

## MODELAGEM COMPUTACIONAL DO ÓXIDO DE COBRE(I) VIA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

GUSTAVO DA SILVA DALENOGARE<sup>1</sup>, MATEUS MENEGHETTI  
FERRER<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – [gustavodalenogare@gmail.com](mailto:gustavodalenogare@gmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – [mmferrer@ufpel.edu.br](mailto:mmferrer@ufpel.edu.br)

### 1. INTRODUÇÃO

O óxido de cobre I ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) é um semicondutor tipo p com um estreito valor de band gap de 2,2 eV e apresenta propriedades ópticas, elétricas e magnéticas únicas. Além de apresentar um ótimo comportamento como semicondutor, sua não toxicidade e abundância na natureza o tornam uma opção interessante a ser explorada (GREZ et al., 2013).

Segundo Paracchino et al. (2012) e Ferrer et al. (2019), devido a sua versatilidade, o óxido de cobre I pode ser utilizado em placas solares fotovoltaicas, fotocatalise, water splitting e produção de  $\text{H}_2$ . Entretanto, algumas dessas funções do  $\text{Cu}_2\text{O}$  são obtidas ou otimizadas a partir da obtenção de partículas nanoestruturadas. Além disso, outro fator de extrema importância é a morfologia que o material assume, e se tratando do óxido de cobre, há uma variada gama de possibilidades a ser estudadas. Diferentes tipos de morfologia resultam em diferentes tipos de superfícies com características e propriedades muitas vezes distintas (FERRER et al., 2019).

Muitos fatores interferem na organização estrutural e tamanhos de partículas obtidas, como a técnica de síntese, precursores utilizados, atributos do meio de síntese, surfactantes, temperatura, dentre muitos outros (CRUZ-FILHO et al., 2019). Porém, a correlação entre as modificações estruturais e as propriedades finais obtidas é muitas vezes complexa de ser determinada. Ferramentas teóricas baseadas nas leis da mecânica quântica têm sido muito úteis para o entendimento dessas propriedades. São realizadas simulações computacionais para prever e investigar como cada material se porta. O conhecimento químico e físico detalhado fornecido por simulações teóricas de ab initio são reconhecidos por uma ampla comunidade, de forma a tornar-se uma ferramenta padrão na caracterização experimental em diversos campos de pesquisa (DOVESI et al., 2018).

Ainda que os estudos teóricos utilizando recursos computacionais de simulação mostrem tendências, ainda há muitas lacunas a serem preenchidas a respeito dos mecanismos envolvidos por trás das propriedades e na formação dos particulados (FERRER et al., 2019). Dessa forma, a investigação dos resultados encontrados nos experimentos práticos e confrontados com os resultados teóricos indicam um interessante caminho para o desenvolvimento de modelos, a fim de melhorar os processos atuais de pesquisa (FERRER et al., 2019) (LINNERRA et al., 2018).

Neste contexto, o trabalho aqui presente consiste em um estudo sistemático prévio de modelagem estrutural e eletrônica do  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Os resultados de band gap foram diretamente comparados com resultados experimentais. O entendimento da estrutura eletrônica de forma detalhada do  $\text{Cu}_2\text{O}$  consiste em um ponto de partida para a compreensão dos mecanismos por trás das propriedades deste sistema.

## 2. METODOLOGIA

Os modelos quânticos foram criados com base na teoria do funcional da densidade usando o funcional B3LYP implementados no pacote CRYSTAL17. Nele são utilizadas funções Gaussianas de centros atômicos como conjuntos de bases, podendo usar conjuntos com todos os elétrons ou somente valência com pseudopotenciais de núcleo efetivo (DOVESI et al., 2018). Os centros atômicos do cobre e do oxigênio foram definidos pelas funções de base de valência zeta tripla com polarização (OLIVEIRA et al., 2019). Como ponto de partida, os parâmetros de rede e as posições atômicas foram otimizadas e fim de se obter a condição relaxada de menor energia. Os cálculos foram conduzidos com o critério de convergência controlados por cinco parâmetros ( $10^{-8}$ ,  $10^{-8}$ ,  $10^{-8}$ ,  $10^{-8}$ ,  $10^{-16}$ ), que representam a sobreposição e correlação das integrais de Coulomb, a sobreposição para as integrais de troca de HF e a pseudo-sobreposição.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O  $\text{Cu}_2\text{O}$  é conhecido por cristalizar na estrutura cúbica com grupo espacial  $Pn-3m$ , normalmente interpretado como dois subgrupos, onde quatro cátions  $\text{Cu}^+$  estão localizados em um subgrupo cúbico de face centrada (CFC), enquanto dois ânions  $\text{O}^{2-}$  estão localizados em um subgrupo cúbico de corpo centrado (CCC), ocupando dois sítios tetragonais. Essa estrutura resulta em todos os íons Cu bicoordenados com os íons O, e todos os íons O tetracoordenados com íons Cu. O esquema da célula unitária está representado na Figura 1.

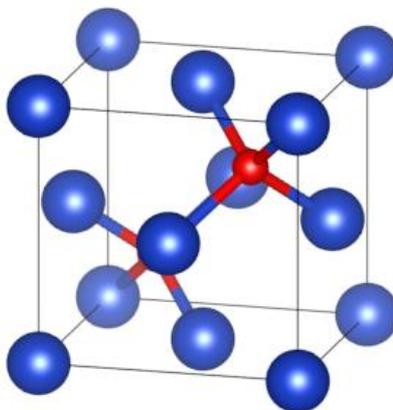
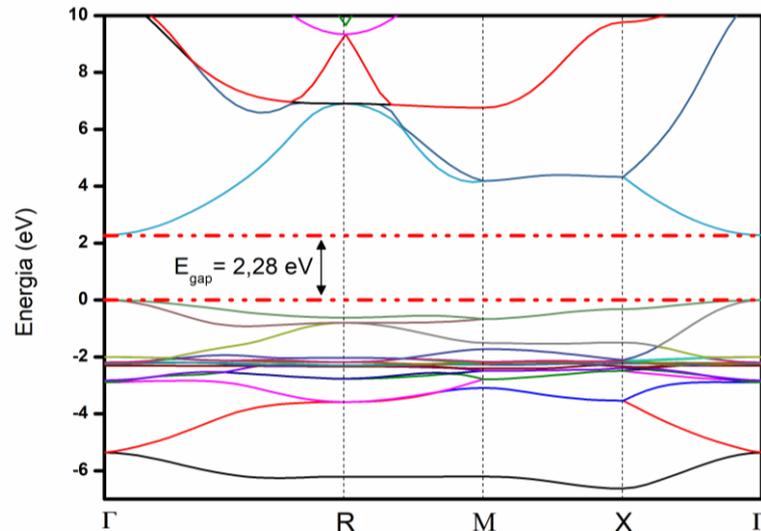


Figura 1. Célula Unitária do  $\text{Cu}_2\text{O}$

Utilizando as funções de base e o CRYSTAL17, foram executados os cálculos da otimização completa do sistema  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Com o sistema otimizado, foram extraídos os dados sobre a estrutura de banda e densidade de estados.

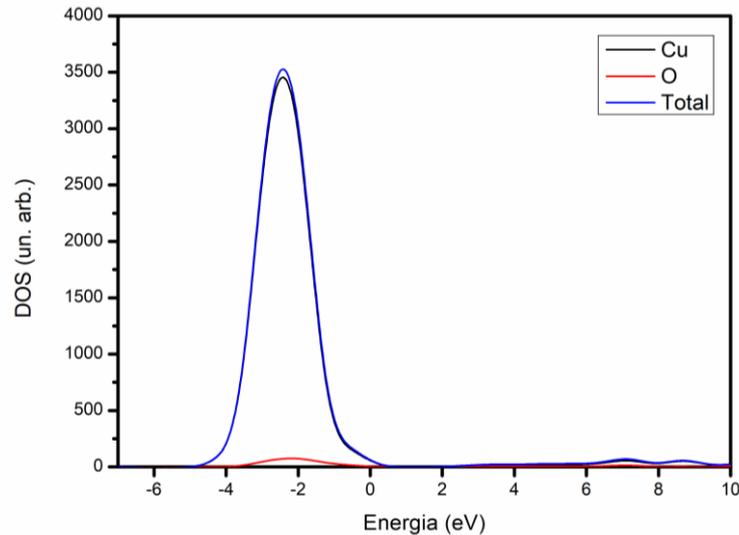
A Figura 2 apresenta a estrutura de bandas do  $\text{Cu}_2\text{O}$  otimizado, sendo possível identificar claramente a banda de valência, caracterizada pelo conjunto de linhas abaixo do valor energético de 0 eV, e a banda de condução, com curvas acima de 2,28 eV. Já esta região energética que não apresenta nenhum estado corresponde ao band gap do  $\text{Cu}_2\text{O}$  de 2,28 eV, característico de materiais semicondutores. Esse resultado foi confrontado com diversos estudos experimentais, em que foi mostrado que o valor calculado está de acordo com o dado experimental, conforme Grez et al. (2013). Além disso, também é possível

concluir que a transição do sistema para um estado excitado ocorre de uma transição direta  $\Gamma$ - $\Gamma$ .



**Figura 2.** Estrutura de bandas do  $\text{Cu}_2\text{O}$  otimizado

A Figura 3 apresenta as densidades de estados (DOS) das regiões próximas a zona proibida fim de uma melhor descrição por trás das transições envolvidas em um processo de excitação.



**Figura 3.** Densidade de estados projetadas do  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

De acordo com a Figura 3, é identificado que a banda de valência é composta predominantemente por estados do Cobre, em especial por estados atribuídos a orbitais do tipo “d”. Agora, na banda de condução, pode-se perceber ainda uma maior contribuição por parte do Cobre de seus orbitais “d”, porém há estados atribuídos do Oxigênio de seus orbitais “p”. Os resultados encontrados estão de acordo com os valores da literatura (TRAN et al., 2015).

#### 4. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi elaborado um modelo teórico-computacional do sistema  $\text{Cu}_2\text{O}$  via teoria do funcional da densidade. Para o desenvolvimento das aproximações dos efeitos não clássicos, utilizou-se o funcional híbrido B3LYP. Foi observado, a partir da otimização estrutural, que o modelo apresentou um *band gap* de 2,28 eV, valor muito próximo aos valores experimentais. Além disso, a análise aprofundada das bandas energéticas mostrou a composição da banda de valência e da banda de condução, informações que muitas vezes são utilizados para o entendimento das propriedades eletro-ópticas dos materiais. Tal modelo consiste em um ponto de partida para o entendimento entre a modificação estrutural e a variação energética, como para o estudo de futuras dopagens e efeitos de superfície.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GREZ, P.; HERRERA, F.; RIVEROS, G.; HENRÍQUEZ, R.; RAMÍREZ, A.; MUÑOZ, E.; DALCHIELE, E. A.; CELEDÓN, C.; SCHREBLER, R. Synthesis and characterization of p- $\text{Cu}_2\text{O}$  nanowires arrays. **Materials Letters**, v. 92, p. 413-416, 2013.

PARACCHINO, A.; BRAUER, J. C.; MOSER, J. E.; THIMSEN, E.; GRAETZEL, M. Synthesis and characterization of high-photoactivity electrodeposited  $\text{Cu}_2\text{O}$  solar absorber by photoelectrochemistry and ultrafast spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 13, p. 7341-7350, 2012.

FERRER, M. M.; FABRIS, G. S. L.; FARIA, B. V. de; MARTINS, J. B. L.; MOREIRA, M. L.; SAMBRANO, J. R. Quantitative evaluation of the surface stability and morphological changes of  $\text{Cu}_2\text{O}$  particles. **Heliyon**, v. 5, n. 10, 2019.

CRUZ-FILHO, J. F.; COSTA, T. M. S.; LIMA, M. S.; SILVA, L. J.; SANTOS, R. S.; CAVALCANTE, L. S.; LONGO, E.; LUZ JR, G. E. Effect of different synthesis methods on the morphology, optical behavior, and superior photocatalytic performances of  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  sub-microcrystals using white-light-emitting diodes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 377, p. 14-25, 2019.

DOVESI, R.; ERBA, A.; ORLANDO, R.; ZICOVICH-WILSON, C. M.; CIVALLERI, B.; MASCHIO, L.; RÉRAT, M.; CASASSA, S.; BAIMA, J.; SALUSTRO, S.; KIRTMAN, B. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL. **WIREs Computational Molecular Science**, e1360, 2018.

LINNERA, J.; SANSONE, G.; MASCHIO, L.; KARTTUNEN, A. J. Thermoelectric properties of p-Type  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ , and  $\text{NiO}$  from hybrid density functional theory. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 27, p.15180-15189, 2018.

OLIVEIRA, D. V.; PEINTINGER, M. F.; LAUN, J.; BREDOW, T. BSSE-correction scheme for consistent gaussian basis sets of double- and triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations. **Journal of Computational Chemistry**, v. 40, n. 27, 2019.

TRAN, F.; BLAHA, P.; BETZINGER, M.; BLÜGEL, S. Comparison between exact and semilocal exchange potentials: An all-electron study for solids. **Physical Review B**, v. 91, 2015.