

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP

FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



MONOGRAFIA DE CONCLUSÃO DE CURSO(MCC)

TÍTULO : “Modelagem e Simulação Computacional das propriedades estruturais, eletrônicas e constantes elásticas do ZnO”

Aluna : Naiara Letícia Marana

Orientador: Prof. Dr. Julio Ricardo Sambrano

BAURU - SP

Dezembro / 2009

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Modelagem e Simulação Computacional das propriedades estruturais,
eletrônicas e constantes elásticas do ZnO

Naiara Letícia Marana

Monografia de conclusão de curso referente ao curso de Licenciatura em
Química da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho –
Campus Bauru.

Orientador: Prof. Dr. Julio Ricardo Sambrano

Bauru - 2009

“[...] Descubra que as pessoas com quem você mais se importa na vida são tomadas de você muito depressa, por isso, sempre devemos deixar as pessoas que amamos com palavras amorosas, pode ser a última vez que as vejamos. Aprende que as circunstâncias e os ambientes têm influência sobre nós, mas nós somos responsáveis por nós mesmos. Começa a aprender que não se deve comparar com os outros, mas com o melhor que pode ser. Descubra que se leva muito tempo para se tornar a pessoa que quer ser, e que o tempo é curto. Aprende que não importa onde já chegou, mas onde está indo, e se você não sabe para onde está indo, qualquer lugar serve. Aprende que, ou você controla seus atos ou eles o controlarão, e que ser flexível não significa ser fraco ou não ter personalidade, pois não importa quão delicada e frágil seja uma situação, sempre existem dois lados. [...]”

(O Menestrel – William Shakespeare)

Agradecimentos

Ao prof. Dr. Julio Ricardo Sambrano pela orientação durante o período de Iniciação Científica, assim como no período de Monografia.

Aos professores Aguinaldo Robinson de Souza e Fenelon Martinho Lima Pontes pela participação na avaliação deste trabalho.

Aos professores do curso de Licenciatura em Química pelos ensinamentos a mim transmitidos e pela amizade de todos eles.

As alunas de Iniciação Científica Melânia e Amanda, pela amizade e ajuda.

Aos meus pais pelo amor, dedicação e apoio durante toda a minha caminhada, pois, graças a eles, este trabalho foi possível.

A minha irmã pelo amor e grande amizade.

Ao meu tio Nilceu pelo carinho e grandes conselhos.

Ao meu namorado e grande amigo Bruno pelo amor, paciência e carinho.

A FAPESP pela bolsa concedida durante o período de Iniciação Científica (2006-2009).

E a todas as pessoas que passaram pela minha vida e que tiveram uma significativa participação nesta.

Obrigada!

Trabalhos realizados durante o período de graduação

Artigos Publicados

1. Sczancoski, J.C. ; Cavalcante, L.S. ; Marana, N. L. ; da Silva, R.O. ; Tranquilin, R.L. ; Joya, M.R. ; Pizani, P.S. ; Varela, J.A. ; Sambrano, J.R. ; Siu Li, M. . Electronic structure and optical properties of BaMoO₄ powders. Current Applied Physics, Vol. 10, 614 – 624, 2010.
2. Marana, N. L. ; Sambrano, J. R. ; Martins, J. B. L. ; Longo, E.; Longo, V. M. Electronic and structural properties of the (10-10) and (11-20) ZnO surfaces. Journal of Physical Chemistry, Vol. 112, 8958 – 8963, 2008.
3. Longo, E. ; Longo, V. M.; Varela, J. A. ; Lima, R. C. ; Espinosa, J. W. M. ; Erlo, R. ; Marana, N. L. ; Sambrano, J. R. ; Santos, M. L. ; Macario, L. R. . Towards na Understanding of Intrmediate and Short Range Defects in ZnO Single Crystals. A computacional and Theoretical Study. Journal of Physical Chemistry, Vol. 112, 8970 – 8978, 2008.

Artigos aceitos para publicação

1. Marana, N.L., de Souza, A. R., Sambrano, J. R. Propriedades eletrônicas, estruturais e constantes elásticas do ZnO. Química Nova, 2009.

Congressos e Reuniões Científicas

1. Marana, N. L. ; Sambrano, J. R. Constantes Elásticas do ZnO: Uma estimativa teórica, II Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular, Brasília, Fevereiro - 2008.
2. Marana, N.L. ; Sambrano, J. R. Simulação Computacional dos modos vibracionais do óxido de zinco, Semana da Química da Unesp, Bauru, Outubro - 2008.
3. Marana, N. L. ; Sambrano, J. R. Elastic Constants for wurtzite ZnO: First Principles Calculation, Simpósio Brasileiro de Pesquisa em Materiais, Natal, Outubro - 2008.
4. Marana, N. L. ; Sambrano, J. R. Análise teórica dos modos vibracionais do ZnO, Congresso de Iniciação Científica da Unesp, São José dos Campos, Outubro - 2008.

5. Vendramini, D. Junior ; Marana, N. L. ; Sambrano, J. R. Propriedades Eletrônicas e Estruturais da Blenda ZnS, Congresso de Iniciação Científica da Unesp, São José dos Campos, Outubro - 2008.
6. Marana, N. L.; Sambrano, J. R. Estudo das propriedades eletrônicas e estruturais da superfície (11-20) do ZnO, Simpósio Brasileiro de Química, Águas de Lindóia, Maio - 2007.
7. Marana, N. L. ; Martins, J. B. L. ; Sambrano, J. R. . Estudo Computacional das Propriedades Eletrônicas e Estruturais das Superfícies (10-10) e (10-20) do ZnO, Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Poços de Caldas, Novembro - 2007.
8. Marana, N. L. ; Sambrano, J. R. . Óxido de Zinco: Um estudo computacional das propriedades eletrônicas e estruturais, Congresso de Iniciação Científica da Unesp, Presidente Prudente, Outubro - 2007.
9. Marana, N. L. ; Sambrano, J. R. ; Martins, J. B. L. . Periodic first-principles calculation of semiconductor ZnO, Simpósio Brasileiro de Pesquisa em Materiais, Florianópolis, Outubro - 2006.
10. Marana, N. L. ; Sambrano, J. R. . Propriedades eletrônicas e estruturais do óxido de Zinco: Um estudo computacional, Congresso de Iniciação Científica da Unesp, Bauru, Setembro - 2006.

Sumário

Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	ix
Resumo	x
Abstract	xi
1. Introdução	1
2. Fundamentação Teórica.....	4
2.1 Química Computacional	4
2.2 Métodos Quânticos	6
2.3 Estruturas Cristalinas	10
2.4 Teoria de Bandas	11
2.5 Condutor, isolante e semicondutor	14
2.6 Elasticidade	17
2.7 Constantes Elásticas	18
3. Modelo e Método Teórico	20
4. Resultados e Discussão	28
4.1 Propriedades eletrônicas e estruturais	28
4.2 Constantes elásticas	32
5. Conclusões	36
6. Bibliografia.....	37

Lista de Figuras

Figura 1: Redes de Bravais	11
Figura 2: Esquema de zona estendida	12
Figura 3: Esquema de zona reduzida	13
Figura 5: Dois tipos de semicondutores: a) intrínseco e b) impureza.....	16
Figura 6: Célula unitária do ZnO	20
Figura 7: Representação da tensão aplicada sobre a célula unitária referente as constantes elásticas	22
Figura 8: a) zona de Brillouin, b) estrutura de bandas DFT e c) estrutura de bandas HF	30
Figura 9: Densidade de Estados (DOS) (a) sobre todos os átomos de Zn e O, (b) sobre os orbitais atômicos do Zn e (c) sobre os orbitais atômicos do O.	32
Figura 10: Variação de energia (ΔE) em função de δ para a constante C_{33} com um ajuste polinomial de ordem 4 para (a) DFT e (b) HF.....	34

Lista de Tabelas

Tabela 1: Parâmetros de rede ($\text{\AA}$), parâmetro interno u, distorção tetragonal c/a ($\text{\AA}$), volume da célula unitária ($\text{\AA}^3$) e desvios relativos com relação aos dados experimentais (em parênteses).	28
Tabela 2: Constantes elásticas (GPa), bulk modulus B (GPa) e desvios relativos com relação aos dados experimentais (em parênteses).	33

Resumo

Realiza-se o estudo do óxido de zinco, ZnO, analisando as propriedades eletrônicas, estruturais e mecânicas, através da simulação computacional aplicando-se a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) e Teoria Hartree-Fock (HF). As propriedades eletrônicas foram analisadas por meio das estruturas de bandas e densidades de estados (DOS), observou-se que ao se aplicar a Teoria do Funcional de Densidade, os valores de *gap* obtidos se encontram em concordância com os dados encontrados na literatura; e as propriedades mecânicas analisadas através das constantes elásticas C_{11} , C_{33} , C_{12} , C_{13} e C_{44} , apresentaram bons resultados. Ambas as teorias, DFT e HF, são possíveis de serem aplicadas na simulação das propriedades estruturais, eletrônicas e mecânicas e ambas apresentaram resultados que estão em boa concordância com trabalhos experimentais e teóricos dispostos na literatura.

Palavras-chaves: óxido de zinco, cálculos periódicos, constantes elásticas

Abstract

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

1. 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 à temperatura ambiente (Chen, 1998). As propriedades eletrônicas e estruturais são também importantes em catálise, sensores químicos, células solares, síntese de metanol, fotocatálise, diodos de emissão de luz UV, diodos a laser, micro sensores e outros dispositivos. Com o advento da nanotecnologia, seu uso se tornou ainda mais amplo podendo ser empregado na forma de nanopartículas, nanobastões, nanofios, nanotubos, nanodiscos, nanoesferas, entre outros (Matsuoka, 1971; Kong, Yu *et al.*, 2001; Goldberger, Sirbuly *et al.*, 2005; Song, Wang *et al.*, 2005; Barnard, Xiao *et al.*, 2006; Mahmud, Abdullah *et al.*, 2006) e tem surgido como um material promissor para a fabricação de TCO's (transparent conducting oxides), 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, (Al Asmar, Ferblantier *et al.*, 2005) pulverização catódica e ablação a laser. (Henley, Ashfold *et al.*, 2004)

Além das propriedades eletrônicas e estruturais, as propriedades mecânicas do ZnO também possuem grande importância e envolvem vários conceitos assim como 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. (Wills, Eriksson *et al.*, 1992; Soderlind, Eriksson *et al.*, 1993; Heciri, Beldi *et al.*, 2007; Iuga, Steinle-Neumann *et al.*, 2007)

Recentemente vários estudos tem tratado da determinação, das constantes elásticas de materiais, do ponto de vista computacional, na abordagem de primeiros princípios (ab initio), tendo sido encontrada uma boa concordância entre estes resultados e aqueles obtidos experimentalmente. (Natanzon, Boniecki *et al.*, 2009)

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]. (Ozgur, Alivov *et al.*, 2005)

Decremps e colaboradores (Decremps, 2001) utilizando ultra-som 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, (Soga, 1967) sendo os modos longitudinais, C_{11} e C_{33} positivos e transversais, C_{44} e C_{66} negativos.

Zaoui e Sekkal (Zaoui e Sekkal, 2002) apresentaram um estudo da variação dos modos elásticos, C_{ij} em função da pressão baseado em resultados de experimentos utilizando ultra-som. 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 e para uma estrutura rocksalt (NaCl).

Neste sentido, o objetivo deste trabalho é o de realizar cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT) e Teoria Hartree-Fock, 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 aplicadas 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.

2. Fundamentação Teórica

2.1 Química Computacional

Em 1926 Schrödinger introduziu a seguinte equação:

$$\left(\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V \right) \psi(r, t) = \frac{i\hbar \partial \psi(r, t)}{\partial t} \quad (1)$$

onde m é a massa do elétron, ∇ é o operador gradiente, V é a energia potencial, $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π e ψ é a função denominada “função de onda” a qual descreve o elétron. A equação de Schrödinger independente do tempo não faz uma descrição apropriada de alguns efeitos magnéticos como a interação spin-spin e não leva em consideração a velocidade do elétron, a equação descreve o movimento de elétrons e núcleos e pode ser separada em duas partes:

$$[T_N(R) + T_e(r) + V_{NN}(R) + V_{Ne}(R, r) + V_{ee}(r)] \psi(R, r) = E_{tot} \psi(R, r) \quad (2)$$

considerando que os elétrons estão submetidos a um potencial estático com relação ao núcleo, em que $T_N(R)$ e $T_e(r)$ são operadores de energia cinética para os núcleos e elétrons, respectivamente, $V_{NN}(R)$, $V_{Ne}(R, r)$ e $V_{ee}(r)$ correspondem às repulsões núcleo-núcleo, atração núcleo-elétron e repulsão elétron-elétron.

Núcleos possuem uma massa superior à dos elétrons e a densidade eletrônica se ajusta praticamente de forma instantânea à alteração da configuração geométrica dos núcleos. Portanto, a equação de Schrödinger pode ser resolvida com uma configuração geométrica fixa:

$$\psi(R, r) = \phi(R, r) \chi(R) \quad (3)$$

$\phi(R,r)$ é a função de onda eletrônica e $\chi(R)$ é a função de onda nuclear. Esta separação é à base da separação de Born-Oppenheimer que é uma de muitas aproximações utilizadas para simplificar a solução da equação de Schrödinger.

Esta equação é uma Equação Diferencial Parcial (EDP) e uma vez que não é possível resolvê-la exatamente para sistemas multieletrônicos (Nosker, Mark *et al.*, 1970), utilizam-se métodos e técnicas numéricas para obter uma solução aproximada e assim, prever o estado do sistema. Deste modo, juntamente com problemas complexos nas áreas da química, um novo campo de pesquisa em química se abriu, denominado química computacional ou química teórica.

A química computacional se divide em duas grandes áreas: Mecânica Molecular e a Quântica (teoria da estrutura eletrônica), sendo que a primeira utiliza leis da mecânica clássica e a quântica utiliza leis da mecânica quânticas e constantes físicas.

Algumas das aplicações da química computacional são: Ciência dos Materiais, Termodinâmica, Cinética Química, Fenômenos de Transporte, Desenho, Análise e Dimensionamento de Reatores, engenharia Química, Engenharia Industrial e Engenharia Ambiental.

Os químicos computacionais utilizam programas e metodologias aplicados a problemas químicos específicos. Podem ser usadas técnicas computacionais que tratam desde nanotecnologia até a simulação de processos industriais. Podemos assim resolver os problemas integralmente, desde o nível molecular até o nível macroscópico. Temos então condições de encontrar a solução ótima – no sentido mais amplo de este termo – para cada situação que se apresenta. Esses trabalhos se caracterizam por sua excelência técnica e porque sempre permitem melhorar procedimentos e reduzir custos.

As áreas de abrangência da química computacional são:

- Desenvolvimento de modelos de reações químicas em fase gasosa e solução;
- Estimativas de propriedades termodinâmicas de gases puros e de misturas de gases;
- Desenvolvimento de modelos de reações de dimerização em fase vapor e de polimerização em plasmas;
- Estimativa de propriedades físicas e termodinâmicas de líquidos;
- Modelagem de sistemas complexos;
- Desenvolvimento de modelos de líquidos viscosos, sólidos amorfos e materiais vítreos;
- Desenvolvimento de modelos de materiais em estado sólido;

- Estimativa das propriedades de materiais cerâmicos e de interesse na industrial;
- Desenvolvimento de modelos de sistemas físicos;
- Desenvolvimento de software para a simulação de fenômenos, equipamentos e processos;

2.2 Métodos Quânticos

Métodos computacionais foram desenvolvidos com o intuito de obter uma solução aproximada para a equação de Schrödinger. Estas metodologias estão separadas em duas classes distintas: variacional e perturbacional. Os métodos variacionais mais utilizados pelos químicos para o estudo da estrutura eletrônica são:

- 1) Semi-empírico: uso de informações experimentais para substituir como parâmetros as integrais monoelétrônicas;
- 2) *Ab initio*: realização de cálculos de todas as integrais sem introduzir considerações experimentais.

Ambos estão baseados na teoria dos orbitais moleculares, porém possuem algumas características distintas:

- 1) Custo computacional menor em favor dos métodos semi-empíricos, podendo obter resultados mais rapidamente de modelos de médio e grande porte;
- 2) Os métodos *ab initio* podem em princípio ser aplicados a qualquer elemento químico o que não ocorre para os métodos semi-empíricos, pois são limitados a parametrização pré-estabelecida para determinados átomos;
- 3) Os métodos *ab initio* oferecem a vantagem da flexibilidade que o usuário possui em poder melhorar o nível do cálculo obtendo melhores resultados.

Resolver a equação de Schrödinger, mesmo de forma aproximada, não é uma tarefa trivial. Historicamente, Douglas Hartree e mais tarde Vladimir Fock, propuseram uma metodologia conhecida como Hartree-Fock (Bartolotti, 1996). Hartree propôs que o elétron se mova sob a ação de um campo central resultante da atração do núcleo e da repulsão média dos outros elétrons, e Fock a aprimorou colocando a função de spin, sendo que para

cada estado do sistema existe uma única função de onda Hartree-Fock cujos orbitais ϕ_i satisfazem a equação: $H\phi_i = \epsilon_i\phi_i$.

Em 1951, Roothaan demonstrou que os orbitais ϕ_i podem ser descritos como uma combinação linear de um conjunto completo de orbitais atômicos, isto é, qualquer função ϕ_i pode ser escrita como combinação linear destas funções que são denominadas funções de base. Um conjunto de funções de base é a descrição matemática dos orbitais moleculares dentro de um sistema e que é aplicado nos cálculos teóricos.

Um orbital pode ser definido como:

$$\phi_i = \sum c_{ui} \chi_u \quad (4)$$

em que as constantes c_{ui} são os coeficientes da expressão do orbital molecular. As funções de base χ_u formam um conjunto ortonormal. Qualquer conjunto de funções apropriadamente definidas pode ser usado como um conjunto de funções de base, sendo que as mais utilizadas são as que estão associadas a cada núcleo.

São muitas as funções de base e a escolha desta depende do tamanho da molécula, da precisão requerida e das facilidades computacionais.

Por outro lado, as funções de onda HF não consideram as correlações eletrônicas nos movimentos dos elétrons, como consequência, as energias obtidas por esta teoria apresentam um erro na própria aproximação o que faz com que a energia HF esteja sempre acima da exata: $E_{HF} > E_{exata}$. A diferença entre a energia HF e a energia total é conhecida como energia de correlação ($E_{exata} = E_{HF} + E_{correlação}$)

A energia de correlação pode ser incorporada através de diferentes abordagens, Moller e Plesset propõem que a energia de correlação pode ser calculada via métodos perturbacionais:

$$H = H_0 + \lambda V \quad (5)$$

Tal que H_0 é resolvido e $\lambda V \ll H_0$ é a perturbação aplicada a H_0 .

A Teoria do Funcional de Densidade (DFT) é um método alternativo a teoria HF, que foi introduzida por Hohenberg e Kohn (HK), a fim de resolver a equação de Schrodinger, onde se usa a densidade eletrônica como fator fundamental.

Tal teoria não tinha sido muito utilizada até os anos 80, devido à falta de programas disponíveis e à falta de referências e comparações com resultados via HF. Esta teoria tem

sido um bom método no estudo de problemas químicos já que inclui efeitos de correlação eletrônica com custo computacional comparável ao método HF.

Um funcional de densidade possui uma forma desconhecida, portanto, vários funcionais foram propostos com o objetivo de obter uma melhor aproximação do exato.

A energia total da teoria DFT depende de um observável (densidade eletrônica), $\eta(r)$ e da posição dos núcleos atômicos, R .

$$E = E[\eta(r), R] \quad (6)$$

A energia total se decompõe em:

$$E = T[\eta(r)] + V(\eta(r)) + E_{xc}[\eta(r)] \quad (7)$$

Onde $T[\eta(r)]$ é a energia cinética, $V[\eta(r)]$ é a energia de Coulomb e $E_{xc}[\eta(r)]$ é a parte que inclui as interações e correlações eletrônicas.

Quando temos um conhecimento do funcional E_{xc} a energia total pode ser minimizada com relação à η .

Um problema é o da aplicação computacional desta teoria a sistemas físicos, e as equações de Khon-Sham que são similares à teoria HF e podem ser resolvidas de maneira autoconsistente (SCF):

$$\left[\frac{-1}{2} \nabla^2 + V_c + V_{xc} \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (8)$$

A energia exata é dada por:

$$E_{dft} = E_t + E_v + E_j + E_{xc} \quad (9)$$

Em que E_t é a energia cinética, E_v é a energia potencial e E_j é a repulsão eletrônica (Coulomb).

E_{xc} é aproximada de uma integral envolvendo a densidade de spin e seus gradientes:

$$E_{xc}(\eta) = \int f[\eta_\alpha(r), \eta_\beta(r), \nabla \eta_\alpha(r), \nabla \eta_\beta(r)] dr \quad (10)$$

$E_{\chi c}$ é dividida em duas partes:

$$E_{\chi c}(\eta) = E_{\chi}(\eta) + E_c(\eta) \quad (11)$$

Onde $E_{\chi}(\eta)$ é o funcional de troca e $E_c(\eta)$ é o funcional de correlação.

Estes funcionais podem ser definidos em duas formas: funcional local (dependendo da densidade eletrônica) e “correlação do gradiente” que depende da densidade eletrônica η e de seu gradiente ∇_{η} .

Outros tipos de funcionais, são os funcionais híbridos, que incluem uma mistura de funcionais E_{χ} HF e DFT com os funcionais $E_{\chi c}$ DFT.

$$E_{\chi c}^{híbrido} = c_{HF} E_{\chi}^{HF} + c_{DFT} E_{\chi c}^{DFT} \quad (12)$$

onde que c_{HF} e c_{DFT} são constantes. O mais utilizado destes funcionais híbridos é o B3LYP (Lee, Yang *et al.*, 1988; Becke, 1993)

Pode-se citar alguns programas que utilizam os métodos *ab initio* e semi-empíricos:

- 1) Gaussian: Possível de realizar métodos *ab initio* e *semi-empíricos*; é o um dos programas mais utilizado e referenciado na literatura, pode calcular uma grande variedade de propriedades Físico-Químicas. Como ponto crucial pode-se destacar a sua simplicidade e liberdade com relação ao formato de entrada de dados e a facilidade de interpretação de resultados.
- 2) CRYSTAL: utiliza métodos *ab initio*; programa aplicado geralmente para sistemas cristalinos baseados na aproximação LCAO, onde cada orbital se expressa como uma combinação linear de funções de *Bloch*. Permite calcular energias (*Bulk* e *slab*), utilizando a metodologia RHF, UHF e DFT, estrutura de bandas, densidade de estados, densidade eletrônica, entre outros.
- 3) VASP: programa baseado na metodologia *ab initio* que utiliza pseudopotenciais e um conjunto de funções de ondas planas. Permite a otimização da geometria dos sistemas cristalinos além do cálculo de inúmeras propriedades Físico-Químicas.
- 4) Mopac: utiliza métodos semi-empíricos; estudam as propriedades químicas e reações em fase gás, solução e estado sólido. Além de propriedades químicas, descreve também propriedades físicas como a energia livre de Gibbs, energia de ativação, momentos de dipolo, propriedades óticas não lineares, entre outros.

2.3 Estruturas Cristalinas

Um cristal é um sólido em que os átomos estão arranados em uma disposição periódica. Periodicidade é uma das mais importantes propriedades de um cristal, a partir dela temos a propriedade conhecida como simetria. Essa propriedade pode efetivamente reduzir a complexidade de uma estrutura cristalina por meio de translações, operações matemáticas, simplificando o estudo do sólido. Tais transformações podem ser classificadas em três tipos:

- 1) Simetria de Inversão: é o processo de repetição da estrutura cristalina depois de uma inversão total dos átomos em um dado sitio atômico ou iônico.
- 2) Simetria de reflexão: é a reprodução da rede do cristal após uma operação de reflexão de um plano atômico. É o análogo do reflexo em um espelho.
- 3) Simetria Rotacional: essa operação de simetria é obtida depois da rotação de todos os átomos ou íons ao redor de um determinado eixo cristalino por um ângulo fixo. Esse ângulo de rotação é sempre uma fração de 2π radiano.

As operações de simetria são freqüentemente utilizadas para classificar diferentes estruturas cristalinas encontradas no sólido. Essa propriedade pode gerar até 14 estruturas cristalinas básicas, as quais são chamadas Redes Bravais (Figura 1). Essas redes de Bravais são agrupadas em sete sistemas de acordo com o tipo da célula unitária: triclínico, monoclínico, ortorrômbico, tetragonal, cúbico, trigonal e hexagonal.

Os átomos ou íons em um cristal podem ser associados a cada ponto da rede cristalina formando a base do cristal. A rede cristalina é uma abstração matemática, constituída pela translação repetitiva dos pontos da célula unitária e definida por três vetores unitários (h, k, l). Assim sendo, a célula unitária é a mais fácil visualização do sólido, mas não é necessariamente a menor unidade de reprodução pela translação repetitiva. Para tanto, a menor célula unitária que reproduz a rede cristalina é chamada célula primitiva.

Para modelos periódicos existe a necessidade de se aplicar à simetria translacional para estudar a ordem a longo alcance. Nesse modelo, a simetria translacional é baseada na célula unitária e nas operações de simetria dos 230 grupos espaciais das 14 redes de Bravais. A repetição ordenada dessa célula unitária por um determinado grupo espacial gera o sistema cristalino de interesse.

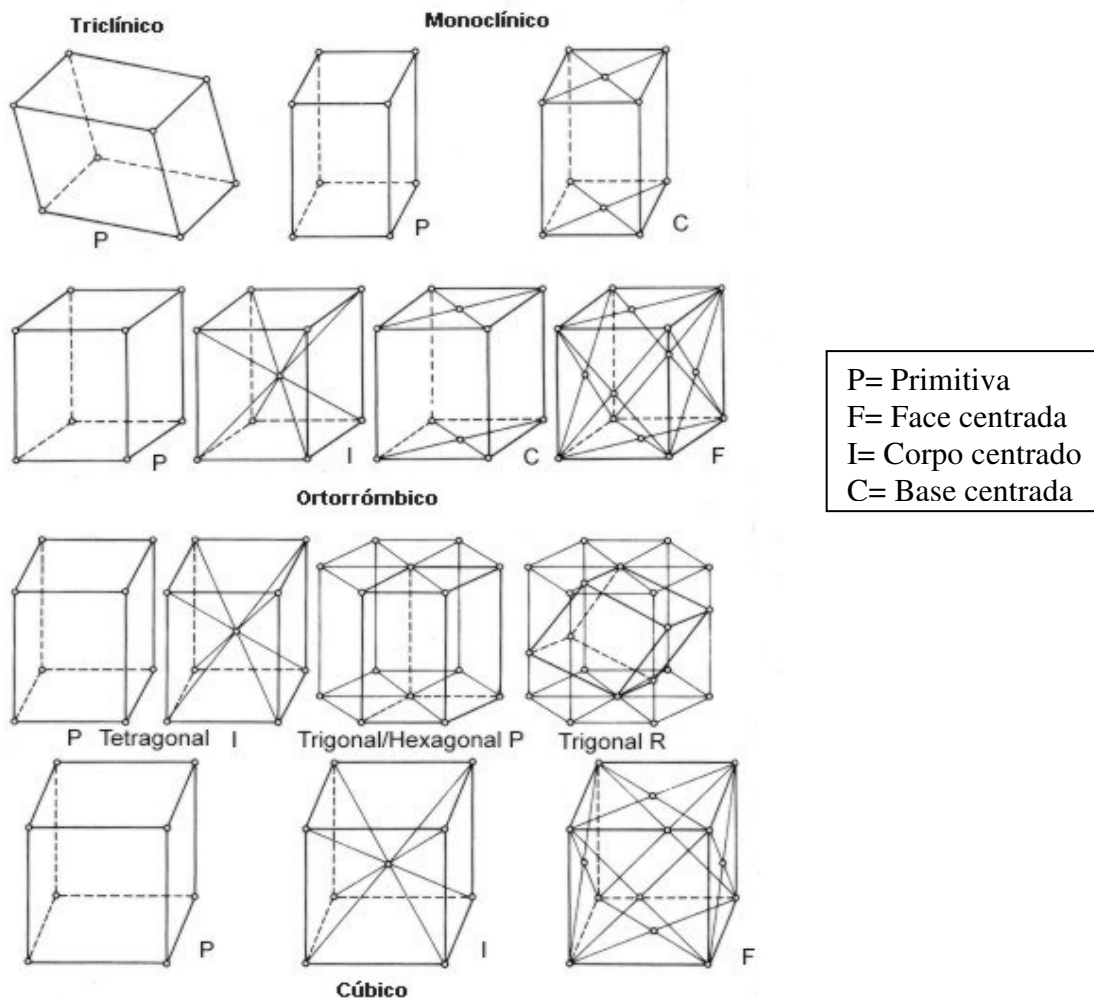


Figura 1: Redes de Bravais

(http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/f4/Redes_de_Bravais.png/ Acessado em 13 de novembro de 2009)

2.4 Teoria de Bandas

Um potencial regular periódico devido a íons positivos na rede não dá lugar à dispersão eletrônica. Este potencial $V(r)$ cambia a distribuição de estados genéricos eletrônicos. O desenvolvimento desta teoria permite um conhecimento profundo da natureza dos condutores elétricos. A equação de Schrödinger, inicialmente tratada por *Bloch*, é difícil de ser resolvida até por métodos aproximados. A diferença mais importante entre a teoria do potencial periódico é a teoria do elétron livre: a relação de E e k já não é uma função parabólica simples. Para a função há bandas de energia proibidas: não existem valores de k permitidos para elas. As curvas repetem-se num intervalo k de $2\pi/a$ (vetor básico da rede recíproca). Isto é similar para os fótons: um fóton com λ grande é fisicamente equivalente a

um outro com uma diferença de $2\pi/a$. os estados eletrônicos A, A' e A'' são estados idênticos. Para cada k há várias E permitidas: uma em cada banda de energias (e. g. B, B', B''). Para evitar a confusão, ao invés de utilizar o conjunto completo de curvas, é convencional usar certas seções das curvas elegidas tal que quando k aumenta, também aumente E .

Os valores menores começando em $k=0$, são reservados para a banda de menor E (curva inferior); o seguinte conjunto de $k = \pi/a$ à $2\pi/a$ e $-\pi/a$ à $-2\pi/a$ é reservado à segunda banda de energia (uma curva acima); etc... este é o chamado esquema de zona estendida (Figura 2). Este esquema é só uma convenção útil, qualquer conjunto de k que cubra uma região $2\pi/a$ pode ser utilizado para expandir os estados energéticos disponíveis.

Outro esquema é o esquema de zona reduzida (Figura 3), onde a mesmo intervalo de k , de $-\pi/a$ à π/a é utilizado para cobrir todas as bandas de energia.

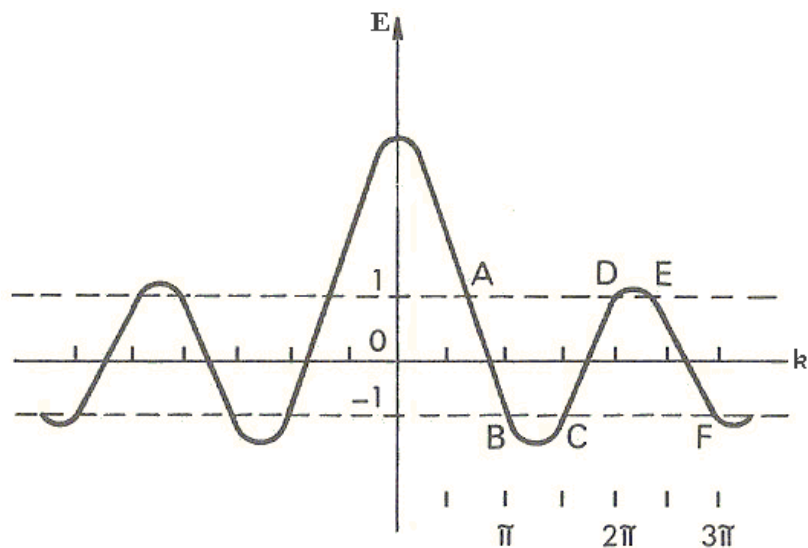


Figura 2: Esquema de zona estendida (Melo e Biasi, 1975)

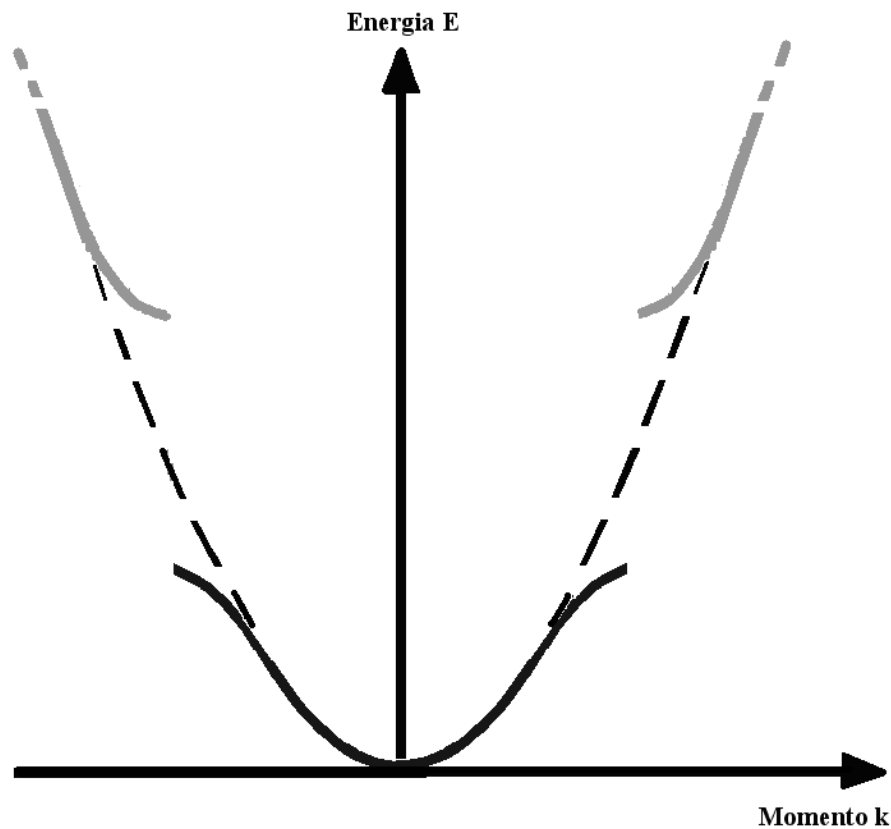


Figura 3: Esquema de zona reduzida

O número de valores de k permitidos em cada zona é igual ao número de íons (N_i) cristal. Como na teoria dos elétrons livres, cada estado k pode estar associado com um de dois estados de spin, portanto o número total de estados em cada zona é $2N_i$.

O número de elétrons disponíveis para a condução em um material específico está relacionado ao arranjo dos estados ou níveis energéticos ocupados por estes elétrons. Para cada átomo, existem níveis discretos de energia que são ocupados por elétrons arranjados em níveis ($k, l, m, \dots$) e subníveis (s, p, d, f). Para cada um dos subníveis existem respectivamente um, três, cinco e sete estados. Na maioria dos átomos os elétrons preenchem apenas os níveis de energia mais baixos, no limite de dois elétrons com spins opostos por estado, de acordo com o princípio de exclusão de Pauli.

Elétrons de valência são aqueles que ficam nas camadas mais externas. Estes elétrons são extremamente importantes porque participam das ligações entre átomos e influenciam em várias propriedades físicas e químicas dos sólidos.

Se o metal tem só um elétron de condução por átomo, então eles ocuparão todos os estados na metade inferior da zona.

Para um metal monovalente a distribuição de E é virtualmente a mesma na base de qualquer dos modelos. As diferenças importantes aparecem quando há um número par de elétrons por átomo, pois ocuparão um número inteiro de zonas. Se um campo elétrico externo é aplicado para produzir corrente no cristal, uma variação na distribuição eletrônica só pode ocorrer se as regiões estão tão juntas que os elétrons no topo da zona superior ocupada pode obter energia extra suficiente para passar para o nível de energia proibida e ocupar os estados permitidos na parte baixa da zona superior.

2.5 Condutor, isolante e semicondutor

Nos condutores elétricos (Figura 4a) a banda de valência está completamente preenchida (ou apenas parcialmente) ou existe uma sobreposição das bandas de valência e de condução. Assim, não há uma diferença apreciável entre orbitais moleculares preenchidos e vazios, e uma pequena quantidade de energia é suficiente para perturbar o sistema.

Materiais isolantes (Figura 4b) são aqueles cuja diferença de energia entre as bandas de valência e condução é apreciável, cerca de 5 eV. Dessa maneira, os elétrons da banda de valência necessitam de uma energia muito elevada para serem promovidos para a banda de condução.

Semicondutores (Figura 4c) são sólidos, nos quais a diferença de energia entre a banda de valência (preenchida) e a banda de condução é pequena. Essa diferença é denominada intervalo ou lacuna entre bandas (*band gap*). Caso sejam resfriados ao zero absoluto, os elétrons ocuparão os níveis energéticos mais baixos possíveis. A banda de condução estará completamente vazia e o material será um isolante perfeito. Entretanto, à temperatura ambiente, alguns elétrons podem ser termicamente excitados da banda de valência para a banda de condução e nessa condição o material pode conduzir eletricidade.

Existem dois tipos de semicondutores, os semicondutores intrínsecos e semicondutores por impureza (Figura 5).

Nos semicondutores intrínsecos (Figura 5a) o intervalo de energia entre as bandas adjacentes é suficientemente pequeno para que a energia térmica promova um pequeno

número de elétrons da banda de valência para a banda de condução vazia. Tanto o elétron promovido para a banda de condução como o elétron desemparelhado que permanece na banda de valência pode conduzir eletricidade. A condutividade dos semicondutores aumenta com a temperatura porque, à medida que aumenta a temperatura, também aumenta o número de elétrons promovidos para a banda de condução.

Nos semicondutores por impureza (Figura 5b), a banda da impureza se situa entre as bandas de condução e valência, de modo tal que elétrons podem ser excitados da banda de valência para a banda de impureza ou vice versa. O Si e o Ge podem se tornar semicondutores de uma maneira controlada, mediante a ação de impurezas que atuam como agentes portadores de carga. Inicialmente, Si e Ge devem ser obtidos num estado extremamente puro pelo processo de refinação por zona. Em seguida, átomos com cinco elétrons externos, tais como arsênio, As, são adicionados deliberadamente ao cristal de silício. Esse processo de dopagem do cristal consiste na substituição aleatória de uma fração extremamente pequena de átomos de Si por átomos de As, com cinco elétrons no nível mais externo. Somente quatro dos cinco elétrons do As são necessários para formar as ligações no retículo cristalino. À temperatura ambiente, esses elétrons podem ser excitados para a banda de condução, onde podem conduzir corrente elétrica. Esse fenômeno é denominado condução extrínseca e aumenta a condutividade a um nível bem superior aquele permitido pela condução intrínseca. Visto que a corrente é conduzida por um excesso de elétrons, trata-se de uma semicondução do *tipo n*.

Num procedimento alternativo, um cristal de Si puro pode ser dopado com alguns átomos contendo apenas três elétrons externos, tais como o índio (In). Cada átomo de índio utiliza seus três elétrons no retículo, mas eles são incapazes de formar as quatro ligações necessárias para completar a estrutura covalente. Uma das ligações está incompleta, e o lugar normalmente ocupado pelo elétron que falta é designado “lacuna positiva”. À temperatura ambiente, um elétron de valência de um átomo de silício adjacente tem energia suficiente para se mover para essa lacuna. Assim se forma uma nova lacuna positiva no átomo de Si, que aparentemente se moveu em direção oposta a do elétron. Por meio de uma série de “saltos” a lacuna positiva pode migrar através do cristal. Isso equivale a uma migração do elétron em direção oposta, ocorrendo, assim, a condução da corrente elétrica. Como a corrente é conduzida pela migração de lacunas positivas, trata-se de uma semicondução do *tipo p*.

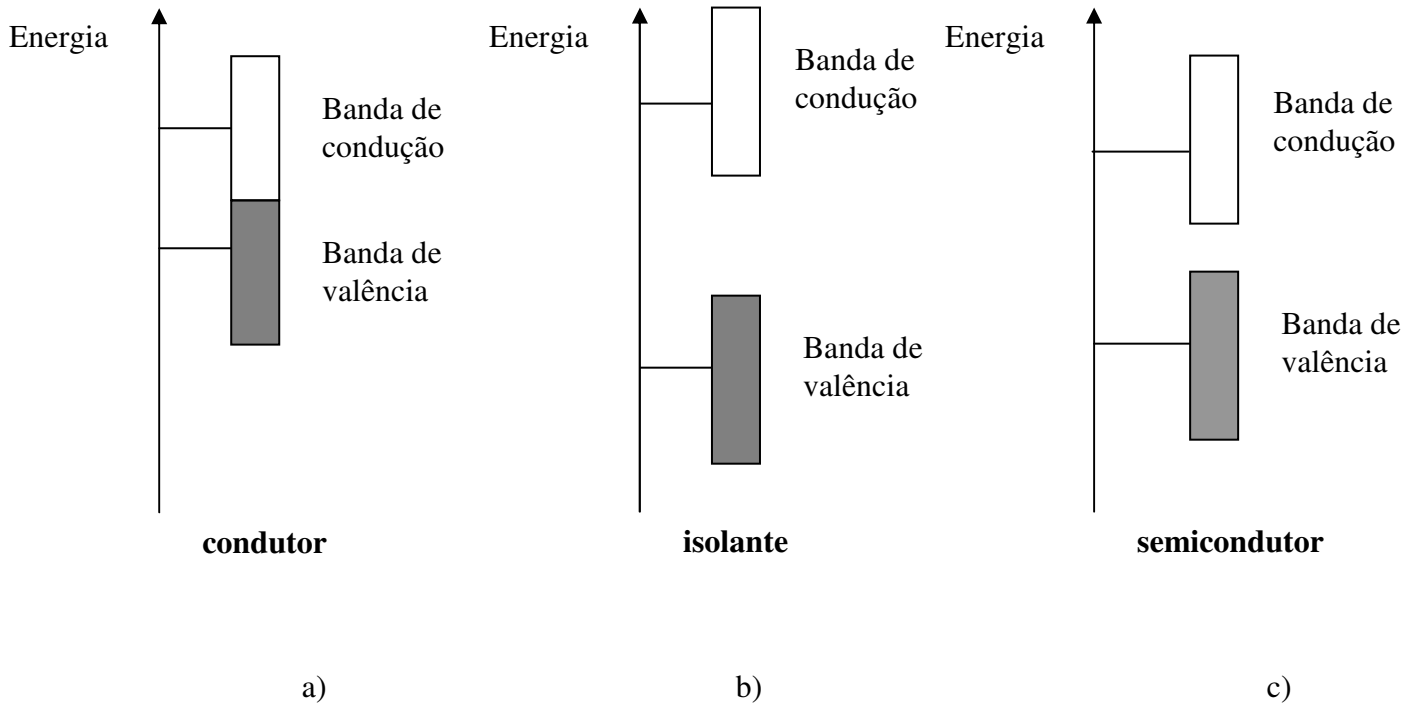


Figura 4: Ilustração, com relação as bandas de energia para (a) condutor, (b) isolante e (c) semicondutor

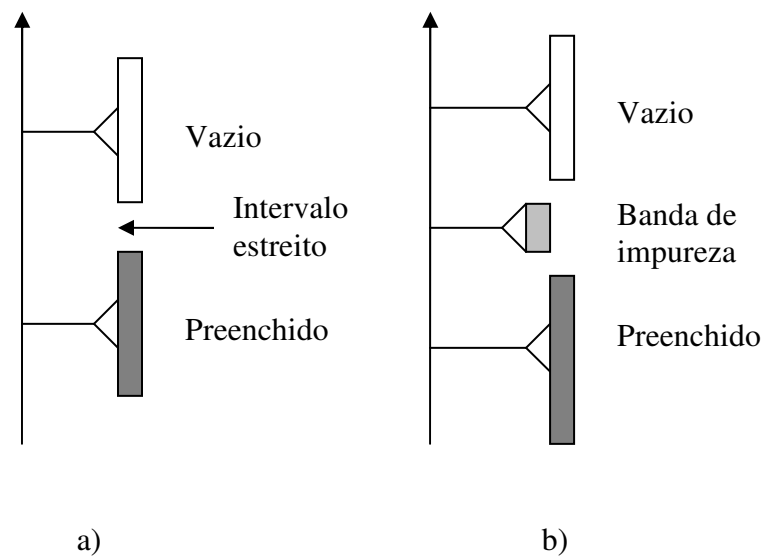


Figura 5: Dois tipos de semicondutores: a) intrínseco e b) impureza

2.6 Elasticidade

Não se conhece corpos inteiramente rígidos, uma vez que todos os analisados até hoje sofrem deformações mais ou menos apreciáveis quando submetidos à ação de forças, entendendo-se por deformação de um corpo uma alteração na forma ou nas dimensões. Essas deformações podem ser de vários tipos – compressões, distensões, flexões, torções, etc – podem ser elásticas ou plásticas.

Quando uma peça metálica é submetida a uma força de tração uniaxial, ocorre a deformação do material. Se ao retirar a força, o material metálico voltar às dimensões iniciais, diz-se que o material sofreu deformação elástica. A quantidade de deformação elástica que um material metálico pode sofrer é pequena, já que neste tipo de deformação os átomos se afastam das posições originais sem, no entanto, ocuparem novas posições. Assim, quando se retira a força aplicada a um metal deformado elasticamente, os átomos voltam às posições originais e o material retoma a forma original.

Determinar e conhecer as propriedades mecânicas é muito importante para a escolha do material para uma determinada aplicação, bem como para o projeto e fabricação do componente.

As propriedades mecânicas definem o comportamento do material quando sujeito a esforços mecânicos, pois estas estão relacionadas à capacidade do material de resistir ou transmitir estes esforços aplicados sem romper e sem se deformar de forma incontrollável.

As principais propriedades mecânicas são:

- 1) Resistência à tração
- 2) Elasticidade
- 3) Ductilidade
- 4) Fluência
- 5) Fadiga
- 6) Dureza
- 7) Tenacidade

Os materiais podem estar sujeitos a quatro tipos de tensões: tração, compressão, cisalhamento e torção.

Dentro da região de comportamento elástico, a deformação é resultado de uma pequena elongação da célula unitária na direção da tensão de tração ou a uma pequena contração na direção da compressão.

A deformação elástica é reversível, desaparece quando a tensão é removida, é praticamente proporcional à tensão aplicada (obedece a lei de Hooke), é um resultado de um pequeno alongamento da célula unitária na direção da carga trativa, ou uma pequena contração na da carga compressiva. Qualquer elongação ou compressão de uma estrutura cristalina em uma direção, causada por uma força uniaxial, produz um ajustamento nas dimensões perpendiculares à direção da força.

2.7 Constantes Elásticas

Uma constante elástica é cada um dos parâmetros fisicamente medidos que caracterizam o comportamento elástico de um sólido deformado elástico linear. Às vezes se usa o termo constante elástica também para referir-se aos coeficientes de rigidez de uma placa elástica. Outras constantes também são bastante freqüentes em engenharia estrutural, sendo o módulo de Young e o coeficiente de Poison.

Para corpos elásticos lineares anisotrópicos, as relações entre tensão e deformação (constante elástica) podem ser expressas por:

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (13)$$

Em três dimensões supondo que cada um dos índices i, j, k , e l podem ter três valores diferentes (x, y, z), existem 3^4 componentes de tensão C_{ijkl} , no entanto, as componentes de tensão e deformação devem cumprir as seguintes relações:

$$C_{ijkl} = C_{jikl} \quad (\text{devido a simetria do tensor de tensão})$$

$$C_{ijkl} = C_{ijlk} \quad (\text{devido a simetria do tensor de deformação})$$

$$C_{ijkl} = C_{klij} \quad (\text{devido a energia elástica dada por uma forma quadrática})$$

Assim, das 9 componentes dos tensores de tensão e deformação, só existem 6 valores diferentes; a partir disso, se segue que o tensor das constantes elásticas só pode ter 21 componentes no máximo. Essas 21 componentes podem ser escritas em forma matricial:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{yz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{xxxx} & C_{xxyy} & C_{xxzz} & C_{xxxy} & C_{xxxz} & C_{xxyz} \\ C_{yyxx} & C_{yyyy} & C_{yyzz} & C_{yyxy} & C_{yyxz} & C_{yyyz} \\ C_{zzxx} & C_{zzyy} & C_{zzzz} & C_{zzxy} & C_{zzxz} & C_{zzyz} \\ C_{xyxx} & C_{xyyy} & C_{xyzx} & C_{xyxy} & C_{xyzx} & C_{xyyz} \\ C_{xzxx} & C_{xzyy} & C_{xzzx} & C_{xzxy} & C_{xzxz} & C_{xzyz} \\ C_{yzxx} & C_{yzyy} & C_{yzzx} & C_{yzxy} & C_{yzxz} & C_{yzyz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{xy} \\ \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yz} \end{pmatrix} \quad (14)$$

3. Modelo e Método Teórico

O óxido de zinco, 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 6). (Ozgur, Alivov *et al.*, 2005) A célula unitária da wurtzita (Jaffe e Hess, 1993) 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: $u = \frac{1}{4} + \frac{(c^2 / 3 \cdot a^2)}$, e $V = (3^{1/2} / 2) \cdot a^2 \cdot c$. (Jaffe e Hess, 1993)

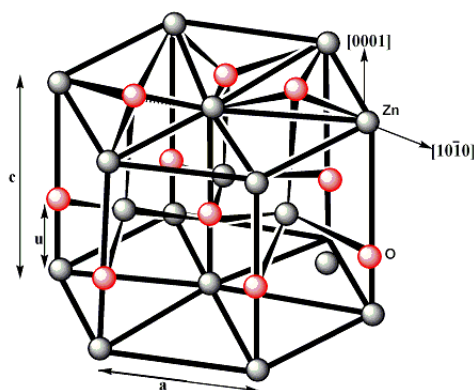


Figura 6: Célula unitária do ZnO

No presente trabalho realizamos a modelagem computacional do material ZnO em nível da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) em conjunção com o funcional híbrido B3LYP (Lee, Yang *et al.*, 1988; Becke, 1993) 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 (Dovesi, Saunders *et al.*, 2003). O funcional híbrido B3LYP tem sido utilizado com sucesso quando da descrição de propriedades eletrônicas e

estruturais de óxidos e de outros materiais. (Sambrano, Orhan *et al.*, 2005; Sambrano, Longo *et al.*, 2007; Beltran, Andres *et al.*, 2008; Lima, Macario *et al.*, 2008; Marana, Longo *et al.*, 2008)

Os átomos de Zinco e Oxigênio foram descritos pelas bases *all-electron*, Zn_86-411d31G_jaffe_1993 (Jaffe e Hess, 1993) e O_8-411d1_bredow_2006 ,(Bredow, Jug *et al.*, 2006) 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 XcrysDen (Kokalj, 1999) 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 .

Em uma segunda etapa, as propriedades eletrônicas foram analisadas e, posteriormente, as constantes elásticas puderam ser determinadas por meio de expansão de Taylor de segunda ordem com relação à energia. As deformações da célula unitária foram determinadas pelas componentes da tensão da matriz Lagrangiana infinitesimal ϵ .

$$E(\epsilon) = E(0) + \sum_i^6 \frac{\partial E}{\partial \epsilon_i} \bigg|_0 \epsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^6 \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_i \partial \epsilon_j} \bigg|_0 \epsilon_i \epsilon_j \quad (15)$$

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

Segundo a notação de Voigt estes componentes são descritos por:

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= \epsilon_{11} & \epsilon_4 &= \epsilon_{32} + \epsilon_{23} \\ \epsilon_2 &= \epsilon_{22} & \epsilon_5 &= \epsilon_{13} + \epsilon_{31} \\ \epsilon_3 &= \epsilon_{33} & \epsilon_6 &= \epsilon_{12} + \epsilon_{21} \end{aligned} \quad (16)$$

No caso do ZnO na fase wurtzita, a cela 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 7 apresentamos um diagrama da representação das tensões aplicadas sobre a célula unitária.

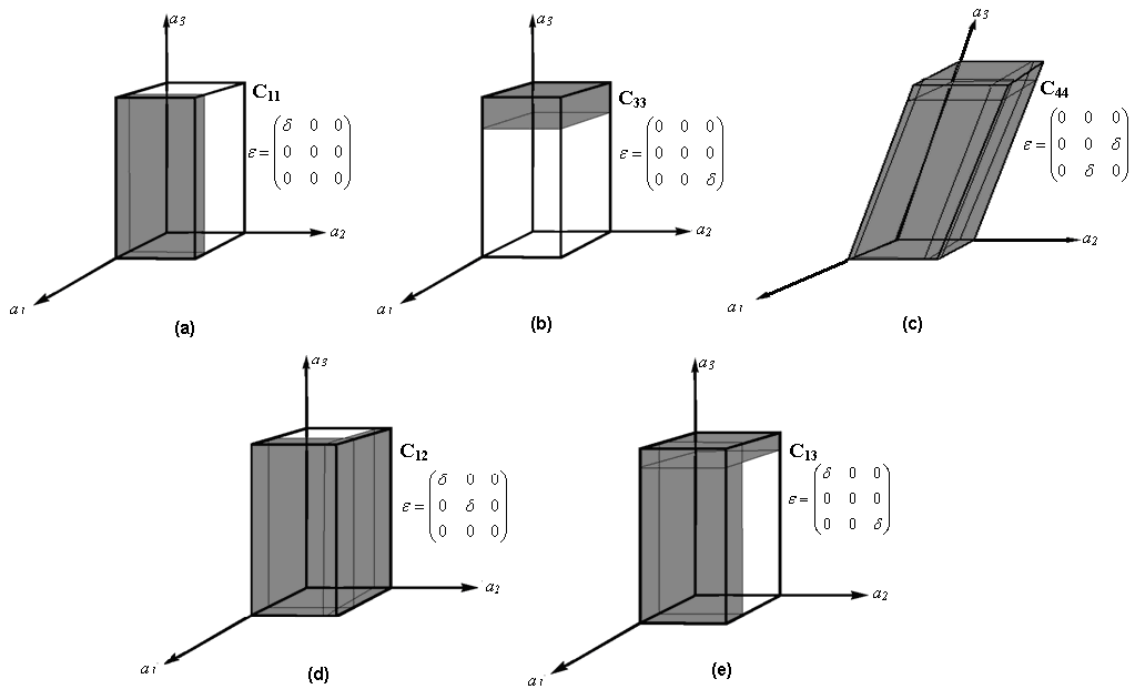


Figura 7: Representação da tensão aplicada sobre a célula unitária referente as constantes elásticas

A seguir iremos descrever como as deformações são aplicadas e como podemos interpretar estes efeitos:

Definimos 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. Definimos, em seguida, ε como sendo a matriz de tensão, e A a matriz das componentes dos vetores nas direções a_1 , a_2 e a_3 por:

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix} \quad A = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2}a & 0 & 0 \\ -\frac{1}{2}a & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \quad (17)$$

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

$$A' = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1+\delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2}a & 0 & 0 \\ -\frac{1}{2}a & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2}a & 0 & 0 \\ -\frac{1}{2}a & a & 0 \\ 0 & 0 & (1+\delta)c \end{pmatrix} \quad (18)$$

Podemos concluir desta análise que a matriz A' sofre uma deformação no eixo z, mantendo fixo o plano $a_1 O a_2$.

Em seguida apresentamos como tais constantes foram calculadas:

i) Cálculo C_{11}

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

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (19)$$

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:

$$E(\varepsilon_1) = E(0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_1^2} \bigg|_0 \delta^2 + \dots = E(0) + \frac{1}{2} V C_{11} \delta^2 + \dots = a + b \delta^2 + \dots \quad (20)$$

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

Portanto: $C_{11} = \frac{2b}{V}$ (21)

ii) Cálculo C_{33}

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

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix} \quad (22)$$

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:

$$E(\varepsilon_3) = E(0) + \frac{1}{2} V C_{33} \delta^2 + \dots = a + b \delta^2 + \dots \quad (23)$$

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

Portanto, $C_{33} = \frac{2b}{V}$ (24)

iii) Cálculo C_{44}

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

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta \\ 0 & \delta & 0 \end{pmatrix} \quad (25)$$

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:

$$E(\varepsilon_4) = E(0) + \frac{1}{2}VC_{33}(2\delta)^2 + \dots = a + b\delta^2 + \dots \quad (26)$$

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

$$\text{Portanto, } C_{44} = \frac{b}{2V} \quad (27)$$

iv) Cálculo C_{12}

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

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (28)$$

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:

$$E(\varepsilon_1, \varepsilon_2) = E(0,0) + V\left(\frac{1}{2}c_{11} + \frac{1}{2}c_{22} + \frac{1}{2}c_{12} + \frac{1}{2}c_{21}\right)\delta^2 + \dots \quad (29)$$

Sabendo que $c_{11} = c_{22}$, temos:

$$E(\varepsilon_1, \varepsilon_2) = E(0,0) + V(c_{11} + c_{12})\delta^2 + \dots = a + b\delta^2 + \dots \quad (30)$$

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

$$\text{Portanto: } (C_{11} + C_{12}) = \frac{b}{V} \quad (31)$$

v) Cálculo C_{13}

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

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix} \quad (32)$$

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:

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

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

$$\text{Portanto : } \left(\frac{1}{2}C_{11} + \frac{1}{2}C_{33} + C_{13} \right) = \frac{b}{V} \quad (34)$$

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 7c).

As constantes podem ainda serem 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:

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix} \quad (35)$$

Neste caso a expressão da energia é dada por:

$$E(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3) = E(0,0) + V \left(\frac{1}{2} C_{11} + \frac{1}{2} C_{22} + \frac{1}{2} C_{33} + C_{12} + C_{13} + C_{23} \right) \delta^2 + \dots \quad (36)$$

$$\begin{aligned} &= E(0,0) + V \left(C_{11} + \frac{1}{2} C_{33} + C_{12} + 2C_{13} \right) \delta^2 + \dots \\ &= a + b\delta^2 + \dots \end{aligned} \quad (37)$$

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

4. Resultados e Discussão

4.1 Propriedades eletrônicas e estruturais

Na Tabela 1 ilustramos os parâmetros de rede calculados, no presente trabalho, segundo a teoria DFT e HF, bem como resultados teóricos e experimentais reportados na literatura.

Tabela 1: Parâmetros de rede ($\text{\AA}$), parâmetro interno u , distorção tetragonal c/a ($\text{\AA}$), volume da célula unitária ($\text{\AA}^3$) e desvios com relação aos dados experimentais (em parênteses).

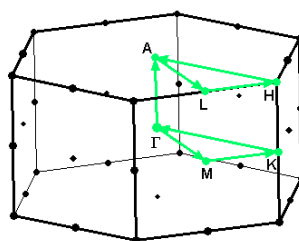
	a	c	u	c/a	V_0
DFT*	3.266 (0.49)	5.247 (0.77)	0.383 (-0.52)	1.606 (0.18)	49.00 (2.81)
HF*	3.290 (1,23)	5.227 (0.38)	0.385 (0)	1.589 (-0.87)	47.63 (-0.06)
B3LYP(Hyde B. G, 1989)	3.253 (0.09)	5.207 (0)	0.385 (fixo)	1.601 (-0.12)	47.97 (0.65)
HF(Jaffe e Hess, 1993)	3.290 (1.23)	5.241 (0.65)	0.385 (fixo)	1.593 (-0.62)	49.14 (-3.01)
HF(Hyde B. G, 1989)	3.290 (1.23)	5.200 (-0.13)	0.385 (fixo)	1.580 (-1.43)	47.78 (0.25)
Exp.(Zaoui e Sekkal, 2002b)	3.250	5.207	0.385	1.603	47.66

* Este trabalho

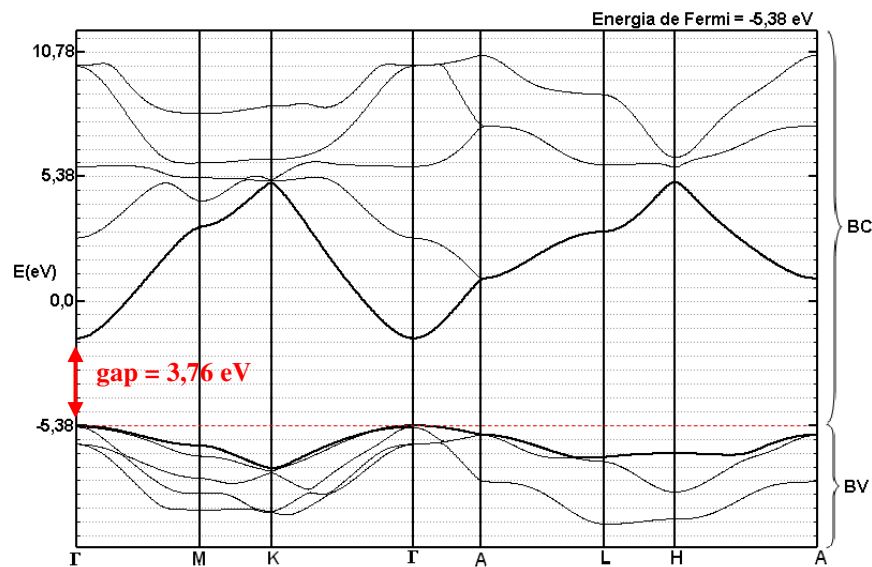
Obtivemos, em comparação com os resultados da literatura, um desvio positivo de 0,49% para a e 0,77% e -0,52% para os valores de c e u , respectivamente, utilizando a teoria DFT e 1,23% para a e 0,38% e 0% para c e u , respectivamente utilizando o método HF. Observa-se que os cálculos realizados com 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 aplicamos 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.

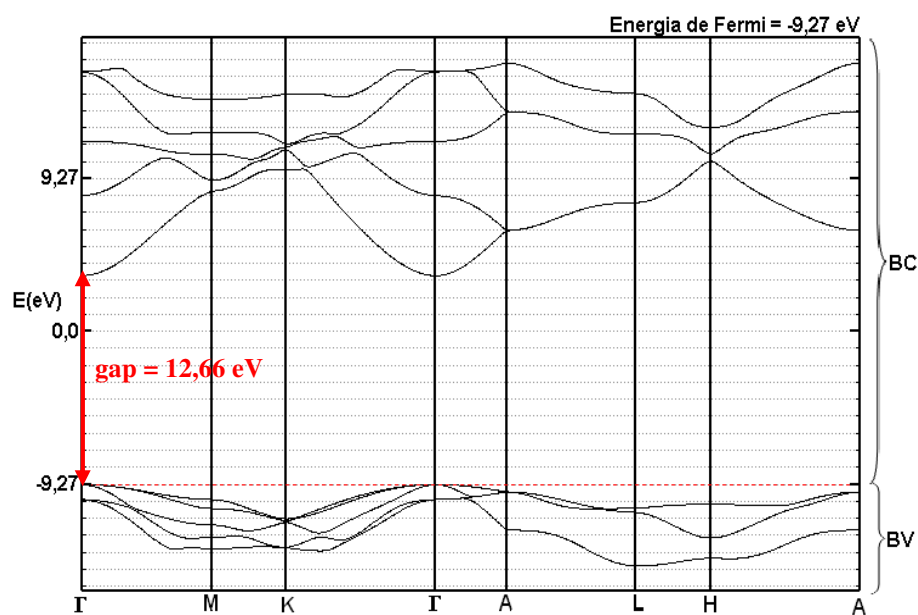
Na Figura 8 ilustramos a estrutura de bandas em nível DFT. Observamos que em nível DFT/B3LYP o topo da banda de valência (BV) e o mínimo da banda de condução (BC) estão localizados no ponto Γ , resultando em um *band gap* de 3,76 eV, em concordância com o *band gap* experimental e também com outras estimativas teóricas.(Zaoui e Sekkal, 2002b) No entanto, quando utilizamos o método HF, observamos um *band gap* direto no ponto Γ de 12,66 eV.



(a)



(b)

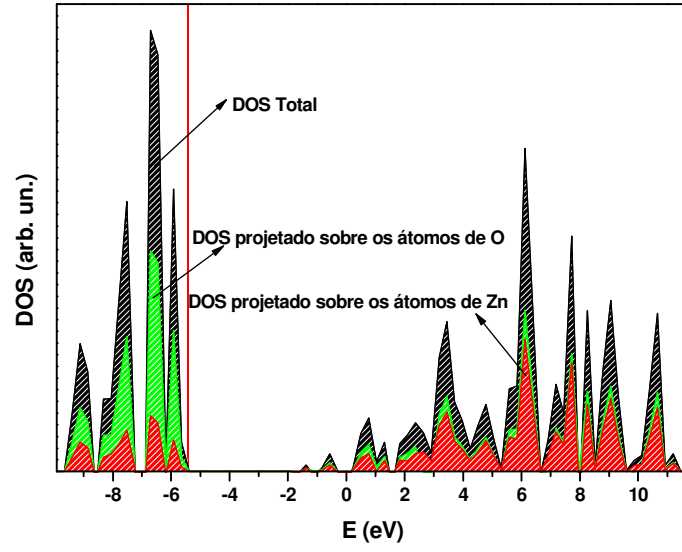


(c)

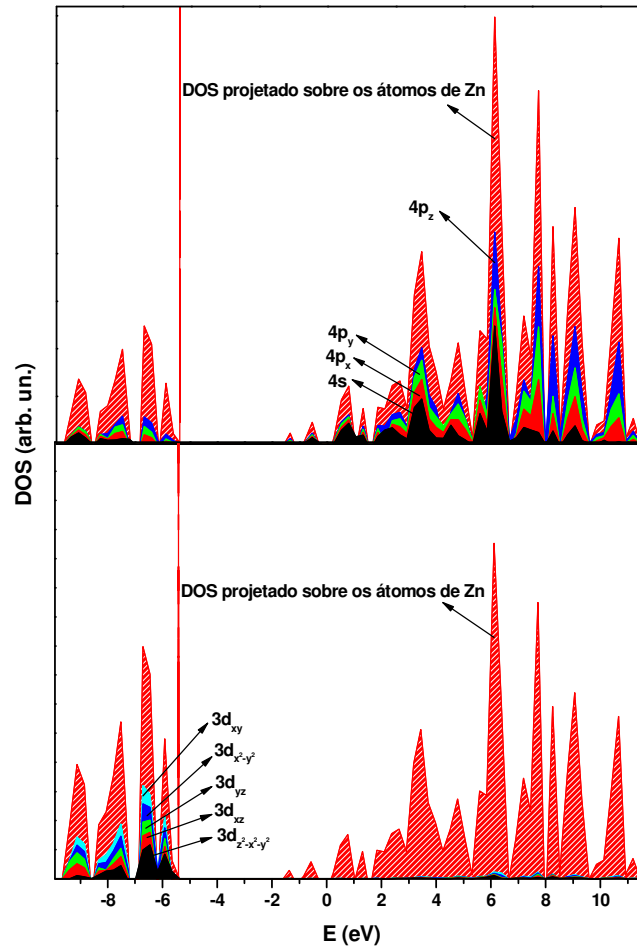
Figura 8: a) zona de Brillouin, b) estrutura de bandas DFT e c) estrutura de bandas HF

Analisando a densidade de estados - DOS, apresentada na Figura 9, calculada em nível DFT/B3LYP, verificamos 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 que a principal contribuição na BC é proveniente dos orbitais $4s4p$ dos átomos de Zinco.



(a)



(b)

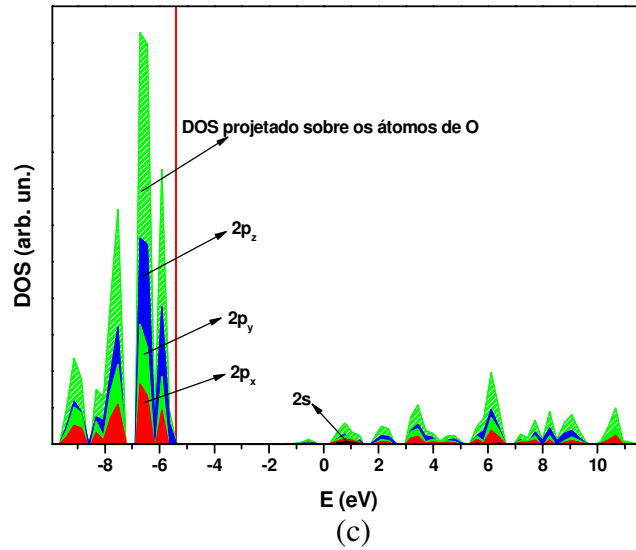


Figura 9: Densidade de Estados (DOS) (a) sobre todos os átomos de Zn e O, (b) sobre os orbitais atômicos do Zn e (c) sobre os orbitais atômicos do O.

4.2 Constantes elásticas

Aplicando as tensões descritas na sessão anterior, calculamos 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 foram obtidas por um ajuste polinomial de quarta ordem. O termo b foi representado pelo coeficiente de ordem dois do polinômio (Figura 10). 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.

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

	C₁₁	C₃₃	C₄₄	C₁₂	C₁₃	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^a	246,2 (21,16)	242,5 (17,20)	56,0 (30,65)	127,7 (9,52)	106,2 (-2,09)	157,23
LDA^b	217 (6,79)	225 (8,75)	50 (16,66)	117 (0,34)	121 (15,46)	153,00
WIEN2k^c	195,4 (-3,84)	199,8 (-3,43)	39,6 (-7,61)	111,2 (-4,63)	116,6 (11,26)	142,16
GULP^d	231 (13,68)	183 (-11,55)	72 (67,99)	-	104 (-0,76)	
Exp.^e	203,2	206,9	42,86	116,6	104,8	140,63

*Este trabalho, ^a(Dovesi, Saunders *et al.*, 2003), ^b(Gopal, 2006), ^c(Shein, . *et al.*, 2006), ^d(Zaoui

e Sekkal, 2002a), ^e(Hill, 1951; Malguth, Hoffmann *et al.*, 2008), ** $B = \frac{2}{9} \left(\frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + C_{33}}{2} \right)$

Na Figura 10 ilustramos o gráfico da energia em função da tensão aplicada no calculo da constante C₃₃, em nível DFT/B3LYP. Observamos desvios de 18,15%, 6,60%, 53,38%, 13,06% e 3,57 para C₁₁, C₃₃, C₄₄, C₁₂ e C₁₃, respectivamente. Com o método HF os desvios foram de 16,19%, 0,91%, 44,96%, 7,48% e 11,73% para C₁₁, C₃₃, C₄₄, C₁₂ e C₁₃, respectivamente. De uma maneira geral todos os valores teóricos obtidos são sobreestimados. Como era de se esperar, a teoria HF tende a sobreestimar a segunda derivada da energia. A constante C₄₄ foi a que apresentou um maior desvio para ambas as teorias utilizadas.

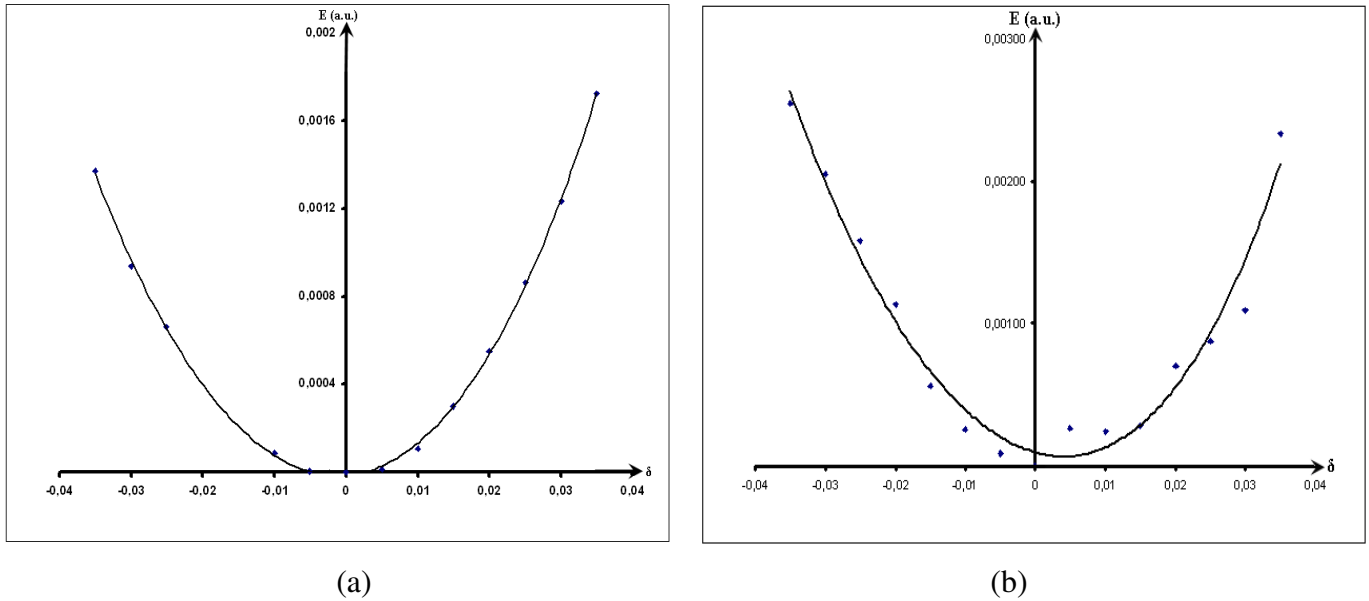


Figura 10: Variação de energia (ΔE) em função de δ para a constante C_{33} com um ajuste polinomial de ordem 4 para (a) DFT e (b) HF.

Gopal e colaboradores (Gopal, 2006) e Dovesi (Dovesi, Saunders *et al.*, 2003), 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 co-autores (Shein *et al.*, 2006) subestimam os valores das constantes C_{11} , C_{33} , C_{44} e C_{12} e sobreestimam 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 poliacristalinidade, 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 sobreestimada enquanto que para outro material esta mesma constante pode ser subestimada. Em particular Bilc (Bilc, Orlando *et al.*, 2008) 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 (Muscat, Wander *et al.*, 2001; Cora, Alfredsson *et al.*, 2004) que os funcionais híbridos reproduzem uma melhor estimativa para *band gap*, mas por muitas vezes sobreestimam as propriedades estruturais. Com relação à teoria HF, observa-se que esta pode prever com certa precisão as propriedades estruturais, mas em geral sobreestima o *band gap*.

5. Conclusões

Realizou-se uma simulação computacional onde foram estudadas as propriedades estruturais, eletrônicas e mecânicas do óxido de zinco, ZnO, com o auxílio do programa CRYSTAL03 aplicado-se duas teorias: DFT e HF.

Primeiramente as propriedades estruturais foram estudadas otimizando-se os parâmetros de rede onde obtivemos bons resultados concordando com dados encontrados na literatura.

As propriedades estruturais foram estudadas em seguida através das estrutura de bandas e densidade de estados (DOS), também para ambas a teorias. Observamos 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 utilizamos o método HF, observamos um *band gap* direto no ponto Γ de 12,66 eV.

Foi verificado que a 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.

Por fim, as propriedades mecânicas foram analisadas por meio das constantes elásticas e os valores obtidos foram sobreestimados, 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 constante 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.

6. Bibliografia

Al Asmar, R., G. Ferblantier, *et al.* Fabrication and characterisation of high quality ZnO thin films by reactive electron beam evaporation technique Microeletronic Journal, v.36, p.694-699. 2005.

Mello, A. H., Biasi, R. S. *Introdução á Física dos Semicondutores*. Edgard Blucher, 1975

Barnard, A. S., Y. Xiao, *et al.* Modelling the shape and orientation of ZnO nanobelts. Chemical Physics Letters, v.419, n.4-6, Feb 26, p.313-316. 2006.

Bartolotti, L. J. An Introduction to density Functional Theory. v.7, p.187-216. 1996.

Becke, A. D. Density-Functional Thermochemistry .3. the Role of Exact Exchange. Journal of Chemical Physics, v.98, n.7, Apr, p.5648-5652. 1993.

Beltran, A., J. Andres, *et al.* Density functional theory study on the structural and electronic properties of low index rutile surfaces for TiO₂/SnO₂/TiO₂ and SnO₂/TiO₂/SnO₂ composite systems. Journal of Physical Chemistry A, v.112, n.38, Sep, p.8943-8952. 2008.

Bilc, D. I., R. Orlando, *et al.* Hybrid exchange-correlation functional for accurate prediction of the electronic and structural properties of ferroelectric oxides. Physical Review B, v.77, n.16, Apr. 2008.

Bredow, T., K. Jug, *et al.* Electronic and magnetic structure of ScMnO₃. Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics v.243, p.10-12. 2006.

Chen, Y. F. Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c-plane sapphire: Growth and characterization. Journal of Applied Physics, v.84, n.7, p.3912-3918. 1998.

Cora, F., M. Alfredsson, *et al.* The performance of hybrid density functionals in solid state chemistry. In: (Ed.). Principles and Applications of Density in Inorganic Chemistry II, v.113, 2004. The performance of hybrid density functionals in solid state chemistry, p.171-232. (Structure and Bonding)

Decremps, F. Pressure-induced softening of shear modes in ZnO. Physical Review B, v.63, n.22. 2001.

Dovesi, R., V. R. Saunders, *et al.* CRYSTAL03 User's Manual. University of Torino, Torino, 2003.

Goldberger, J., D. J. Sirbully, *et al.* ZnO nanowire transistors. Journal of Physical Chemistry B, v.109, n.1, Jan 13, p.9-14. 2005.

Gopal, P. Polarization, piezoelectric constants, and elastic constants of ZnO, MgO, and CdO. Journal of Electronic Materials, v.35, n.4, p.538-542. 2006.

- Heciri, D., L. Beldi, *et al.* First-principles elastic constants and electronic structure of beryllium chalcogenides BeS, BeSe and BeTe. Computational Materials Science, v.38, n.4, p.609-617. 2007.
- Henley, S. J., M. N. R. Ashfold, *et al.* Controlling the size and alignment of ZnO microrods using ZnO thin films templates deposited by pulsed laser ablation. Applied Physics A, v.79, p.1169-1173. 2004.
- Hill, R. The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate. Bristol Summer School on the Physics of Solids, v.65 p.349-354. 1951.
- Hyde B. G, A. S. Inorganic Crystal Structures. Wiley, New York. 1989
- Iuga, M., G. Steinle-Neumann, *et al.* Ab-initio simulation of elastic constants for some ceramic materials. European Physical Journal B, v.58, p.127-133. 2007.
- Jaffe, J. E. e A. C. Hess. Hartree-Fock Study of Phase-Changes in ZnO at High-Pressure. Physical Review B, v.48, n.11, Sep, p.7903-7909. 1993.
- Kokalj, A. XCrySDen - a new program for displaying crystalline structures and electron densities. Journal of Molecular Graphics & Modelling, v.17, n.3-4, Jun-Aug, p.176-+. 1999.
- Kong, Y. C., D. P. Yu, *et al.* Ultraviolet-emitting ZnO nanowires synthesized by a physical vapor deposition approach. Applied Physics Letters, v.78, n.4, Jan, p.407-409. 2001.
- Lee, C. T., W. T. Yang, *et al.* Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron-Density. Physical Review B, v.37, n.2, Jan, p.785-789. 1988.
- Lima, R. C., L. R. Macario, *et al.* Toward an understanding of intermediate- and short-range defects in ZnO single crystals. A combined experimental and theoretical study. Journal of Physical Chemistry A, v.112, n.38, p.8970-8978. 2008.
- Mahmud, S., M. J. Abdullah, *et al.* Nanostructure of ZnO fabricated via French process and its correlation to electrical properties of semiconducting varistors. Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry, v.36, n.2, p.155-159. 2006.
- Malguth, E., A. Hoffmann, *et al.* Fe in III-V and II-VI semiconductors. Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics, v.245, n.3, Mar, p.455-480. 2008.
- Marana, N. L., V. M. Longo, *et al.* Electronic and structural properties of the (10 $\bar{1}$) and (11 $\bar{2}$) ZnO surfaces. Journal of Physical Chemistry A, v.112, n.38, Sep, p.8958-8963. 2008.
- Matsuoka, M. Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics. Japanese Journal of Applied Physics, v.10, n.6, p.736-&. 1971.
- Muscat, J., A. Wander, *et al.* On the prediction of band gaps from hybrid functional theory. Chemical Physics Letters, v.342, n.3-4, Jul, p.397-401. 2001.

- Natanzon, Y., M. Boniecki, *et al.* Influence of elastic properties on superplasticity in doped yttria-stabilized zirconia. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v.70, n.1, p.15-19. 2009.
- Nosker, R. W., P. Mark, *et al.* Polar surfaces of wurtzite and zincblende lattices. Surface Science, v.19, n.2, Feb, p.291-317. 1970.
- Ozgur, U., Y. I. Alivov, *et al.* A comprehensive review of ZnO materials and devices. Journal of Applied Physics, v.98, n.4, Aug. 2005.
- Sambrano, J. R., V. M. Longo, *et al.* Electronic and structural properties of the (001) SrZrO₃ surface. Journal of Molecular Structure-Theochem, v.813, n.1-3, p.49-56. 2007.
- Sambrano, J. R., E. Orhan, *et al.* Theoretical analysis of the structural deformation in Mn-doped BaTiO₃. Chemical Physics Letters, v.402, n.4-6, p.491-496. 2005.
- Shein, I. R., V. S. K., *et al.* Elastic Parameters of Single-Crystal and Polycrystalline Wurtzite-Like Oxides BeO and ZnO: Ab Initio Calculations. Physics of the Solid State, v.49, n.6, p.1067-1073. 2006.
- Soderlind, P., O. Eriksson, *et al.* Local-Moment Collapse in Compressed Samarium Metal. Physical Review B, v.48, n.13, p.9212-9215. 1993.
- Soga, N. Anomalous Behavior of Shear-Sound Velocity under Pressure for Polycrystalline ZnO. Journal of Applied Physics, v.38, n.7, p.2985-&. 1967.
- Song, J. H., X. D. Wang, *et al.* Systematic study on experimental conditions for large-scale growth of aligned ZnO nanowires on nitrides. Journal of Physical Chemistry B, v.109, n.20, May 26, p.9869-9872. 2005.
- Wills, J. M., O. Eriksson, *et al.* Trends of the Elastic-Constants of Cubic Transition-Metals. Physical Review Letters, v.68, n.18, p.2802-2805. 1992.
- Zaoui, A. e W. Sekkal. Physical Review B, v.66, n.17, p.174106-1. 2002a.
- Zaoui, A. e W. Sekkal. Pressure-induced softening of shear modes in wurtzite ZnO: A theoretical study. Physical Review B, v.66, n.17, Nov. 2002b.