	4,208
O	+1	0,690	4,050	3,846	7,206
O	+2	-1,420	5,300	2,457	9,177

Os resultados apresentados nos levaria a concluir que as vacâncias carregadas seriam mais presentes no cristal de ZnO. Isso não é necessariamente verdade, pois como discutimos acima, não há confiabilidade no cálculo de estados de cargas dos defeitos para nossa estrutura. Isto é também confirmado pelas discrepâncias com outros trabalhos teóricos [37-40] e pelos valores das energias fisicamente não razoáveis. Sabe-se que na maioria das literaturas há uma concordância em relação à presença de vacâncias de Zn no ZnO cristalino; e resultados experimentais confirmam este fato.[37].

A presença de vacâncias de oxigênio é controversa. Alguns pesquisadores [38-40] encontraram baixas energias de formação destas vacâncias. De acordo com nossos cálculos concluímos que vacâncias de oxigênio em ZnO são mais estáveis em meio rico em Zn.

4.5 Relaxações atômicas

Construímos uma supercélula de 71 átomos (36 oxigênios e 35 Zn) simulando a vacância de Zn e obtivemos, através dos cálculos dos Primeiros princípios, utilizando o funcional GGA^{PBE}, a energia total do *bulk* de ZnO com 71 átomos. Utilizamos o pseudo-potencial e adicionamos os orbitais 3d do Zn na

valência, tornando os resultados dos cálculos mais apurados. Simulamos vacâncias de Zn com estado de carga neutro. A figura 21 apresenta o *bulk* de ZnO, a quebra das ligações tetraédrica entre um átomo de Zn e 4 átomos de oxigênio, e as novas ligações formadas entre os oxigênios e a vizinhança em torno do defeito.

Construímos outra super-célula de 71 átomos (35 oxigênios e 36 Zn) simulando a vacância de oxigênio. Utilizamos os mesmos parâmetros dos cálculos do de energia total do *bulk* de ZnO com 72 átomos e da vacância de Zn. Simulamos vacâncias de oxigênio com estado de carga neutro. A figura 21 apresenta igualmente o *bulk* de ZnO, a quebra das ligações tetraédrica entre um átomo de oxigênio e 4 átomos de Zn, e as novas ligações formadas entre os átomos de Zn e a vizinhança em torno do defeito.

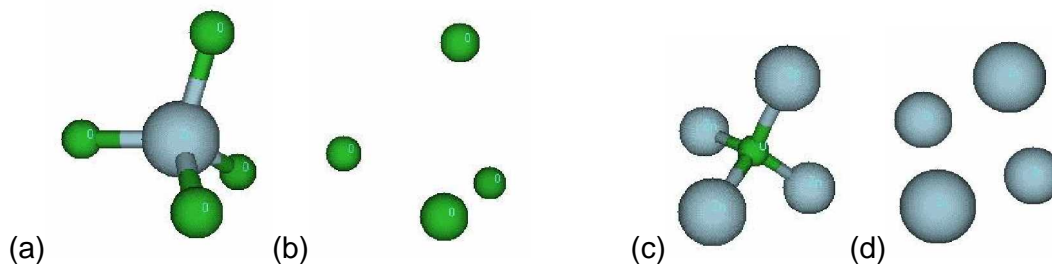


Figura 21: representação da posição do átomo de Zn ligado aos 4 átomos de O vizinhos (a) e, posterior vacância de Zn (b) alterando as posições atômicas e distâncias dos 4 átomos religantes na rede ZnO-bulk com 71 átomos. Representação da posição do átomo de O ligado aos 4 átomos de Zn vizinhos (c) e, posterior vacância de O (d) alterando as posições atômicas e distâncias dos 4 átomos religantes na rede ZnO-bulk com 71 átomos

Calculamos as relaxações atômicas dos primeiros vizinhos (4 átomos) em torno da vacância considerada. Observamos deslocamentos divergentes das vacâncias de Zn e O. A Tabela 8 apresenta quantitativamente os deslocamentos atômicos nas vacâncias de Zinco e Oxigênio. Para a vacância de Oxigênio os deslocamentos relativos às distâncias iniciais no ZnO puro se configuraram em cerca de 22%, com maior deslocamento do Zn vizinho, na direção [-100]. Para a

vacância de Zn as relaxações relativas ficaram em torno de 8% com maior deslocamento de um O vizinho na direção [100].

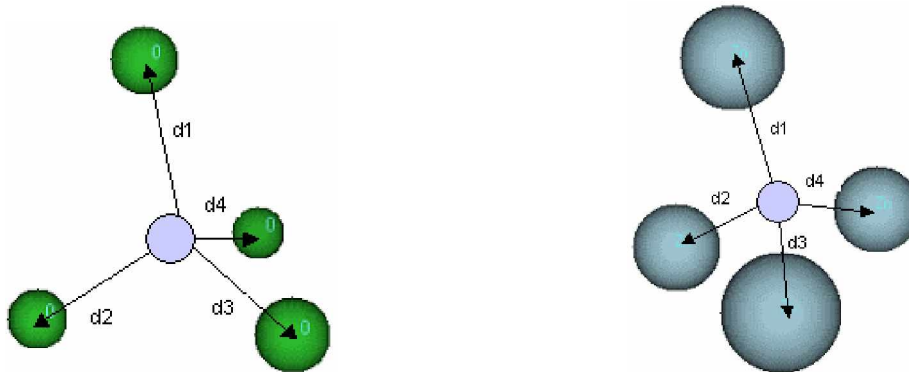


Figura 22: esquema demonstrativo das distâncias em relação ao centro do defeito obtidas para as vacâncias de Zn(a) e O(b). Comparação feita com as distâncias atômicas do ZnO-bulk-72 átomos.

Tabela 8: relaxações atômicas nas vacâncias de Zn e oxigênio.

Vacância	Deslocamento por átomo vizinho (%)
Zn	(1) – 9,8 (2) – 7,9 (3) – 8,9 (4) – 8,6
O	(1) – 24,4 (2) – 21,6 (3) – 22,0 (4) – 22,0

4.6 Estados no *gap* devido as vacâncias

A ocorrência de um defeito em um cristal causa níveis de energia no *gap*. No caso de vacâncias no cristal de ZnO esperamos a ocorrência de estados intermediários, entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução. Assim, obtivemos os autovalores de energia no ponto Γ a fim de avaliar os níveis de impureza no *gap* determinado pelas vacâncias.

É observado experimentalmente que o ZnO apresenta uma luminescência na cor verde, em torno de 2,4 e 2,5 eV. [41,42]. Há um estudo teórico [44] sugerindo que a vacância de Zn é uma possível causa desse comportamento. Entretanto um trabalho experimental [45] sugere a vacância de O. Nossos resultados mostram que o nível de energia dos estados no *gap* tanto para a vacância de Zn como para a de O, em seus estados neutros, encontram-se próximo ao topo da banda de valência. Esses níveis parecem não serem os responsáveis pela luminescência no verde considerando o GAP de 3,36 eV.

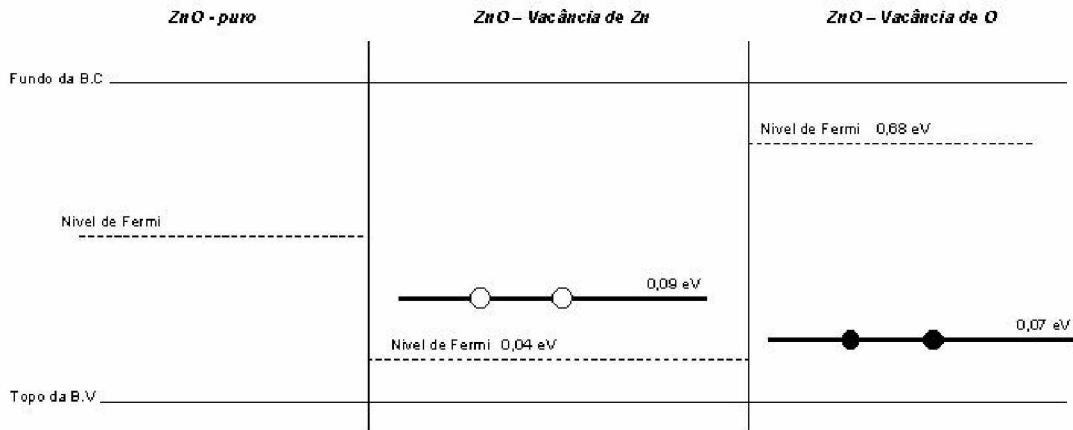


Figura 23: níveis de energia no *gap* devido as vacâncias de Zn e de O. Na vacância de Zn a presença de um nível degenerado a 0,09 eV do topo da banda de valência. Na vacância de O aparece um nível a 0,07 eV do topo da banda de valência.

5. Falhas de Empilhamento no Cristal de ZnO wurtzita.

Sabe-se que defeitos extensos afetam as propriedades mecânicas e eletrônicas dos semicondutores[47]. Há estudos teóricos focando a interação de defeitos pontuais e “dislocations” [47]. As “stacking faults” (SF) ou falhas de empilhamento, que são defeitos extensos bidimensionais tem sido investigadas na última década experimentalmente e teoricamente. [48-52]. T.M Schmidt e outros [53] sugerem a investigação de interações entre defeitos pontuais e SF a fim de verificar seus efeitos nas propriedades eletrônicas e estruturais de semicondutores.

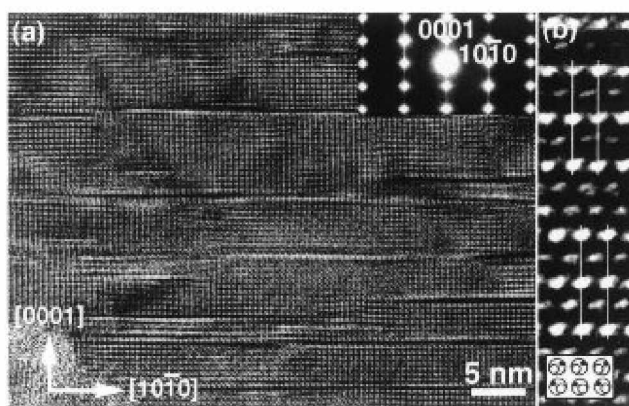


Figura 24: Transcrita da ref.[52](a) *Plan-view HREM image* de um filme de ZnO mostrando a presença de defeitos planares. (b) Imagem aumentada da *stacking fault*. Os círculos pequenos e os grandes correspondem aos átomos de Zn e O respectivamente.

Estudamos no presente trabalho, embasados na metodologia teórica que utilizamos até agora, a possibilidade de ocorrência da SF em ZnO, bem como a interação, entre a SF e as vacâncias de Zn e Oxigênio.

Nosso “bulk” de ZnO wurtzita é composto de 108 átomos (56 pares de ZnO) onde simulamos uma SF do tipo $\dots AaBbAaCcAaBb\dots$ na direção [001].

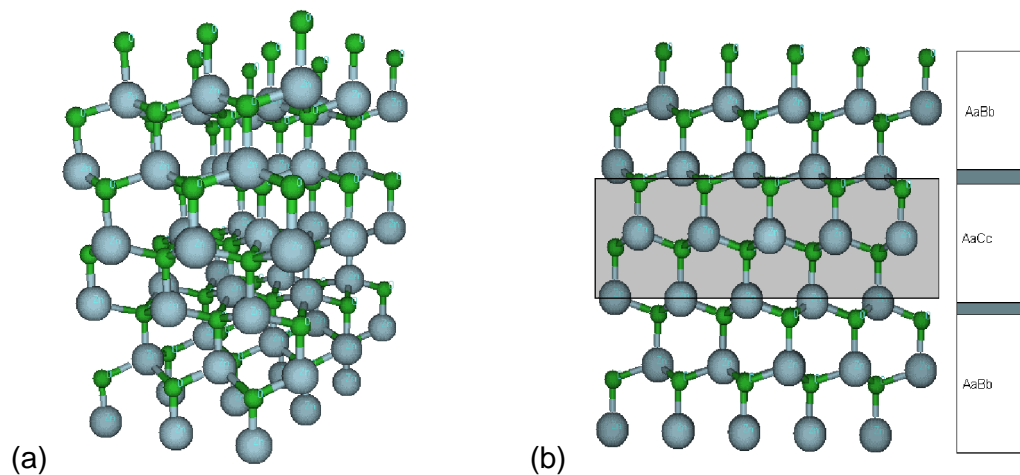


Figura 25: (a) supercélula SF de ZnO de 108átomos em perspectiva. (b) vista lateral da supercélula SF onde a região hachurada representa os átomos do plano (001) deslocados.

5.1 Energia de formação da SF.

A energia de formação da SF obtida é de +0,19 eV ou +2,2 meV/Å² . Nossos cálculos apontam para uma não naturalidade na formação da estrutura proposta. Porém o baixo valor da energia de formação da SF encontrada aponta para um crescimento espontâneo de cristais que contenham a configuração de SF que simulamos. É interessante lembrarmos, também que as SFs em ZnO são observadas experimentalmente [52]. Essa formação deve ocorrer devido a processos dinâmicos durante o crescimento do ZnO.

5.2 Energia de Formação das vacâncias na presença de SF's.

Verificamos, também se haveria maior ou menor facilidade de existência das vacâncias em um sistema cristalino com a Falha de Empilhamento proposta no item 5.1. Calculamos então o custo energético das vacâncias de O e Zn em seus estados de carga neutros.

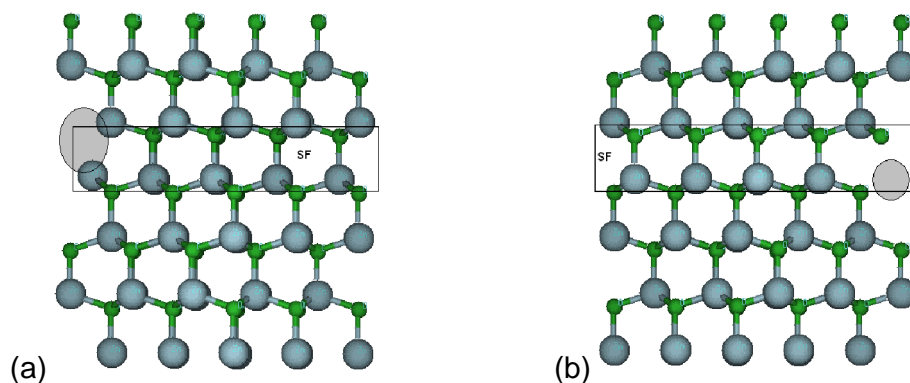


Figura 26: super-célula SF em ZnO de 107átomos com vacância de O (a); e com vacância de Zn (b).

Consideramos, para cálculo da energia de formação das estruturas representadas acima que o crescimento se dá em dois diferentes ambientes. Ambiente rico em O e rico em Zn. Para isso utilizamos a equação 4.1 para obter a energia de formação sujeita às condições do potencial químico dependente do ambiente (tabela 6). Tal demonstração está contida no capítulo 4 do nosso trabalho. Obtemos um indicador favorável para a ocorrência das vacâncias na presença da SF no *bulk*. Sendo assim, mais estável a formação destes defeitos no plano da SF comparando ao cristal puro. Na vacância de oxigênio ocorreu um abaixamento de 0,54 eV em relação a energia de formação do defeito no cristal puro. A vacância de Zn forma-se com energia 0,29 eV mais baixa.

Tabela 9: Energias de formação da Vacância de Zn no *bulk* de ZnO sem SF e na presença das SF

Vacância de Zinco	<i>Rico em Zn</i>	<i>Rico em O</i>
<i>Com a SF</i>	5,865 eV	2,606 eV
<i>Sem a SF</i>	6,155 eV	2,896 eV

Tabela 10: Energias de formação da Vacância de O no *bulk* de ZnO sem SF e na presença das SF

Vacância de Oxigênio	Risco em Zn	Risco em O
Com a SF	0,408 eV	3,669 eV
Sem a SF	0,909 eV	4,208 eV

5.3 Estados no *gap* devido as Falhas de Empilhamento

Esperamos também que as Falhas de Empilhamento em um cristal cause o aparecimento de estados eletrônicos de energia no *gap* assim como já verificamos essa ocorrência devido às vacâncias no item 4.6 desse trabalho.

Verificamos esses estados eletrônicos no *bulk* com 108 átomos de ZnO com a Falha (SF) descrita neste capítulo e posteriormente, fizemos o mesmo com as vacâncias de Zn e O localizadas no plano da falha.

Ao compararmos os níveis no *gap* das vacâncias com a presença das FE e sem a presença das FE (secção 4.6), percebemos uma elevação considerável no nível doador para a FE com vacância de Zn para 0,51 eV da banda de valência, distanciando-se de 2,8 eV da banda de condução levando em conta o *gap* experimental (3,36 eV). Esse resultado seria o mais próximo para se explicar o mecanismo de emissão luminosa na faixa verde do ZnO que seria experimentalmente 2,4 a 2,5 eV. Assim poderíamos apontar uma possível causa da luminescência verde do ZnO como sendo a combinação de vacância de Zn e SF no cristal.

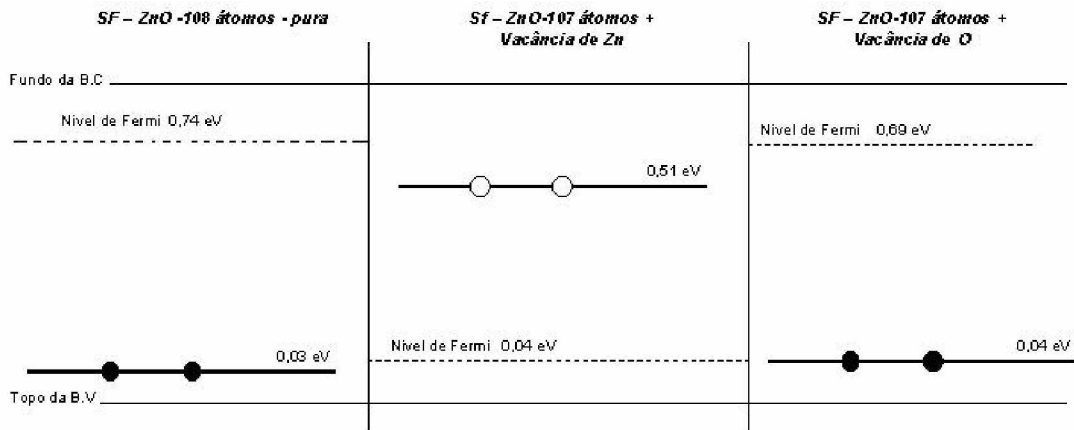


Figura 27: níveis de energia no *gap* (*ponto Γ*) no cristal de ZnO com uma SF tipo AaBbAaCcAa 108 átomos e no mesmo *bulk* com a presença das vacâncias de Zn e O no plano da falha. No cristal puro com a SF ocorre um nível aceitador degenerado de 0,03 eV acima do topo da banda de valência. Com a vacância de Zn, observa-se a presença de um nível doador degenerado a 0,51 eV do topo da banda de valência. Na vacância de O aparece um nível aceitador a 0,04 eV do topo da banda de valência.

6. CONCLUSÃO

Finalizamos nossa pesquisa colocando a disposição da comunidade científica resultados acerca de defeitos pontuais e planares no cristal de ZnO. Acreditamos que o estudo das vacâncias de oxigênio e Zn em ZnO possa servir de base para a explicação da luminescência na faixa de frequência verde do semicondutor em questão entre outras possíveis pesquisas desse material que tem estado bastante em voga na última década.

Até o presente momento não se calculou estruturas de ZnO utilizando bases de orbitais atômicos. Assim, nosso presente trabalho trás uma identificação da estrutura eletrônica, parâmetros de rede, bandas e *gap* deste semicondutor utilizando esse método, reforçando ainda mais o aparato teórico para estudo de demais propriedades do material.

Lançamos também informações inéditas com respeito às energias de formação de *SF's* em ZnO puro e observamos uma maior estabilidade na ocorrência de vacâncias em ZnO na presença das *SFs*.

Verificamos também que as vacâncias de Zn na presença das *SFs* apresentam um nível na banda proibida indicando uma possível explicação para a emissão de frequência na faixa verde observada experimentalmente no ZnO.

A caracterização do ZnO bem como as propriedades estudadas nessa pesquisa pretendem modestamente constituir, acima de tudo, ferramental para novas pesquisas e inovadoras conclusões dos pesquisadores que atuam na área da Física de Semicondutores.

REFERENCIAS

- [1] W. Heisenberg, citado em Capra (1975), p.50.
- [2] W. Heisenberg, citado *ibid.*, p.53.
- [3] A. Einstein, citado *ibid.*, p.42.
- [4] P. Hohenberg e W.Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [5] W.Kohn e L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [6] T.K. Gupta. Am. Ceram. Soc. 73. 1817 (1990).
- [7] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voight e B. E. Gnade, J. Appl. Phys. 79. 7983 (1996).
- [8] F. C. Lin, Y. Takao, Y. Shimizu and M. Egashira, J. Am. Ceram. Soc. 78, 2301 (1993).
- [9] K. L. Chopra and S. R. Das, *Thin Film Solar Cells* (Plenum, New York, 1983)
- [10] K. L. Chopra, S. Major, e D. K. Pandya, *Thin Solid Films* 102, 1 (1983).
- [11] D. C. Reynolds, D. C. Look, e B. Jogai, Solid State Commun. 99, 873 (1996).
- [12] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen, e T. Goto, Appl. Phys. Lett. 70, 2230 (1997).

- [13] M. Schlüter and L. J. Sham, *Phys today*, February 1982 p. 36.
- [14] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzenhof, *Phys. Ver. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [15] C. Hering, *Phys. Rev.* 57, 1169 (1940).
- [16] A. Zunger e M. Cohen, *Phys. Rev. B* 18, 5449 (1978).
- [17] N. Troullier e J. L. Martins, *Phys. Rev. B* 43, 1993 (1991).
- [18] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzenhof, *Phys. Ver. Lett.* 78, 1396 (1997).
- [19] O. Madelung, M. Schulz, e H. Weiss, *Numerical Data and Functional relationships in Science and Technology* (Springer – Verlag, Berlin, 1982). Vol 17.
- [20] P. Schöer, P. Krüger e J. Pollmann, *Phys. Rev. B.* 47, 6971 (1993).
- [21] A. Kobayashi, O. F. Sankey, S. M. Voltz e J. D. Dow, *Phys. Rev. B*, 28, 935 (1985).
- [22] Wychoff, ASM, *International Handbook Committee, metals Handbook* (ASM, Materials Park, OH, 1990) vol. 2.
- [23] B. Meyer, *Phys. Rev. B* 69, 045416 (2004).
- [24] *NIST Chemistry WebBook*, editado por P.J Linstrom e W. G. Malard, NIST Standard Reference Database No. 69 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 2001) (<http://webbook.nist.gov>).
- [25] T. Kamiya, *J. Phys. Chem. Solids* 44, 365 (1983).
- [26] J. E. Jaffe e A. C. Hess, *Phys. Rev. B.* 48, 7903 (1993).

- [27] C. K. Yang e K. S. Dy, *Solid State Commun*, 88, 491 (1993).
- [28] Y. N. Xu e W. Y. Ching, *Phys. Rev. B*. 48 4335 (1993).
- [29] P. Schöer, P. Krüger e J. Pollmann, *Phys. Rev. B*. 47, 6971 (1993).
- [30] A. Dal Corso, M. Posternak, R. Resta, e A. Baldereschi, *Phys. Ver. B*. 50, 10 715 (1994).
- [31] D. Vogel, P. Krüger, e J. Pollmann, *Phys. Rev. B* 52, 14316 (1995).
- [32] A. Hausmann e B. Schallenberger, *Z. Phys. B*. 31, 269 (1978).
- [33] A. Pöpl e G. Völkel, *Phys. Status Solidi A*. 121, 195 (1990).
- [34] V. A. Nikitenko, *Zh. Prikl. Spektrosk.* 57, 367 (1992).
- [35] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, e J. A. Voigt, *Appl. Phys. Lett.* 68, 403 (1996)
- [36] J. Zhong, A. H. Kitai, P. Mascher, e W. Puff, *J. Electrochem. Soc.* 140. 3644 (1993).
- [37] J. C. Simpson e J. F. Cordaro, *J. Appl. Phys.* 63, 1781 (1988) e 68, 6760 (1990).
- [38] G. D. Mahan, *J. Appl. Phys.* 54. 3825 (1983).
- [39] J. W. Hoffman e I. Lauder, *Trans. Faraday Soc.* 66. 2346 (1970).

- [40] E. Ziegler, A. Heinrich, H. Oppermann, e G. Stover. Phys. Status Solidi A 66, 635 (1981).
- [41] D. C. Reynolds, D.C. Look, B. Jogai, e H. Morkoç, Solid State Commun. 101, 643 (1997).
- [42] R. B. Lauer, J. Phys. Chem. Solids 34. 249 (1973)
- [43] F. A. Kröger e H. J. Vink, J. Chem. Phys. 22, 250 (1954).
- [44] A. F. Kohan, G. Ceder, e D. Morgan, e Chris G. Van de Walle. Phys. Rev. B. 61 15019 (2000).
- [45] Q. P. Wang, D.H. Zhang, Z.Y. Xue e X.J. Zhang. Optimal Materials, 26 23 (2004)
- [46] M. Lannoo e J. Bourgoin, *Point Defects in Semiconductors vol. 1* (Springer – Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1981) p. 003.
- [47] H. Alexander, em *Dislocations in Solids*, editado por F. R. N. Nabarro (Elsevier, Amsterdam, 1986), Vol. 7, p. 115.
- [48] P. Käckell, J. Furthmüller, e F. Bechstedt, Phys. Rev. B 58, 1326 (1998)
- [49] C. Stampfl e C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B 57, 15052 (1998)
- [50] A. Antonelli, T. M. Schmidt, e A. Fazzio, Phys. Rev. B 60, 4711 (1999)
- [51] J. F. Justo, A. Antonelli, T. M. Schmidt, e A. Fazzio, Physica B 273-274, 473 (1999)
- [52] S. –H. Lim e D. Shindo Phys Rev. Lett. 86, 3795 (2001)

[53] T.M. Schmidt, J.F. Justo e A. Fazzio, Appl.Phys.Lett. Vol.78, No. 7 p.907. (2000)

[54] S.B. Zhang, S.-H. Wei, e Alex Zunger, Phys. Rev. B. Vol.63, 075205. (2001)

[55] D. M. Ceperley e B. J. Alder, Phys. Ver. Lett. 45, 566 (1980).

[56] C. Kittel, Introdução à Física do Estado Sólido, Cap.2 Ed. Primor