

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

LUANA RANUBIA DA SILVA FAVARETTO

**INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO BULK E DA SUPERFÍCIE DO
ZnS E CdS: UMA ABORDAGEM COMPUTACIONAL**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2018

LUANA RANUBIA DA SILVA FAVARETTO

**INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO BULK E DA SUPERFÍCIE DO
ZnS E CdS: UMA ABORDAGEM COMPUTACIONAL**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Felipe Almeida La Porta

LONDRINA

2018



TERMO DE APROVAÇÃO

LUANA RANUBIA DA SILVA FAVARETTO

INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO BULK E DA SUPERFÍCIE DO ZnS E CdS: UMA ABORDAGEM COMPUTACIONAL

Trabalho de conclusão de curso apresentado no dia 21 de junho de 2018 como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof^o. Dr^o. Walmir Eno Pottker
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Matemática)

Prof^o. Dr^o. Carlos Eduardo Cava
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

Prof^o. Dr^o. Felipe de Almeida La Porta
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Química)

Prof^a. Dr^a. Silvia Midori Higa
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)
Coordenadora do Curso de Engenharia de Materiais

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.”

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer a Deus por me dar essa oportunidade, na minha vida, por toda a força que tive, a Ele serei eternamente grata, e a minha querida Nossa Senhora por ser minha grande intercessora.

Aos meus pais Osmar e Lucilene, por todo suporte que me deram ao longo dessa jornada, por nunca me deixarem desistir de correr atrás dos meus sonhos. E por nunca me deixarem sozinha. Seus companheirismo e amor foram fundamentais durante esses anos nesta etapa tão importante da minha vida.

Ao meu irmão Luan, por ser meu amigo e parceiro em toda as horas.

Aos meus amigos que estiveram ao meu lado, me ajudando, torcendo por mim, me motivando, sendo um ombro amigo quando precisei, a todos muito obrigada por toda a força que me deram.

A todos meus professores da graduação que fizeram parte da minha formação, serei grata por todos ensinamentos.

Aos professores da banca, tanto do TCC1 quanto do TCC2, Alessandra Stevanato, Carlos Cava e Walmir Pottker, por dedicarem um pouco do conhecimento e tempo de vocês, para contribuir com o meu estudo e formação.

Por último, mas não menos importante, ao meu orientador Felipe de Almeida La Porta, obrigada por toda ajuda, ensinamentos e contribuições ao meu futuro acadêmico nessa caminhada.

Enfim a todos que se fizeram presentes, direta ou indiretamente, durante esse período me apoiando e torcendo por mim neste momento tão especial para mim.

RESUMO

FAVARETTO, S. R. L. **Investigação Das Propriedades Do Bulk E Da Superfície Do Zns E Cds: Uma Abordagem Computacional.** 2018. 57 f. Trabalho de conclusão de curso - Departamento de Engenharia de Materiais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2018.

O design computacional de novos materiais funcionais em nanoescala oferece um entendimento, fundamental a partir de uma perspectiva estrutural moderna que por sua vez possibilita melhorar suas propriedades e aplicações. Nesse sentido o estudo dos efeitos de ordem-desordem estrutural e eletrônica em materiais semicondutores, particularmente sugere um caminho “intuitivo” para compreender o comportamento químico destes importantes materiais, sendo, portanto, uma atrativa área de pesquisa em ciência e engenharia de materiais, pois esses a priori governam fortemente suas propriedades físicas e químicas de grande interesse em diversas aplicações tecnologia. Neste contexto os sulfetos metálicos como, por exemplo, o sulfeto de zinco (ZnS), e o de cádmio (CdS) são considerados promissores materiais semicondutores, pois possuem relevantes propriedades físicas e químicas, que os tornam atrativos para o desenvolvimento de muitas aplicações tecnológicas, tais como eletrônicas, optoeletrônicas, fotocatalítica entre outras. Assim, este trabalho será focado no estudo teórico e computacional, baseado no formalismo da teoria do funcional da densidade (DFT), sobre as propriedades estruturais, eletrônicas do *bulk* do ZnS e CdS. Particularmente, a estrutura estudada foi a cúbica, conhecida como como blenda de zinco, assim como as superfícies foram nas direções (100), (110) e (111), respectivamente para ambos sistemas. As propriedades tanto do bulk, quanto das superfícies citados anteriormente, para o ZnS e CdS, foram analisadas em função da densidade de estados (DOS), estrutura de bandas, modos vibracionais, energia de superfície, bem como, foi avaliado os efeitos de ordem-desordem estrutural e eletrônico desses materiais na sua forma de bulk, a fim de tentar elucidar as origens de suas exóticas propriedades em escala nanométrica. Todos os cálculos deste projeto foram realizados em condições periódicas utilizando o programa CRYSTAL 17. Os resultados foram comparados diretamente com dados experimentais disponíveis para ambos sistemas. O valor do band gap obtido para o ZnS foi de 3,58 eV, do CdS foi, de 3,12 eV, ambos com gap direto.

Palavras chaves: ZnS, CdS, Superfície, Cálculos DFT, Semicondutor.

ABSTRACT

FAVARETTO, S. R. L. **Investigation of Bulk and Surface Properties of ZnS and CdS: A Computational Approach.** 2018. 57f. Completion of course work - Departamento de Engenharia de Materiais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2018.

The computational design of new nanoscale functional materials offers an understanding, fundamental from a modern structural perspective that in turn makes possible to improve its properties and applications. In this sense, the study of the structural and electronic order-disorder effects in semiconductor materials, particularly suggests an "intuitive" way to understand the chemical behavior of these important materials, being, therefore, an attractive area of research in materials science and engineering, since these a priori strongly govern their physical and chemical properties of great interest in various technology applications. In this context metallic sulfides such as zinc sulfide (ZnS) and cadmium (CdS) are considered to be promising semiconductor materials because they have relevant physical and chemical properties that make them attractive for the development of many technological applications, such as electronics, optoelectronics, photocatalytics and others. Thus, this work will focus on the theoretical and computational study, based on the formalism of the theory of density functional (DFT), on the structural, electronic and vibrational properties of ZnS and CdS bulk. Particularly, the structure studied was cubic, known as zinc blende, as well as the surfaces were in the directions (100), (110) and (111), respectively for both systems. The properties of both the bulk and the abovementioned surfaces for ZnS and CdS were analyzed as a function of state density (DOS), band structure, vibrational modes, surface energy, as well as order effects - structural and electronic disruption of these materials in their bulk form, in order to try to elucidate the origins of their exotic properties at nanometer scale. All calculations of this project were performed under periodic conditions using the CRYSTAL program 17. The results were compared directly with experimental data available for both systems. The band gap value obtained for the ZnS was 3,58 eV, of the CdS was, of 3,12 eV, both with a direct gap.

Keywords: ZnS, CdS, Surface, DFT Calculations, Semiconductor

LISTA DE ILUSTRAÇÃO

Figura 1. Diagrama esquemático mostrando as potenciais propriedades optoeletrônicas e aplicações destes materiais nanoestruturados (NW: nanowire; NR: nanorod, NB: nanobelt, NT: nanotubo).....	14
Figura 2. Representação da estrutura cúbica (blenda de zinco) do ZnS e CdS.....	19
Figura 3. Microscopias para diferentes morfologias obtidas para o cristal de ZnS.....	21
Figura 4. Estruturas de bandas eletrônicas possíveis no sólido a zero graus Kelvin (a) para materiais condutores, metais como o cobre; (b) para metais como magnésio; (c) materiais isolantes e (d) materiais semicondutores.....	23
Figura 5. Exemplos de band gap direto (A), e band gap indireto (B)	24
Figura 6. Walter Kohn e John A. Pople.....	26
Figura 7. Comparação entre a Química experimental e a Química computacional.....	27
Figura 8. Martin Karplus, Michael Levitt e Arieh Warshel.....	28
Figura 9. Dados de publicações que citaram o DFT (em azul) e DFT + Materiais (em laranja)	30
Figura 10. Escada de Jacó dos funcionais DFT e alguns exemplos de funcionais de cada degrau.....	33
Figura 11. Esquema com os métodos para o cálculo do Bulk e da Superfície.....	36
Figura 12. Simulação do DRX para o CdS (A) e ZnS (B)	38
Figura 13. Estrutura de Bandas dos Bulk ordenado do A) ZnS e B) CdS e zona de brillouin.....	41

Figura 14. DOS do <i>Bulk</i> do ZnS (A) Ordenado e (B) desordenado; DOS do <i>Bulk</i> do CdS (C) Ordenado e (D) desordenado.....	42
Figura 15. Vistas frontais das Superfícies (100) ;(110) e (111)	45
Figura 16. DOS a (esquerda) do CdS e a (direita) do ZnS, A-B (100); C-D (110) ; E-F (111)	46
Figura 17. Estrutura de bandas a (esquerda) CdS e a (direita) ZnS, A-B (100); C-D(110) ; E-F (111)	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores teóricos obtidos de 2θ do ZnS e CdS e comparado como os valores experimentais.....	39
Tabela 2 - Valores teóricos estimados para a energia do band gap da fase ZB do ZnS e CdS, para o modelo ordenados e que foram calculadas utilizando o método DFT.....	43
Tabela 3 – Valores teóricos estimados para a energia do band gap da fase ZB do ZnS e CdS, para as superfícies (100); (110) e (111) e valores teóricos estimados para a energia de superficial com 6 camadas calculadas pelo método DFT.....	48

LISTA DE SIGLAS / ABREVIATURA

BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valencia
Cd	Cádmio
CdS	Sulfeto de Cádmio
DFT	Teoria funcional da densidade
DRX	Difração de Raio-x
DOS	Densidade de estados
S	Enxofre
Zn	Zinco
ZB	Blenda de Zinco
ZnS	Sulfeto de Zinco

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	16
2.1 Geral.....	16
2.2 Específico.....	16
3 JUSTIFICATIVA	17
4 REFERENCIAL TEÓRICO	19
4.1 Nanoestruturas do ZnS e CdS e suas aplicações.....	19
4.2 Estrutura Eletrônica e defeitos em sólidos cristalinos.....	22
4.3 Simulação Computacional.....	26
4.4 Teoria funcional da densidade (DFT).....	31
5 PROCEDIMENTO METODOLÓGICO DE PESQUISA	36
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
7 CONCLUSÃO	50
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52

1 INTRODUÇÃO

Hoje em dia a ciência dos materiais está sendo uma área pesquisa praticamente multidisciplinar, onde se é constituída principalmente pelas ciências básicas, tais como a física, a química, as engenharias, e assim por diante. Neste contexto, os trabalhos de pesquisa no âmbito do design computacional de novos materiais funcionais, além das tradicionais metodologias experimentais e teóricas, ela vem tendo um grande destaque nos últimos anos tornando-se uma prática padrão de pesquisa em diversos grupos de pesquisa em materiais no mundo inteiro (WU; MA; HE, 2013, SATO et al., 2004, YOON; KIM, 2010, BENDER et al., 2002).

Dessa forma a modelagem e simulação atômica de materiais funcionais vêm recentemente conquistando espaço em meio a várias técnicas de modelagem, pois através destas metodologias torna-se possível compreender as propriedades fundamentais destes novos materiais funcionais conhecendo-se somente seus constituintes básicos, ou seja, sua estrutura. Esse tipo de modelagem é particularmente feito através de cálculos de primeiros princípios, em que a grande maioria se baseia no formalismo da Teoria funcional da densidade (DFT) (BRITO, 2009).

Esses métodos, por sua vez, trazem consigo grandes vantagens, como possibilitar um entendimento mais profundo sobre um determinado fenômeno em nível atômico. Além disso, através desses métodos de simulação é possível ter o máximo controle de determinados parâmetros, possibilitando a descoberta e o design de novos materiais com propriedades e funções desejadas para o desenvolvimento de uma grande variedade de aplicações tecnológicas.

Por outro lado, alguns parâmetros experimentais devem ser controlados durante a síntese destes materiais, que por sua vez, proporciona uma maneira simples de adaptar muitas de suas características, tais como sua morfologia, seu tamanho, estrutura e a composição da sua superfície, pois eles têm um grande impacto em suas propriedades e, por consequência, nas potenciais

aplicações destes novos materiais funcionais. Outro parâmetro importante que também influencia significativamente nas propriedades de diversos materiais semicondutores é a presença de defeitos estruturais (FABBRO et al., 2016).

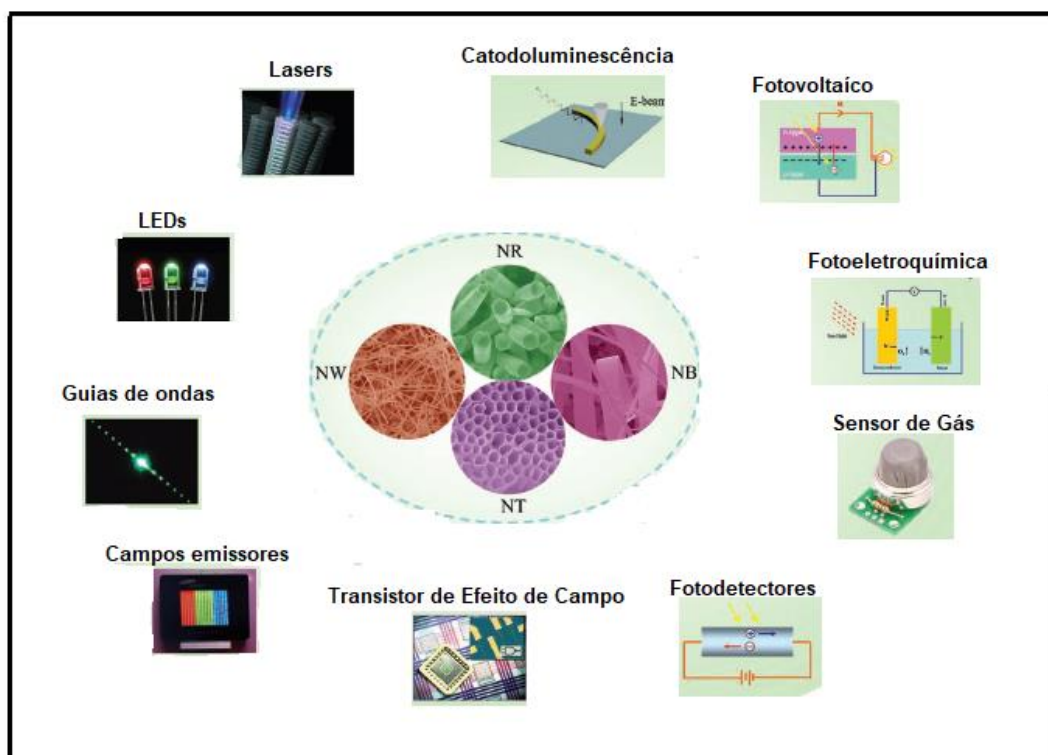
Na busca de correlacionar o melhor comportamento físico e químico destes materiais, recentemente, os métodos de simulação computacional aplicados em ciência e engenharia de materiais surgem como uma promissora alternativa frente aos tradicionais métodos experimentais, e com suas metodologias já bem desenvolvidas, é possível realizar um estudo mais profundo deste comportamento (isto é, incluindo suas propriedades estruturais, vibracionais e eletrônicas) em nível atômico. Portanto, tais métodos *in silico* oferecem novas possibilidades para adquirir um conhecimento fundamental e inovador capaz de acelerar o processo de descoberta de novos materiais complexos nanoestruturados com propriedades sob medidas para uma ampla variedade de aplicações em tecnologias emergentes.

Os sistemas escolhidos para o presente estudo foram sulfetos metálicos a base de zinco (ZnS) e de cádmio (CdS) que são importantes materiais semicondutores II-VI (família *II-B* e família *VI-A* da tabela periódica), e possui duas principais fases cristalinas: estrutura cúbica (blenda de zinco) ou hexagonal (wurtzita) (OLIVIA, 2001; MADELUNG, 1996). Para estes materiais na forma de bulk, particularmente a fase cúbica é a mais estável nas condições ambientes. Esses relevantes materiais possuem propriedades físicas únicas que têm atraído uma grande atenção nos últimos anos, especialmente para o desenvolvimento de diversas aplicações tecnológicas. Sabendo que os semicondutores são substâncias ou materiais que geralmente apresentam condutividade elétrica em altas temperaturas (SHRIVER et al., 2008, p. 125).

Particularmente, o ZnS apresenta uma relevante energia de band gap direto em torno de 3,54 a 3,72 eV (KAUR et al, 2016 ;TRAN, et al, 1997), enquanto que o CdS tem um band gap direto de 2,4 a 3,12 eV à temperatura ambiente (GAO et al, 2005; ZHAI et al, 2009; PATIDAR et al, 2008), além disso, ambos materiais apresentam um alto índice de refração, excelentes propriedades de transporte, boa estabilidade química e térmica, alta mobilidade eletrônica, e piezoelectricidade (LI et al, 2013), o que torna este sistema

promissor para inúmeras aplicações, incluindo biotecnologia (BWATANGLANG et al ,2016); optoeletrônicos (D'AMICO et al ,2017); catálise (EAGALAPATI et al, 2014); sensores (SHINDE et al,2015); fotovoltaico (MEHRABIAN, 2016), bio-sensores (FEIGL et al, 2012), diodos emissores de luz (LEDs) (BANSAL et al, 2016), emissores de luz, fotodetectores, transistores, incluindo fotovoltaicos, células foto eletroquímicas entre outros (LI et al, 2013) conforme apresentadas na Figura 1.

Figura 1: Diagrama esquemático mostrando as potenciais propriedades optoeletrônicas e aplicações destes materiais nanoestruturados (NW: nanowire; NR: nanorod, NB: nanobelt, NT: nanotubo).



Fonte: Adaptado de Li et al, 2013

Mesmo com o enorme avanço no seu desenvolvimento e potenciais aplicações, em particular, ainda há a necessidade de compreender algumas características fundamentais acerca de suas propriedades químicas e físicas (LA PORTA, 2014). Tais estudos podem ampliar significativamente o uso

destes materiais, principalmente no desenvolvimento de tecnologias emergentes.

Assim a utilização de métodos computacionais, acaba sendo uma valiosa ferramenta, para investigar informações de difícil acesso aos experimentalistas, que por sua vez podem ser usadas para alcançar os resultados desejados, como viabilizado o seu uso na elucidação de estruturas simples, sofisticadas ou de grande complexidade, bem como no entendimento de novas propriedades físicas e químicas em nível atômico, podendo contribuir para futuros trabalhos, além de acabar economizando uma grande quantidade de tempo e recursos.

Neste trabalho, o foco será baseado no formalismo do DFT para explorar as propriedades estruturais e eletrônicas do bulk e das superfícies (100), (110) e (111) da fase cúbica do ZnS e CdS. A partir de uma perspectiva puramente computacional. Acredita-se que novas previsões podem ser feitas, bem como, testadas a fim de proporcionar um melhor entendimento das suas propriedades com a finalidade de direcionar futuros trabalhos experimentais.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

O objetivo geral deste trabalho foi a aplicação de método computacional baseado no formalismo da DFT, com o intuito de compreender as exóticas características físicas e químicas de nanoestruturas baseadas nos sistemas ZnS e CdS, ambos na forma de bulk e superfície.

2.2 Especifico

- Utilizar diversas ferramentas de simulação computacional;
- Caracterizar as propriedades físicas e químicas desses sistemas;
- Investigar a estrutura eletrônica destes materiais na forma de bulk e superfícies;
- Avaliar os efeitos de ordem-desordem estrutural e eletrônico desses materiais;
- Simular as superfícies mais estáveis (100) ;(110) ;(111) para a estrutura cúbica de ambos ZnS e CdS.

3 JUSTIFICATIVA

A tecnologia está cada vez mais em evolução, dessa forma se tem várias opções para selecionar novos materiais visando as mais diversas aplicações industriais. Sabe-se que ainda há uma enorme variedade de materiais funcionais disponíveis, no entanto, muito deles ainda não são devidamente explorados comercialmente e, por isso, estes resultados computacionais são interessantes para alavancar o desenvolvimento de suas potenciais aplicações.

Uma forma de explorar as potencialidades desses materiais é a partir de do emprego de diversos métodos computacionais, em que através de simulações computacionais é possível analisar vários parâmetros simultaneamente, ou seja, permitindo deste modo conectar a estrutura, as diversas propriedades destes materiais. Dessa forma se tem a possibilidade de realizar novas e importantes descobertas, ou também, otimizar muitas propriedades já bem conhecidas.

Os sistemas alvos escolhidos para o estudo foram o ZnS e o CdS, na qual são considerados os semicondutores mais antigos a serem estudados. O ZnS apresenta versatilidade notável e excelentes propriedades, como diversas aplicações. As morfologias em nanoescala do ZnS provaram ser uma das mais ricas entre todos os semicondutores inorgânicos (FANG et al, 2011). O CdS, apresenta um comportamento químico e físico bastante similar ao do ZnS, e é provavelmente um dos materiais eletrônicos e optoeletrônicas mais importantes da atualidade (RATHORE et al, 2017).

O estudo desses sistemas, levam em consideração as suas morfologias, tamanhos, estruturas e composições, pois tem um grande impacto em suas propriedades e, por consequência, nas suas aplicações em diversas tecnologias.

Em geral, essas modernas metodologias empregadas buscam correlacionar a estrutura com a propriedade destes materiais, sendo muito importantes na compreensão das propriedades fundamentais dos materiais em

estudo. Logo esses métodos computacionais são uma excelente ferramenta para o Engenheiro de Materiais, que trabalha e desenvolve novos materiais para que possam contribuir para o avanço da tecnologia.

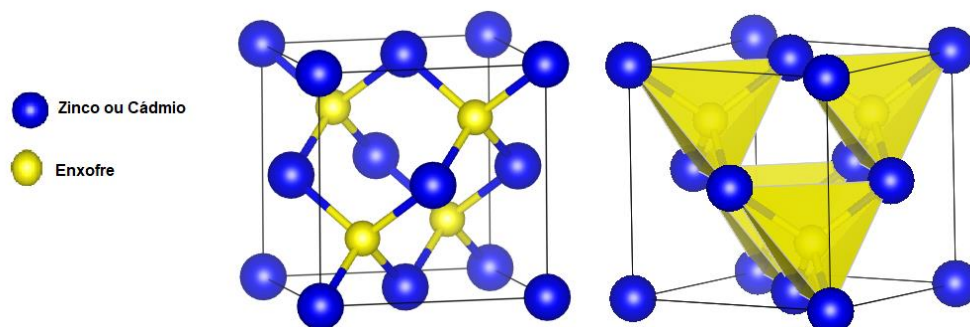
4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 Nanoestruturas do ZnS e CdS e suas aplicações

O ZnS está entre os mais antigos semicondutores estudados. Este material apresenta notáveis propriedades fundamentais, bem como tem uma grande versatilidade tecnológica (JAYANTHI, K. et al, 2007). Similarmente ao ZnS, o CdS é também um material semicondutor amplamente estudado, sendo provavelmente um dos materiais optoeletrônicos mais importantes (RATHORE et al, 2017).

Ambos materiais apresentam o fenômeno de polimorfismo podendo ser encontrado em três fases principais: Blenda de Zinco (ZB); *Wurtzite* (W) e sal de Rocha (RS) (LA PORTA, 2014). Em condições normais (temperatura ambiente), particularmente a fase cúbica é a mais estável termodinamicamente para forma de bulk de ambos os materiais (LA PORTA, 2014, OLIVIA, 2001; MADELUNG, 1996). No entanto, apesar de ambos os materiais apresentarem mais de uma estrutura cristalina, o foco principal deste trabalho será dedicado exclusivamente na análise da estrutura cúbica (popularmente conhecida como blenda de zinco), como apresentadas na Figura 2, e suas respectivas propriedades.

Figura 2: Representação da estrutura cúbica (blenda de zinco) do ZnS e CdS.



Fonte: Autor.

Algumas informações importantes sobre os materiais, o ZnS possui particularmente uma coloração branca ou amarelada bem característica. Esse sistema é conhecido por ter uma alta energia de band gap direta que varia de

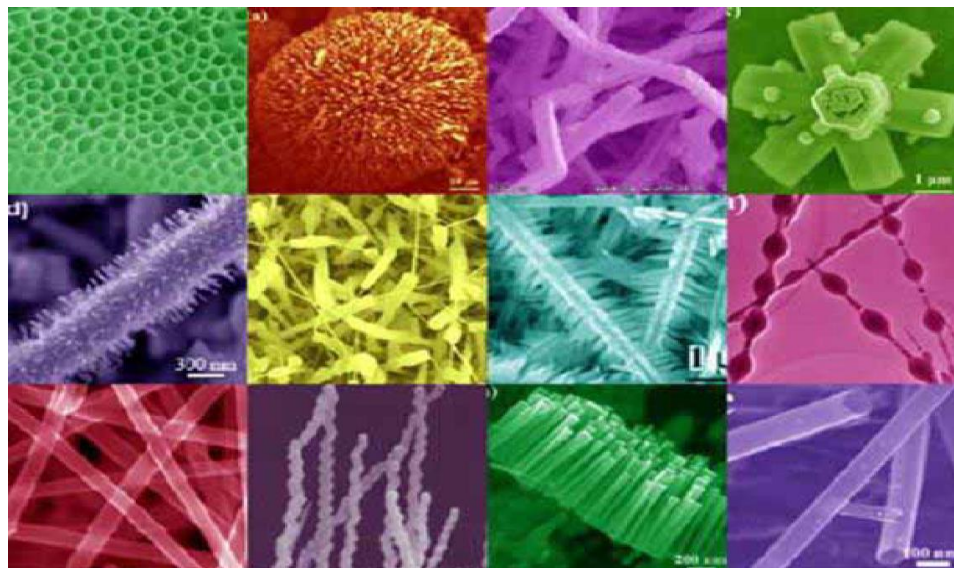
3,54 a 3,72 eV, quando a geometria é a cúbica (MOOS, 2015; KAUR, et al, 2016). Assim como o ZnS, o CdS possui um band gap direto, no entanto, seu valor varia de 2,4 a 3,12 eV à temperatura ambiente de acordo com o tamanho da nanoestrutura para fase cúbica (GAO et al, 2005; ZHAI et al, 2009; PATIDAR et al 2008).

Outro aspecto importante para ambos materiais é sua facilidade de fabricação que possibilita sua obtenção com diferentes morfologias e tamanhos, utilizando uma grande variedade de métodos de síntese (XU; JI, 1999; THOSTENSON; CHOU, 1999; KEYSON et al., 2006, WANG et al, 2011).

Entre os principais métodos de obtenção encontrados na literatura estão a co-precipitação, microemulsão, sol-gel, deposição química de vapor, entre outras, porém essas metodologias, normalmente, necessitam de altas temperaturas, tempos elevados e, em certos casos, equipamentos requintados para que a reação ocorra (SHEN; WANG, 2013; LA PORTA, 2014). Dentre os métodos encontrados na literatura, o solvotérmico se destaca por utilizar baixas temperaturas e curtos tempos de síntese (FERRER, 2012).

Na Figura 3, apresenta algumas microscopias com diferentes morfologias encontrada na literatura para o cristal de ZnS. Outra propriedade interessante sobre o *bulk* do ZnS e CdS são as superfícies dessas nanoestruturas, pois quando se fala em superfície, deve-se levar em consideração a sua área de contato, que será maior quando comparado ao do *bulk*, assim, aumentará a relação do número de átomos na superfície, atribuindo assim por exemplo a propriedade catalítica a elas entre outras. Sendo assim, as superfícies de diversos nanomateriais apresentam propriedades muito distintas das propriedades do *bulk* (LA PORTA, 2014).

Figura 3: Microscopias para as diferentes morfologias obtidas para o cristal de ZnS.



Fonte: FANG et al, 2011.

Geralmente, as superfícies com menores índices de Miller (hkl), notação utilizada para identificar direções e planos cristalinos, são as superfícies que possuem mais estabilidade termodinâmica. Dessa forma a partir de ferramentas computacionais é possível construir as superfícies usando diferentes índices de Miller, composições, bem como, suas respectivas terminações. Em geral o procedimento, de forma simples, seria segmentar a estrutura do *bulk* na direção desejada, podendo formar uma espécie de filme fino ou folhas deste material (ALBUQUERQUE, 2014).

Assim, as superfícies destas nanoestruturas tem sido uma ativa área de estudos, devido as suas diversas aplicações, como por exemplo, na catálise heterogênea, para ampliar o desenvolvimento de catalisadores altamente seletivos (LA PORTA, 2014). E podem dessa forma fornecer um entendimento profundo sobre o crescimento destes materiais.

4.2 Estrutura Eletrônica e defeitos em sólidos cristalinos

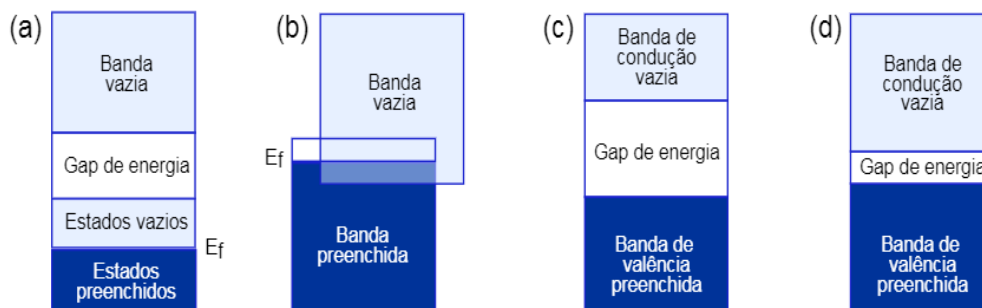
A estrutura da banda é um dos conceitos mais fundamentais e importantes na compreensão da física do estado sólido. Em particular, ela fornece os níveis eletrônicos em estruturas cristalinas permitindo uma maior compreensão dos fenômenos de diversos materiais. Muitas propriedades elétricas, ópticas e até mesmo magnéticas dos cristais podem ser facilmente explicadas em termos da estrutura de eletrônica destes materiais (ANDERSEN; NELSON, 1994).

Em todos os condutores, semicondutores e muitos materiais isolantes existem geralmente apenas condução eletrônica e a magnitude da condutividade elétrica é fortemente dependente do número de elétrons disponíveis para participar do processo de condução. Dessa forma um sólido pode ser considerado, em consistindo de um grande número de átomos inicialmente separados entre si, que são subsequentemente trazidos ao contato mútuo e ligados para formar distintos arranjos atômicos ordenado, que são normalmente encontrados nos diversos materiais cristalinos. Em distâncias de separação relativamente grandes, ou seja, cada átomo é independente de todos os demais, em particular, irá possuir os níveis de energia atômica e a configuração eletrônica que teria se estivesse isolado. Entretanto, conforme os átomos ficam particularmente próximos entre si, os elétrons geralmente recebem ações dos elétrons e são atraídos pelos núcleos de átomos adjacentes ou repelidos pelos elétrons desses mesmos átomos. Esta influência é tal que cada estado atômico distinto pode se dividir numa série de estados eletrônicos estreitamente espaçados no sólido, para formar o que é denominada uma banda de energia eletrônica (CALLISTER,2008).

Particularmente, as propriedades físicas e químicas de um material sólido são uma consequência direta de sua estrutura de banda eletrônica. Neste sentido, a banda que contém os elétrons de mais alta energia ou elétrons de valência é denominada banda de valência (BV); enquanto que a banda de condução (BC) é a próxima banda, que é, sob muitas circunstâncias,

pode ser virtualmente desocupada por elétrons (CALLISTER, 2008). Entre essas duas bandas de energia, BV e BC, consecutivas existem uma região onde não existem estados disponíveis, isto é, uma região de energia onde não se encontram elétrons. Esta região é chamada de gap de energia. É possível então definir qualquer tipo de sólido, à temperatura de zero Kelvin (zero absoluto), com relação à largura energética do gap, e também em relação à ocupação das bandas de energia (TUMELERO 2010). A Figura 4 apresenta diagramas esquemáticos de quatro estruturas de diferentes de bandas eletrônicas possíveis nos sólidos a zero grau Kelvin. Na primeira (a) a camada mais externa é apenas parcialmente preenchida. A energia correspondente ao mais alto nível ocupado é chamada de Energia de Fermi (E_f), conforme indicado. Este tipo de estrutura é típico de alguns metais. No segundo tipo de estrutura (b), também encontrada nos metais, há uma sobreposição de uma banda vazia ou de BC para uma banda preenchida ou de BV. As duas estruturas finais (c) e (d) são semelhantes: uma BV é completamente preenchida e é separada de uma BC vazia. Um espaço (banda proibida) separa as duas bandas. A diferença entre as estruturas está na largura da banda proibida, que é relativamente grande em materiais isolantes (c) e pequena para os semicondutores (d) (CALLISTER 2008).

Figura 4: Estruturas de bandas eletrônicas possíveis no sólido a zero Kelvin (a) para materiais condutores, metais como o cobre; (b) para metais como magnésio; (c) materiais isolantes e (d) materiais semicondutores.

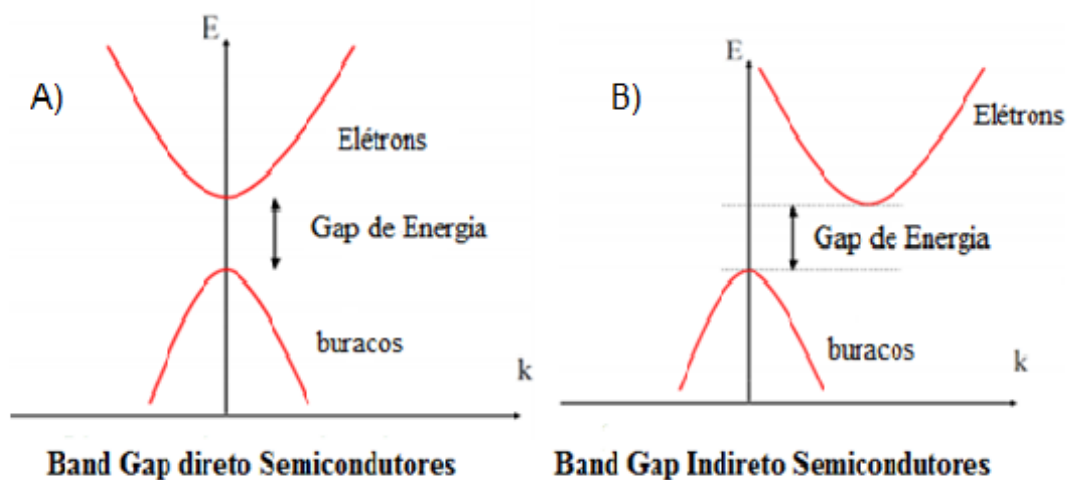


Fonte: Callister, 2008.

Dependendo do valor do band gap destes materiais, em particular, podemos classifica-los em materiais como condutores, semicondutores ou isolantes, porém, esta classificação é bastante arbitrária. Por convenção, considera-se um material com um pequeno valor do band gap de energia em cerca de até ~ 2 eV como um condutor, enquanto que quando esta abertura está na faixa de ~ 2 a 7 eV considera-se este sistema como um semicondutor e quando os valores do band gap são superiores a 7 eV pode-se classifica-los como materiais como isolantes, neste caso, necessita-se de uma grande quantidade de energia para ocupar estados excitados (LA PORTA, 2014).

Como citado anteriormente, entre as bandas de energia há uma região conhecida como band gap, onde ocorrem transições eletrônicas nessa região o band gap, podem ser classificadas como diretas ou indiretas. Um semicondutor de transições eletrônicas diretas é aquele em que o nível máximo de energia da BV alinha com o nível mínimo de energia da BC, ou seja, em outras palavras está transição está associada com uma conservação do momento. Já o intervalo de banda indireta é aquele em que o nível máximo de energia da BV e o nível mínimo de energia da BC estão desalinhados, ou seja, neste caso a transição eletrônica ocorre sem a conservação do momento, como mostrado a seguir na Figura 5.

Figura 5: Exemplos de band gap direto (A), e band gap indireto (B).



Fonte: <http://edetec106.blogspot.com.br/2016/01/differentiate-between-direct-and.html> (2017).

Outro aspecto importante que pode interferir no band gap do material são defeitos. Defeitos no sentido mais amplo são todas as formas de desvio da “perfeição” da estrutura cristalina. Os defeitos podem ser intencionais ou não, uma vez que nem sempre a presença de um defeito influencia de forma negativa.

Esta característica pode afetar as propriedades físicas do material como a condutividade elétrica, a energia e intensidade de emissão óptica, a fase cristalina, entre outras.

Como citado anteriormente não existe material perfeito, sem defeito, portanto, mesmo em equilíbrio, pode esperar que os defeitos estejam presentes nas fases cristalinas. Além disso, a formação dos defeitos pode ser facilmente justificada pela rápida cinética de crescimento destes materiais (ATKINS et al, 2008). Observa-se que todas essas considerações também se aplicam ao caso de impurezas presentes intencionalmente durante o processamento destes materiais. Evidentemente, as impurezas são frequentemente introduzidas de modo a adequar as propriedades destes materiais. Sendo assim, a dopagem de materiais semicondutores com aceptores ou doadores de elétrons é essencial para o aprimoramento de diversas aplicações de interesse (ALKAUSKAS et al, 2016).

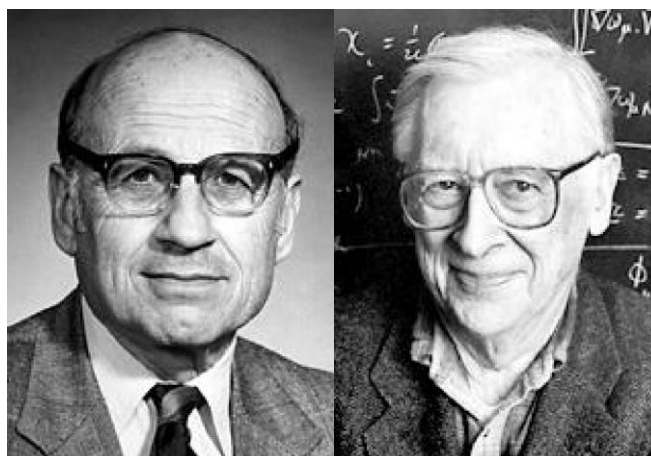
Os defeitos são fundamentais para semicondutores de gap largo ($E_{gap} > 2,5$ eV). Este tipo de material atrai a atenção de pesquisadores pela possibilidade, de aplicações tecnológicas em eletrônica e em optoeletrônica, em temperatura ambiente. Os semicondutores de gap largo possibilitam o desenvolvimento de dispositivos que operam em maiores voltagens, frequências e temperaturas permitindo a construção de mecanismos elétricos melhores, mais eficientes em termos energéticos e com melhor custo benefício. (HERVAL, 2016).

Uma maneira de investigar a estrutura eletrônica destes materiais é a partir da utilização de cálculos de simulação computacional (ao qual será discutido em maior profundidade na próxima seção).

4.3 Simulação Computacional

A partir da década de 60, com os computadores, os químicos teóricos puderam aprimorar seus estudos, ao poderem realizar cálculos mais complexos e exatos com a ajuda das novas tecnologias, com isso, eles puderam refinar os modelos teóricos disponíveis. No entanto, o grande reconhecimento deste campo de investigação ocorreu somente no ano de 1998, após a concessão do Prêmio Nobel de Química para John A. Pople e Walter Kohn, como mostrado a Figura 6. Esses pesquisadores contribuíram para o desenvolvimento de técnicas computacionais para a elucidação de estruturas moleculares e de sua reatividade a nível molecular (SCHUSTER; WOLSCHANN, 2008; ORTOLAN, 2014).

Figura 6: Walter Kohn e John A. Pople.

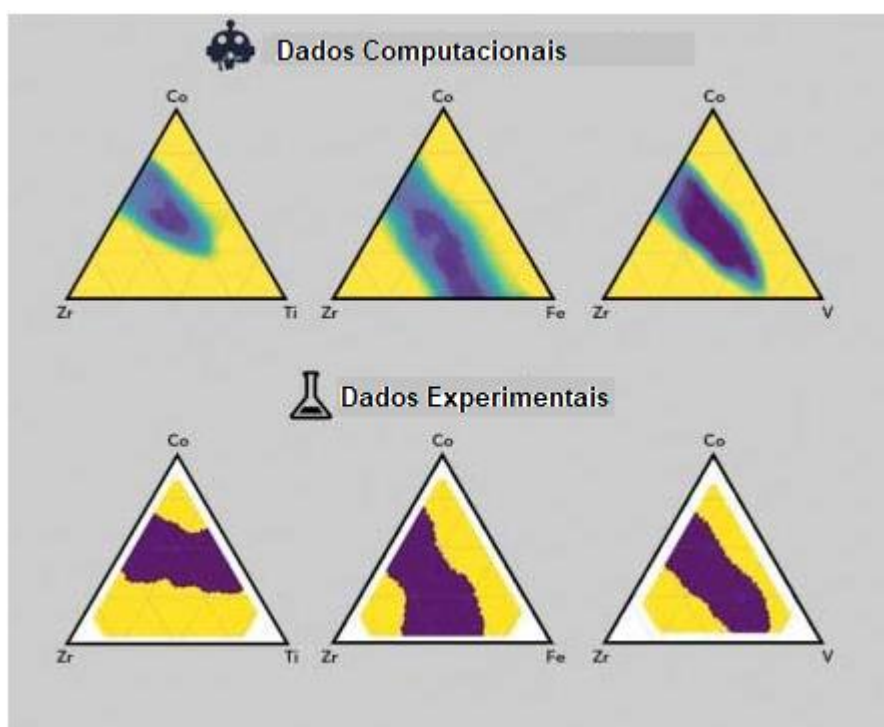


Fonte: Nobel (2018).

Dessa forma a ciência computacional tem como objetivo explorar e investigar os modelos da ciência natural com a finalidade de compreendê-los da forma mais ampla e profunda. Esse ramo da ciência, acabou se tornando fundamental quando os problemas presentes têm um alto grau de dificuldade e complexidade para serem solucionados, sendo de fundamental importância para cientistas na solução de problemas complexos, já computacional pode obter melhores resultados e menos tempos para situações que seriam inacessíveis experimentalmente. Um exemplo que evidencia bem a importância da química computacional, quando comparada com a experimental, foi que

recente, um grupo de pesquisadores do Laboratório Nacional de Aceleradores SLAC do Departamento de Energia, o Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST) e a Universidade North western, relataram que conseguiram um atalho para descobrir e melhorar o vidro metálico. Foi através da química computacional, na qual o resultado de combinações que obtiveram foi 200 vezes mais rápido em relação dos que foram testados nos últimos 50 anos. Dados fornecidos comprovam isso, eles em um ano conseguiram 20.000 combinações, quanto que nos últimos 50 anos conseguiram 6.000 combinações. Como mostra na Figura 7.

Figura 7: Comparação entre a Química experimental e a Química computacional.



Fonte: <https://www.sciencedaily.com/releases/2018/04/180413144549.htm> (2018).

Logo a química computacional tem sido extensivamente aplicada no estudo de propriedades físico-químicas de sólidos, resultando em umas descrições realistas e recentemente altamente preditiva das propriedades eletrônica de diversos sistemas cristalinos ou amorfos, no entendimento da reatividade de interfaces, mecanismo de transporte iônico, difusão e reação de moléculas em materiais com atividades catalíticas, entre outras. Atualmente, estas modernas metodologias de simulação “*in silico*” estão revolucionando toda a química de materiais.

Um outro marco importante, nesta linha cronológica descrita aqui de maneira incompleta, foi o prêmio Nobel de Química de 2013, que foi para o trabalho de Martin Karplus, Michael Levitt e Arieh Warshel, onde eles pesquisaram sobre o desenvolvimento de modelos em multiescala para sistemas químicos complexos. Eles desenvolveram um modelo computacional híbrido para trabalhar na elucidação de processos complexos envolvendo por exemplo proteínas (NOBEL,2018).

Figura 8: Martin Karplus, Michael Levitt e Arieh Warshel.



Fonte: Nobel (2018).

Dentre os métodos de cálculo disponíveis atualmente, particularmente o método *ab initio* é capaz de fornecer resultados bem precisos, para moléculas com poucos átomos e elétrons. No entanto, quando se tem moléculas maiores, computacionalmente a aplicação destes métodos acaba-se tornando inviável. Em contraste, o método DFT é uma alternativa aos tradicionais métodos *ab initio*, que por sua vez está se tornando cada vez mais popular nos trabalhos publicados recentemente (MOLTVED; KEPP, 2018; MARDIROSSIAN; HEAD-GORDON, 2017; BECKE,2014). Dessa forma, a escolha de um método para a resolução de um problema químico geralmente não é uma tarefa fácil, pois a precisão química, associada com o método e o custo do cálculo em termos de velocidade e memória computacional, devem ser levados em consideração. Sabendo que, não existe uma única metodologia para ser aplicada para todas as moléculas, há a promessa de que a química computacional, pode contribuir para melhorar a habilidade de prever propriedades físicas e químicas de uma

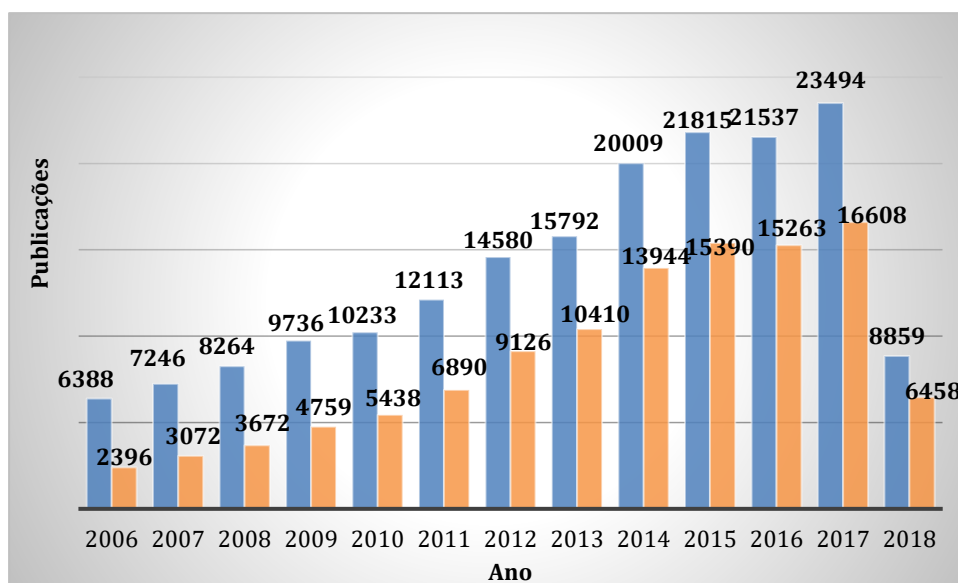
ampla variedade de moléculas, e suficiente para impulsionar ainda mais o desenvolvimento de métodos de estruturas eletrônicas (ATKINS et al., 2009).

Um parâmetro importante dentro os métodos computacionais, são as funções de bases, e elas são definidas como representações matemáticas dos orbitais moleculares e podem ser interpretadas como a restrição do elétron em uma região específica do espaço. Estas são compostas por orbitais atômicos e aproxima a função de onda como o produto de uma série de funções de onda de um elétron ou orbitais (MORGON; CUSTÓDIO, 2001; LINO, 2017).

Em geral, os grandes conjuntos de base produzem resultados mais precisos, estabelecendo menores restrições ao espaço ocupado pelos elétrons, aumentando a precisão da forma dos orbitais moleculares, no entanto, os cálculos terão alto custo computacional. Quando se quer realizar cálculos de estrutura eletrônica, há dois tipos de funções bases que são bem utilizadas: Funções Tipo Slater (STO – *Slater Type Orbitals*), inspiradas nos orbitais hidrogenóides e composta apenas por orbitais atômicos do átomo livre, e Funções Tipo Gaussiana (GTO-*Gaussian Type Orbitals*), desenvolvidas por Boys (1950) como uma alternativa ao uso das STOs, pelo fato de suas integrais serem mais facilmente resolvidas. Embora sejam convenientes computacionalmente, GTOs têm características específicas que diminuem sua utilidade como funções de base (MORGON; CUSTÓDIO, 2001; LINO, 2017).

É possível observar que o DFT é um método amplamente utilizado e que apresenta resultados interessantes em boa concordância com os dados experimentais disponíveis (KOHN, *et al.*, 1996; LINO, 2017). Sendo assim, neste trabalho foi analisado a quantidades de publicações que usaram a palavra-chave “DFT” e “DFT+Materiais”, como exemplifica a Figura 9. A pesquisa foi realizada em 31/05/18, utilizando a plataforma de pesquisa o *Web of Scencie*, na qual é possível analisar crescimento da utilização do DFT, com o passar dos anos, mas em especial observa-se também o crescimento desse método na aplicação de estudos de materiais. Assim, no presente trabalho o foco será na aplicação do método DFT.

Figura 9: Dados de publicações que citaram o DFT (em azul) e DFT + Materiais (em laranja).



Fonte: Autor.

4.4 Teoria funcional da densidade (DFT)

No campo da simulação computacional, as investigações realizadas podem ser feitas por métodos diferentes de cálculos aplicados nas simulações computacionais de diversas situações de interesse. Esses métodos são baseados principalmente em teorias na qual são utilizadas no estudo de sistemas relativamente muito pequenos ou para sistemas muito grandes. A escolha do método para a realização desses estudos, em princípio, leva em consideração vários fatores, desde a propriedade ou o próprio composto de interesse a ser estudado.

Dentre os vários métodos computacionais, em particular, a teoria funcional da densidade (DFT) que foi desenvolvida por de Kohn-Sham, é hoje o método quântico de simulação mais utilizado no mundo. Logo, o foco desse estudo será baseado em cálculos da estrutura eletrônica do ZnS e CdS, principalmente utilizando o método DFT.

A DFT surgiu durante as últimas décadas como uma poderosa metodologia para a simulação de uma grande variedade de sistemas de interesse químico. É uma teoria bem-sucedida em relação ao seu emprego em cálculos de primeiros princípios para a descrição e entendimento das propriedades dos materiais, especialmente em seu estado fundamental. O desenvolvimento de funcionais de correção por gradiente e a introdução de algumas trocas de Hartree-Fock em híbridos têm sido um passo crítico para obter-se uma maior precisão de cálculo (MOLTVED; KEEP,2018). Fato este que fez com que Walter Kohn fosse agraciado juntamente com John Pople, com o prêmio Nobel de Química de 1998 (BRITO, 2009).

Do ponto de vista histórico, esta teoria teve sua formulação em 1964, quando os pesquisadores P. Hohenberg e W. Kohn tiveram a brilhante ideia de tentar calcular a energia eletrônica de um sistema utilizando outro método diferente da equação de Schrödinger (HOHENBERG; KOHN,1964). Assim, esta teoria utiliza como ponto de partida, o modelo de Thomas-Fermi-Dirac para o gás de elétrons livres e com contribuições importantes de Slater. Desta forma, a aproximação DFT atingiu sua forma moderna a partir de dois teoremas

fundamentais demonstrados por Hohenberg-Kohn-Sham (HOHENBERG; KOHN,1964; KOHN, SHAM,1965).

De acordo com o primeiro teorema, diz que “a energia do estado fundamental da equação de Schrodinger é um funcional único da densidade eletrônica (\mathbf{r})”, ou seja, um funcional da densidade eletrônica que leva em consideração as propriedades do estado fundamental de um sistema, obedecendo ao teorema variacional (KOHN, SHAM, 1965). Já o segundo teorema tratar especificamente do problema variacional “havendo qualquer aproximação da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, de modo que $\rho(\mathbf{r}) \geq 0$ e $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$, a energia total será sempre maior ou igual a energia exata do sistema” (KOHN, SHAM, 1965), exemplificado na Equação 1 :

$$E[\rho] \geq E_0 \quad \text{Equação 1}$$

Então, de forma efetiva, os teoremas de Hohenberg e Kohn, mostram que é possível usando a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, determinar o estado fundamental de um sistema com um dado potencial externo, dessa forma não necessitando utilizar uma função de onda mais complexas de N-elétrons (ANDRADE, 2016).

Porém, esse teorema não nos diz como calcular E_0 partindo de $\rho(\mathbf{r})$, então, Kohn e Lu Jeu Shan em 1965, criaram um sistema fictício de elétrons, onde eles não interagem entre si, mantendo a densidade do sistema idêntica a original, formulando o segundo teorema da DFT (KOHN, SHAM, 1965). Neste sistema, eles emergiram os elétrons num potencial efetivo, potencial de Kohn-Sham, onde os elétrons não interagem, e então sugeriram que o funcional tem a forma, de acordo com a Equação 2:

$$E_0 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \psi_i(\mathbf{r}) | \nabla^2 | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} \rho(\mathbf{r})}{r_{1\alpha}} d\mathbf{v}_1 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 + E_{xc}[\rho] \quad \text{Equação 2}$$

A energia de troca e correlação inclui todos os termos não clássicos e é descrita como um funcional de densidade eletrônica. A correlação eletrônica

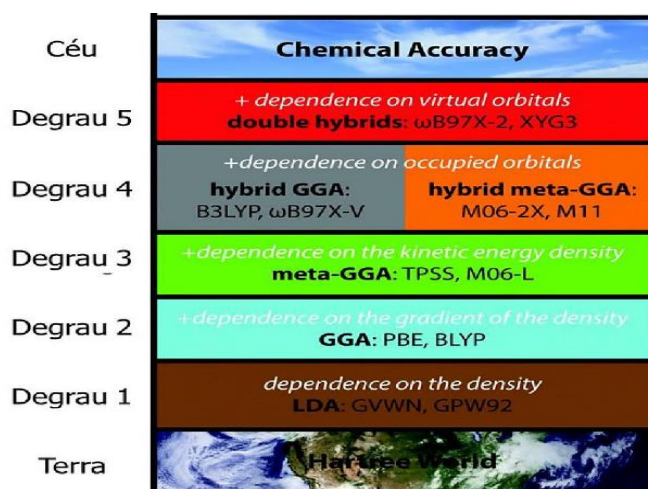
inclui o termo de troca que se refere à correlação entre elétrons de spin iguais e a diferença entre a energia cinética exata e a do sistema de elétrons que não interagem (MORGON; COUTINHO, 2007).

Esse funcional torna a DFT um modelo singular, em relação aos outros métodos *Ab initio*. Por isso, a escolha do funcional de troca e correlação a ser utilizado para os cálculos DFT é uma parte importante e de decisão delicada, pois é a partir dele que o método se torna mais preciso, então ele deve estar sempre de acordo com o seu objetivo de estudo (LA PORTA, 2014).

Vale ainda ressaltar que não existe nenhum tipo de funcional universal, ou seja, que descreva adequadamente todas as variáveis sob investigação, no entanto, sempre existe um mais adequado para tais situações que outros. Portanto, a busca por desenvolver novos funcionais cada vez mais adequados a cada situação é um elemento fundamental para esse método (ZHAO, 2008; LINO, 2017).

Diante dessa situação, para que se possam utilizar as equações de Kohn-Sham é necessário determinar uma boa aproximação para o termo de troca e correlação, que em outras palavras é o termo de interpretação física mais difícil da DFT. Dentro dessas aproximações, particularmente Perdew (PERDEW; SCHMIDT, 2001) elaborou a hierárquica “escada de Jacó – *Jacob's ladder*”, como apresentado na Figura 10, que é constituída de cinco degraus que partem do “*Mundo de Hartree*” e vão até o “*Céu da Acurácia Química*”

Figura 10: Escada de Jacó dos funcionais DFT e alguns exemplos de funcionais em cada degrau.



Fonte: MARDIROSSIAN; HEAD-GORDON, 2014.

Em geral, o Degrau 1 é o da aproximação da densidade local (*local-density approximation* – LDA), que se baseia numa distribuição homogênea dos elétrons, ou seja, a forma do funcional de troca e correlação depende somente da densidade local $\rho(r)$; o Degrau 2 é o da aproximação de gradiente generalizado (*generalized gradient approximation* – GGA), que usa não apenas $\rho(r)$ em um ponto r em particular, mas complementa com o gradiente da densidade, $\nabla\rho(r)$, para levar em consideração a não homogeneidade da verdadeira densidade eletrônica (em compensação a uniformidade admitida na LDA), melhorando a descrição de processos em superfícies e sistemas moleculares, sendo assim um funcional semi-local.(MARDIROSSIAN; HEAD-GORDON, 2014; LINO, 2017).

No Degrau 3, os funcionais são particularmente conhecidos como meta-GGAs, que usam a derivada de segunda ordem da densidade, $\nabla^2\rho(r)$, e/ou densidade de energia cinética. Apesar de serem considerados caros computacionalmente, em particular, esses funcionais melhoram significativamente a qualidade das energias de atomização em moléculas e energias de superfície; enquanto que o Degrau 4, é geralmente representado pelos funcionais híbridos, particularmente conhecidos como hiper-GGAs (MARDIROSSIAN; HEAD-GORDON, 2014). Os funcionais híbridos substituem uma porção do termo de energia de troca local pelo termo de troca de Hartree-Fock, que é não local e exato (LINO, 2017). O mais importante deles é o B3LYP, que fornece bons resultados termoquímicos para sistemas covalentes pequenos; o último Degrau 5 da escada de Jacó inclui não só todas as qualidades dos “Degraus” anteriores referentes aos estados ocupados, mas também todos os estados não-ocupados. Os funcionais dessa família são conhecidos como “*doubly-hybrid density functionals*” (PERDEW, *et al.*, 2005). Em princípio, esses funcionais alcançariam o “céu” da acurácia química, pois englobariam todas as propriedades químicas de interesse, incluindo efeitos de longo alcance como as interações de Van der Waals (MARDIROSSIAN; HEAD-GORDON, 2014; LINO, 2017)

Através das estratégias utilizadas na DFT, como citados anteriormente, juntamente com uma infinidade de funções de base, em particular, há uma vasta gama de tipos de cálculos que podem ser realizadas para praticamente

todos os tipos de sistemas químicos de interesse, sejam em solução ou em fase gás podem ser simulados a partir destas metodologias computacionais. Desde cálculos simples, como cálculos de energias, de geometrias, e de propriedades físicas, até cálculos considerados como sendo mais complexos, como superfícies de energia potencial, podem hoje em dia serem realizados com grande facilidade a partir da utilização de um software adequado (ORTOLAN, 2014).

5 PROCEDIMENTO METODOLÓGICO DE PESQUISA

A metodologia utilizada neste trabalho foi de acordo com que está ilustrado na Figura 11, onde todos os cálculos foram realizados em condições periódicas a nível teórico DFT usando o programa CRYSTAL17(2015). Na qual é uma ferramenta padrão para investigar a concentração de defeitos em sólidos em equilíbrio térmico, no entendimento das propriedades estruturais, vibracionais, eletrônicas e ópticas de diversos materiais funcionais (LA PORTA, 2014).

O funcional escolhido foi o híbrido B3LYP que foi utilizado nos cálculos das propriedades eletrônicas, estruturais e vibracionais dos materiais em estudo. Para os cálculos foi necessário utilizar bases para cada elemento, e as base escolhidas foram a TZVP 2012 (PEINTINGER et al, 2012), para o zinco (Zn) e enxofre (S) e para o cádmio (Cd) foi a DOU 1998 (DOU et al,1998).

Figura 11: Esquema com os métodos para o cálculo do Bulk e da Superfície.



Fonte: Autor

Para a análise e compreensão da estrutura local e os efeitos de ordem-desordem foram realizados os cálculos de otimização para o *bulk* ordenado e desordenado. Os modelos desordenados do ZnS e CdS, em particular, foram

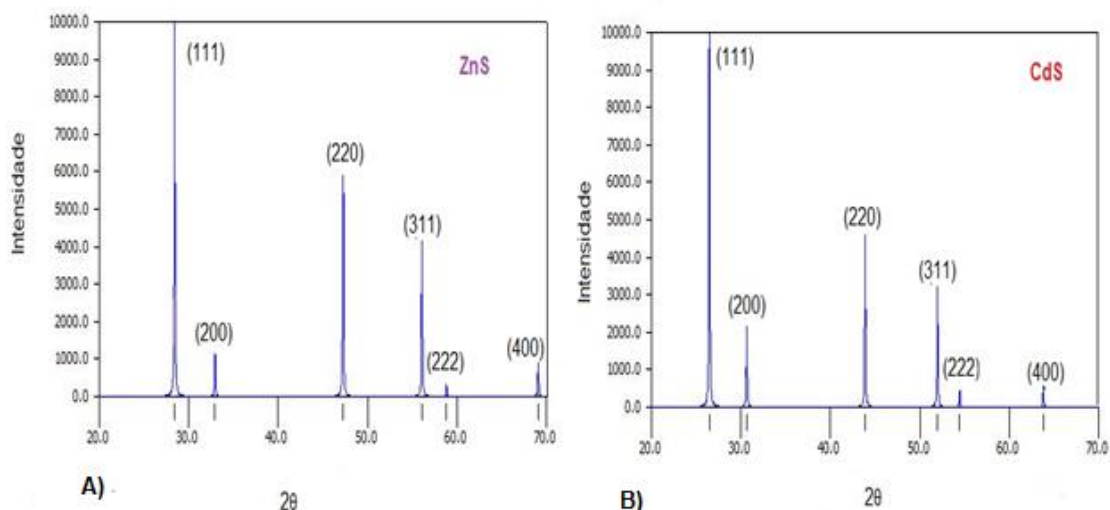
gerados utilizando um deslocamento de 0,3 Å dos átomos de Zn e Cd na direção z.

Para a construção de superfícies do ZnS e CdS foram considerados nesse trabalho três planos cristalográficos com baixos índices (hkl) de Miller: (100), (110) e (111), para ambos materiais, e estudado 6 camadas de ambos índices. Com o programa XcrysDen (KOKALJ, 2003), foi utilizado para projeção do DOS e dos diagramas da estrutura de bandas dos compostos em estudo.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para análise estrutural dos materiais, inicialmente foi realizado a simulação do padrão de difração de raio-X (DRX), a partir dos dados teóricos obtidos para as estruturas otimizadas, como mostrado na Figura 12. A estrutura em estudo é a fase cúbica para ambos os materiais, pertencentes ao grupo de simetria F-43m, e seus respectivos parâmetros de rede são para o ZnS ($a = 5.434 \text{ \AA}$) e para o CdS ($a = 5.8304 \text{ \AA}$). Os resultados teóricos estão em bom acordo com os dados encontrados na literatura, (TRAJIC' et al, 2015; FANG et al, 2011).

Figura 12: Simulação do DRX para o ZnS (A) e CdS (B).



Fonte: Autor

A partir dos resultados obtidos, observar-se a presença de picos que caracterizam a estrutura cúbica deles, e que correspondem aos seguintes planos (111); (200); (220); (311); (222) e (400), para ambos materiais.

Na Tabela 1, apresenta os dados dos valores de 2θ que foram obtidos a partir da simulação do DRX, comparando com valores encontrados na literatura.

Tabela 1: Valores teóricos obtidos de 2θ do ZnS e CdS e comparado como os valores experimentais.

Material	Plano	2θ Teórico	2θ Experimental
ZnS	(111)	28,41°	28,50°
ZnS	(200)	32,96°	33,10°
ZnS	(220)	47,24°	47,40°
ZnS	(311)	56,20°	56,30°
ZnS	(222)	59,01°	58,90°
ZnS	(400)	69,21°	69,40°
CdS	(111)	26,52°	26,50°
CdS	(200)	30,76°	30,81°
CdS	(220)	44,10°	43,96°
CdS	(311)	52,10°	52,13°
CdS	(222)	54,61°	54,58°
CdS	(400)	63,87°	64,02°

Os valores de 2θ que foram obtidos para os respectivos planos que estão apresentados na Tabela 1, estão de acordo, quando comparado com dados experimentais (IRANMANESH et al, 2015; SOLTANI et al, 2012) e com as respectivas fichas cristalográficas do banco de dados disponíveis na literatura, para o ZnS (JCPDS 80-0020) e para o CdS (JCPDS 75-1546).

Outro dado obtido foi de comprimento de ligação de ambos os materiais, o do (Zn-S) foi 2,35 Å e para o (Cd-S) foi de 2,59 Å. Quando comparado com os da literatura os valores são próximos. Segundo La Porta, 2014, em seu trabalho, a distância de ligação do (Zn-S) foi de 2,31 Å. Já para Herron et al, 1988 a distância de ligação do (Cd-S), foi de 2,47 Å. É importante destacar esses valores, pois os deslocamentos dos picos observados no DRX, são devido a mudança no comprimento da ligação destes clusters, que constituem o cristal de ambos materiais

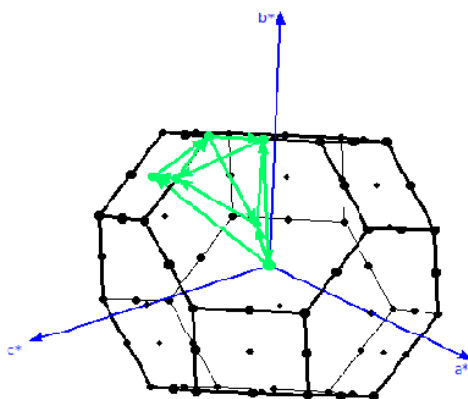
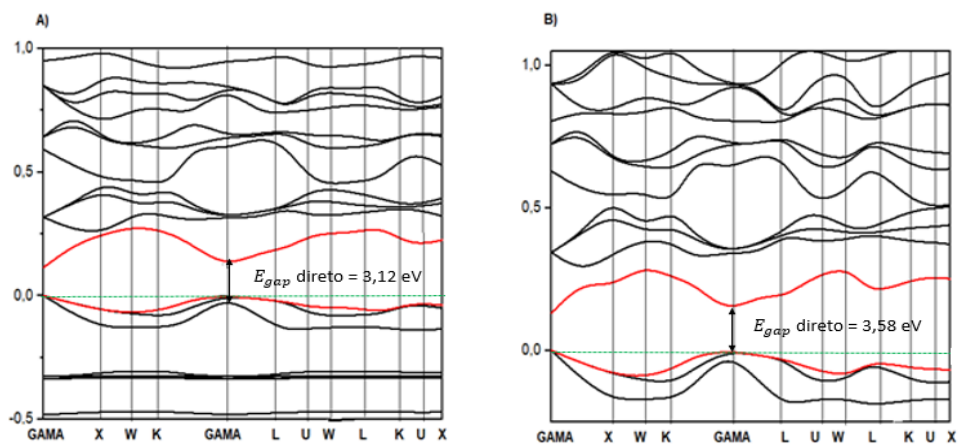
Após a análise do DRX, foram então estudados a estrutura de bandas e o DOS para os dois materiais. Na Figura 13, pode se observar as estruturas de bandas do *bulk* ordenado, para o CdS e ZnS. Através da análise da estrutura de bandas, pode-se obter o band gap de cada material, além de saber qual tipo de transição eletrônica que eles apresentam. Pode-se observar que, o topo da BV bem como a parte inferior da BC estão no mesmo ponto GAMA da zona de brillouin, que são caracterizados por transições eletrônicas diretas bem definidas, isso quer dizer que, após o processo de absorção eletrônica, os elétrons localizados nos estados de energia máxima na BV voltam para os estados de energia mínima na BC sob o mesmo ponto na zona de brillouin (SANTANA et al,2011).

Assim mostrando que se tem uma conservação do momento durante está transição. Essas características eletrônicas são teoricamente importantes para aplicações como fotovoltaicos, por exemplo.

Dessa forma confirmando o que se esperava para ambos os materiais, um band gap direto. Particularmente, este é um dos parâmetros mais críticos no desenvolvimento de novos materiais com propriedades altamente direcionadas.

Vale ressaltar também que os resultados foram obtidos a zero Kelvin, que é ligeiramente diferente dos valores obtidos experimentalmente (que é geralmente obtido em condições metaestáveis), dessa forma alguns resultados podem acabar tendo uma ligeira diferença.

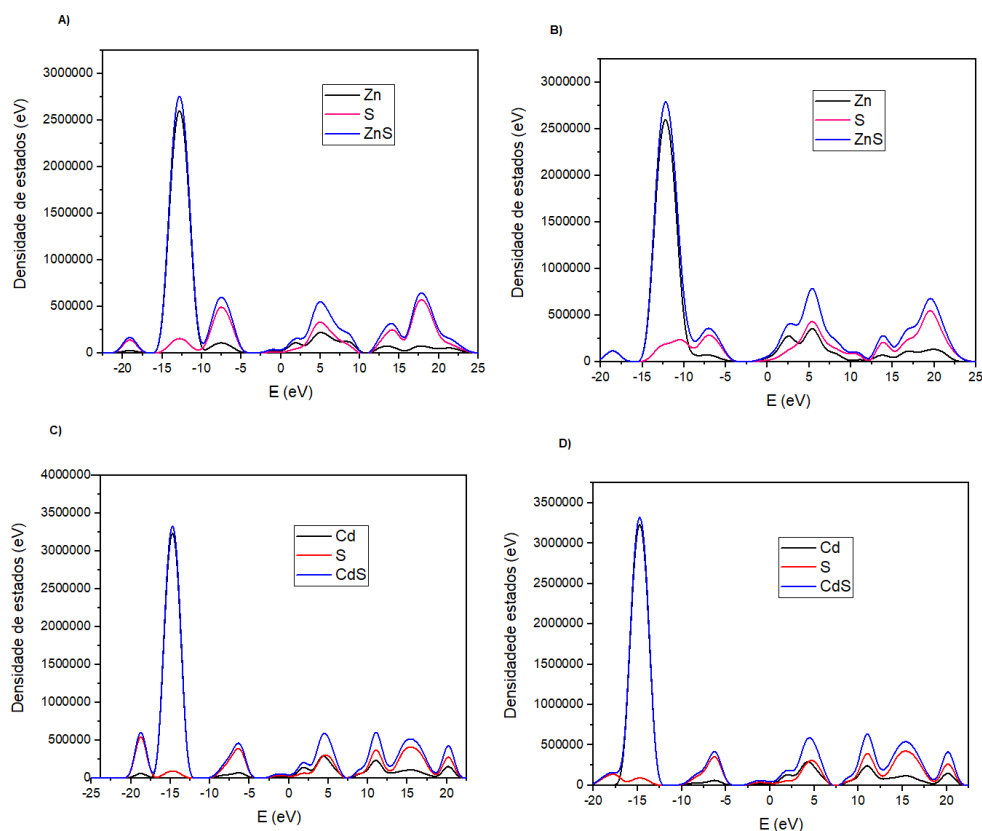
Figura 13: Estrutura de Bandas dos Bulk ordenado do (A) CdS e (B) ZnS e a zona de brillouin.



Fonte: Autor.

Após a análise estrutural dos modelos ordenados, foi então realizada novos cálculos de otimização para os modelos desordenados de ambos materiais conforme descrito na metodologia, a fim de se ter uma melhor compreensão da influência dos efeitos de ordem-desordem sobre suas propriedades eletrônicas. Com base nos resultados, foi feita a projeção do DOS, para o ZnS e CdS, para os modelos ordenado e desordenado, respectivamente, como mostrado na Figura 14.

Figura 14: DOS do *Bulk* do ZnS (A) Ordenado e (B) desordenado; DOS do *Bulk* do CdS (C) Ordenado e (D) desordenado.



Fonte: Autor.

O DOS, dos materiais foram analisados em relação número de átomos de cada material, dessa forma foi possível analisar qual é a contribuição de cada elemento na BV e BC. Sendo assim, na BV se tem uma maior contribuição do átomo de S (3p), e isso se aplica tanto para o ZnS como para o CdS, enquanto que na BC destes materiais pode-se observar uma maior contribuição para os átomos de Zn (híbrido 4sp) para o ZnS e para o CdS, encontramos uma maior contribuição dos átomos de Cd (híbrido 5sp).

Essa análise é particularmente válida para ambos os modelos de *bulk* ordenado e desordenado destes materiais. Dessa forma, obtiveram-se os valores do band gap do *bulk* para ambos os materiais e seus diferentes modelos, ordenado e desordenado, como estão apresentados na Tabela 2. Assim, de acordo com esses resultados apresentados podemos evidenciar uma redução no valor de band gap para os modelos desordenados destes sistemas estudados.

Tabela 2: Valores teóricos estimados para a energia do band gap da fase ZB do ZnS e CdS, para o modelo ordenados e desordenado que foram calculadas utilizando o método DFT.

Material	Modelo	Band Gap Teórico (eV)
ZnS	Ordenado	3,58
ZnS	Desordenado (0,3)	3,57
CdS	Ordenado	3,12
CdS	Desordenado (0,3)	3,11

Fonte: Autor.

Os valores obtidos do band gap do *bulk*, bem como, o tipo de transição eletrônica que ambos os materiais possuem, estão dentro do esperado em relação a literatura, quando comparada com a literatura, no caso do CdS, apresenta um band gap direto, e o seu valor tem uma variação de 2,4 a 3,12 eV à temperatura ambiente de acordo com o tamanho da nanoestrutura para fase cúbica (GAO et al, 2005; ZHAI et al, 2009; PATIDAR et al 2008). Para o ZnS o seu band gap também é direto e está na faixa de 3,54 a 3,72 eV, também para sua fase cúbica (MOOS, 2015; KAUR, et al, 2016).

Outra característica importante, é que a energia do E_{gap} é controlada pelo grau de desordem estrutural. A diminuição na E_{gap} pode ser atribuída à existência de defeitos, distorção locais na ligação, estados de superfície intrínsecas e interfaces, que produzem níveis eletrônicos localizados dentro do gap proibido (LA PORTA, 2014).

Diante disso, e mediante aos resultados obtidos foi realizado uma análise, observando que houve essa diminuição na E_{gap} , para ambos os materiais, quando foi adicionado uma distorção de 0,3 Å, onde diminuiu cerca de 0,01 eV, na E_{gap} para cada material, isso ocorreu, pois houve um processo de quebra de simetria na estrutura destes materiais, sobre os seus "clusters", gerando uma distribuição aleatória e não homogenia das cargas na estrutura cristalina. Particularmente, estes defeitos complexos gerados em ambos os materiais tem um grande impacto sobre as propriedades que eles exibem e, portanto, este modelo pode ajudar substancialmente a elucidar seu comportamento químico de interesse.

Assim os cluster que eram tetraédricos do ZnS, onde o Zn era ligado a 4 átomos de S, agora fica somente ligado a 3 átomos de S, criando uma vacância. Essa mesma análise pode ser feita para o CdS. Dessa forma para ambos materiais acabam tendo a coexistência de dois tipos de ambientes de coordenação, tanto para Zn, como o Cd, que pode ser observado nas demonstrações a seguir: a primeira os clusters de ZnS apresentam uma coordenação quatro [ZnS₄], assim como o do CdS [CdS₄], e enquanto que na segunda situação, os clusters apresentam um ambiente de coordenação três para o [ZnS₃] e [CdS₃] Estes clusters estão ligados por uma vacância de enxofre [ZnS₃V_S^z] e [CdS₃V_S^z], onde (V_S^z = V_S^x, V_S^{*} e V_S^{**}). Logo este tipo de dispersão em fortes ligações (Zn-S) e (Cd-S) pode modificar as distâncias interatômicas na rede do material e, portanto, promover o aparecimento de ambientes de coordenação diferentes do ZnS e CdS (LA PORTA, 2014).

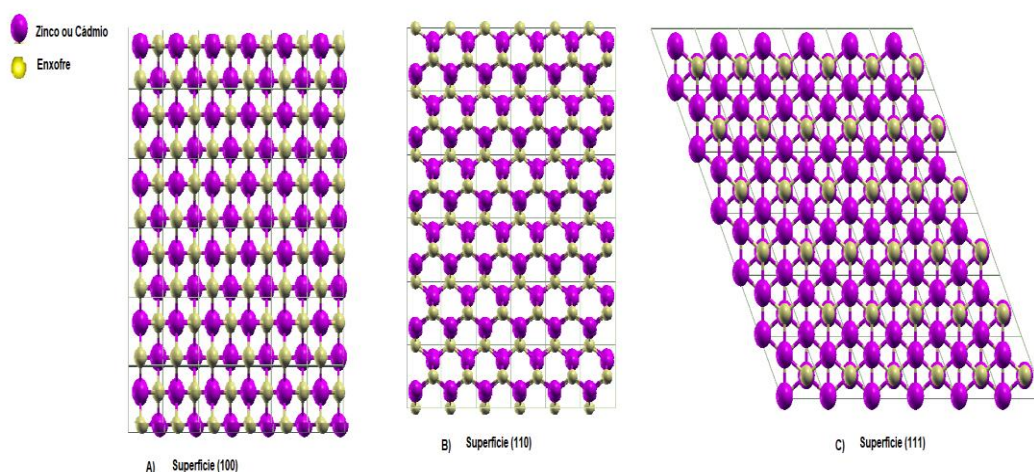
As vacâncias de enxofre em uma estrutura desordenada com espécies ou clusters complexos [ZnS₄]^x/[ZnS₃V_S^z] e [CdS₄]^x/[CdS₃V_S^z] são centros de aprisionamento de "elétron-buraco", de acordo com as seguintes equações:



Os defeitos nestas nanoestruturas podem facilitar, por exemplo o processo de emissão de fotoluminescência, ou seja, na recombinação radioativa. Assim, a desordem estrutural nos clusters tetraédricos do ZnS e Cds desempenham um papel chave na elucidação deste comportamento em nanoescala. Defeitos a curto e médio alcance geram estados intermediários localizados no band gap destas nanoestruturas. Desta forma, diferentes métodos de síntese são responsáveis por gerar diferentes tipos de defeitos nos diversos tipos de materiais avançados (LA PORTA, 2014).

Após discutir em detalhes o efeito de ordem-desordem do *bulk* de ambos materiais, foi realizado o estudo em relação as superfícies com menor índice miller, pois são as que tem menor energia, para ambos materiais, que seriam nas direções (100); (110); (111). Para cada índice o estudo foi realizado utilizando 6 (seis) camadas de cada superfície. Onde se otimizou a superfície através do modelo do *bulk* ordenado, na qual foi projetado DOS, para todas as superfícies, na qual foram analisados por átomos, como também foi projetado a estrutura de bandas. Na Figura 15, temos algumas vistas das superfícies em estudo para ambos materiais

Figura 15: Vistas frontais das Superfícies (100) ;(110) e (111)

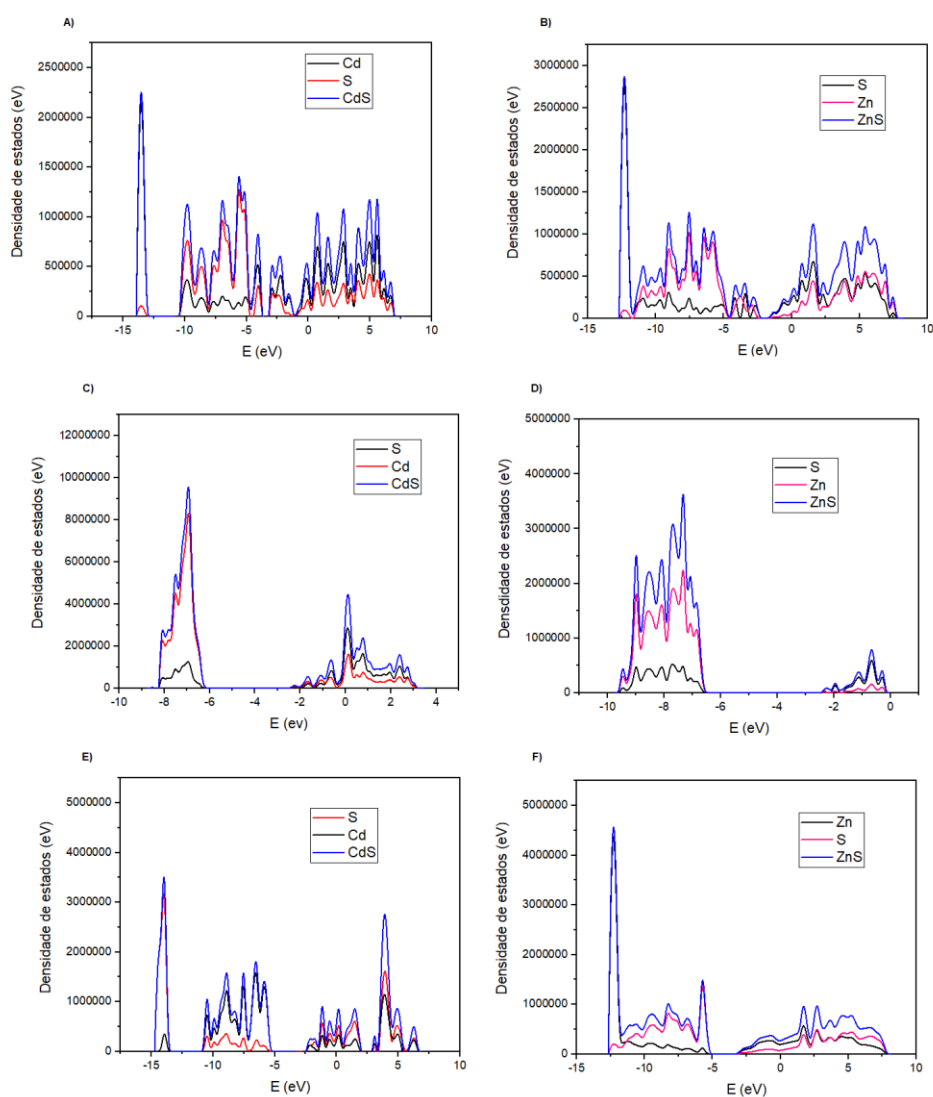


Fonte: Autor.

A Figura 16 apresenta o DOS do CdS e ZnS para as superfícies, na qual umas das análises foi observar qual seria a terminação, de cada material e juntamente com as vistas das superfícies, mostradas na Figura 15, pode-se

analisar que para a superfície (100), a terminação para o ZnS foi o Zn, e para o CdS foi o Cd. Para a superfície (110) as terminações tanto para o ZnS como para o CdS foi o S. A última superfície a ser analisada foi a (111), se observou que as terminações para o CdS e ZnS foram para as mesmas, que da superfície (100). Nesse caso é interessante saber qual a suas terminações, pois pode-se se ter variações em suas terminações, e isso influenciara quando se analisa a energia superficial.

Figura 16: DOS a (esquerda) CdS e a (direita ZnS), A-B (100); C-D(110) ;E-F (111).

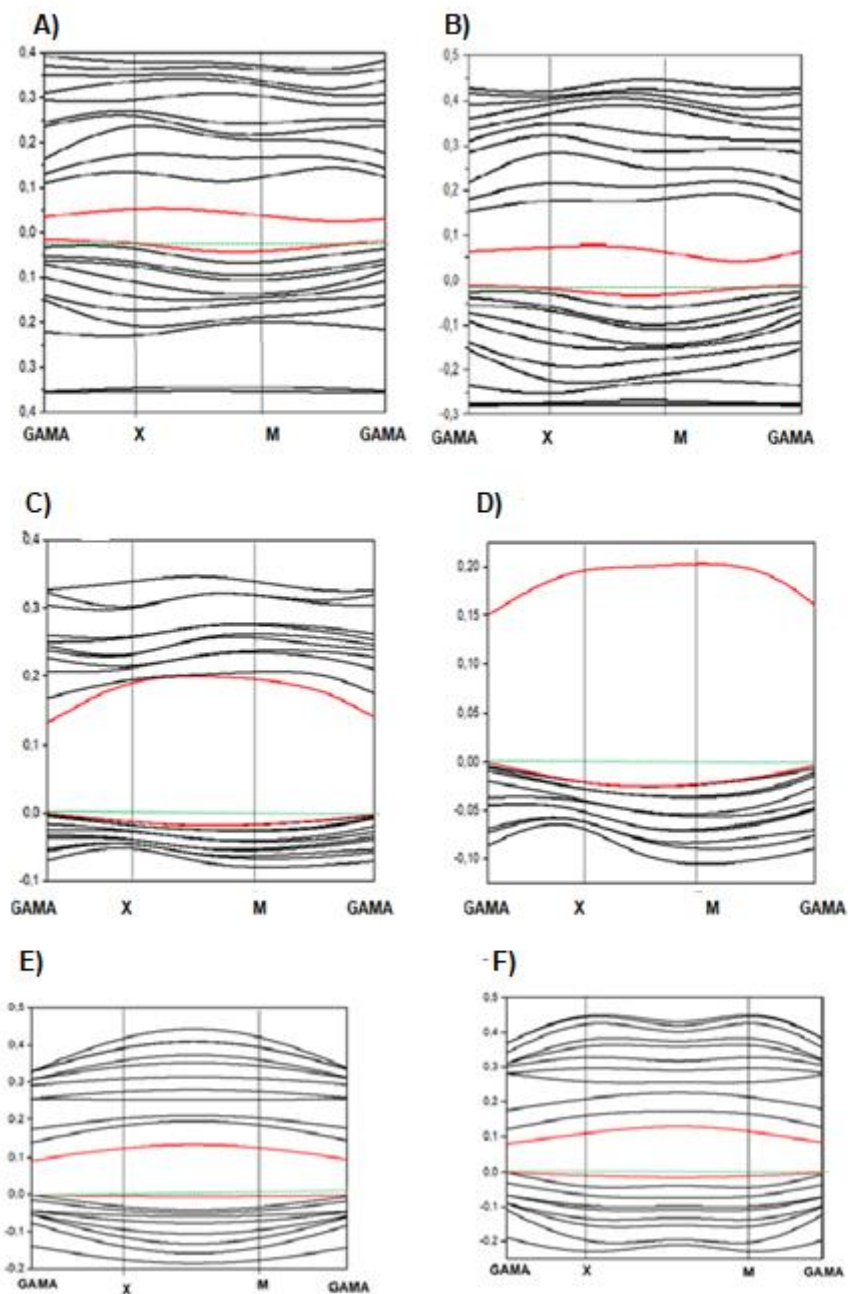


Fonte: Autor.

Na figura 17, está apresentando a estrutura de bandas, que foi projetado, para as superfícies em estudos, a partir delas, pode se observar o

tipo de transição eletrônica para ambos os materiais e continua sendo o band gap direto, e também determinar o gap da superfície de ambos os materiais.

Figura 17: Estrutura de bandas a (esquerda) CdS e a (direita ZnS), A-B (100); C-D(110) ; E-F (111).



Fonte: Autor.

Na tabela 3, encontra-se os valores que foram obtidos do band gap de cada material em estudos para as respectivas superfícies (100); (110) e (111),

que são as mais estáveis, isso implica em menor energia. Ressaltando que esse estudo do band gap da superfície, é muito importante, pois pode-se correlacionar com a energia superficial, e ao analisar os dados pode se observar que são inversamente proporcionais, por exemplo quanto menor gap da superfície, maior será a energia superficial, além disso o band gap da superfície é um dos parâmetros mais fundamentais no planejamento de novos materiais.

Foi realizado o cálculo da energia de superfície para ambos os materiais. Esse cálculo é importante, pois se podem analisar quais são as superfícies morfológicamente importantes, que seriam aquelas que têm as taxas de crescimento mais lentas, ou seja, as superfícies que tem a menor energia superficial, seus valores também se encontram nessa tabela.

Outra análise que se pode fazer com os dados da Tabela 3, é em relação a reatividade da superfície, pois quanto menor a energia superficial, menos reativo é o material, conseqüentemente quando se tem uma maior energia superficial, será mais reativa, e ao fazer um comparativo por exemplo em relação ao crescimento do cristal a de maior energia contribuirá menos pois se desgastara mais rápido, quando comparado ao de menor energia.

Tabela 3: Valores teóricos estimados para o band gap da fase ZB do ZnS e CdS, para as superfícies (100);(110) e (111) e valores teóricos estimados para a energia de superficial com 6 camadas calculadas pelo método DFT.

Material	Superfície	Band Gap Teórico (eV)	Energia Superficial Teórico (J/m ²)	Energia Superficial Experimental (J/m ²)
ZnS	(100)	0,49	2,82	1,25
Zns	(110)	2,20	1,13	0,65
ZnS	(111)	4,09	1,57	1,82
CdS	(100)	0,21	2,49	1,35
CdS	(110)	3,64	0,87	0,62
CdS	(111)	2,49	1,09	0,97

Fonte: Autor.

Ao comparar os dados da energia superficial com os da literatura encontramos alguns valores próximos, como mostra na tabela. Também foram analisados os dados em função da terminação de cada material para as superfícies em estudo. Vale ressaltar que as superfícies em estudos estão otimizadas, dessa forma elas se encontram relaxada, esse aspecto, juntamente com as terminações, é importante na hora de analisar os dados.

A análise em relação a reatividade é importante para saber qual aplicação, seria mais adequada para essa característica, por exemplo para uma catálise, as superfícies que apresentam maior reatividade seria o mais indicado. Ao observar a Tabela 3, se conclui que para essa aplicação para ambos os materiais as superfícies mais indicadas seriam a (100).

Os dados experimentais apresentados na Tabela 3 para o ZnS foi reportado por WRIGHT et al,1998, em seu estudo sobre a estabilidade do ZnS, e para o CdS foi por Shah et al, 2015.Outro aspeto importante é a ordem estabilidade, que foi obtido está de acordo com a literatura, e é possível observar a partir dos dados obtidos, onde a menor energia de superficial é a mais estável, e essa ordem seria $110 > 111 > 100$.

7 CONCLUSÃO

Com a crescente necessidade por dispositivos que se tenha alto desempenho tecnológico, acaba gerando uma grande procura, por materiais na área da nanotecnologia que atendam essas necessidades. O ZnS e o CdS são materiais que se enquadram nesse perfil, pois apresentam excelentes propriedades físicas e químicas com muitas aplicações comerciais baseadas nestes sistemas, e eles vem sendo cada vez mais estudado. A caracterização apropriada deles tem chamado bastante atenção nos últimos anos, pois apesar da sua importância tecnológica já reconhecida, em geral, algumas de suas propriedades fundamentais ainda não são bem explicadas na literatura.

Dessa forma este trabalho buscou mostrar, como a Simulação Computacional pode contribuir para o entendimento destas propriedades em nível atômico. Além disso, também mostrou a eficiência em relação aos resultados obtidos, a partir dos objetivos propostos. Como ao utilizar as ferramentas computacionais, na qual foi possível simular o DRX, para ambos os materiais a partir dados teóricos, e os resultados obtidos foram bem condizentes com dados experimentais, assim como os valores obtidos do band gap que foi de 3,58 eV para o ZnS e 3,12 eV para CdS, estão de acordo com a literatura.

Ao analisar o efeito de ordem e desordem nos materiais, observou que ao inserir uma distorção, ocorre a quebra da simetria nos materiais, afetando o band gap do material, diminuindo seu valor, dessa forma acaba criando uma vacância. Ao simular as superfícies mais estáveis, foram feitas as análises em relação ao band gap da superfície e a energia superficial, e como elas podem ser correlacionadas para explicar, por exemplo, a reatividade do material, características, que são fundamentais, para direcionar uma aplicação.

Assim mostrando que a química computacional, é uma ferramenta poderosa, que pode auxiliar muito, reduzindo tempo e custo e obtendo resultados satisfatórios quando comparado experimentalmente. Portanto, ao utilizar as metodologias teóricas para investigar as propriedades físicas e químicas de nanoestruturas a base de ZnS e CdS proporciona uma melhor

compreensão, mais profunda e racional sobre o comportamento desses semicondutores, assim possibilitando o desenvolvimento de novas perspectivas e ideias para a aplicação da fase para ambos materiais, como em diferentes campos da nanotecnologia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDERSEN, E. D.; NELSON, J. An introduction to the concept of slope. **Mathematics Teacher**, 87, 1, 27, (1994).
- ANDRADE, M. J. **Teoria do funcional da densidade aplicada na Caracterização do Catalisador CaSnO₃** T. 2016.145f. Tese (Doutorado em Química) - Centro De Ciências Exatas E Da Natureza - Universidade Federal Da Paraíba.
- ATKINS, P. W.; PAULA, J de. **Físico-química**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, Vol 2, 2008.
- ATKINS, P.; PAULA, J. DE; FRIEDMAN, R. **Quanta, Matter, and Change: A molecular approach to physical chemistry**. New York: W. H. Freeman and Company, 2009.
- ALKAUSKAS.A; MCCLUSKEY.D.M; VAN DE WALLE.G.C, **Defects in semiconductors: Combining experiment and theory**, Journal of Applied Physics 119, 181101 (2016).
- BANSAL.K.A; ANTOLINI.F; ZHANG.S; STROEA.L; ORTOLANI.L; LANZI.M; SERRA.E, ALLARD.S; SCHERF.U; SAMUEL.W.D.I. **Highly Luminescent Colloidal CdS Quantum Dots with Efficient NearInfrared Electroluminescence in Light-Emitting Diodes**. J. Phys. Chem. C, 120, 1871, (2016).
- BRITO, H. W. **Estudo teórico da adsorção de ouro sobre Nanofitas de grafeno**. 2009,113f. Monografia (Física de materias) - Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2009.
- BWATANGLANG,B.I ; MOHAMMAD.F YUSOF,A.N; **ABDULLAH.J; HUSSEIN,Z.M; ALITHEEN,B.N; ABU.N, Folic acid targeted Mn:ZnS quantum dots for theranostic applications of cancer cell imaging and therapy**. International Journal of Nanomedicine. 413, (2016).
- CALLISTER, W. D., **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. p.491-493, 7ª Edição. 2008. 705.
- CANEPA. P; HANSON. M. R; UGLIENGO. P; ALFREDSSON.M. **J-ICE: a new Jmol interface for handling and visualizing Crystallographic and Electronics properties**. J. Appl. Cryst. 44, 225, (2011).
- D'AMICO.P; CALZOLARIA.A; RUINI.A; CATELLANI.A, **New energy with ZnS: novel applications for a standard transparent compound**. Scientific Reports (2017).
- DOU.Y, EGDELL.G.R, LAW.L.S.D, HARRISON.M.N, SEARLE.G.B. **An experimental and theoretical investigation of the electronic structure of CdO**. **J. Phys. Cond. Matter** 10, 8447, (1998)

EAGALAPATI, N.P; RAJACK.A; MURTHY.N.L.Y. **Nano-size ZnS: A novel, efficient and recyclable catalyst for A³-coupling reaction of propargylamines**, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 381, 126, (2014).

FABBRO, M. T. et al. **Identifying and rationalizing the morphological, structural, and optical properties of -Ag 2 MoO 4 microcrystals, and the formation process of Ag nanoparticles on their surfaces: combining experimental data and first-principles calculations**. Science and Technology of Advanced Materials, 16, 6, 65002, (2016).

FANG. X; ZHAI T; GAUTAM. U; LI. L; WUA. L; BANDO Y; GOLBERG D. **ZnS nanoparticles: from synthesis to applications**. Progress in Materials Science, 56,175, (2010)

FEIGL. A.C; BARNARD.S.A; RUSSO.P.S, **Modelling nanoscale cubic ZnS morphology and thermodynamic stability under sulphur-rich conditions**. CrystEngComm,14, 7749, (2012).

FERRER, M.M. **Estudo das propriedades fotoluminescentes do ZnS e ZnS: Eu obtidos pelo método solvotérmico assistido por microondas**.2012. 67 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal De São Carlos. São Carlos 2012.

GAO T, LI QH, WANG TH: **CdS nanobelts as photoconductors**. Appl Phys Lett, 86, (2005).

HERRON.N, WA.Y, EDGY.M, STUCKY.D.G, COX.D, MOLLER.K, BEIN.T. **The Structure And Optical Properties Of Cds Superclusters In Zeolite Hosts**. Journal of the American Chemical Society, (1988).

HOHENBERG, P.; KOHN, W. **Inhomogeneous electron gas**. Physical Review, 136, B864, (1964).

KAUR.N, KAUR.S, SINGH.J, RAWAT.M. **A Review on Zinc Sulphide Nanoparticles: From Synthesis, Properties to Applications**. Journal of Bioelectronics and Nanotechnology, (2016)

KEYSON, D, et al. **Síntese e processamento de cerâmicas em forno de micro-ondas doméstico**. Cerâmica, São Paulo,52, 50, (2006).

KOHN, W.; SHAM, L. J. **Self-consistent equations including exchange and correlation effects**. Physical Review,140, A1133, (1965).

KOKALJ. A, **Comp. Mater. Sci.**, 28, 155, (2003). Disponível em: < <http://www.xcrysden.org>>.

JAYANTHI, K.; CHAWLA, S.; CHANDER, H.; HARANATH, D., "**Structural, optical and photoluminescence properties of ZnS: Cu nanoparticle thin films as a function of dopant concentration and quantum confinement effect**". Crystal Research and Technology, 42, 10, 976, (2007).

LA PORTA, F. **Um estudo teórico e experimental de nanoestruturas de ZnS: propriedades físicas e químicas**. 2014. 130 f. Tese de Doutorado - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.

LI.H; WANG.X; XU. J; ZHANG. Q; BANDO.Y; GOLBERG. D; MA. Y; ZHAI. T. **One-Dimensional CdS Nanostructures: A Promising Candidate for Optoelectronics**. *Advance Materials*, 25, 3017, (2013).

LINO, R. B. J. **Informação Quântica E Ressonância Magnética Nuclear: Otimização De Parâmetros**. Dissertação (Mestrado Acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG 2017.

LÓPEZ, I. et al. **The role of impurities in the shape, structure and physical properties of semiconducting oxide nanostructures grown by thermal evaporation**. *AIMS Materials Science*, 3, 2, 425, (2016).

MADELUNG, O. (Ed.). **Semiconductors** - Basic data. Springer Science + Business Media, 1996.

MARDIROSSIAN, N.; HEAD-GORDON, M.: **A 10-parameter, range-separated hybrid, generalized gradient approximation density functional with nonlocal correlation, designed by a survival-of-the-fittest strategy**. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 21, 9904, (2014)

MEHRABIAN.M, **Optical and photovoltaic properties of ZnS nanocrystals fabricated on Al:ZnO films using the SILAR technique**. *J. Opt. Technol.* 83 (7), July 2016

MOLTVED.A.K, KEPP.P.K, **Chemical Bond Energies of 3d Transition Metals Studied by Density Functional Theory**. *Journal of Chemical Theory and Computation*.2018

MORGON, N. H.; CUSTÓDIO, R. **Funções de base: o ajuste variacional**. Campinas, fev. 2001. Disponível em: <<http://chemkeys.com/br/2001/02/18/funcoes-de-base-o-ajuste-variacional>>. Acesso em: 28 abril 17.

MORGON, Nelson H.; COUTINHO, Kaline. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. São Paulo: Livraria da Física, 2007.

MORGON, N H.; CUSTÓDIO, Rogério. Teoria do Funcional da Densidade. *Química Nova*, 18, 1, 44, (1994).

MOOS, R. **Produção E Caracterização de Pontos Quânticos A Base De Sulfeto De Zinco Via Ablação A Laser Em Meio Líquido**. 2015. 65 f. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Paraná (UFPR). Curitiba, 2015.

NOBEL. **The 1998 Nobel Prize in Chemistry**. Nobelprize.org. Nobel Media 2014. Disponível em:

<http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1998/>. Acesso em: 3 jun. 2018.

OLIVEIRA, F, R. A. **Caracterização Óptica de Pontos Quânticos Semicondutores de CdS em Matrizes Poliméricas**- 2009. (Monografia), Universidade Federal De Uberlândia- Instituto De Física, Uberlândia, 2009.

OLIVA, A. **Formation of the band gap energy on CdS thin films growth by two different techniques**. Thin Solid Films, 391, 1, 28, (2001).

ORTOLAN, Alexandre O. **Apostila de Práticas de Química Computacional**. 2014. 88 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Licenciatura em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2014.

PATIDAR.D; RATHORE.S.K. SAXENA.S.N; SHARMA.K; SHARMA.P.T. **Energy Band Gap Studies of CdS nanomaterials**. Journal of Nano Research Vol. 3

PEINTINGER.MF; OLIVEIRA, V.D; BREDOW.T. **Conjuntos de Base Gaussiana Consistente de Valência Triplo-Zeta com Qualidade de polarização para cálculos de estado sólido**, Jornal de Química Computacional 2012.

PERDEW, J. P. et al. **Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits**. The Journal of Chemical Physics, 123, 6, (2005).

PERDEW, J. P.; SCHMIDT, K. **Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy**. American Institute of Physics, 577 1, 1-20, (2001).

RATHORE.A; NAGAR. A; MALAV S; MEENA, K.R. **Synthesis Of Cds Nanoparticles By Precipitation Method And Antibacterial Activities**. International Journal of Advance Research in Science and Engineering, 6, 01, (2017).

SANTANA, Y. V. B.; RAUBACH, C. W.; FERRER, M. M.; LA PORTA, F.; SAMBRANO, J. R.; LONGO, V. M.; LEITE, E. R.; LONGO, L. **Experimental and theoretical studies on the enhanced photoluminescence activity of zinc sulfide with a capping agent**. Journal of Applied Physics, 110, 123507, (2011).

SATO, J. et al. **Photocatalytic Activity for Water Decomposition of RuO₂ - Dispersed Zn₂GeO₄ with d¹⁰ Configuration**. The Journal of Physical Chemistry B, 108,4369, (2004).

SCHUSTER, Peter; WOLSCHANN, Peter. **Computational chemistry**. Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly, 139, 4, III, (2008).

SHAH.H.S; AZAM.A; RAFIQ.A.M. **Atomistic Simulations of CdS**

Morphologies. *Crystal Growth & Design*, 15, 1792, (2015).

SHEN, S; WANG, Q. **Rational tuning the optical properties of metal sulfide nanocrystals and their applications.** *Chemistry of Materials*, v. 25, n. 8, p. 1166-1178, nov. 2013.

SHINDE.S.M, SAMANTA.S. SMT; SONAWANE.S.M; AHIRRAO.B.P; PATIL.S.R, **Gas Sensing Properties of Nanostructured ZnS Thin Films.** *J. Nano. Adv. Mat.* 3, No. 2, 99-106 (2015)

SHRIVER, Duward et al. **Química Inorgânica.** 4. ed., p. 57, 93, 125-126. Porto Alegre: Bookman, 2008.

SOLTANI. N; SAION.E; HUSSEIN.Z.M; ERFANI.M, ABEDINI.A; BAHMANROKH.G; NAVASERY.M; VAZIRI.P. **Visible Light-Induced Degradation of Methylene Blue in the Presence of Photocatalytic ZnS and CdS Nanoparticles,** *International Journal of Molecular Sciences*, 13, 12242, (2012).

THOSTENSON, E. T.; CHOU, T. **Microwave processing fundamentals and applications.** *Composites Part A*, Oxon, v. 30, n. 9, p. 1055-1071, fev. 1999

TRAN, T. K. et al. Photoluminescence properties of ZnS epilayers. *J Appl Phys*, Melville, v.81, p.2803–2809, 1997.

TUMELERO, M. A., **Desenvolvimento de um sistema de medidas de transporte de carga em função da temperatura em semicondutores.** Mestrado, Florianópolis, Brasil, 2010.

XU, Jianfeng; JI, Wei. **Characterization of ZnS nanoparticles prepared by new route.** *Journal of Materials Science Letters*, New York, v. 18, p. 115-117, jan. 1999.

YOON, K. H.; KIM, J. H. **Structural analysis and luminescent study of thin film zinc germanate doped with manganese.** *Thin Solid Films*, v. 519, n. 5, p. 1583–1586, 2010.

WANG. X; ZOU.B; ZHANG.Q; LEI. A; ZHANG.W; REN P. **Synthesis and photoluminescence of wurtzite CdS and ZnS architectural structures via a facile solvothermal approach in mixed solvents.** *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 9959– 9963.

WU, S.; MA, Q.; HE, F. **High Conductivity Electrolyte: Zn₂GeO₄.** *Journal of the American Ceramic Society*, 96, 7, 2046, (2013).

ZHAI T, FANG X, BANDO Y, DIERRE B, LIU B, ZENG H, XU X, HUANG Y, YUAN X, SEKIGUCHI T, GOLBERG D. **Characterization, Cathodoluminescence, and Field-Emission Properties of Morphology-Tunable CdS Micro/ Nanostructures.** *Adv Funct Mater* 2009.