

Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Propriedades físicas do SnO₂:
defeitos, impurezas, ligas e
super-redes

Pablo Damasceno Borges

Orientadora: Profa. Dra. Lucy Vitória Credidio Assali

Tese apresentada ao Instituto de
Física da Universidade de São Paulo
para obtenção de título de Doutor em
Ciências.

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Lucy Vitória Credidio Assali (IFUSP)
Prof. Dr. Armando Corbani Ferraz (IFUSP)
Prof. Dr. Luiz Guimarães Ferreira (IFUSP)
Prof. Dr. João Francisco Justo Filho (Esc. Politécnica - USP)
Prof. Dr. Roberto Hiroki Miwa (UFU)

São Paulo
2011

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Borges, Pablo Damasceno

Propriedades físicas do SnO₂: defeitos, impurezas, ligas e superredes . – São Paulo, 2011.

Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo.
Instituto de Física, Departamento de Física dos Materiais e
Mecânica

Orientador: Profa. Dra. Lucy Vitória Credidio Assali

Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Fenômenos Magnéticos; 2. Física; 3. Física da Matéria Condensada; 4. Física do Estado Sólido.

USP/IF/SBI-060/2011

*Dedico este trabalho à minha esposa Karine
e aos meus filhos Pietra e Luca.*

Agradecimentos

À Deus.

Aos meus familiares. Minha adorada esposa Karine pelo carinho, incentivo e paciência. Minha filha Pietra e meu filho Luca por me proporcionar momentos de muita alegria. Meus pais Aladim e Maria José pelo apoio e amor incondicional. Meus irmãos Glênio, Saulo e Daiane pela companhia e amizade fraterna.

À profa. Lucy V. C. Assali pelos valiosos ensinamentos, amizade e dedicação.

À profa. Luisa M. R. Scolfaro pelas boas idéias, amizade e oportunidades a mim oferecidas.

Aos professores Horácio W. L. Alves e Wanda V. M. Machado pelas contribuições a este trabalho.

Ao prof. Jürgen Furthmüller por me ajudar na utilização do código VASP.

Aos meus amigos e colegas do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica da USP-SP, especialmente ao Joelson C. Garcia, Ricardo N. Igarashi e Ney Sodré pela amizade e discussões frutíferas.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Conteúdo

Resumo	2
Abstract	4
1 Introdução	5
2 Fundamentos Teóricos e Metodologia de Cálculo	9
2.1 Teoria do Funcional da Densidade - DFT	9
2.1.1 Equações autoconsistentes de Kohn-Sham	11
2.1.2 Aproximações LDA, GGA e a correção <i>on site</i> U	14
2.2 Métodos computacionais	23
2.2.1 Métodos <i>all-electron</i> (AE)	24
2.2.2 Métodos de Pseudopotencial	24
2.2.3 Método PAW	26
2.3 O processo autoconsistente	28
2.4 Pacote computacional VASP	29
2.4.1 A acurácia na descrição do SnO ₂ utilizando VASP	29
2.5 A simetria de grupo pontual e o estudo do SnO ₂	32
2.6 Esquema da supercélula	33
3 Propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do SnO₂ puro	35
3.1 Introdução	35
3.2 Propriedades estruturais	37
3.3 Propriedades eletrônicas	41
3.4 Propriedades ópticas	48
3.5 Conclusões	51
4 Defeitos nativos em SnO₂	53
4.1 Introdução	53
4.1.1 Posições dos defeitos na supercélula de SnO ₂	54

4.2	Vacância de Oxigênio (V_O)	55
4.3	Vacância de Estanho (V_{Sn})	61
4.4	Oxigênio intersticial (O_i)	65
4.4.1	O_i no sítio P6	65
4.4.2	O_i no sítio octaédrico P7	73
4.5	Estanho intersticial (Sn_i)	81
4.6	Antisítio de oxigênio (Sn_O) na simetria C_{2v}	86
4.7	Defeito complexo Sn_i+V_O	90
4.8	Antisítio de estanho (O_{Sn}) ou par $O_i + V_{Sn}$	94
4.9	Duplo antisítio Sn_O+O_{Sn}	101
4.10	Sumário e Conclusões	107
5	Impurezas de Hidrogênio em SnO_2	112
5.1	H_{BC} no sítio P2	113
5.2	H_{BC} no sítio P3	118
5.3	H_i no sítio octaédrico	120
5.4	H_i no sítio P5	124
5.5	H_i no sítio P6	125
5.6	H_O no sítio P8	127
5.6.1	Par complexo H_i+V_O	129
5.7	H_{Sn} no sítio P10	131
5.8	Par de impurezas H_i-H_i	133
5.9	Par de impurezas H_i-H_{BC}	136
5.10	Par de impurezas $H_{BC}-H_{BC}$	139
5.11	Par de impurezas H_i-H_O	141
5.12	Conclusões	144
6	A metaestabilidade magnética em DMSs à base de SnO_2	147
6.1	Semicondutores magnéticos diluídos (DMS)	147
6.1.1	Introdução	147
6.1.2	Motivação	150
6.1.3	Ligas $Sn_{1-x}MT_xO_2$ e $Sn_{1-x}MT_xO_{2-y}(V_O)_y$	152
6.1.4	Detalhes do cálculo de sistemas DMS	153
6.2	SnO_2 dopado com Cr	155

6.2.1	Liga $\text{Sn}_{0,96}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_2$	155
6.2.2	Liga $\text{Sn}_{0,96}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_{1,98}(\text{VO})_{0,02}$	158
6.3	SnO_2 dopado com Manganês	161
6.3.1	Liga $\text{Sn}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{O}_2$	162
6.3.2	Liga $\text{Sn}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{O}_{1,98}(\text{VO})_{0,02}$	164
6.4	SnO_2 dopado com Ferro	167
6.4.1	Liga $\text{Sn}_{0,96}\text{Fe}_{0,04}\text{O}_2$	167
6.4.2	Liga $\text{Sn}_{0,96}\text{Fe}_{0,04}\text{O}_{1,98}(\text{VO})_{0,02}$	170
6.5	SnO_2 dopado com Cobalto	172
6.5.1	Liga $\text{Sn}_{0,96}\text{Co}_{0,04}\text{O}_2$	175
6.5.2	Liga $\text{Sn}_{0,96}\text{Co}_{0,04}\text{O}_{1,98}(\text{VO})_{0,02}$	177
6.6	SnO_2 dopado com Níquel	179
6.6.1	Liga $\text{Sn}_{0,96}\text{Ni}_{0,04}\text{O}_2$	180
6.6.2	Liga $\text{Sn}_{0,96}\text{Ni}_{0,04}\text{O}_{1,98}(\text{VO})_{0,02}$	182
6.7	SnO_2 dopado com Vanádio (V)	185
6.7.1	A liga $\text{Sn}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{O}_2$	185
6.7.2	Liga $\text{Sn}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{O}_{1,98}(\text{VO})_{0,02}$	187
6.8	A simetria de grupo pontual e o fenômeno <i>spin-crossover</i>	189
6.9	Conclusões	192
7	Estudo da super-rede $(\text{SnO}_2)_n(\text{CrO}_2)_n$	195
7.1	Introdução	195
7.2	A super-rede $(\text{SnO}_2)_1(\text{CrO}_2)_1$	197
7.3	Super-redes $(\text{SnO}_2)_n(\text{CrO}_2)_n$ para $1 < n \leq 10$	200
7.4	Conclusões	203
8	Conclusões e Perspectivas	204
Apêndice A - Energia de Formação		208
A.1	Potencial Químico	209
A.2	Energia de Coesão	211
Apêndice B - CrO_2		214
B.1	Propriedades Estruturais	214
B.2	Propriedades Eletrônicas	216

Apêndice C - Teoria do Campo Cristalino	217
Referências Bibliográficas	219
Atividades Científicas	234

Resumo

O dióxido de estanho na estrutura rutila (SnO_2) é um semicondutor de gap largo e faz parte da classe dos óxidos condutores transparentes (TCO). Possui gap direto de 3,6 eV e condutividade do tipo n, mesmo quando não dopado intencionalmente. Estudos teóricos e experimentais atribuem este comportamento à presença de defeitos intrínsecos. Por outro lado, impurezas de hidrogênio, em sítios intersticiais ou substituindo o átomo de oxigênio, poderiam ser responsáveis pelo caráter n do SnO_2 . Neste trabalho apresentamos nossos resultados de estrutura eletrônica, a partir de cálculos de primeiros princípios, para o dióxido de estanho puro, assim como levando em conta a presença de defeitos intrínsecos – V_{O} , V_{Sn} , Sn_i , O_i , O_{Sn} , Sn_{O} , $\text{Sn}_{\text{O}}+\text{O}_{\text{Sn}}$, Sn_i+V_{O} – e para vários centros de impureza de hidrogênio – H_i , H_{O} , H_{BC} , $\text{H}_i\text{-H}_i$, $\text{H}_i\text{-H}_{\text{O}}$, $\text{H}_i\text{-H}_{\text{BC}}$, $\text{H}_{\text{BC}}\text{-H}_{\text{BC}}$, onde V significa vacância e BC a impureza localizada em um sítio entre ligação. Os resultados para a impureza de hidrogênio são confrontados com os dos defeitos intrínsecos. Nossas análises mostram, tanto para o caso das impurezas de H isoladas quanto para os pares complexos H-H, que estes centros apresentam caráter doador. Em todas as configurações, as energias de formação são suficientemente baixas, comparadas com as dos defeitos intrínsecos, mostrando competitividade e sugerindo que a impureza de hidrogênio poderia ser responsável pela característica de condutividade n do cristal SnO_2 . Apresentamos também resultados de propriedades eletrônicas e magnéticas para impurezas de metal de transição MT (MT = V, Cr, Fe, Mn, Co e Ni) em SnO_2 em uma configuração estrutural de baixa concentração. Estes sistemas são denominados semicondutores magnéticos diluídos (DMS - *diluted magnetic semiconductor*), isto é, ligas diluídas do tipo $\text{Sn}_{1-x}\text{MT}_x\text{O}_2$ e $\text{Sn}_{1-x}\text{MT}_x\text{O}_{2-y}(\text{V}_{\text{O}})_y$. Consideramos neste estudo as concentrações $x = 0,04$ e $y = 0,02$, correspondendo a valores experimentalmente possíveis de se obter. Este estudo aponta para a existência de estados magnéticos metaestáveis para estes sistemas e mostra como a vacância de oxigênio afeta este comportamento. Para todos os casos, o estado eletrônico fundamental encontrado apresenta configuração de alto *spin* (HS - *high-spin*) e o fenômeno de *spin-crossover* para o estado de baixo *spin* (LS - *low-spin*) é possível de ocorrer. A metaestabilidade obtida para estes sistemas DMS é estudada em conexão com as relaxações estruturais em torno da

impureza, na ausência e na presença da vacância de oxigênio. Por fim, alternando respectivamente camadas magnéticas e não-magnéticas de r-CrO₂ e r-SnO₂, foram estudados sistemas em uma configuração de super-rede (SL - *superlattice*), do tipo (CrO₂)_n(SnO₂)_n, com $n = 1, 2, \dots, 10$ sendo o número de monocamadas. Para todos os valores de n foi observado comportamento meio-metal (*half-metal*) para os sistemas. O estado fundamental é ferromagnético (FM), com momento magnético igual a $2 \mu_B$ por cromo independentemente do número de monocamadas. E como o óxido r-CrO₂ é instável à temperatura ambiente, porém pode ser estabilizado, quando crescido sobre o r-SnO₂, sugerimos que as super-redes (CrO₂)_n(SnO₂)_n podem ser aplicadas na tecnologia de spintrônica provendo eficiente polarização de spin de seus portadores. Os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados levando em conta a polarização de *spin*, usando o método PAW (Projector-Augmented-Wave) implementado no pacote computacional VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package), dentro da teoria DFT (density functional theory) utilizando a aproximação local da densidade com correção GGA-PBE (generalized gradient corrections) e aproximação GGA-PBE+U, onde U é a correção *on site* de Hubbard.

Abstract

Rutile tin dioxide (r-SnO₂) is a wide-band-gap semiconductor and is part of a class of promising transparent conducting oxides (TCO). It has a direct band gap of 3.6 eV and shows n-type conductivity, even when not intentionally doped, which is usually attributed to intrinsic defects. On the other hand, it has been proposed theoretically that in spite of unintentionally doping, hydrogen impurities at interstitial or O substitutional sites could be responsible for the n-type conductivity in SnO₂. In this work we report the results of ab initio electronic structure calculations for pure tin dioxide as well as for some intrinsic defects – V_O, V_{Sn}, Sn_i, O_i, O_{Sn}, Sn_O, Sn_O+O_{Sn} and Sn_i+V_O – and for several H-related defect centers – H_i, H_O, H_{BC}, H_i-H_i, H_i-H_O, H_i-H_{BC}, H_{BC}-H_{BC}, where V means vacancy and BC bond-centered sites. Our H-related results centers are confronted with those obtained for the intrinsic defects. Our findings show, for example, that hydrogen impurity has a donor character for all studied centers and that not only the isolated H, but also some of its complexes, show competitive low formation energies, suggesting that various H-related centers could be responsible for the n-type conductivity observed in the unintentionally doped SnO₂. We discuss some results of the electronic and magnetic properties of TM-doped tin dioxide (TM = V, Cr, Fe, Mn, Co and Ni) in a diluted magnetic oxide configurations, i.e., Sn_{1-x}TM_xO₂ and Sn_{1-x}TM_xO_{2-y}(V_O)_y diluted alloys. As a prototype we will consider $x = 0.04$ and $y = 0.02$, which corresponds to a TM content just within the experimental window. Our aim is to analyze the presence of magnetic metastable states in these systems and how oxygen vacancies affect this metastability. For all cases, the ground state corresponds to the expected high spin (HS) configuration and a spin-crossover to the low-spin state is possible. The obtained magnetic metastability in TM-doped SnO₂ is discussed in connection with the structural relaxations around the impurity in absence and in presence of O vacancies. Finally, alternated magnetic and non-magnetic layers of rutile-CrO₂ and rutile-SnO₂ respectively, in a (CrO₂)_n(SnO₂)_n superlattice (SL) configuration, with n being the number of monolayers which are considered equal to 1, 2, ..., 10 are studied. A half-metallic behavior is observed for the (CrO₂)_n(SnO₂)_n SLs for all

values of n . The ground state is found to be ferromagnetic (FM) with a magnetic moment of $2 \mu_B$ per chromium atom, and this result does not depend on the number of monolayers n . As the FM rutile- CrO_2 is unstable at ambient temperature, and known to be stabilized when on top of SnO_2 , we suggest that $(\text{CrO}_2)_n(\text{SnO}_2)_n$ SLs may be applied to spintronic technologies since they provide efficient spin-polarized carriers. Spin-polarized electronic structure calculations were performed using the Projector-Augmented-Wave (PAW) method as implemented in the Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP), within the spin density functional theory in the local density approximation with generalized gradient corrections (GGA-PBE) and GGA-PBE+U, where U is the Hubbard correction.

Capítulo 1

Introdução

É cada vez mais crescente o interesse por materiais semicondutores de gap largo (*wide bandgap semiconductors*). Além dos já conhecidos compostos das famílias III-V (AlN, GaN, BN) e IV (SiC) alguns óxidos (ZnO, ZrO₂, HfO₂, La₂O₃, TiO₂, SnO₂) vem recebendo grande atenção de pesquisadores. Isto tudo porque estes compostos são considerados promissores candidatos para aplicações tecnológicas, como optoeletrônica, micro e nano eletrônica e spintrônica. Entre os compostos mais estudados nos últimos anos está o dióxido de estanho (SnO₂), também conhecido como cassiterita. Pertencente à família dos óxidos condutores transparentes (TCO - *transparent conducting oxides*) e devido à sua versatilidade, este material é considerado hoje uma excelente opção para a fabricação de diversos tipos de dispositivos optoeletrônicos e spintrônicos. As suas principais características são: (a) cristalização na estrutura rutila, (b) gap direto de 3,6 eV, (c) energia de ligação do éxciton (*exciton binding energy*) de 130 meV, o que garante excitações eficientes à temperatura ambiente, (d) semicondutor transparente intrinsecamente do tipo-n, com possibilidade de ser do tipo-p, dependendo do dopante, (e) estabilidade térmica e química e (f) quando dopado com impurezas de metais de transição em baixas concentrações é um semicondutor magnético diluído (DMS - *diluted magnetic semiconductor*), por apresentar ferromagnetismo à temperatura ambiente.

O SnO₂ puro é originalmente um semicondutor do tipo-n devido à existência de possíveis defeitos nativos em sua rede cristalina. Trabalhos experimentais e teóricos creditam esta característica ou à vacância de oxigênio (V_O), ou à átomos de estanho intersticiais (Sn_i) ou, até mesmo, à presença de átomos de hidrogênio na rede [1–15].

Porém, ainda existem controvérsias sobre a verdadeira origem deste comportamento. Experimentalistas admitem a existência de V_O e Sn_i no cristal de SnO_2 e associam a estes defeitos o caráter tipo n. Por outro lado, a possível presença de impurezas de hidrogênio no cristal de SnO_2 ainda não foi experimentalmente comprovada. Trabalhos teóricos como o de Kiliç, Zunger *et al.* [1, 16] ratificaram estas idéias em 2002, além de admitir a possibilidade da contribuição de impurezas de hidrogênio intersticiais (H_i). Entretanto, Singh *et al.* [2] propuseram, em 2008, que a impureza de hidrogênio substituindo o átomo de oxigênio (H_O) seria a causa principal desse caráter n. Todas as previsões teóricas foram obtidas a partir dos resultados de cálculos de primeiros princípios, baseados na teoria do funcional da densidade (DFT).

Diante deste quadro, neste trabalho efetuamos uma investigação detalhada das propriedades estruturais e eletrônicas de vários defeitos intrínsecos e da impureza de hidrogênio, que nos auxiliou na construção de um modelo microscópico para explicar o comportamento doador do SnO_2 . Inicialmente foi realizado um estudo sistemático das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do SnO_2 puro. Nossos resultados apresentaram boa concordância com dados experimentais e teóricos. Na seqüência foi realizada uma investigação detalhada dos seguintes defeitos intrínsecos: vacância de oxigênio (V_O), vacância de estanho (V_{Sn}), estanho intersticial (Sn_i), oxigênio intersticial (O_i), antisítio de estanho (O_{Sn}), antisítio de oxigênio (Sn_O) e defeitos complexos como o duplo antisítio (Sn_O+O_{Sn}) e o par (Sn_i+V_O) em SnO_2 . O papel da impureza de hidrogênio na rede de SnO_2 também foi analisado. Várias configurações foram estudadas, como: hidrogênio intersticial (H_i), entre ligação (H_{BC}), hidrogênio substituindo o oxigênio (H_O), hidrogênio substituindo o estanho (H_{Sn}), além dos pares complexos de hidrogênio (H_i+V_O), (H_i+H_i), (H_i+H_{BC}), ($H_{BC}+H_{BC}$) e (H_i+H_O).

Outro tema desenvolvido neste trabalho foi o das propriedades magnéticas do SnO_2 dopado com impurezas de metal de transição (MT), motivado pela real possibilidade de sua utilização na construção de dispositivos spintrônicos. Poder acrescentar e manipular o *spin* nos dispositivos tradicionais, que têm como princípio de funcionamento a carga do elétron, significa abrir novas possibilidades de aplicações tecnológicas. Entre elas podemos citar: a construção de memórias não voláteis, *chips*

que integrariam funções de memória e microprocessador, dispositivos magnéticos, aumento na velocidade de processamento, diminuição no consumo de energia e crescimento na densidade de integração de dispositivos [17–22]. Com o controle do *spin* nos semicondutores, seria possível construir *spin*-LEDs (*spin light-emitting diodes*), *spin*-FETs (*spin field effect transistors*) e *spin qubits* para a computação quântica. Um dos grandes desafios na atualidade é desenvolver materiais para estes tipos de aplicações tecnológicas.

Os materiais, candidatos para este tipo de aplicação tecnológica, devem satisfazer algumas condições, como por exemplo apresentar ferromagnetismo acima da temperatura ambiente e alta eficiência na injeção e transporte do *spin* (polarizado). Neste sentido, os DMSs estão entre os potenciais candidatos. Avanços já foram feitos. Por exemplo, foi mostrado que sob condições ótimas de crescimento a baixa temperatura e com concentração de Mn entre 3 e 5 %, o composto GaMnAs apresenta ferromagnetismo a temperatura em torno de 100 K. Esta ainda não é uma temperatura ideal, mas a presença do magnetismo motivou novas pesquisas. Já o composto InMnAs apresentou-se como um potencial material para a construção de *spin*-FETs [23]. Além destes, alguns nitretos como GaN e AlN, dopados com impurezas de metal de transição, também têm sido estudados. Outra promissora opção são óxidos como ZnO, ZrO₂, HfO₂, La₂O₃, TiO₂ e SnO₂, dopados com metais de transição [24]. Sato e Katayama-Yoshida apresentaram os primeiros indícios de quais seriam os princípios para a concepção de um óxido semiconductor spintrônico [25]. Seguindo esta tendência, surgiram nos últimos anos vários trabalhos sobre ferromagnetismo acima de 300 K em óxidos semicondutores. Destacamos o trabalho de Ogale e colaboradores [26], que publicaram os primeiros resultados experimentais sobre ferromagnetismo em filmes de SnO₂ dopado com cobalto a 5%. A temperatura de Curie medida foi de 650 K e o momento magnético igual a $7,5 \pm 0,5 \mu_B/\text{íon}$.

Dentro deste contexto, dedicamos neste trabalho um capítulo para apresentar nosso estudo teórico do fenômeno de *spin-crossover* (SCO) para ligas DMSs à base de SnO₂ – Sn_{1-x}MT_xO₂ e Sn_{1-x}MT_xO_{2-y}(V_O)_y, onde x e y representam, respectivamente as concentrações de MTs e vacância de oxigênio – dopadas com as seguintes impurezas de MT: vanádio (V), cromo (Cr), manganês (Mn), ferro (Fe), cobalto (Co) e níquel (Ni). Destacamos que a motivação para a realização deste estudo baseia-se

em (a) real possibilidade de experimentalmente dopar o dióxido de estanho com MTs; (b) no prévio conhecimento teórico do SnO_2 puro incluindo a influência de defeitos nativos e impureza de hidrogênio; (c) na ausência de trabalhos teóricos e experimentais neste tema e (d) ser um sistema promissor para aplicação tecnológica que utiliza fenômenos magnéticos.

Ainda no espírito da engenharia de materiais para fabricação de dispositivos spintrônicos, apresentamos no último capítulo, desta tese, um estudo de super-redes do tipo $(\text{SnO}_2)_n(\text{CrO}_2)_n$, onde n ($= 1, 2, 3, \dots, 10$) é o número de monocamadas de SnO_2 e CrO_2 . Foram pesquisadas as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas destes sistemas e discutida sua utilização na fabricação de dispositivos spintrônicos à base de injeção túnel de *spin*.

Este trabalho de tese está dividido em sete capítulos, três apêndices, resumo das atividades científicas e lista de artigos publicados durante o período de doutoramento. No capítulo 2 descrevemos os fundamentos teóricos e metodologia de cálculo. Nos capítulos 3, 4 e 5 apresentamos as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do SnO_2 puro; defeitos nativos em SnO_2 e impurezas de hidrogênio em SnO_2 . Nos capítulos 6 e 7 estão descritas as propriedades de metaestabilidade magnética em DMSs à base de SnO_2 e os estudos de super-rede $(\text{SnO}_2)_n/\text{CrO}_2)_n$. Finalmente, no capítulo 8 apresentamos as conclusões e perspectivas pertinentes ao nosso trabalho.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos e Metodologia de Cálculo

Neste capítulo são apresentados a fundamentação teórica e a metodologia de cálculo, utilizadas neste trabalho. Foram introduzidos aqui o problema de muitos corpos na abordagem DFT (*Density Functional Theory*), o teorema de Hohenberg-Kohn, as equações de Kohn-Sham (KS), a descrição das aproximações nos funcionais LDA e GGA para o termo de *exchange*-correlação das equações de KS, a correção *on site* de Hubbard U, as abordagens de cálculo *all electron* e de pseudopotenciais, o processo auto-consistente de cálculo, algumas peculiaridades do pacote computacional VASP, uma análise da simetria de grupo no estudo do SnO₂ e o esquema da supercélula.

2.1 Teoria do Funcional da Densidade - DFT

Grande parte das propriedades de interesse em física da matéria condensada, tais como, propriedades estruturais, vibracionais, eletrônicas, magnéticas e ópticas, dependem da resolução de um problema de uma sistema de muitos corpos. Uma tentativa de resolver este problema é partir do princípio, que toda informação de um sistema quântico pode ser obtida a partir do conhecimento da função de onda de muitos corpos $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$, via solução da equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.1)$$

onde \hat{H} é o operador hamiltoniano e E os autovalores de energia. Para descrever um sólido composto de átomos (núcleo + elétrons) eletromagneticamente interagentes, o operador hamiltoniano eletrônico na aproximação de Born-Oppenheimer¹ é

$$\hat{H} = - \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_{i,k} \frac{2Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + \sum_{i \neq i'} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}|} \quad (2.2)$$

onde \vec{r}_i são os vetores posição dos elétrons, \vec{R}_k são os vetores posição dos núcleos, Z_k são os números atômicos dos átomos. A energia está expressa em Rydbergs, onde $4\pi\epsilon_0 = 1$, $m_e = 1/2$, $\hbar = 1$ e $e = \sqrt{2}$.

Por se tratar de um problema de muitos corpos, a determinação de $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ se torna muito difícil, senão impossível. Como alternativa de solução, surgiu a teoria do funcional da densidade (DFT). A idéia básica deste modelo partiu da hipótese formulada por Hohenberg e Kohn (HK) [27, 28], onde o conhecimento da densidade eletrônica do estado fundamental $n(\vec{r})$ para qualquer sistema, com ou sem interações, determina univocamente o sistema. Ou seja, a variável fundamental desta teoria é a grandeza densidade. Esta formulação parte da idéia de se escrever a energia do sistema como um funcional da densidade, pois a energia é a propriedade mais importante do estado fundamental eletrônico. Assim, o cálculo das propriedades eletrônicas do estado fundamental do sistema é reduzido, de modo exato, ao problema de elétrons interagentes em um potencial efetivo. A natureza de muitos corpos está incorporada na teoria através de um potencial de *exchange*-correlação ($v_{xc}(\vec{r})$), definido como sendo a derivada de um novo termo no funcional energia, denominado *exchange*-correlação $E_{xc}[n(\vec{r})]$,

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.3)$$

onde $\varepsilon_{xc}(\vec{r})$ é a densidade de energia de *exchange*-correlação. Este esquema prático e poderoso mantém a simplicidade conceitual de partículas únicas e é baseado no formalismo do funcional da densidade de Hohenberg e Kohn. Neste formalismo, todas as propriedades eletrônicas do estado fundamental de um sistema de muitas partículas podem ser obtidas desde que se tenha a distribuição da densidade

¹Movimento nuclear, ou iônico, é considerado como uma perturbação no sistema eletrônico, isto é, as posições iônicas podem ser olhadas como parâmetros adiabáticos, variando lentamente.

eletrônica de seu estado fundamental. Se o funcional energia de *exchange*-correlação for ignorado, a teoria se torna idêntica à de Hartree. Uma das razões da ampla utilização do esquema de KS é que, mesmo utilizando-se uma aproximação simples para o funcional $E_{xc}[n(\vec{r})]$, pode-se obter uma boa descrição de várias propriedades do sistema.

A DFT baseia-se em dois lemas básicos:

- A densidade $n(\vec{r})$ do estado fundamental de um sistema de elétrons interagentes, na presença de um potencial externo $v(\vec{r})$, determina este potencial univocamente. Ou seja, qualquer quantidade observável de um sistema quântico pode ser calculada conhecendo-se, somente, a densidade do sistema;
- A densidade do estado fundamental de um sistema de partículas interagentes pode ser calculada através da densidade de um sistema auxiliar de partículas não interagentes, ou seja, o sistema de partículas interagentes é tratado através do mapeamento de um sistema auxiliar, não interagente, no qual as partículas se movem em um potencial efetivo local de partícula única.

2.1.1 Equações autoconsistentes de Kohn-Sham

As equações autoconsistentes de Kohn e Sham (KS) [28, 29] são um conjunto de equações de partícula única, incluindo os efeitos de muitos corpos. Para obtê-las precisamos, através de um princípio variacional, minimizar o funcional energia total do sistema, sujeito à um potencial externo $v(\vec{r})$ criado pelos íons:

$$E[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + E_{ne}[n(\vec{r})] + E_H[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})], \quad (2.4)$$

onde $T_s[n(\vec{r})]$ é o funcional energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes, com densidade $n(\vec{r})$, $E_{ne}[n(\vec{r})]$ é o funcional energia de interação elétron-íon, $E_H[n(\vec{r})]$ é o funcional energia de Hartree (interação elétron-elétron) e $E_{xc}[n(\vec{r})]$ é o funcional energia de *exchange*-correlação, com

$$E_{ne}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} \quad \text{e} \quad (2.5)$$

$$E_H[n(\vec{r})] = \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'. \quad (2.6)$$

A minimização do funcional $E[n(\vec{r})]$, dado na equação (2.4), juntamente com a restrição de que o número total N de elétrons,

$$N = \int n(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.7)$$

deve se manter constante, é expressa por

$$\delta \{E[n(\vec{r})] - \varepsilon N\} = 0, \quad (2.8)$$

introduzindo um princípio estacionário para o funcional. Desenvolvendo a densidade eletrônica do sistema em termos de um conjunto de N funções ortonormais, tal que

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}), \quad (2.9)$$

podemos, no processo variacional, variar $n(\vec{r})$ variando as funções $\phi_i^*(\vec{r})$ e $\phi_i(\vec{r})$, escrevendo $\delta n(\vec{r}) = [\delta \phi_i^*(\vec{r})] \phi_i(\vec{r})$. O funcional energia cinética, no caso de partículas **não interagentes**, também pode ser expresso em termos do conjunto de N funções ortonormais, como

$$T_s[n(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N \int \nabla \phi_i^*(\vec{r}) \cdot \nabla \phi_i(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.10)$$

tal que

$$\frac{\delta T_s[n(\vec{r})]}{\delta n} = -\nabla^2 \phi_j(\vec{r}). \quad (2.11)$$

Com isso, as condições de mínimo para o funcional energia total do sistema leva às equações autoconsistentes de Kohn-Sham, dadas por

$$\{-\nabla^2 + v_{ef}(\vec{r})\} \phi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \phi_j(\vec{r}), \quad (2.12)$$

com,

$$v_{ef} = 2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}), \quad (2.13)$$

onde

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \quad (2.14)$$

é o potencial de *exchange*-correlação, com o funcional energia de *exchange*-correlação calculado através de

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (2.15)$$

onde $\varepsilon_{xc}(n(\vec{r}))$ é a densidade de energia de *exchange*-correlação. Com este processo, podemos definir o operador hamiltoniano de Kohn-Sham,

$$\hat{H}_{KS} = -\nabla^2 + 2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}), \quad (2.16)$$

que, com a utilização das funções de base $\phi_i(\vec{r})$, satisfazem as equações de Kohn-Sham

$$\hat{H}_{KS}\phi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j\phi_j(\vec{r}). \quad (2.17)$$

Por fim, a energia total do estado fundamental pode ser calculada através da expressão

$$E = \sum_j \varepsilon_j + E_{xc}[n(\vec{r})] - \int v_{xc}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} - \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'. \quad (2.18)$$

A teoria do funcional da densidade relaciona um sistema de elétrons interagentes com um de elétrons não interagentes que possua a mesma densidade $n(\vec{r})$ no estado fundamental. *Estas equações são muito semelhantes às equações de Hartree*, mas contêm o termo $v_{xc}(\vec{r})$ que representa o potencial de *exchange* mais o de correlação, o qual deriva do funcional energia de *exchange*-correlação $E_{xc}[n(\vec{r})]$. *O termo de exchange-correlação contém todos os efeitos de muitos corpos não incorporados na teoria de Hartree*. As equações de KS são exatas. No entanto, não se pode atribuir qualquer significado às funções de onda $\phi_j(\vec{r})$ e aos auto-valores ε_j . As auto-funções só servem para determinar a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema eletrônico. Ao mesmo tempo, todos os ε_j e $\phi_j(\vec{r})$ possuem um valor semi-quantitativo pois, diferentemente daqueles obtidos pelo método Hartree-Fock, contêm os efeitos de correlação e são consistentes com a densidade física exata $n(\vec{r})$.

Para se obter os estados eletrônicos de um sistema, utilizando-se as equações autoconsistentes de KS, encontramos um problema: deve-se tomar uma forma aproximada para o funcional energia de *exchange*-correlação pois, na prática, para a maior parte das densidades, ele não é conhecido exatamente. Este problema é superado através de aproximações, onde a mais comum delas é a chamada aproximação da densidade local (*LDA-Local Density Approximation*), para a qual a densidade de energia de *exchange*-correlação é tomada, localmente, como a de um sistema homogêneo. Apesar de simples, esta aproximação fornece resultados muito satisfatórios, para uma grande variedade de sistemas, e ainda tem sido utilizada na física

da matéria condensada. Em um outro nível de aproximação, conhecido como GGA (*Generalized Gradient Approximation*) inclui-se, também, na densidade de energia de *exchange*-correlação, uma dependência com o gradiente da densidade eletrônica do sistema e a densidade de energia de *exchange*-correlação passa a ser uma função da densidade do sistema e do módulo de seu gradiente, $\varepsilon_{xc}(n(\vec{r}), |\Delta n(\vec{r})|)$.

2.1.2 Aproximações LDA, GGA e a correção *on site* U

A obtenção da energia total do sistema, dada pela equação (2.18), depende da determinação do termo do funcional energia de *exchange*-correlação $E_{xc}[n(\vec{r})]$, dado pela equação (2.15). Nesta seção estão apresentadas as principais aproximações existentes para este funcional denominadas LDA e GGA. Além disso, apresentamos também uma correção nestas aproximações para tratar sistemas correlacionados, denominada correção U, onde um potencial do tipo Hubbard *on site* é introduzido para orbitais atômicos d e f.

Aproximação LDA

A aproximação da densidade local é uma das abordagens mais importantes e mais utilizadas para a descrição do funcional de *exchange*-correlação. Esta aproximação é baseada em uma lógica local e no caso em que a densidade eletrônica do sistema $n(\vec{r})$ variar lentamente, como é o caso das densidades nas regiões de ligação entre átomos, assume-se que a função $\varepsilon_{xc}(n(\vec{r}))$, que é a energia de *exchange*-correlação por elétron, em qualquer ponto do espaço, é igual a energia de *exchange*-correlação, por elétron, de um gás homogêneo de elétrons. Assim, um sistema eletronicamente não homogêneo, é tratado como localmente homogêneo. Neste caso o funcional energia de *exchange*-correlação fica:

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (2.19)$$

Para um gás homogêneo, a densidade de ε_{xc}^{hom} pode ser decomposta em duas parcelas, uma relativa à densidade de energia de *exchange* e outra à densidade de energia de correlação:

$$\varepsilon_{xc}^{hom}(n) = \varepsilon_x^{hom}(n) + \varepsilon_c^{hom}(n), \quad (2.20)$$

onde a parcela relativa ao termo de *exchange* para um gás de elétrons homogêneo possui a forma analítica

$$\varepsilon_x^{hom}(n) = -3 \left[\frac{3n}{8\pi} \right]^{1/3}, \quad (2.21)$$

enquanto a parcela relativa ao termo de correlação para um gás de elétrons homogêneo, $\varepsilon_c^{hom}(n)$, pode ser calculada por métodos computacionais.

Para sistemas onde devemos levar em conta a polarização de *spin*, esta aproximação é chamada de LSDA (*Local Spin Density Approximation*) e a densidade de carga $n(\vec{r})$ é decomposta em duas densidades de *spin*, uma densidade $n_\uparrow(\vec{r})$ para os elétrons com *spin up* e uma densidade $n_\downarrow(\vec{r})$ para os elétrons com *spin down*, tal que a densidade total é dada por $n(\vec{r}) = n_\uparrow(\vec{r}) + n_\downarrow(\vec{r})$ e a densidade de *spin* é dada por $\rho_{spin}(\vec{r}) = n_\uparrow(\vec{r}) - n_\downarrow(\vec{r})$. Neste caso, o teorema de Hohenberg-Kohn é generalizado de maneira que a energia total do sistema passa a ser um funcional das duas densidades de *spin*, ou seja,

$$E[n(\vec{r})] = E[n_\uparrow(\vec{r}), n_\downarrow(\vec{r})], \quad (2.22)$$

e a energia de *exchange*-correlação, na aproximação da densidade local e levando em consideração a polarização de *spin*, será

$$E_{xc}^{LSDA}[n_\uparrow(\vec{r}), n_\downarrow(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(n_\uparrow(\vec{r}), n_\downarrow(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (2.23)$$

Existem, ainda, outros níveis de aproximação para a energia de *exchange*-correlação que vão além da LSDA. Neste trabalho utilizamos uma aproximação do gradiente generalizado, devida a Perdew, Burke e Ernzerhof [30], descrita na próxima seção.

Aproximação GGA

A aproximação do gradiente generalizado - GGA - nasceu da tentativa de trazer maior acurácia aos resultados de cálculos baseados na DFT, tratando a energia de *exchange*-correlação não dependente apenas da densidade $n(\vec{r})$ local, mas também de seu gradiente local $|\nabla n(\vec{r})|$. O funcional energia de *exchange*-correlação nesta aproximação é escrito como:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int n(\vec{r}) f_{xc}(n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|) d\vec{r}. \quad (2.24)$$

Existem diferentes tipos de GGAs, que diferem um do outro pela escolha da função $f_{xc}(n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|)$. O primeiro funcional GGA foi desenvolvido por J.P. Perdew e Y. Wang em 1991 (PW91) [31], mostrando melhora na descrição de certas propriedades de alguns sistemas se comparado com a LDA, principalmente para sistemas onde a não homogeneidade das densidades é favorecida. Em 1996, outra aproximação foi construída, por J.P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof (PBE) [30], de tal forma a satisfazer condições energeticamente significantes, promovendo uma melhora em certos resultados se comparado com o anterior PW91, tais como barreiras de energia e constantes de rede. Atualmente estes dois funcionais GGA são os mais populares e bastante utilizados, sendo que neste trabalho utilizamos a aproximação PBE. Nesta construção, o funcional **energia de correlação** é escrito na forma

$$E_c^{GGA}[n_\uparrow(\vec{r}), n_\downarrow(\vec{r})] = \int n[\varepsilon_c^{hom}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)]d\vec{r}, \quad (2.25)$$

onde $n(\vec{r}) = n_\uparrow(\vec{r}) + n_\downarrow(\vec{r})$, r_s é o raio local de Seitz ($r_s^3 = 4\pi n/3$), $\zeta = \rho_{spin}/n$ é a polarização de *spin* relativa e $t = |\nabla n|/2\phi k_s n$ é o gradiente adimensional da densidade. A expressão $\phi(\zeta) = [(1+\zeta)^{2/3} + (1-\zeta)^{2/3}]/2$ é um fator de escalonamento de *spin* [32] e $k_s = \sqrt{4k_F/\pi a_0}$ (com $a_0 = \hbar^2/me^2$), é o fator de blindagem de Tomas-Fermi. A construção da contribuição do gradiente, incorporado na função H , foi efetuada levando-se em consideração três condições:

1. No limite de variações lentas ($t \rightarrow 0$), H é dada por sua expansão do gradiente em segunda ordem [32]

$$H \rightarrow \left(\frac{e^2}{a_0}\right)\beta\phi^3 t^2, \quad (2.26)$$

onde $\beta \approx 0,066725$. Este é o limite de altas densidades ($r_s \rightarrow 0$) do coeficiente fracamente dependente de r_s para a energia de correlação.

2. No limite de variações rápidas ($t \rightarrow \infty$)

$$H \rightarrow -\varepsilon_c^{hom}, \quad (2.27)$$

fazendo com que o termo de correlação, dado pela equação (2.25), se anule, pois, neste caso a densidade de energia e o potencial de *exchange* dominam sobre a correlação.

3. Dentro de um escalonamento de densidade uniforme para o limite de altas densidades, a energia de correlação deve tender a uma constante. Então H deve cancelar a singularidade logarítmica de ε_c^{hom} neste limite, ou seja, para $\zeta = 0$ [31]

$$H \longrightarrow \left(\frac{e^2}{a_0}\right)\beta\phi^3 \ln t^2. \quad (2.28)$$

Estas três condições levam à construção de uma função H que começa em $t = 0$, como na equação (2.26), e cresce monotonicamente para o limite dado pela equação (2.27) para $t \longrightarrow \infty$, de modo que $E_C^{GGA} \leq 0$.

Para o funcional **energia de exchange**, a construção da aproximação PBE é efetuada a partir de mais quatro condições:

1. Considerando um escalonamento de densidade uniforme, como na condição 3 anterior, $E_x[n(\vec{r})]$, para $\zeta = 0$ [33], é escrita como

$$E_x^{GGA}[n_\uparrow(\vec{r}), n_\downarrow(\vec{r})] = \int n \varepsilon_x^{hom}(n) F_x(s) d\vec{r}, \quad (2.29)$$

onde $F_x(0) = 1$ para recuperar o limite correto do gás de elétrons uniforme, com $\varepsilon_x^{hom}(n)$ dado pela equação (2.21).

2. A energia de *exchange* exata deve obedecer à relação de escalonamento de *spin* [34] tal que

$$E_x[n_\uparrow(\vec{r}), n_\downarrow(\vec{r})] = \{E_x[2n_\uparrow(\vec{r})] + E_x[2n_\downarrow(\vec{r})]\}/2. \quad (2.30)$$

3. Como a resposta linear de um gás de elétrons homogêneo sem polarização de *spin*, para pequenas variações da densidade ao redor da densidade uniforme, é uma excelente aproximação para a energia de *exchange* e correção [35], enquanto que a expansão do gradiente não é, a resposta linear da aproximação LSDA deve ser recuperada. Desse modo, para $s \longrightarrow 0$,

$$F_x(s) \longrightarrow 1 + \mu s^2, \quad (2.31)$$

onde $\mu = \beta(\pi^2/3) \approx 0,21951$ e s o gradiente reduzido da densidade. Esta condição faz com que o coeficiente efetivo do gradiente para o termo de *exchange* se cancele com aquele do termo de correlação.

4. A relação de Lieb-Oxford, dada por

$$E_x[n_\uparrow(\vec{r}), n_\downarrow(\vec{r})] \geq E_{xc}[n_\uparrow(\vec{r}), n_\downarrow(\vec{r})] \geq -1,679 e^2 \int n^{4/3} d\vec{r}, \quad (2.32)$$

será satisfeita se o fator de intensificação da polarização de *spin*,

$$F_x(\zeta = 1, s) = 2^{1/3} F_x(s/2^{1/3}), \quad (2.33)$$

crescer gradualmente com s até um valor máximo menor ou igual a 2,273, levando a $F_x(s) \leq 1,804$. Uma função simples para $F_x(s)$ que satisfaz as equações (2.32) e (2.33) é

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \kappa/(1 + \mu s^2/\kappa), \quad \text{com } \kappa = 0,804. \quad (2.34)$$

Para descrever a não localidade desta aproximação GGA, foi definido um fator de intensificação F_{xc} sobre o termo local de *exchange*, dado por

$$E_{xc}^{GGA}[n_\uparrow(\vec{r}), n_\downarrow(\vec{r})] = \int n \varepsilon_x^{\text{hom}}(\rho) F_{xc}(r_s, \zeta, s) d\vec{r}, \quad (2.35)$$

que representa exatamente qualquer aproximação GGA quando ζ é independente de \vec{r} e é sempre válida [30]. A aproximação LSDA é obtida quando toma-se, além de ζ independente de \vec{r} , também $s = 0$. A região de interesse, para sistemas reais, é para valores $0 \leq s \leq 3$ e $0 \leq r_s/a_0 \leq 10$. A parte de *exchange* domina no limite de altas densidades, com $F_{xc}(r_s, \zeta, s) \longrightarrow F_x(r_s, \zeta)$ a medida que $r_s \longrightarrow 0$. A não localidade do termo de *exchange* é dominante para a densidade dos elétrons de valência e, no limite de baixas densidades, a correlação é tão forte se comparada com o *exchange* que a não localidade do termo de correlação é dominante. A aproximação GGA-PBE retém as características corretas da LSDA e as combina com as características mais importantes, energeticamente, da não localidade corrigida pelo gradiente.

Para finalizar, devemos acrescentar que nenhum funcional do tipo GGA descreve corretamente sistemas que apresentam elétrons fortemente correlacionados. Atualmente, tem-se buscado formas mais eficazes para descrever estes tipos de sistemas, das quais a que tem se destacado é aquela que introduz uma correção na interação coulombiana eletrônica, representada por um parâmetro U de Hubbard e que está discutida na próxima seção.

A correção *on site* na interação coulombiana - L(S)DA+U

É sabido que sistemas fortemente correlacionados são suficientemente bem descritos pelos modelos de Hubbard e Anderson [36, 37]. Essencialmente, estes modelos assumem que os elétrons pertencentes aos orbitais d e f são tratados como uma interação *on site* quasi-atômica². Nesta abordagem, o potencial de Hubbard, que representa o custo energético para colocar dois elétrons no mesmo sítio, para um orbital d, é definido como [38]

$$U_{Hubb}^{at} = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n), \quad (2.36)$$

onde $n \leq 9$ é o número de elétrons no orbital d.

Por outro lado, a aproximação L(S)DA³ falha, geralmente, na descrição de sistemas que possuem elétrons com caráter d e f localizado uma vez que, nas formulações existentes, os funcionais energia de *exchange*-correlação são desenvolvidos com base em um modelo de um gás de elétrons homogêneo, como discutido anteriormente. Na tentativa de corrigir esta falha, Anisimov *et al.* [38–41] propuseram, com base nos modelos de Anderson e Hubbard, a abordagem L(S)DA+U. A essência deste modelo consiste na separação do espaço total variacional em dois (como no modelo de Anderson): *i*) um subespaço que descreve os orbitais localizados d e f através da interação coulombiana do tipo Hubbard e inserida na Hamiltoniana do sistema; *ii*) um subespaço de todos os outros estados para o qual a aproximação LDA ou GGA, para as interações coulombianas, é suficiente.

Considerando que a energia de Coulomb para a interação d-d em função do número total de elétrons ($N = \sum f_i$) é bem descrita no modelo LDA, então seu valor é dado por,

$$E = \frac{1}{2}U N(N - 1), \quad (2.37)$$

onde f_i designa a ocupação do orbital d. Subtraindo esta parcela da energia total LDA do sistema (E^{LDA}) e adicionando o termo de energia do tipo Hubbard, temos

²Comumente elétrons fortemente correlacionados pertencem aos orbitais d e f.

³Por força de expressão a nomenclatura L(S)DA representa os funcionais LDA e GGA levando em conta a polarização de spin. E por consequência L(S)DA+U representa os funcionais com a correção U.

a energia total escrita como

$$E^{L(S)DA+U} = E^{L(S)DA} - \frac{1}{2}UN(N-1) + \frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} f_i f_j. \quad (2.38)$$

Levando em conta a polarização de *spin*, o funcional L(S)DA+U é obtido a partir da expressão [41]

$$E^{L(S)DA+U}[n^\sigma(r), \{f^\sigma\}] = E^{L(S)DA}[n^\sigma(r)] + E^U[\{f^\sigma\}] - E_{dc}[\{f^\sigma\}], \quad (2.39)$$

onde $n^\sigma(r)$ é a densidade de carga para elétrons com *spin*- σ , $E^{L(S)DA}[n^\sigma(r)]$ é o funcional energia na aproximação L(S)DA e $\{f^\sigma\}$ é a matriz ocupação para os estados localizados. A parcela $E_{dc}[\{f^\sigma\}]$ representa o termo de dupla contagem de energia, dada pela equação

$$E_{dc}[\{f^\sigma\}] = \frac{1}{2}UN(N-1) - \frac{1}{2}J[N^\uparrow(N^\uparrow-1) + N^\downarrow(N^\downarrow-1)], \quad (2.40)$$

onde $N = N^\uparrow + N^\downarrow$ e os parâmetros U e J representam os parâmetros de blindagem coulombiana e de *exchange*, respectivamente. O programa computacional VASP tem implementado, em seu código, a equação escrita por Dudarev *et al.* [42], que representa o funcional energia total como

$$E^{L(S)DA+U}[n^\sigma(r), \{f^\sigma\}] = E^{L(S)DA}[n^\sigma(r)] + \frac{(U-J)}{2} \sum_{\sigma} \left[\sum_j (f_{jj}^\sigma) - \sum_{l,j} (f_{jl}^\sigma f_{lj}^\sigma) \right]. \quad (2.41)$$

Esta formulação conecta o modelo apresentado por Anisimov *et al.* [41], onde a Hamiltoniana no método L(S)DA+U é dependente da escolha do conjunto de orbitais localizados, com o modelo do funcional rotacionalmente invariante (*rotationally invariant functional*), proposto por Liechtenstein *et al.* [40]. Nessa formulação os parâmetros U e J não aparecem separadamente, ou seja, a diferença $(U - J)$ é mais importante. Assim, o operador Hamiltoniano para o problema de partícula única, levando em conta a correção U e a polarização de *spin*, é dado por

$$\hat{H} = \hat{H}^{L(S)DA} + \sum_{mm'} |in\ell m\sigma\rangle V_{mm'}^\sigma \langle in\ell m'\sigma|, \quad (2.42)$$

onde $|in\ell m\sigma\rangle$ representa bases ortonormais expandidas no interior de esferas atômicas, com i representando o sítio atômico, n o número atômico principal, ℓ o número

quântico orbital, m o número quântico de momento magnético e σ o *spin*. Os termos $V_{mm'}^\sigma$ do potencial são dados por

$$V_{mm'}^\sigma = \sum_{\{m\}} \{ \langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle n_{m''m'''}^{-\sigma} - (\langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle - \langle m, m'' | V_{ee} | m''', m' \rangle) n_{m''m'''}^\sigma \} - U(N - \frac{1}{2}) + J(N^\sigma - \frac{1}{2}), \quad (2.43)$$

onde V_{ee} é o potencial de blindagem da interação coulombiana entre os elétrons nos orbitais $n\ell$, a ser determinado, e $N^\sigma = Tr(n_{mm'}^\sigma)$. Como podemos observar, o Hamiltoniano é constituído por um potencial ($V_{mm'}^\sigma$) que é um operador projetor, indicando que o método L(S)DA+U é essencialmente dependente da escolha do conjunto de orbitais (localizados). Considerando que dentro das esferas atômicas as interações mantêm, em grande parte, a natureza do comportamento atômico, os elementos de matriz do operador potencial $V_{mm'}^\sigma$ podem ser representados em termos de funções esféricas harmônicas complexas e das integrais de Slater (F^k), expressos da seguinte forma

$$\langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle = \sum_k a_k(m, m', m'', m''') F^k, \quad (2.44)$$

onde $0 \leq k \leq 2\ell$ e os coeficientes a_k são obtidos através da expressão

$$a_k(m, m', m'', m''') = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k \langle \ell m | Y_{kq} | \ell m' \rangle \times \langle \ell m'' | Y_{kq}^* | \ell m''' \rangle. \quad (2.45)$$

A tabela 2.1 mostra as integrais de Slater para os orbitais p, d e f, implementadas no programa VASP.

Na prática, não é crucial arbitrar a escolha do orbital. Isto porque os orbitais d e f, para os quais os efeitos da correlação de Coulomb são importantes, são bem localizados no espaço e mantêm seu caráter atômico, mesmo quando formando um sólido. De acordo com Anisimov *et al.* [41], a experiência de se usar a aproximação L(S)DA+U para cálculos de estrutura eletrônica, em vários sistemas, mostrou que os resultados não são muito sensíveis à forma particular dos orbitais localizados. Assim, o cálculo do Hamiltoniano, dado pela equação (2.42), poderia ser efetuado a partir do esquema de um conjunto de bases atômicas (LMTO - *linear muffin-tin orbitals*) ou, ainda, poderia ser realizado usando um conjunto base de ondas planas,

Tabela 2.1: Valores das integrais de Slater para os orbitais p, d e f [43], onde U e J representam os parâmetros de blindagem coulombiana e de *exchange*, respectivamente.

Orbital	F^k
p	$F^0 = U$ $F^2 = 5J$
d	$F^0 = U$ $F^2 = \frac{14}{1 + 0,625} J$ $F^4 = 0,625F^2$
f	$F^0 = U$ $F^2 = \frac{6435}{286 + 195(0,668) + 250(0,494)} J$ $F^4 = 0,668F^2$ $F^6 = 0,494F^2$

assim como, também, a partir de pseudopotenciais. Já a maneira de se obter o valor do parâmetro U deve ser feita dentro de um processo cuidadoso, apesar de não existir uma receita única para tal, o que torna sua escolha um problema. A determinação de U pode ser feita de várias maneiras, tais como:

- (i) Através de um ajuste empírico, comparando resultados teóricos e experimentais, tais como dados obtidos por fotoemissão, das posições energéticas dos orbitais localizados [42, 44];
- (ii) Pela introdução de restrições (*constrain*) na aproximação LDA [38];
- (iii) Através de cálculos atômicos de primeiros princípios, determinando a razão entre a energia de Hubbard, dada pela equação (2.36), e a constante dielétrica do sistema para altas frequências (ϵ_∞), obtida teoricamente ou experimental-

mente, de modo que $U = U_{Hubb}/\varepsilon_{\infty}$. Este modo de obtenção de U tenta levar em conta o efeito de blindagem no orbital d [45, 46], pois quando os átomos são reunidos para formar o sólido, a interação atômica coulombiana (U_{Hubb}) é blindada pela constante dielétrica do meio, levando a um valor efetivo para o parâmetro de interação de correlação coulombiana (U), dependente do material;

- (iv) Através de cálculos teóricos autoconsistentes do sistema, utilizando métodos *all electrons*, como o APW. Esta forma de determinação do parâmetro U é discutida por Madsen *et al.*⁴ [47].

Cada uma das maneiras de escolha para o valor do parâmetro U , citadas acima, tem suas peculiaridades. Por exemplo, a abordagem (iv) pode ser aplicada quando formalismos *all electrons* (AE), que utilizam bases do tipo LMTO ou APW, são utilizados. Porém, os valores de U assim obtidos não são transferíveis para serem utilizados em métodos que utilizam pseudopotenciais. Neste caso, o mais apropriado é utilizar a abordagem de obtenção de U proposta no item (iii), a qual utilizamos neste trabalho.

2.2 Métodos computacionais

As funções de base mais comuns para se determinar a função de onda periódica de um elétron num sólido são as ondas planas. Mas essa base não é conveniente para descrever as variações rápidas, que as funções de onda dos elétrons possuem em regiões próximas aos núcleos atômicos. A fim de superar esta dificuldade, pode-se eliminar a presença destas oscilações através do método de pseudopotenciais ou tomando um conjunto misto de funções de base, chamados métodos *all electrons* (AE). Estes dois tipos de métodos são duas importantes formas utilizadas para a realização de cálculos, de primeiros princípios, para a solução do problema de muitos corpos [48]. Nesta seção são apresentadas algumas peculiaridades de cada método, dando maior ênfase aos modelos de pseudopotencial e PAW, utilizados neste trabalho.

⁴G. K. H. Madsen e P. Novák. *Calculating the effective U in APW methods: NiO*. (2007)

2.2.1 Métodos *all-electron* (AE)

Nos métodos AE leva-se em conta o fato da função, que descreve o potencial, ser do tipo atômica nas regiões esféricas que envolvem os íons e praticamente constante na região intersticial. Este esquema foi proposto por Slater em 1937, mas somente mais tarde é que se encontrou uma técnica matemática que o tornasse rapidamente convergente. A célula primitiva, utilizada nesta aproximação, é constituída por duas regiões distintas. A primeira delas, conhecida como região atômica, consiste de esferas, centradas nas posições atômicas, onde o potencial é essencialmente atômico e, portanto, esférico, onde as funções de base são desenvolvidas em harmônicos esféricos. Na outra região, designada como região intersticial, onde o potencial varia lentamente, as funções base são desenvolvidas em ondas planas. A exigência de continuidade e diferenciabilidade das funções nas regiões de fronteira (superfície das esferas atômicas) dá origem às bases APW (*augmented plane waves*) [49,50]. Exemplos desta classe de métodos, amplamente utilizados hoje em dia, são os conhecidos FP-LAPW (*full-potential linearized augmented plane waves*) e APW+lo (*augmented plane waves+local orbitals*) [51] e PAW (*projected augmented waves*) [52].

2.2.2 Métodos de Pseudopotencial

Este método baseia-se no fato de que muitas propriedades físicas e químicas de sistemas moleculares e cristalinos dependem, com boa aproximação, da distribuição dos elétrons de valência. Os chamados elétrons de caroço e semi-caroço⁵ não participam efetivamente das ligações químicas. Estes elétrons estão fortemente localizados em torno do núcleo, e suas funções de onda têm pouca superposição (*overlapping*) com as funções de onda dos átomos vizinhos. Desta forma, a distribuição eletrônica nesta região não muda quando os átomos são postos em diferentes ambientes.

De forma simplificada, os métodos de pseudopotencial consistem em admitir que:

- i*) os estados de caroço não são fundamentais para a descrição das ligações químicas;
- ii*) uma boa descrição das funções de onda de valência, dentro da região de caroço, não é crucial. Ao invés disso, toda a informação da região de caroço é feita através de uma pseudo-função de onda suave e sem nós, a qual não é solução do problema

⁵Os elétrons da região de semi-caroço são localizados e polarizáveis.

atômico original.

No método de pseudopotencial dois passos são importantes. O primeiro consiste em remover os elétrons de caroço dos cálculos e considerar que os elétrons de valência sentem um potencial efetivo, resultado de sua interação com o núcleo mais os elétrons de caroço, ou seja, um potencial blindado ou iônico. O segundo passo impõe que a interação íon-elétron é totalmente descrita por um pseudopotencial suave, ou seja, a solução da equação de Kohn-Sham atômica, para um pseudopotencial, é a pseudo-função de onda, que é diferente da verdadeira função de onda. Entretanto, esta pseudo-função é construída de tal forma a reproduzir o mesmo espectro de energia e as mesmas funções de onda atômicas de um cálculo AE. Uma das grandes vantagens desta técnica é a existência de um número menor de elétrons (só valência) e, conseqüentemente, menos autoestados para serem calculados através das equações de Kohn-Sham. Na prática isto representa menos tempo de cálculo, uma variável importante no estudo de sistemas com um número grande de átomos.

Construção de pseudopotenciais

Existem dois critérios que determinam a qualidade de um pseudopotencial: suavidade (*softness*) e transferibilidade (*transferability*). O primeiro critério diz respeito à quantidade de ondas planas na sua base, ou seja, um pseudopotencial que precisa de poucas ondas planas para descrevê-lo é denominado de *soft*. A transferibilidade significa que apesar do pseudopotencial ter sido contruído em um estado atômico, ele pode ser usado em ambientes químicos diferentes como, por exemplo, na descrição de uma molécula ou um sólido.

Em 1979, Hamann, Schlüter e Chiang (HSC) desenvolveram pseudopotenciais denominados de **norma conservada** [53]. Algumas importantes exigências são seguidas para a construção deste tipo de pseudopotencial: *i*) os autovalores das pseudo-funções de onda devem coincidir com os das funções de onda AE para uma dada configuração eletrônica do átomo; *ii*) a carga contida dentro de uma região do átomo, delimitada por um raio de corte (r_c), para o pseudopotencial e para a função de onda, para todos os elétrons, deve ser a mesma. Para isso, a integral da carga dentro de r_c , calculada a partir do pseudopotencial, deve ser igual à carga real total nesta região. Após o desenvolvimento dos pseudopotenciais de HSC, outros autores

- Kerker (1980) [54], Rappe *et al.* (1990)(RRKJ) [55], Troullier e Martins (1991) [56] e Lin et al (1993) [57] - propuseram, a partir de cálculos de primeiros princípios, novas formas de geração de pseudopotenciais de norma conservada, obedecendo as exigências citadas acima.

Em 1990, Vanderbilt [58,59] introduziu um novo tipo de pseudopotencial denominado *ultrasoft* (US-PP), que relaxa as condições requeridas no pseudopotencial de norma conservada. Ao invés de representar a função de onda de valência de forma completa por ondas planas, que para alguns casos exige um número muito grande delas, apenas uma pequena porção é calculada. Isto permite reduzir substancialmente a energia de corte do cálculo e, conseqüentemente, o número de ondas planas utilizadas. Algumas conseqüências desta aproximação são: *i*) para o cálculo da densidade eletrônica é necessário adicionar a parte perdida na aproximação; *ii*) devido ao afrouxamento nas condições da norma conservada, os autoestados não são mais ortonormais, sendo necessário introduzir uma matriz de superposição na equação de autovalores; *iii*) a parte não local do pseudopotencial se torna dependente da densidade. Apesar destes conseqüências os pseudopotenciais *ultrasoft* permitem obter resultados acurados para certas propriedades de determinados sistemas, além de permitir cálculos mais rápidos.

2.2.3 Método PAW

Em 1994, P.B. Blöchl [52] desenvolveu o método PAW (*Projector Augmented-wave*), que combina a versatilidade do método FP-LAPW [51], utilizado no cálculo AE, com o método de pseudopotencial e a expansão em ondas planas. Este método mantém a característica do cálculo AE e se utiliza da decomposição das funções de onda AE ($|\Psi_n\rangle$) em termos de pseudo-funções de onda suaves ($|\tilde{\Psi}_n\rangle$), além de considerar as contribuições localizadas dentro da região do caroço. A transformação entre as funções é definida como,

$$|\Psi_n\rangle = |\tilde{\Psi}_n\rangle + \sum_{lm\epsilon}^{\text{sítio}} (|\phi_{lm\epsilon}\rangle - |\tilde{\phi}_{lm\epsilon}\rangle) c_{lm\epsilon} \quad (2.46)$$

onde $\phi_{lm\epsilon}$ são funções de onda AE parciais centradas em dado sítio e $\tilde{\phi}_{lm\epsilon}$ são pseudo-funções parciais coincidentes com AE fora e com casamento e continuidade dentro das chamadas esferas PAW de raio r_c (esferas *muffin-tin* na linguagem APW). Os

índices l , m representam os números quânticos momento angular e magnético e ε um dado valor de energia. O caráter da pseudo-função em um dado sítio (ou em um dado átomo) é obtido a partir de sua combinação com a função projetora,

$$c_{lm\varepsilon} = \langle \tilde{p}_{lm\varepsilon} | \tilde{\Psi}_n \rangle \quad (2.47)$$

Desta forma as funções de onda no interior da esfera PAW podem ser determinadas a partir das equações,

$$|\tilde{\Psi}_n\rangle^{\text{esfera}} = \sum_{lm\varepsilon} (|\tilde{\phi}_{l'm'\varepsilon'}\rangle) c_{lm\varepsilon} \quad (2.48)$$

e

$$|\Psi_n\rangle^{\text{esfera}} = \sum_{lm\varepsilon} (|\phi_{l'm'\varepsilon'}\rangle) c_{lm\varepsilon} \quad (2.49)$$

com $\langle \tilde{p}_{lm\varepsilon} | \tilde{\phi}_{l'm'\varepsilon'} \rangle = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} \delta_{\varepsilon,\varepsilon'}$.

Na região próxima ao núcleo atômico, uma descrição a partir de ondas planas se torna inviável, uma vez que nestes lugares as funções de onda oscilam muito, o que exige um número de ondas planas muito grande, para uma boa descrição. Por este motivo, aplica-se nestas regiões expansões em orbitais atômicos que descrevem de forma satisfatória a estrutura nodal da funções de onda. Já para regiões mais distantes do núcleo atômico, onde o comportamento da função de onda é mais suave, a descrição é feita convenientemente a partir da expansão em ondas planas.

De forma resumida, podemos escrever a função de onda AE a partir de uma transformação linear (\mathbf{T}) da função-pseudo, dado pelas equações,

$$|\Psi_n\rangle = \mathbf{T} |\tilde{\Psi}_n\rangle \quad (2.50)$$

e

$$\mathbf{T} = 1 + \sum_{lm\varepsilon}^{\text{sítio}} (|\phi_{lm\varepsilon}\rangle - |\tilde{\phi}_{lm\varepsilon}\rangle) \langle \tilde{p}_{lm\varepsilon} | \quad (2.51)$$

Embora não estritamente necessário, no método PAW pode-se aplicar a aproximação *frozen core approximation* e utilizar somente as funções de onda de valência, como é feito no método pseudopotencial. Isto indica que é totalmente possível disponibilizar o método PAW no modelo pseudopotencial. A pseudo-função de onda atômica pode ser construída da mesma forma que é feita no contexto de geração do pseudopotencial. Ou seja, é possível obter pseudopotenciais a partir do método PAW.

É característica importante do método PAW ser capaz de tratar com muito boa precisão sistemas que são fortemente correlacionados, ou sistemas tipicamente magnéticos (momento magnético grande), promovendo resultados mais realísticos. Comparativamente, o método de pseudopotencial *ultrasoft* também possui boa precisão, porém é menos realístico para sistemas magnéticos. G. Kresse e D. Joubert [60] discutem com detalhes uma relação formal entre pseudopotenciais US-PP do tipo Vanderbilt e os obtidos a partir do método PAW. Eles mostraram, por exemplo, que a energia total, o operador Hamiltoniano, a força e o tensor estresse para pseudopotenciais US-PP podem ser obtida a partir de termos do funcional energia PAW levemente modificado. Por fim, podemos dizer que o método PAW é atualmente um dos modelos mais poderosos para descrição de sistemas, combinando a eficiência do método pseudopotencial com expansão em ondas planas com a acurácia promovida pelo método APW.

2.3 O processo autoconsistente

Para o estudo de um dado sistema de muitos corpos, é preciso resolver as equações de Kohn-Sham em um processo cíclico. Para iniciar o processo, uma densidade de carga tentativa é escrita para o sistema. A partir deste "chute" inicial obtém-se o primeiro potencial de Kohn-Sham. Com este potencial a equação de Kohn-Sham pode ser resolvida e a função de onda de uma única partícula determinada. Utiliza-se esta função de onda para a construção de uma nova densidade de carga, a qual determina um novo potencial de Kohn-Sham e assim por diante. O resultado final convergido é então obtido após várias interações, obedecendo critérios de convergência pré-determinados. Este processo cíclico de refinamento da densidade de carga e obtenção da função de onda do sistema, a partir de várias interações, é denominado processo auto-consistente. Atualmente este procedimento é largamente utilizado em cálculos de primeiros princípios e implementados em códigos computacionais, que utilizam da teoria DFT, entre eles o VASP [43]. Na próxima seção são mostradas algumas peculiaridades do VASP, utilizado durante o desenvolvimento deste trabalho.

2.4 Pacote computacional VASP

VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Package*) é um pacote computacional de primeiros princípios implementado à luz da teoria do funcional da densidade, onde é possível realizar simulações de sistemas quânticos complexos. As principais características deste pacote podem ser enumeradas [43,61],

1. Utiliza-se de ondas planas e do método pseudopotencial com as variações PAW e Ultrasoft, o que permite a utilização de uma quantidade de ondas planas mínima necessária para a simulação de um dado sistema [52, 58–60].
2. Utiliza-se de dois tipos de esquemas de diagonalização de matriz - RMM-DISS (*Residual minimization method - direct inversion in the iterative subspace*) [62] e bloco diagonalização de Davidson. E os esquemas Pulay/Broyden para o *mixing* (ou mistura) da densidade de carga.
3. Utiliza-se do conjunto de pontos k especiais de Monkhorst-Pack [63] com integração implementada com o método dos tetraédros, levando em conta as correções de Blöchl.
4. Os algoritmos implementados para a relaxação iônica são: quasi-newton e gradiente conjugado (CG).

2.4.1 A acurácia na descrição do SnO₂ utilizando VASP

A realização de um cálculo acurado utilizando o VASP depende principalmente: *i*) da escolha do tipo do pseudopotencial, *ii*) da energia de corte, que determina a quantidade de ondas planas a serem usadas para representar a função de onda no espaço dos pontos k 's e *iii*) da quantidade de pontos k 's integrados na primeira zona de Brillouin. Abaixo é apresentado um estudo de acurácia de cálculo na simulação do SnO₂. O pseudopotencial escolhido foi o denominado PAW-PBE. Este pseudopotencial foi construído a partir do método PAW, utilizando da aproximação GGA (para o termo $E_{xc}[n]$) desenvolvida pelos autores J.P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof. A distribuição eletrônica de valência dos pseudopotenciais utilizados para os átomos de estanho e oxigênio foram ($4d^{10} 5s^2 5p^2$) e ($2s^2 2p^4$), respectivamente.

Inicialmente foram realizados testes de convergência para vários conjuntos (*grid*) de pontos k 's em termos da energia total (E) por célula unitária, no esquema de Monkhorst-Pack [63]. Variando o conjunto de pontos k 's de $2 \times 2 \times 4$ até $14 \times 14 \times 16$, como mostra a figura 2.1 obtivemos a convergência em energia a partir do conjunto $4 \times 4 \times 6$. Este teste foi realizado utilizando uma energia de corte alta.

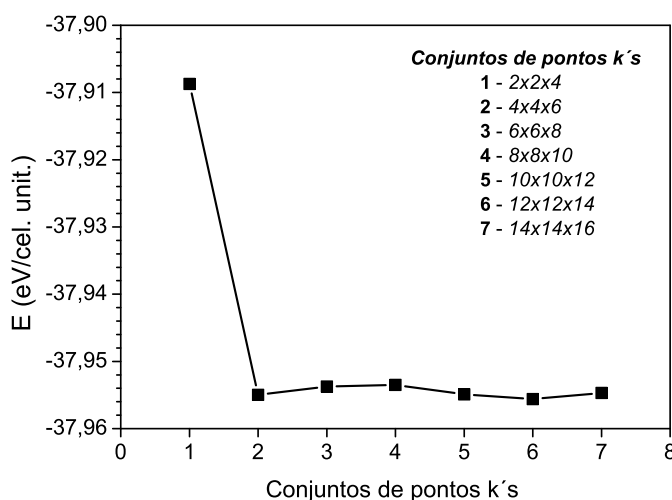


Figura 2.1: Energia total E versus Conjuntos de pontos k 's.

A otimização da energia de corte foi realizada a partir de duas análises. A primeira baseada na convergência de diferenças da energia total do sistema (ΔE_{Tot}). A figura 2.2 (a) mostra que a diferença entre as energias totais correspondentes às energias de corte 430 eV e 490 eV ($\Delta E_{\text{cut}}^{490-430}$) é 26 meV. Para $\Delta E_{\text{cut}}^{520-490}$ a diferença diminuiu para 1 meV, indicando convergência na diferença ΔE_{cut} . A outra análise tratou-se da convergência do denominado K_{error} (*kinetic energy error for atom*), que diz respeito ao erro da contribuição da energia cinética dos elétrons de valência para a energia total do sistema com relação ao átomo livre. No cálculo atômico durante a geração do pseudopotencial é possível obter a energia cinética "exata" a partir de potenciais e funções de onda numericamente exatas. Recalculando a energia cinética para vetores de onda diferentes obtém-se um novo resultado exato diferente do anterior. Estes valores são tabulados no arquivo de entrada do VASP, denominado

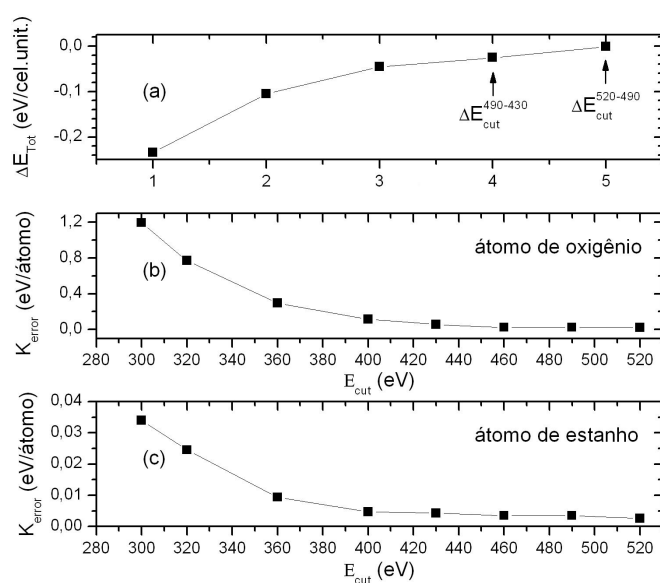


Figura 2.2: (a) Dependência da variação da energia total do sistema SnO_2 com as variações ΔE_{Tot} assinaladas na figura. Dependência de K_{error} (erro na energia cinética) com a energia de corte E_{cut} , para (b) o átomo de oxigênio e (c) para o átomo de estanho.

POTCAR, e interpolados para uma dada energia de corte fornecida no arquivo INCAR. Esta análise está fundamentada no comportamento dominante da energia cinética contida na Hamiltoniana do espaço recíproco, para determinados valores de vetor de onda k . Se $k \rightarrow \infty$ a energia cinética diverge, enquanto que os potenciais de Hartree, troca-correlação e iônico tendem a zero. Isto é, para valores grandes de energia de corte só restará o termo de energia cinética. Portanto, como mostra as figuras 2.2 (b) e (c) K_{error} converge para valores de energia de corte maiores que 430 eV. Baseados nas duas análises o valor escolhido para energia de corte foi de 490 eV. Este valor, considerado alto, deve-se principalmente pela presença do átomo de oxigênio no sistema, que exigiu uma quantidade grande de ondas planas, elevando o valor da energia de corte.

2.5 A simetria de grupo pontual e o estudo do SnO_2

O cristal de SnO_2 puro possui simetria de grupo pontual D_{4h} , de acordo com a notação de Schoenflies [64]. Porém a inserção de uma impureza, por exemplo substitucional ao estanho, faz com que a simetria do sistema reduza, neste caso para D_{2h} . Se além da impureza uma vacância de oxigênio for incorporada ao sistema, adjacente à impureza, o cristal passa a ter simetria ainda mais baixa, a C_{2v} . Este estudo preliminar da simetria de um dado sistema é importante e muito útil pois possibilita reduzir o tempo de cálculo a partir da utilização de operações de simetria. Apesar disso, alguns fatos inconvenientes podem acontecer.

Ao simular um sistema aplicando condições de simetria a movimentação dos átomos constituintes fica restrita durante a relaxação. Isto significa que durante o cálculo os átomos se deslocam somente nas direções impostas pela restrição (*constrain*) de simetria. Para sistemas puros (sem defeitos ou impurezas) isto não é um problema, mas quando se pretende estudar o comportamento de impurezas e ou defeitos, o resultado final pode se distanciar da realidade, pois o confinamento destes elementos os obrigam a se movimentarem apenas nas direções da simetria inicialmente imposta. A solução para este problema é realizar o cálculo sem utilizar

das condições prévias de simetria. Sem estas restrições, os ions estão livres para se movimentarem em qualquer direção, durante a relaxação do sistema, privilegiando os caminhos energeticamente mais favoráveis. Um sistema com simetria mais baixa possível pertence ao grupo C_1 , contento apenas uma operação de rotação própria. Neste trabalho o estudo do SnO_2 puro foi realizado considerando previamente o sistema na simetria D_{4h} . Já para os casos de defeitos nativos e impurezas, o sistema foi tratado pertencente ao grupo C_1 .

2.6 Esquema da supercélula

A presença de uma impureza e/ou defeito, em um cristal, quebra a simetria translacional, tornando-o um sistema aperiódico. Em sistemas aperiódicos não podemos definir uma célula unitária periódica. No entanto, podemos ainda usar métodos de cálculos de estrutura de faixas utilizando o tratamento de supercélulas, selecionando uma região de interesse que é repetida periodicamente no espaço. Em princípio, somente no limite de uma supercélula infinitamente grande é que os resultados obtidos, com este processo de cálculo, convergiriam para as propriedades do sistema aperiódico. Quando a aperiodicidade for local, como no caso de impurezas profundas em semicondutores, o método da supercélula é conveniente e tem sido amplamente utilizado. Desse modo, a energia de um cristal infinito contendo uma certa concentração de defeitos é substituída pela energia, por supercélula, de um cristal contendo uma distribuição periódica de impurezas. No esquema de supercélula [65, 66] considera-se um número N de células primitivas e é este conjunto que será repetido periodicamente no espaço. Desse modo, a ZB da supercélula é menor que a da célula primitiva. Na supercélula, o número de estados do cristal é mantido, apesar de suas classificações poderem ser diferentes e dependerem do tipo de rede escolhido para representar a supercélula. Assim, para diferentes tipos de redes de supercélula, os estados do cristal estarão diretamente relacionados com aqueles da célula primitiva, pois um único ponto \vec{k} na ZB da supercélula deve ser equivalente a N pontos \vec{k} na ZB da célula primitiva. Por exemplo, o espectro de níveis de energia calculados em um único ponto Γ ($\vec{k} = 0$) da supercélula será equivalente a se considerar N pontos na ZB da célula primitiva.

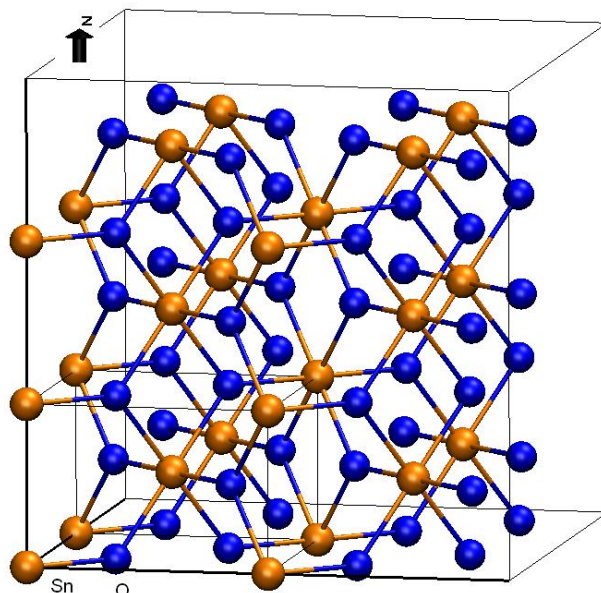


Figura 2.3: Posições atômicas na supercélula de SnO_2 de 72 átomos com 24 átomos de estanho e 48 átomos de oxigênio em cores diferentes.

No estudo dos efeitos causados por impurezas e/ou defeitos em estruturas cristalinas, a supercélula do cristal perfeito deve ser escolhida com o propósito de evitar, neste tipo de simulação, uma grande dispersão nos níveis de energia da impureza, que indicaria a existência de interação entre impurezas em supercélulas adjacentes. Desse modo, é essencial a inclusão de um número suficientemente grande de átomos do cristal (hospedeiro) nesta célula artificialmente aumentada. As relaxações e distorções iônicas também podem ser restringidas por causa de uma escolha inadequada do tamanho da supercélula. Sendo assim, a técnica de cálculo com supercélulas é bastante útil no estudo de sistemas onde defeitos e/ou impurezas são introduzidos. Variando o seu tamanho é possível simular, por exemplo, o comportamento de alguma propriedade física em função da concentração ou até mesmo da posição de uma impureza ou defeito. A Figura 2.3 mostra uma supercélula de SnO_2 aproximadamente cúbica de 72 átomos, correspondendo a 12 células primitivas de 6 átomos cada. No total existem 24 átomos de estanho e 48 átomos de oxigênio. Esta supercélula foi utilizada nos estudos apresentados neste trabalho.

Capítulo 3

Propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do SnO₂ puro

3.1 Introdução

O estudo proposto neste trabalho, através do esquema da supercélula, exige a descrição precisa do cristal perfeito. Para isso é necessário, inicialmente, obter-se as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do cristal puro, utilizando a célula primitiva do material, confrontando os resultados obtidos com dados experimentais disponíveis na literatura.

O dióxido de estanho, também conhecido como cassiterita, se cristaliza na estrutura rutila (r-SnO₂). A célula primitiva deste cristal é tetragonal com uma base de seis átomos. Os vetores primitivos da rede são: $(a,0,0)$; $(0,b,0)$ e $(0,0,c)$ onde a , b ($=a$) e c são os parâmetros da rede. As posições dos dois átomos de estanho e dos quatro átomos de oxigênio, que compõem a base da estrutura cristalina, estão mostradas na Tabela 3.1.

A célula primitiva do cristal de SnO₂, que pertence ao grupo espacial tetragonal P4₂/mmn¹, está mostrada na figura 3.1, onde estão explicitados os parâmetros de rede a e c e o parâmetro interno u . Cada átomo de oxigênio se liga a três átomos de estanho e cada átomo de estanho a seis átomos de oxigênio, arranjados octaedricamente. A rede recíproca do SnO₂ é também tetragonal e a primeira zona de Brillouin (ZB) desta rede está mostrada na figura 3.2, onde os pontos e as direções

¹Tabela #136 do *International Tables for X-Ray Crystallography*

Tabela 3.1: Posições atômicas dos átomos de estanho e de oxigênio em função dos parâmetros de rede a , b e c da célula primitiva tetragonal do r-SnO₂, onde u é o parâmetro interno.

átomo	x	y	z
Sn	0	0	0
	$\frac{1}{2}a$	$\frac{1}{2}a$	$\frac{1}{2}c$
O	ua	ua	0
	$-ua$	$-ua$	0
	$(\frac{1}{2} + u)a$	$(\frac{1}{2} - u)a$	$\frac{1}{2}c$
	$(\frac{1}{2} - u)a$	$(\frac{1}{2} + u)a$	$\frac{1}{2}c$

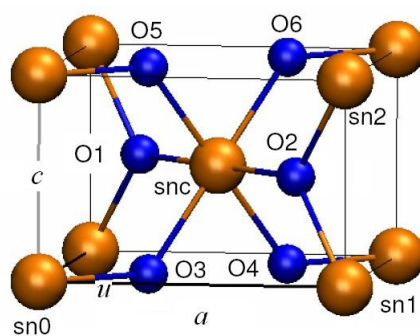


Figura 3.1: Célula primitiva do cristal de SnO₂, onde alguns átomos estão rotulados. a e c são os parâmetros da rede tetragonal e u é o parâmetro interno.

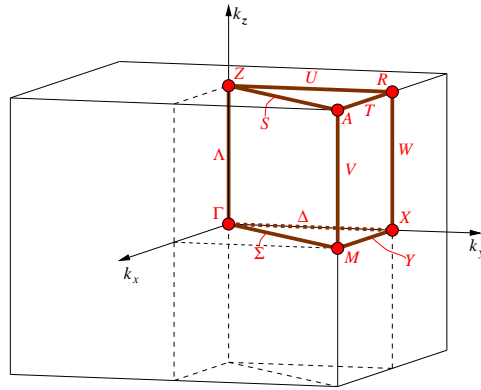


Figura 3.2: Primeira zona de Brillouin de uma rede tetragonal, com a nomenclatura dos pontos e das direções de alta simetria.

de alta simetria estão destacados.

3.2 Propriedades estruturais

A otimização dos parâmetros estruturais do SnO_2 foi realizada seguindo os seguintes passos:

1. Otimização do volume: obtenção da energia total do sistema em função da variação do volume da célula primitiva, mantendo-se a relação c/a fixa. Este processo define o volume para o qual a energia total do sistema é mínima, como mostrado na figura 3.3(a);
2. Otimização da razão c/a : obtenção da energia total do sistema em função da variação da razão c/a , mantendo-se o volume otimizado, obtido no passo 1, fixo. Este processo define a razão c/a para a qual a energia total do sistema é mínima, como mostrado na figura 3.3(b).

Se o valor da relação c/a , obtido no passo 2, for diferente daquele utilizado no passo 1, os passos 1 e 2 devem ser repetidos. Devemos ressaltar que tanto na otimização do volume quanto na da razão c/a , as posições iônicas são relaxadas através de cálculos das forças de Hellmann-Feynman, permitindo que no final do processo, o parâmetro interno u esteja determinado. Finalmente, com os valores dos parâmetros estruturais

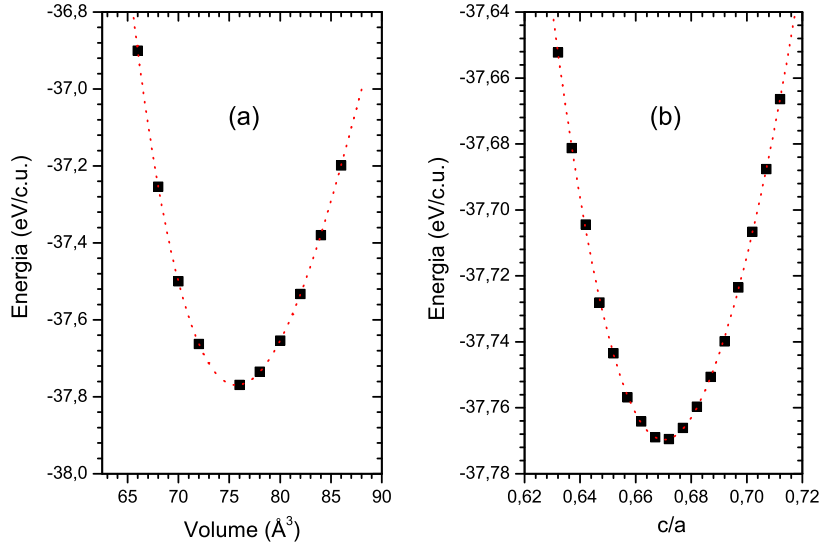


Figura 3.3: Energia *versus* (a) volume da célula primitiva e (b) relação c/a , utilizando a aproximação PAW-PBE.

do SnO₂ otimizados, determinamos o *bulk modulus* B_0 e a sua derivada B'_0 (dB/dP) a partir do ajuste da curva da energia total *versus* volume com a equação de estado de Birch-Murnaghan [67, 68].

A obtenção da estrutura final de equilíbrio foi obtida adotando-se como critério de convergência para as forças residuais de Hellmann-Feynman, nos íons, valores menores que 10 meV/Å e para a energia total uma diferença entre dois ciclos subsequentes menor que 10^{-6} eV. Como complementação deste estudo preliminar, foram realizados vários cálculos, todos utilizando a aproximação GGA-PBE, variando a descrição dos orbitais 4d do átomo de Sn. Utilizamos pseudopotenciais onde os elétrons deste orbital são tratados ou como elétrons de caroço ou como elétrons de valência. Neste último caso, também utilizamos um formalismo que inclui uma correção de Hubbard no orbital 4d do átomo de Sn (U_{Sn}), o qual adiciona um termo dependente do orbital nas equações de KS, para levar em conta fortes interações eletrônicas em bandas estreitas compostas por estados do tipo atômico, espacialmente localizados ($\ell = 2, 3$). O valor de U_{Sn} foi obtido a partir do critério de

escolha discutido no capítulo anterior. A partir de cálculos de primeiros princípios para a obtenção da energia total do íon de estanho, obtivemos $U_{Hubb}^{at} = 15,2$ eV. Adotando para a constante dielétrica, no infinito, o valor experimental dado por $\varepsilon_{\infty} = 3,91$ [69,70], encontramos $U_{Sn} = 3,9$ eV. Mostramos na tabela 3.2 os resultados obtidos para as propriedades estruturais do SnO₂, considerando três situações distintas para o átomo de estanho, a saber: i) elétrons do orbital 4d no caroço - GGA^(c); ii) elétrons do orbital 4d na valência - GGA e iii) elétrons do orbital 4d com correção U - GGA+U_{Sn}. Valores experimentais também são mostrados.

Tabela 3.2: Parâmetros estruturais para o r-SnO₂, onde a e c são os parâmetros de rede e u o parâmetro interno, B_0 é o *bulk modulus* e $B'_0 = dB/dP$.

	GGA ^(c)	GGA	GGA+U _{Sn}	Exp.
a (Å)	4,829	4,834	4,730	4,746 [71]; 4,737 [72]
c (Å)	3,237	3,243	3,164	3,189 [71]; 3,188 [72]
c/a	0,670	0,671	0,669	0,673 [72]
u	0,307	0,307	0,306	0,307 [72,73]
Vol. (Å ³)	75,48	75,80	70,78	71,326-72,53 [71,74]
Dens.(g/cm ³)	6,63	6,61	7,07	6,994-7,02 (300K) [75]
B_0 (GPa)	187	179	193	203 – 212 [73,76]
B'_0	4,9	4,9	4,9	7,4 ± 2,0 [73]; 5,5 [76]

GGA^(c): Elétrons do orbital 4d do Sn no caroço.

Comparando os resultados obtidos com os pseudopotenciais onde os elétrons do orbital 4d do Sn são tratados como de caroço e como de valência (primeira e segunda colunas da tabela 3.2), ambos sem correção U para o orbital 4d do Sn, vemos que eles são muito parecidos. Comparando-os com os resultados experimentais verificamos que ambos superestimam em aproximadamente 2% os parâmetros de rede, subestimando, portanto, a densidade do material em aproximadamente 5% e seu

bulk modulus em mais ou menos 10%. A introdução da correção *on site* na interação coulombiana dos elétrons pertencentes aos orbitais 4d do Sn (terceira coluna da tabela 3.2), diminui os valores dos parâmetros de rede, aumentando os valores da densidade do material e de seu *bulk modulus*. Comparando os valores obtidos com os resultados experimentais verificamos que para os parâmetros de rede e a densidade existe uma excelente concordância, com errors menores que 0,5%, enquanto que o valor do *bulk modulus* continua sendo subestimado, mas agora em menos de 9%.

A tabela 3.3 apresenta os valores calculados de distâncias (Å) e ângulos (graus) de ligação obtidos para o cristal de SnO₂. A nomenclatura adotada para identificar

Tabela 3.3: Distâncias de ligação d (Å) e ângulos de ligação A (graus), para o cristal de r-SnO₂ livre de defeitos, obtidos a partir de cálculos GGA e GGA+U, com $U_{\text{Sn}}=3,9$ eV. A notação utilizada para diferenciar os átomos de Sn e de O está de acordo com os rótulos atribuídos a eles na célula primitiva mostrada na figura 3.1.

	GGA	GGA+U _{Sn}	Exp.
d[sn0-O1]	2,096	2,050	2,052 [77]; 2,054 [78]
d[sn0-O3]	2,092	2,046	2,057 [77]; 2,053 [78]
d[O1-O3]	2,961	2,890	2,906 [77]
d[O4-O3]	2,644	2,594	2,586 [77]
A[sn0-O3-snc]	129,2	129,4	129,2 [78]
A[O3-snc-O4]	78,4	78,8	78,1 [77]; 78,3 [78]
A[O1-snc-O3]	90,00	90,00	—
A[O3-snc-O5]	101,6	101,2	—
A[O1-snc-O2]	180,0	180,0	—
A[sn1-O2-sn2]	101,6	101,2	—

os átomos da célula primitiva estão de acordo com os diferentes rótulos definidos na figura 3.1. Os cálculos efetuados com pseudopotenciais onde os elétrons do orbital

4d do Sn são tratados como elétrons de valência estão designados por GGA. Os cálculos efetuados introduzindo, também, uma correção U para estes elétrons, estão designados GGA+ U_{Sn} . Valores experimentais destas quantidades, disponíveis na literatura, também são apresentados.

As distâncias de ligação entre o átomo central de estanho (snc) e os átomos de oxigênio primeiros vizinhos (O1 a O4) concordam com os valores experimentais, com erro relativo menor que 2,3% para o cálculo utilizando a aproximação GGA e 0,2% para aquele utilizando GGA+ U_{Sn} . Os cálculos das distâncias entre os átomos de oxigênio e dos ângulos de ligação mostram erros relativos menores que 2,5% e 0,5%, respectivamente, nos resultados dos cálculos sem e com utilização da correção U_{Sn} .

De acordo com as análises efetuadas, concluímos que a melhor descrição das propriedades estruturais do SnO_2 , dentro do formalismo adotado, é obtida utilizando-se pseudopotenciais onde os elétrons do orbital 4d do Sn são tratados como elétrons de valência e com inclusão da correção de Hubbard *on site* na interação coulombiana dos elétrons pertencentes aos orbitais 4d do Sn ($U_{\text{Sn}} = 3,9$ eV).

3.3 Propriedades eletrônicas

No estudo das propriedades eletrônicas do SnO_2 , analisamos, também, a influência dos diferentes tratamentos dados aos orbitais 4d do Sn. Utilizando a aproximação GGA-PBE e utilizando pseudopotenciais onde os elétrons do orbital 4d do Sn são tratados ou como elétrons de caroço ou como elétrons de valência, obtivemos as estruturas de bandas para o SnO_2 , nas principais direções de alta simetria da ZB, as quais estão mostradas na figura 3.2. Vale ressaltar que neste estudo usamos os valores dos parâmetros de rede otimizados, mostrados na tabela 3.2. As estruturas de bandas e as densidades de estados projetada (PDOS) nos átomos de oxigênio e estanho estão mostradas na figura 3.4².

A faixa de energia proibida fundamental, utilizando ambas aproximações, definida como a diferença de energia entre os estados mais alto ocupado e mais baixo desocupado, é de transição direta $\Gamma - \Gamma$, e vale 0,6 eV. Este valor é muito menor que

²Resultado publicado no nosso trabalho intitulado **DFT study of the electronic, vibrational, and optical properties of SnO_2** [79].

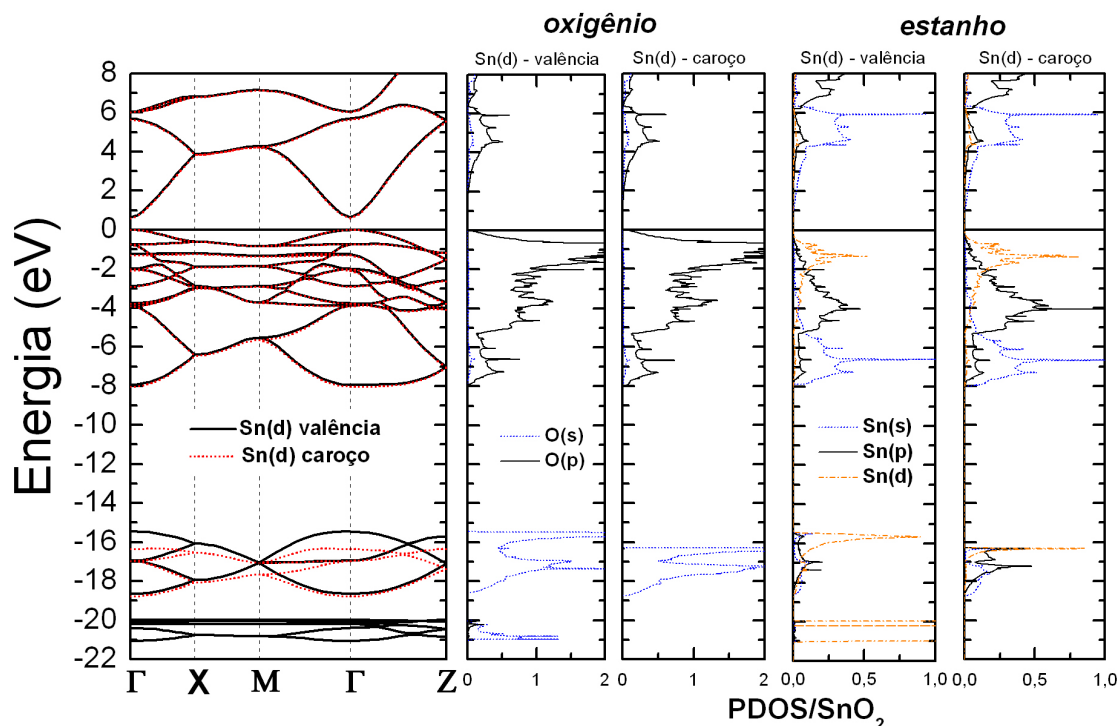


Figura 3.4: Estruturas de bandas do SnO_2 , ao longo das principais direções de alta simetria da ZB, com orbital 4d do Sn tratado como caroço e como valência e densidade de estados projetada (PDOS) sobre os átomos de oxigênio e estanho. O zero de energia foi transladado para o topo da banda de valência.

o valor experimental de 3,6 eV [3]. O valor subestimado para a energia do gap já é esperado, pois o formalismo DFT descreve bem os estados de energia ocupados (estado fundamental) e não os desocupados (estado excitado).

O fundo da banda de condução é composto, primordialmente, pelos estados anti-ligantes do tipo s do Sn. Os estados que compõem a banda de valência, na região entre 0 e -6 eV, são primordialmente estados ligantes do tipo p do O e do Sn, com uma pequena contribuição d do Sn. Na região entre -6 e -8 eV a banda de valência é composta pela interação dos orbitais s do Sn e p do O. No caso onde o sistema foi simulado com tratamento do orbital 4d do Sn como caroço, os orbitais 2s ligantes do O formam uma banda na região de energia de aproximadamente -17 eV. No caso onde o sistema foi simulado com tratamento do orbital 4d do Sn

como valência, aparece, nesta região de energia profunda, mais uma banda, bastante estreita, composta pelos estados 4d do estanho, em aproximadamente -20,5 eV. A posição desta banda, na estrutura eletrônica do material é resultado da repulsão entre os estados p do ânion e os d do cátion, conhecida como repulsão p-d. Com a introdução dos orbitais 4d do átomo de Sn na valência, podemos avaliar que esta repulsão é grande para o cristal de SnO₂, colocando, energeticamente, a banda 4d em 21,5 eV abaixo do topo da banda de valência, o qual é caracterizado pelos orbitais p do oxigênio. Podemos perceber, ainda, que existe uma pequena interação entre os estados 2s do O e 4d do Sn, alargando levemente a banda composta pelos estados 2s do O, em comparação com esta banda na estrutura eletrônica de faixas onde os orbitais 4d do Sn estão congelados no caroço iônico.

A banda formada pelos estados 4d do Sn tem sido observada experimentalmente, fornecendo a magnitude da repulsão p-d no SnO₂. Medidas de espectroscopia de emissão de raios X (*X-ray photoemission spectroscopy*) localizam essa banda em 21,5 eV em relação ao pico principal devido aos estados 2p do O, próximo do topo da banda de valência [80], enquanto medidas de SXE (*soft X-ray emission*) [81] a observam entre 22 e 23 eV, em relação ao topo da banda de valência. Medidas recentes de AR-XPS (*Angle resolved x-ray photoelectron spectroscopy*) mostram que a posição desta banda está a 22,5 eV do topo da banda de valência [82]. Comparando estes valores com o que obtivemos, podemos perceber que nossos resultados subestimam a interação p-d em aproximadamente 4%. Este valor é muito menor que o que têm sido obtido teoricamente para outros compostos, tais como ZnO e InN [83], pois a repulsão p-d para o SnO₂ é menor devido à posição profunda do orbital 4d do Sn, quando comparada com os orbitais d do Zn e do In.

Com o objetivo de tentar melhorar a descrição da posição da banda relacionada aos orbitais 4d do Sn (repulsão p-d) e, possivelmente, o valor do gap do material, introduzimos uma correção de Hubbard *on site* na interação coulombiana dos elétrons pertencentes aos orbitais 4d do Sn. A figura 3.5 mostra as estruturas de bandas e as densidades de estados projetada (PDOS) nos átomos de oxigênio e estanho, para os sistemas simulados com o pseudopotencial para o átomo de Sn que trata os elétrons dos orbitais 4d como de valência, sem introdução da correção U ($U_{\text{Sn}} = 0$) e com introdução da correção U ($U_{\text{Sn}} = 3,9$ eV). Comparando os dois resultados

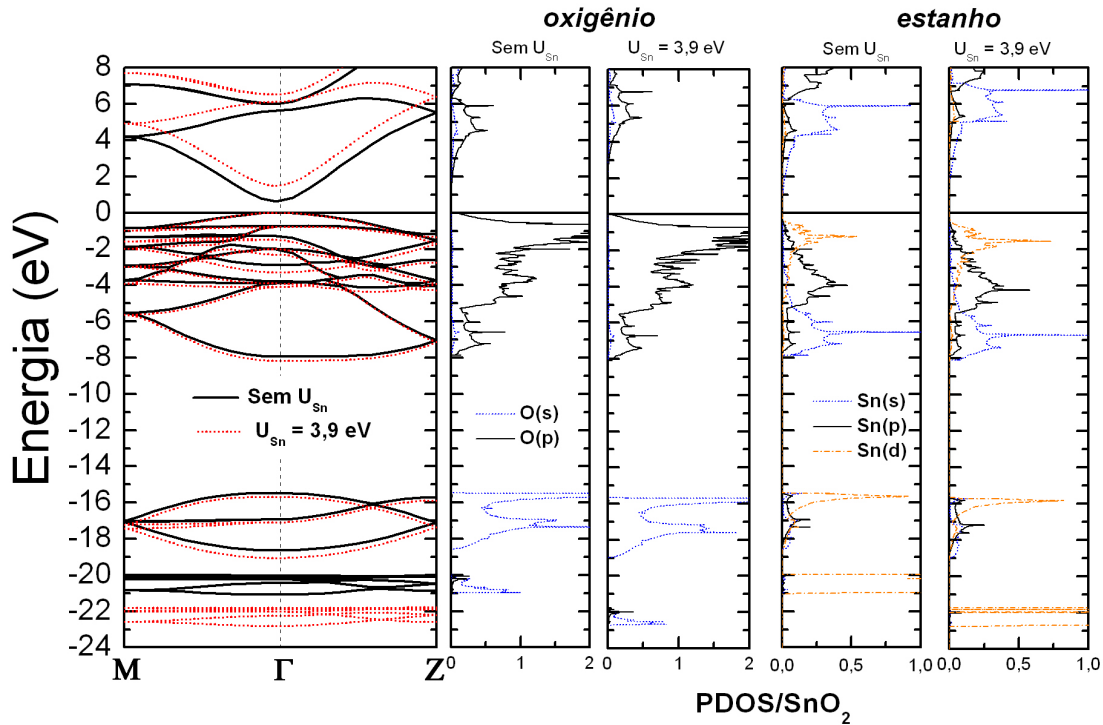


Figura 3.5: Estruturas de bandas do SnO_2 , ao longo das principais direções de alta simetria da ZB, com orbital 4d do Sn tratado como valência, com $U_{\text{Sn}} = 0$ e com $U_{\text{Sn}} = 3,9$ eV, e densidade de estados projetada (PDOS) sobre os átomos de oxigênio e estanho. O zero de energia foi transladado para o topo da banda de valência.

podemos perceber, primeiro, que existe uma mudança quantitativa na posição dos estados 4d quando passamos da aproximação GGA para a aproximação GGA+ U_{Sn} . Os estados 4d são empurrados para baixo em aproximadamente 1 eV com respeito ao resultado sem a introdução da correção U , consistente com o aumento da localização dos estados 4d. Assim, a introdução da correção de Hubbard *on site* na interação coulombiana dos elétrons pertencentes aos orbitais 4d do Sn ($U_{\text{Sn}} = 3,9$ eV) aumenta a repulsão p-d. A outra mudança significativa é no valor da energia da faixa proibida. Ela continua sendo de transição direta $\Gamma - \Gamma$, mas seu valor aumenta, passando de 0,6 eV para 1,5 eV, diminuindo o erro relativo entre os valores teórico e experimental, passando de 83% para 58%.

Apesar de a inclusão da correção de Hubbard *on site* na interação coulombiana

dos elétrons pertencentes aos orbitais 4d do Sn aumentar o valor do gap do SnO_2 , é importante enfatizar que não espera-se que este procedimento possa corrigir completamente a deficiência de resultados baseados na DFT em subestimar os valores dos gaps dos materiais, pois eles envolvem transições entre o topo da banda de valência, composto essencialmente pelos estados ligantes do tipo p do O, e o fundo da banda de condução, composto essencialmente pelos estados antiligantes do tipo s do Sn. Estes são estados estendidos de Bloch para os quais a correção de Hubbard *on site* na interação coulombiana não se aplica. Entretanto, verificamos que a correção da posição dos estados 4d do Sn causa uma melhora no valor do gap do material. Podemos creditar o aumento da energia do gap ao fato de a correção, nos estados mais internos 4d do Sn, que torna-os mais localizados, modifica o potencial blindado que atua nos elétrons de valência do átomo. Desse modo, os estados ligantes p do Sn, que fazem parte da composição da banda de valência e interagem com os estados p do O, devem ser puxados, energeticamente, para baixo, enquanto os estados antiligantes s do Sn, que compõem o fundo da banda de condução, devem ser empurrados, energeticamente, para cima. Estes efeitos, entretanto, são praticamente imperceptíveis na figura 3.5, onde o topo da banda de valência, para cada um dos cálculos, foi deslocada para o zero de energia. Uma maneira de entender este efeito seria analisar como os resultados $\text{GGA}+U_{\text{Sn}}$ afetam o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução, comparando-os com os resultados GGA em **escala absoluta**. Para tanto, utilizamos, neste trabalho, um procedimento adotado anteriormente pelo grupo, que supõe que os níveis de energia associados aos estados d de uma impureza de metal de transição podem ser utilizados para o alinhamento das bandas de diferentes materiais hospedeiros [84]. Assumindo que as estruturas de banda do SnO_2 , descritas pelas aproximações GGA e $\text{GGA}+U_{\text{Sn}}$, possam ser consideradas como de diferentes materiais hospedeiros e utilizando nossos resultados da estrutura eletrônica da impureza substitucional de Cr, encontramos que com a introdução da correção U, tanto o topo da banda de valência quanto o fundo da banda de condução sofrem deslocamentos, de diferentes magnitudes, como mostrado na figura 3.6. Os níveis d da impureza de cromo ficam na região do gap.

Com esse procedimento, o deslocamento para baixo, em energia, no topo da banda de valência define um *band off-set* de valência de 0,6 eV, enquanto o deslo-

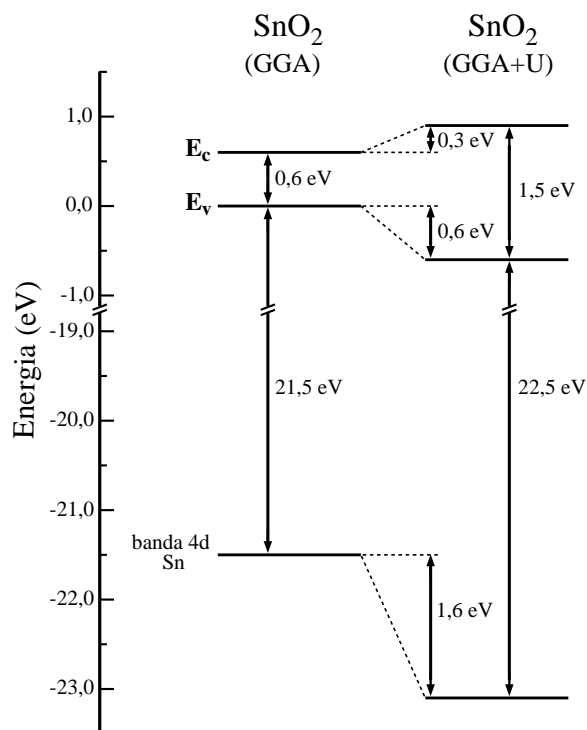


Figura 3.6: Esquema do alinhamento das estruturas de bandas do SnO₂, com aproximações GGA e GGA+U, em escala absoluta (ver texto).

camento para cima, em energia, no fundo da banda de condução define um *band off-set* de condução de 0,3 eV, levando ao valor de 1,5 eV para a largura do gap. Com a utilização deste procedimento podemos perceber que o aumento da energia do gap, com a correção nos estados 4d energeticamente mais profundos do Sn, puxa para baixo os estados ligantes 5p do Sn e, conseqüentemente, o topo da banda de valência, e empurra para cima os estados anti-ligantes 5s do Sn, que compõem o fundo da banda de condução. Desse modo, a inclusão da correção de Hubbard *on site* na interação coulombiana dos elétrons pertencentes aos orbitais 4d do Sn corrige a interação p-d e, como consequência, aumenta o valor do gap do material.

Na tabela 3.4 apresentamos os resultados obtidos para os valores da faixa proibida, da entalpia de formação e da posição da banda 4d do estanho, em relação ao topo da banda de valência, para o SnO₂. Foram utilizadas as aproximações GGA, onde os elétrons do orbital 4d do Sn são tratados ou como de caroço ou como de

valência, e neste último caso, introduzindo a correção U_{Sn} no orbital 4d.

Tabela 3.4: Valores obtidos, em eV, para o cristal de SnO_2 , para a faixa de energia proibida (E_g), a entalpia de formação ($\Delta_f H$) e para a posição da banda 4d do estanho, em relação ao topo da banda de valência ($E_{\text{Sn}4d}$).

	PAW-PBE [†]	PAW-PBE [‡]	PAW-PBE [§]	Exp.
E_g (eV)	0,6	0,6	1,5	3,6 [3]
$\Delta_f H$ (eV)	4,91	5,00	5,81	5,98 [2] ; 6,02 [85]
$E_{\text{Sn}4d}$ (eV)	—	21,5	22,5	21,5 [81]; 22,5 [82]

[†] Elétrons do orbital 4d do Sn no caroço.

[‡] Elétrons do orbital 4d do Sn na valência.

[§] Elétrons do orbital 4d do Sn na valência com correção $U_{\text{Sn}} = 3,9$ eV.

Comparando nossos resultados com os experimentais, podemos concluir que todos os valores calculados apresentam uma melhor concordância com os dados experimentais, quando a correção de Hubbard *on site* é levada em consideração. Cabe ressaltar aqui que realizamos cálculos introduzindo correções devidas a interação spin-órbita, mas estas se mostraram desprezíveis e, portanto, os resultados não estão apresentados.

Finalizando o estudo das propriedades eletrônicas do SnO_2 , calculamos as massas efetivas de elétrons e de buracos, cujos valores são muito semelhantes para os cálculos GGA e GGA+ U_{Sn} . A tabela 3.5 mostra os resultados para as massas efetivas nas direções $\Gamma \rightarrow M$, $\Gamma \rightarrow X$ e $\Gamma \rightarrow Z$ da primeira zona de Brillouin, mostrada na figura 3.2. Observamos a existência de anisotropia nas massas efetivas. As componentes paralela ($\Gamma \rightarrow Z$) e perpendiculares ($\Gamma \rightarrow M$ e $\Gamma \rightarrow X$) ao eixo z são bastante diferentes.

Observa-se uma boa concordância entre nossos cálculos com os valores experimentais, cujas medidas foram feitas por K. J. Button *et al.* [86] a partir da técnica de ressonância ciclotrônica (*cyclotron resonance measurements*). Resultados experimentais mais recentes, apresentados por A. E. Rakhshani *et al.* [87], indicam $m_e^* = 0,4$

Tabela 3.5: Massas efetivas de elétrons (m_e^*) e buracos (m_h^*) para o cristal de SnO₂ ao longo das direções de alta simetria na primeira zona de Brillouin (ZB). \bar{D} representa o valor da massa efetiva calculada como uma média nas três direções, ponderada pela degenerescência dos pontos k 's. Valores apresentados em unidades da massa do elétron livre m_0 [79].

	m_e^*	m_h^*	$m_{e,exp}^*$
$\Gamma \rightarrow X$	0,480	3,241	0,299
$\Gamma \rightarrow M$	0,480	3,337	—
$\Gamma \rightarrow Z$	0,192	2,263	0,234
\bar{D}	0,384	—	0,4

m_0 para o elétron. De forma geral, encontramos na literatura medidas experimentais para a massa efetiva que variam de 0,1 até 0,8 m_0 [88]. O nosso resultado teórico mostra uma concordância excelente quando consideramos uma massa efetiva isotrópica de elétrons (\bar{D}) dada por $m_e^* = (2m_{e\perp}^* + m_{e\parallel}^*)/3 = 0,384 m_0$. Dados experimentais para as massas efetivas de buracos não foram encontrados na literatura.

3.4 Propriedades ópticas

A partir dos cálculos da estrutura eletrônica, determinamos as propriedades ópticas do SnO₂. A função dielétrica complexa dependente da frequência ω pode ser escrita como,

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega), \quad (3.1)$$

onde $\varepsilon_1(\omega)$ é a parte real e $\varepsilon_2(\omega)$ é a parte imaginária da função dielétrica, obtidas pela soma sobre os estados ocupados da banda de valência e dos estados vazios da

banda de condução, utilizando o tensor cartesiano 3×3 [89],

$$\varepsilon_2^{\alpha\beta}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q^2} \sum_{c,v,\mathbf{k}} 2w_{\mathbf{k}} \delta(\epsilon_{c\mathbf{k}} - \epsilon_{v\mathbf{k}} - \omega) \times \langle u_{c\mathbf{k}+e_\alpha q} | u_{v\mathbf{k}} \rangle \langle u_{c\mathbf{k}+e_\beta q} | u_{v\mathbf{k}} \rangle^*, \quad (3.2)$$

onde Ω é o volume da célula primitiva, q o vetor de Bloch de uma onda incidente e e_α os vetores unitários para as três direções cartesianas. Os estados das bandas de valência e condução são representados, respectivamente, por v e c . A parte real do tensor dielétrico pode ser obtida usando a relação de Kramers-Kronig,

$$\varepsilon_1^{\alpha\beta}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \wp \int_0^\infty \frac{\varepsilon_2^{\alpha\beta}(\omega') \omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}, \quad (3.3)$$

onde \wp é significa a parte principal da integral. Os cálculos de $\varepsilon_1^{\alpha\beta}(\omega) \equiv \varepsilon_1$ e $\varepsilon_2^{\alpha\beta}(\omega) \equiv \varepsilon_2$ foram realizados a partir do código VASP, onde as equações (3.2) e (3.3) estão implementadas. A matriz dielétrica foi determinada após o cálculo da estrutura eletrônica do estado fundamental do sistema. Foram utilizadas as aproximações GGA e GGA+U_{Sn}, que mostraram resultados semelhantes.

A figura 3.7 mostra nossos resultados da dependência em energia de ε_1 e ε_2 nas direções perpendicular (ε_{1x} , ε_{2x}) e paralela (ε_{1z} , ε_{2z}) ao eixo z [79], assim como a função perda de energia L , o índice de refração n , o coeficiente de extinção k e o coeficiente de absorção α , os quais foram obtidos a partir do conjunto de equações [90]

$$L_{ij}(\omega) = -Im \left(\frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right)_{ij} \quad (3.4)$$

$$n_{ii}(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon_{ii}(\omega)| - Re\varepsilon_{ii}(\omega)}{2}} \quad (3.5)$$

$$k_{ii}(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon_{ii}(\omega)| - Re\varepsilon_{ii}(\omega)}{2}} \quad (3.6)$$

$$\alpha_{ii}(\omega) = \frac{2\omega k(\omega)}{c} \quad (3.7)$$

Observa-se a presença de anisotropia na função dielétrica, principalmente para energias abaixo de 15 eV. A função L e o coeficiente α são anisotrópicas em toda a região de 5 – 40 eV. As curvas teóricas estão em acordo com os dados experimentais

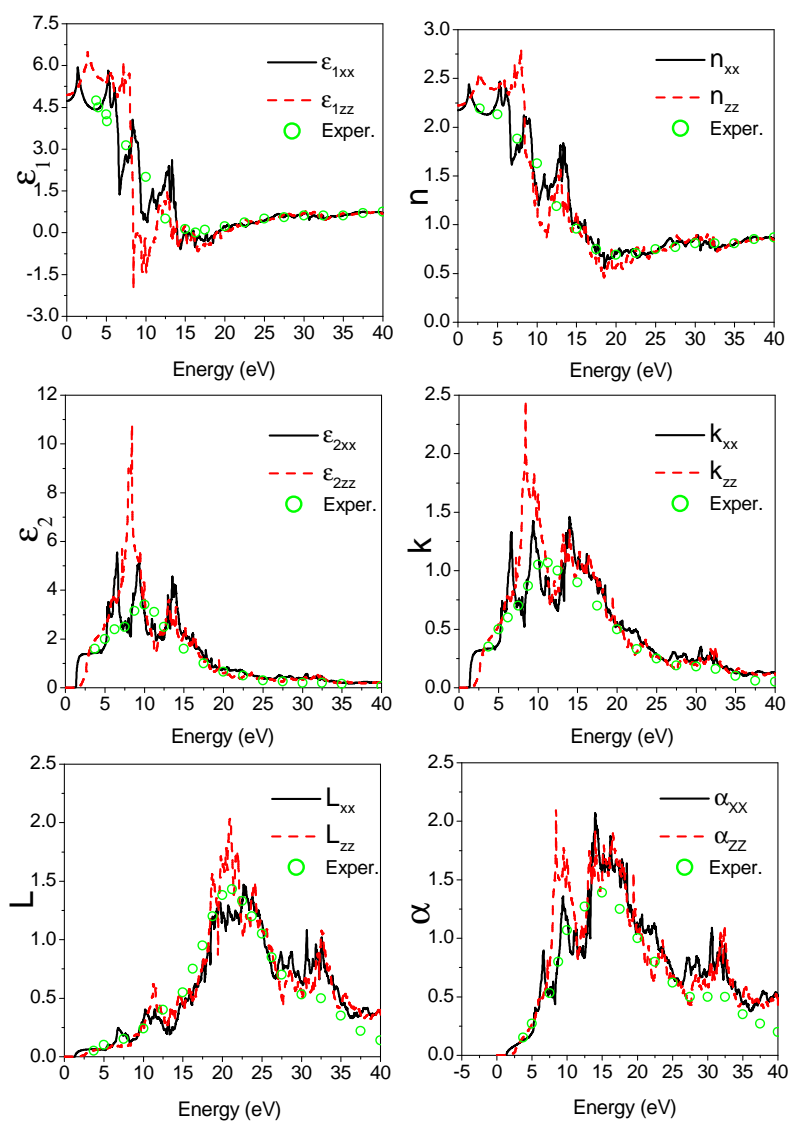


Figura 3.7: Lado esquerdo: Parte real ϵ_1 e imaginária ϵ_2 da função dielétrica complexa do r-SnO₂, assim como a função perda de energia L (*loss-energy*). Lado direito: índice de refração n , coeficientes de extinção k e de absorção α [79]. Os círculos vazios mostram os dados experimentais obtidos por Yubero *et al* [91] utilizando a técnica de REELS (*reflection electron energy loss spectroscopy*).

(círculos abertos), obtidos por Yubero *et al.* [91] a partir da técnica REELS (*reflection electron energy loss spectroscopy*) para o intervalo de energia entre 4 e 40 eV. Os valores calculados de $\varepsilon_{1x}(0) = 4,94$ e $\varepsilon_{1z}(0) = 4,97$ representam a contribuição eletrônica para a constante dielétrica estática nas duas direções, com valor médio³ igual a 4,95 e de acordo com dados reportados anteriormente por Y. Mi *et al.* [92]. Os valores obtidos para os índices de refração estáticos, $n_x(0) = 2,17$ e $n_z(0) = 2,22$, estão em boa concordância com dados experimentais obtidos Chatelon *et al.* a partir de medidas de *M-line spectroscopy*. Utilizando um comprimento de onda $\lambda = 632,8$ nm, os índices de refração medidos ficaram entre 1,997 e 2,093, dependendo da polarização da luz [93].

Além da contribuição eletrônica para a determinação da função dielétrica, a de fônons (vibrações da rede) também foi levada em conta. A partir de cálculos de primeiros princípios, utilizando o pacote computacional ABINIT [94] (nas aproximações LDA e GGA), foram encontrados os seguintes valores para as constantes dielétricas estáticas⁴: $\varepsilon_{1x}^{rede}(0) = 14,6$ e $\varepsilon_{1z}^{rede}(0) = 10,7$ [79]. Medidas de espectroscopia infravermelha (*far-infrared spectroscopy*) [95] mostram $\varepsilon_{1x} = 14,2 \pm 2$ e $\varepsilon_{1z} = 9,0 \pm 0,5$, indicando que nossos resultados mostram boa concordância com dados experimentais disponíveis na literatura. Em outro trabalho experimental, foi obtido o valor médio dessas duas componentes, dado por $\overline{\varepsilon_1} = 12,5$ [96]. Ao combinar a contribuição dos fônons com a parte eletrônica⁵, obtivemos para a constante dielétrica estática um valor igual a 18,2. Com este resultado podemos concluir que para baixas frequências a contribuição de fônons é majoritária. Esta característica é típica dos chamados materiais *high-k*, como é o caso do SnO₂.

3.5 Conclusões

Nossos resultados teóricos para as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do SnO₂ mostraram boa concordância com os dados experimentais disponíveis. Foi verificado que a correção coulombiana *on-site* U no orbital 4d do estanho melhora a

³ $\overline{\varepsilon_1(0)} = [(2 \times \varepsilon_{1x}(0) + \varepsilon_{1z}(0))/3]$

⁴ Os cálculos da contribuição de fônons foram realizados pelo prof. Horácio W. L. Alves.

⁵ $\varepsilon_1(0) \sim [(2 \times \varepsilon_{1x}^{rede}(0) + \varepsilon_{1z}^{rede}(0))/3] + \overline{\varepsilon_1(0)}$

descrição estrutural e conseqüentemente a energia de gap do sistema, mas nenhuma mudança significativa é observada no comportamento da função dielétrica. Foi observado que considerar ou não os elétrons d do estanho na valência, não modifica o comportamento da estrutura de bandas na região do nível de Fermi. Apesar disso, nos cálculos que se seguiram, foi utilizado o pseudopotencial do estanho levando em conta os elétrons d na valência, para que a correção U_{Sn} pudesse ser utilizada.

Capítulo 4

Defeitos nativos em SnO₂

4.1 Introdução

A presença de defeitos nativos em SnO₂ tem sido atribuída, tanto teoricamente quanto experimentalmente, à multivalência do átomo de estanho, que varia de Sn²⁺ à Sn⁴⁺, proporcionando no cristal uma não-estequiometria natural, responsável pela criação de imperfeições no cristal [1–15]. As vacâncias de oxigênio (V_O) e de estanho (V_{Sn}), as impurezas intersticiais de estanho (Sn_i) e de oxigênio (O_i), os antisítios de estanho (O_{Sn}) e de oxigênio (Sn_O) e os defeitos complexos, tais como o duplo antisítio (Sn_O+O_{Sn}) e o emparelhamento de uma impureza de estanho intersticial com uma vacância de oxigênio (Sn_i+V_O), são possíveis defeitos nativos que poderiam se formar no óxido de estanho.

Neste trabalho apresentamos um estudo teórico destes tipos de centros de defeito em SnO₂, simulando suas estruturas eletrônicas em diferentes estados de carga. Os cálculos foram realizados utilizando uma supercélula de SnO₂ com 72 átomos, com parâmetros de rede $a_{sc} = 2a = 2b = 9,46 \text{ \AA}$ e $c_{sc} = 3c = 9,49 \text{ \AA}$, onde a , b e c são os parâmetros da célula primitiva, como mostrada na figura 2.3. A análise das propriedades eletrônicas dos sistemas foi realizada utilizando-se os autovalores de energia de KS no ponto Γ da primeira zona de Brillouin. A energia de corte, para a expansão das ondas planas, foi de 490 eV e as aproximações GGA-PBE e GGA-PBE+U foram utilizadas para descrever o termo de *exchange*-correlação de Kohn-Sham. Nos cálculos com a correção U de Hubbard *on site* para os estados 4d do estanho usamos $U_{Sn} = 3,9 \text{ eV}$. As configurações estruturais de equilíbrio

nas supercélulas, pura e com defeitos, foram obtidas relaxando-se completamente o sistema (relaxação eletrônica e iônica), com a_{sc} e c_{sc} fixos. O critério de convergência para a energia total, entre dois ciclos subseqüentes, foi estipulado ser menor que 10^{-6} eV e forças residuais menores que $10 \text{ meV}/\text{Å}$. Como apresentado no capítulo anterior, a energia do gap do SnO₂ é igual a 0,6 eV no cálculo GGA-PBE e igual a 1,5 eV levando em conta a aproximação GGA-PBE+U, enquanto o valor experimental é de 3,6 eV. Todos os resultados apresentados neste capítulo foram extraídos de simulações utilizando a aproximação GGA-PBE+U. Cálculos na aproximação GGA-PBE também foram realizados e os resultados são, em geral, qualitativamente equivalentes ao primeiro. No entanto, os resultados sem a correção U foram úteis para a obtenção das energias de transição dos defeitos, obtidas pela diferença da energia de formação de um defeito em diferentes estados de carga, em relação ao valor experimental da energia do gap.

4.1.1 Posições dos defeitos na supercélula de SnO₂

No estudo dos defeitos nativos, átomos de oxigênio e/ou de estanho foram retirados, substituídos ou introduzidos na matriz cristalina do SnO₂, em diversos sítios, didaticamente enumerados de P1 a P10 na figura 4.1. Por simetria, é possível verificar que algumas posições são equivalentes, como as indicadas pelos pares simétricos P1-P2 e P4-P7, restando somente oito posições que levariam a resultados distintos. Neste capítulo utilizamos os sítios: P4, P6, P7, P8, P9 e P10. As coordenadas destes sítios escritas em função dos parâmetros de rede a e c da célula primitiva e do parâmetro interno u estão dadas na tabela 4.1.

Neste capítulo são apresentados os resultados dos estudos efetuados para as vacâncias de oxigênio e estanho (V_O e V_{Sn}), dos defeitos intersticiais de oxigênio e estanho (O_i e Sn_i), dos antisítios de estanho e oxigênio (O_{Sn} e Sn_O), do duplo antisítio (Sn_O+O_{Sn}) e do defeito complexo composto por uma impureza de estanho intersticial com uma vacância de oxigênio em um sítio primeiro vizinho (Sn_i+V_O).

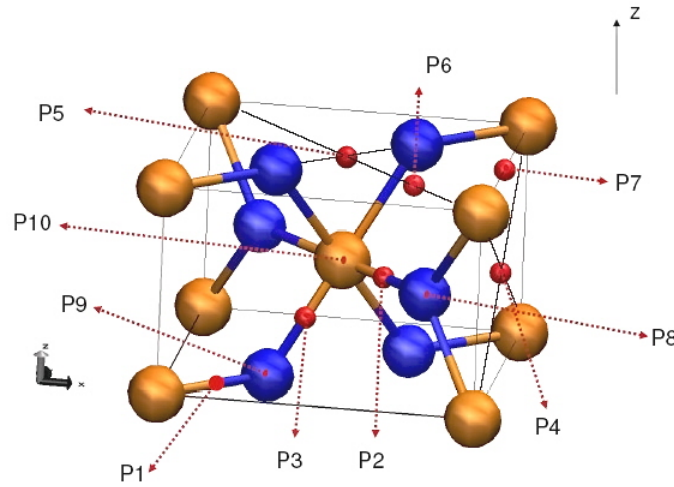


Figura 4.1: Esquema de uma fração da supercélula de 72 átomos, representativa do cristal de SnO_2 , onde estão mostrados os sítios onde os defeitos são introduzidos no cristal.

Tabela 4.1: Coordenadas dos sítios rotulados de P1 a P10, na figura 4.1, dadas em função dos parâmetros de rede a e c da célula primitiva e do parâmetro interno u .

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10
a	$\frac{u}{2}$	$\frac{1}{2} + \frac{u}{2}$	$1,32u$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} + \frac{4u}{5}$	1	$\frac{1}{2} + u$	u	$\frac{1}{2}$
a	$\frac{u}{2}$	$\frac{1}{2} - \frac{u}{2}$	$1,32u$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} - \frac{4u}{5}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} - u$	u	$\frac{1}{2}$
c	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	1	1	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$

4.2 Vacância de Oxigênio (V_O)

O primeiro defeito nativo discutido neste capítulo é a vacância de oxigênio, que foi simulada retirando-se um átomo de oxigênio do sítio P8, mostrado na figura 4.2 (a). Este sistema foi simulado nos estados de carga neutro (V_O^0), positivo (V_O^+) e duplamente positivo (V_O^{2+}), relaxando-se as posições iônicas para uma configuração

de menor energia total e equilíbrio de forças interatômicas. A figura 4.2 (b) mostra as posições atômicas finais para o sistema V_{O}^{2+} .

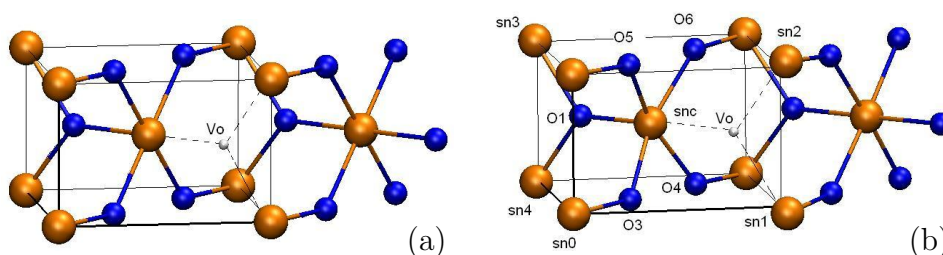


Figura 4.2: Configuração estrutural da vacância de O em SnO_2 , mostrando as posições dos átomos: (a) inicial, ou seja, posição ideal do cristal; (b) depois da relaxação total do centro V_{O}^{2+} . Nas figuras estão representadas somente regiões onde a vacância de oxigênio está localizada, que são uma fração da supercélula de 72 átomos.

As distâncias interatômicas e os ângulos de ligação entre os átomos, antes e depois da relaxação, para todos os três estados de carga, estão mostrados na tabela 4.2. Observa-se que ao retirarmos o átomo de oxigênio (O2), para simular a vacância, a distância entre o átomo de estanho central (snc) e a posição da vacância de oxigênio ideal, aumenta. Nos resultados usando a aproximação GGA-PBE, este aumento é de 9% para o centro V_{O}^0 , de 11% para o centro V_{O}^+ e de 12% para o centro V_{O}^{2+} . Esta tendência é observada, também, para os resultados usando GGA-PBE+U, apesar de os aumentos nas distâncias de ligação serem um pouco menores. Ao mesmo tempo, o átomo de estanho central (snc) se aproxima do átomo de oxigênio O1, diminuindo a distância de ligação, com a mesma tendência observada para a distância $\text{snc}-V_{\text{O}}$, ou seja, a distância $\text{snc}-\text{O1}$ diminui com o aumento do estado de carga, de neutro para duplamente positivo. As distâncias de ligação entre o átomo snc e os átomos de oxigênio O3, O4, O5 e O6 diminuem pouco, mas todas da mesma quantidade, mostrando que as distorções locais mantêm estes átomos equivalentes, ou seja, mantêm a simetria inicial. Os ângulos $\text{A}[\text{O3}-\text{snc}-\text{O4}]$ ficam praticamente inalterados, enquanto os ângulos $\text{A}[\text{O4}-\text{snc}-\text{O5}]$ diminuem, em média, 8% com relação à situação

Tabela 4.2: Distâncias interatômicas d (Å) e ângulos de ligação A (graus) para a vacância de oxigênio em SnO_2 : V_O^0 , V_O^+ e V_O^{2+} . Os rótulos dos átomos estão de acordo com a figura 4.2. Para todos os cálculos foi utilizado a aproximação GGA-PBE com e sem a correção U.

	Inicial		V_O^0		V_O^+		V_O^{2+}	
	GGA	GGA+U	GGA	GGA+U	GGA	GGA+U	GGA	GGA+U
d[snc- V_O]	2,096	2,050	2,290	2,150	2,320	2,230	2,340	2,290
d[snc-O1]	2,096	2,050	1,990	1,980	1,980	1,950	1,973	1,928
d[snc-O3]	2,092	2,046	2,070	2,030	2,060	2,020	2,063	2,013
d[snc-O4]	2,092	2,046	2,070	2,030	2,060	2,020	2,063	2,013
d[snc-O5]	2,092	2,046	2,070	2,030	2,060	2,020	2,063	2,013
d[snc-O6]	2,092	2,046	2,070	2,030	2,060	2,020	2,063	2,013
A[O3-snc-O4]	78,4	78,8	78,6	79,0	78,4	78,8	78,1	78,6
A[O4-snc-O5]	180,0	180,0	171,7	170,1	164,5	165,0	161,0	161,5

inicial, indicando uma relaxação local da rede, na região do defeito, que mantém a simetria pontual C_{2v} .

Analisando a energética da vacância de oxigênio em SnO_2 , a partir dos valores das energias de formação¹ do centros nos três estados de carga, é possível obter importantes informações a respeito do comportamento do defeito V_O em SnO_2 . De acordo com a equação A.1 do apêndice A, a energia de formação do centro V_O , em um estado de carga q , é dada pela expressão,

$$E^f[V_O^q] = E_{\text{tot}}[V_O^q] - E_{\text{tot}}[\text{SnO}_2] + \mu_O + q[E_F + E_v + \Delta V] \quad (4.1)$$

com $\mu_O = -7,84$ eV para a condição de um sistema em equilíbrio com um ambiente rico em estanho. A figura 4.3 mostra a energia de formação de uma vacância de oxigênio em SnO_2 , para os estados de carga neutro, positivo e duplamente positivo,

¹Veja com detalhes a definição da energia de formação no apêndice A

em função da variação do nível de Fermi E_F , com $0 \leq E_F \leq E_g$, onde $E_g = 1,5$ eV.

Esta figura mostra que para $0 \leq E_F \leq 0,87$ eV o estado de carga mais estável é o duplamente positivo, enquanto que para $0,87 \leq E_F \leq 1,50$ eV o estado de carga neutro é o mais estável. Assim, para a vacância de oxigênio só existe um estado de transição no gap do SnO₂, do estado de carga V_O^{+2} para o V_O^0 , indicando que a vacância de oxigênio não pode existir no estado de carga positivo. Portanto, nossos resultados indicam que a vacância de oxigênio em SnO₂ apresenta características de um centro U-negativo, o qual é caracterizado por transições entre estados de carga não subsequentes. A origem do comportamento U-negativo deste centro, conforme valores mostrados na tabela 4.2, é devida às distintas relaxações locais para os diferentes estados de carga do centro. A energia de transição (2+/0) acontece em $E_v + 0,87$ eV, sugerindo que a vacância de oxigênio é um centro duplo doador profundo. Estes resultados concordam com análises realizadas anteriormente por

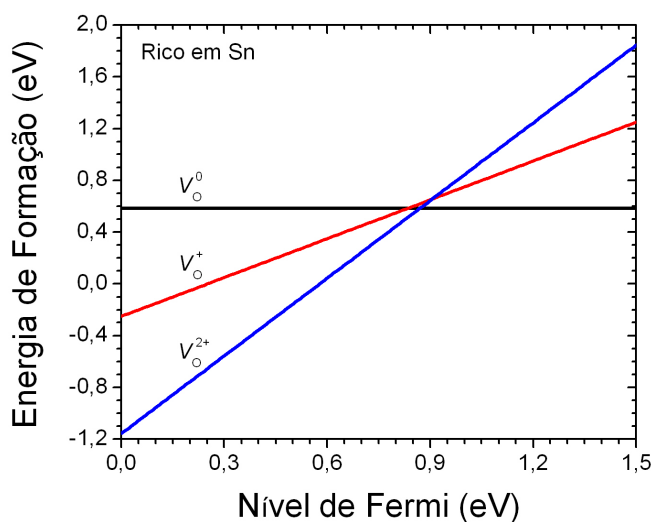


Figura 4.3: Energia de formação da vacância de oxigênio em SnO₂, em função da variação do nível de Fermi ($0 \leq E_F \leq E_g$), para os estados de carga V_O^0 , V_O^+ e V_O^{2+} , com a energia de transição (2+/0) em $E_v + 0,87$ eV, onde E_v designa o topo da banda de valência, transladado para o zero de energia, e E_g é o valor do gap.

Singh *et al.* [2] e contrariam, parcialmente, as previsões teóricas de Kiliç *et al.* [1] pois, apesar de terem encontrado que este centro é um centro U-negativo, afirmaram que este defeito introduz um nível raso próximo ao fundo da banda de condução, caracterizando-o como um centro doador raso. Experimentalmente L. S. Vlasenko *et al.* [97] sugerem a vacância de oxigênio como um doador profundo e desta forma não contribuindo, pelo menos de forma convencional, para o caráter n do SnO_2 .

Os autovalores de energia de KS, no ponto Γ , na região do gap, para o centro V_O , para os três estados de carga, são apresentados na figura 4.4. A vacância de oxigênio,

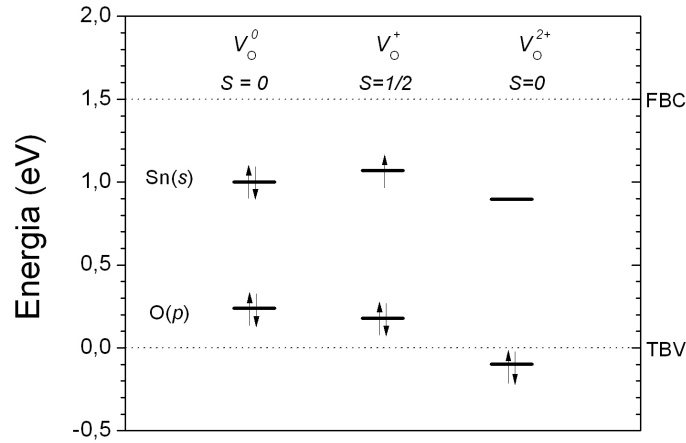


Figura 4.4: Autovalores de energia de KS, no ponto Γ , na região do gap, para os centros V_O^0 , V_O^+ e V_O^{2+} em SnO_2 . A ocupação dos níveis de energia está dada pelo número de setas \uparrow e \downarrow , representando *spin up* e *spin down*, respectivamente.

nos estados de carga neutro e duplamente positivo, apresenta uma configuração eletrônica de camada fechada ($S=0$), enquanto que no estado de carga positivo o centro apresenta spin $S=1/2$ instável. Os níveis de energia ressonantes na banda de valência ou no gap, próximos do topo da banda de valência, têm caráter p dos átomos de O e os que estão dentro da região do gap, profundos, nos três estados de carga, têm caráter s do Sn, similar ao caráter dos estados que compõem o fundo da banda de condução no sistema sem defeitos, mas agora com caráter localizado. Observa-se também um aprofundamento dos níveis de energia, em relação ao topo da banda de

valência, quando passamos do estado de carga neutro para o duplamente positivo. Essa tendência não é observada para o estado de carga positivo, mostrando que, em relação à posição dos autovalores de KS, o estado de carga positivo não segue a tendência esperada e, portanto, explicando porque o centro V_O^+ não é estável.

Analisando a composição do sistema sem defeitos do ponto de vista da ionicidade dos átomos constituintes, podemos dizer que o átomo de estanho encontra-se no estado de carga Sn^{4+} e o de oxigênio no estado O^{2-} . Neste modelo o estanho doa quatro elétrons para os átomos de O, dois para cada um, para formar a unidade SnO_2 do cristal. Os estados s do Sn, desocupados e com características deslocalizadas, contribuem para a formação do fundo da banda de condução. Quando um átomo de oxigênio é retirado do sistema, ou seja, quando a vacância de oxigênio neutra é formada, o átomo de estanho vizinho à vacância, doa só dois elétrons e os outros dois elétrons restantes ficam localizadas na sua vizinhança e, energeticamente, localizados no nível de defeito introduzido no gap, que tem caráter s de Sn. Mostramos, na figura 4.5, a distribuição espacial de carga deste nível de energia, para o centro neutro de V_O^0 , onde o caráter de estados localizados nos átomos de Sn pode ser verificado.

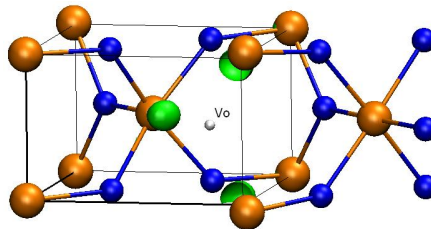


Figura 4.5: Densidade de carga para o nível de energia de defeito, localizado no gap, para a vacância de oxigênio em SnO₂, no estado de carga neutro (V_O^0).

A hibridização entre os orbitais p do Sn e p do O continua ocorrendo, formando o topo da banda de valência do sistema. No entanto, os níveis de energia que caracterizam o topo apresentam uma perturbação local, caracterizada por um nível de energia, ressonante na banda de valência, com caráter p dos átomos de O vizinhos à vacância. Esta imagem simples pode ser traduzida na idéia de que os três átomos de estanho, vizinhos à vacância, não têm sua vizinhança completa e, portanto, seus

elétrons ocupam totalmente um nível que é introduzido no gap do material, com caráter *s* dos átomos de Sn vizinhos ao sítio vacante, de onde o átomo de oxigênio foi retirado.

O mesmo roteiro e a mesma metodologia de cálculo descritos acima para estudar a vacância de oxigênio, simulada a partir da retirada de um átomo de oxigênio do sítio P8, foram utilizados para simular a vacância de oxigênio retirando o átomo de oxigênio do sítio P9, mostrado na figura 4.1. Apesar de os sítios P8 e P9 apresentarem diferentes simetrias locais, os resultados finais são muito semelhantes e, portanto, não são apresentados aqui.

4.3 Vacância de Estanho (V_{Sn})

No estudo da vacância de estanho, o sistema foi simulado a partir da retirada do átomo de estanho situado no sítio P10 da supercélula de SnO_2 , mostrado na figura 4.1, cuja simetria local é D_{2h} . Este centro foi simulado nos estados de carga triplamente e quatro vezes negativo. As configurações estruturais do centro V_{Sn} em SnO_2 , com os átomos nas posições cristalinas ideais e depois da relaxação total (eletrônica e iônica) do centro V_{Sn}^{4-} , estão mostradas, respectivamente, nas figuras 4.6 (a) e (b).

A tabela 4.3 mostra as principais distâncias interatômicas e ângulos de ligação para a vacância de estanho nos estados de carga V_{Sn}^{4-} e V_{Sn}^{3-} , tanto para a configuração inicial quanto para a relaxada. Comparando as distâncias de ligação, antes e depois da relaxação dos sistemas, observa-se que os centros mantêm a simetria local D_{2h} . Ocorre um afastamento dos 6 átomos de oxigênio primeiros vizinhos, com relação à posição da vacância ideal de estanho, mostrando que há uma relaxação do tipo respiratória para fora. Os átomos rotulados por O1 e O2 afastam-se menos que os outros, rotulados por O3, O4, O5 e O6. Considerando um volume esférico, em torno do sítio do estanho central vacante, de raio igual à média das distâncias entre o sítio da vacância e os seis átomos de O primeiros vizinhos, observa-se que após a relaxação este volume aumenta, em relação ao sistema antes da relaxação, da ordem

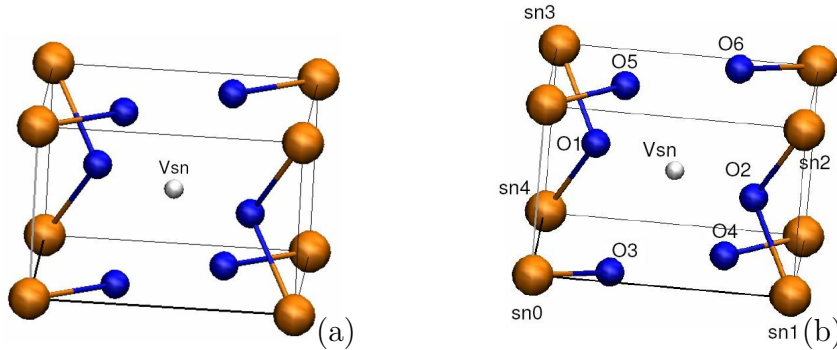


Figura 4.6: Configuração estrutural do centro V_{Sn} em SnO₂: (a) posições atômicas cristalinas ideais e (b) depois da relaxação total das posições dos átomos para o centro V_{Sn}^{4-} .

de 30% para o centro no estado de carga quatro vezes negativo e de 20% para o estado de carga triplamente negativo. Esta relaxação faz com que os átomos de oxigênio, vizinhos à vacância, se aproximem de 5% e 4% dos seus primeiros vizinhos de estanho, respectivamente, para os estados de carga V_{Sn}^{4-} e V_{Sn}^{3-} .

Para analisar as propriedades energéticas da vacância de estanho, utilizamos os resultados dos cálculos das energias de formação dos centros, nos dois estados de carga, para obter importantes informações a respeito da estabilidade do defeito V_{Sn} em SnO₂. De acordo com a equação A.1 da apêndice A, a energia de formação do centro V_{Sn} no estado de carga q é dada pela expressão,

$$E^f[V_{\text{Sn}}^q] = E_{\text{tot}}[V_{\text{Sn}}^q] - E_{\text{tot}}[\text{SnO}_2] + \mu_{\text{Sn}} + q[E_{\text{F}} + E_{\text{v}} + \Delta V] \quad (4.2)$$

com $\mu_{\text{Sn}} = -9,82$ eV, para a condição do sistema em equilíbrio com um ambiente rico em oxigênio. A figura 4.7 mostra a energia de formação para os estados de carga V_{Sn}^{4-} e V_{Sn}^{3-} , em função da variação da energia do nível de Fermi.

Os dois estados de carga são estáveis na região do gap, onde o estado triplamente negativo é o mais estável para valores da energia de Fermi entre $0 \leq E_{\text{F}} \leq 0,47$ eV e o estado de carga quatro vezes negativo é o mais estável para valores da energia de Fermi entre $0,47 \leq E_{\text{F}} \leq 1,50$ eV. Assim, para a vacância de estanho só existe um estado de transição no gap do SnO₂. A energia de transição (3 - /4-) está

Tabela 4.3: Distâncias interatômicas d (Å) e ângulos de ligação A (graus) para a vacância de estanho em SnO_2 : V_{Sn}^{4-} e V_{Sn}^{3-} . Os rótulos dos átomos estão de acordo com a figura 4.6.

	Inicial	V_{Sn}^{4-}	V_{Sn}^{3-}
$d[V_{\text{Sn}}\text{-O1}]$	2,050	2,128	2,111
$d[V_{\text{Sn}}\text{-O2}]$	2,050	2,128	2,111
$d[V_{\text{Sn}}\text{-O3}]$	2,046	2,286	2,212
$d[V_{\text{Sn}}\text{-O4}]$	2,046	2,286	2,212
$d[V_{\text{Sn}}\text{-O5}]$	2,046	2,286	2,212
$d[V_{\text{Sn}}\text{-O6}]$	2,046	2,286	2,212
$d[\text{O2-sn2}]$	2,046	1,939	1,959
$A[\text{O3-}V_{\text{Sn}}\text{-O4}]$	78,77	77,49	77,73
$A[\text{O3-}V_{\text{Sn}}\text{-O5}]$	101,23	102,51	102,27
$A[\text{sn1-O2-sn2}]$	101,23	105,93	104,77

localizada em $E_v + 0,47$ eV, sugerindo que este centro é aceitador profundo e só pode ser estável (existir) em materiais dopados do tipo-n.

Na figura 4.8 apresentamos os autovalores de energia de KS, no ponto Γ , na região do gap, para os dois estados de carga da vacância de estanho. O centro V_{Sn}^{4-} apresenta uma configuração eletrônica de camada fechada ($S=0$) enquanto que o centro V_{Sn}^{3-} apresenta spin $S=1/2$. Os níveis de energia introduzidos no gap do material têm caráter p do O.

Como analisado anteriormente para o SnO_2 sem defeitos, a banda de valência na região próxima ao topo é formada essencialmente pelos estados p ligantes dos átomos de oxigênio e estanho. Já o fundo da banda de condução é caracterizado pelos estados s antiligantes do Sn. Quando uma vacância de estanho é formada, a hibridização $\text{Sn}(p)\text{-O}(p)$ continua ocorrendo e caracterizando o topo da banda de valência do

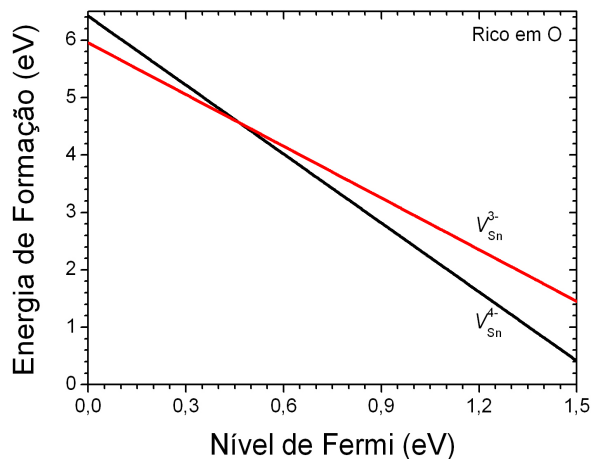


Figura 4.7: Energia de formação da vacância de estanho em SnO₂, em função da variação do nível de Fermi ($0 \leq E_F \leq E_g$), para os estados de carga V_{Sn}^{4-} e V_{Sn}^{3-} , com a energia de transição ($3- / 4-$) em $E_v + 0,47$ eV, onde E_v designa o topo da banda de valência, transladado para o zero de energia.

sistema. Porém na região do defeito, localmente faltam 4 elétrons de valência do átomo de estanho ($5s^25p^2$), que foi retirado do sistema. Isto causa uma perturbação na região do topo da banda de valência e o aparecimento de quatro buracos. A adição de elétrons ao sistema faz com que os estados desocupados, ressonantes na banda de valência, sejam empurrados na direção do gap. E ao adicionarmos 3 ou 4 elétrons ao sistema, simulando os estados V_{Sn}^{-3} e V_{Sn}^{-4} , um nível de energia se posiciona na região do gap, ocupado com um ou dois elétrons. Este nível apresenta caráter p dos átomos de O vizinhos à vacância de Sn. Devemos notar que a adição de um ou dois elétrons, ao sistema, deixa dois ou um buraco, respectivamente, na banda de valência, reforçando o argumento da instabilidade dos estados de carga negativo e duplamente negativo para o centro.

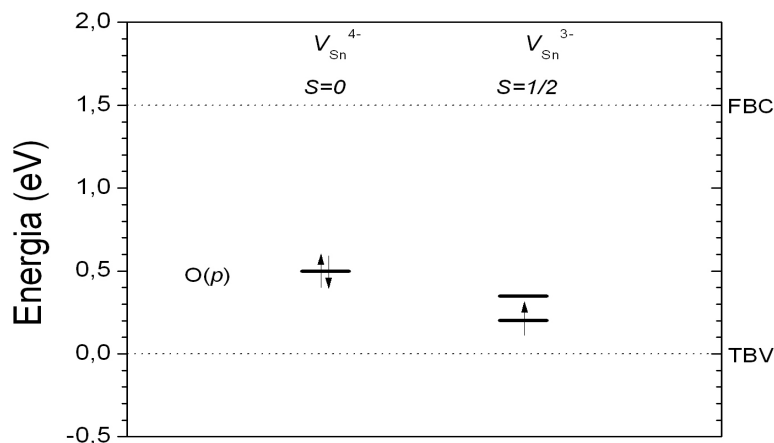


Figura 4.8: Autovalores de energia de KS, no ponto Γ , na região do gap, para os centros V_{Sn}^{-4} e V_{Sn}^{-3} em SnO_2 . A ocupação dos níveis de energia está dada pelo número de setas \uparrow e \downarrow , representando *spin up* e *down*, respectivamente.

4.4 Oxigênio intersticial (O_i)

O defeito de oxigênio intersticial foi simulado em dois sítios distintos do cristal de SnO_2 . As configurações estruturais de partida, para a simulação deste defeito, foram tomadas ser nos sítios P6 e P7, definidos na figura 4.1. O sítio intersticial P6, com simetria local C_{2v} , apresenta dois átomos de oxigênio e um átomo de estanho como primeiros vizinhos na rede. Já a posição P7, com simetria local C_{2h} , é um interstício octaédrico, onde a impureza tem 6 átomos de oxigênio como primeiros vizinhos e 6 átomos de estanho como segundos vizinhos na rede.

4.4.1 O_i no sítio P6

A figura 4.9(a) mostra as posições atômicas iniciais, na região da supercélula de 72 átomos de SnO_2 , com um átomo de oxigênio intersticial no sítio P6, enquanto as figuras 4.9(b) e 4.9(c) mostram, respectivamente, as posições dos átomos para os centros O_i^0 e O_i^+ após a relaxação total do sistema.

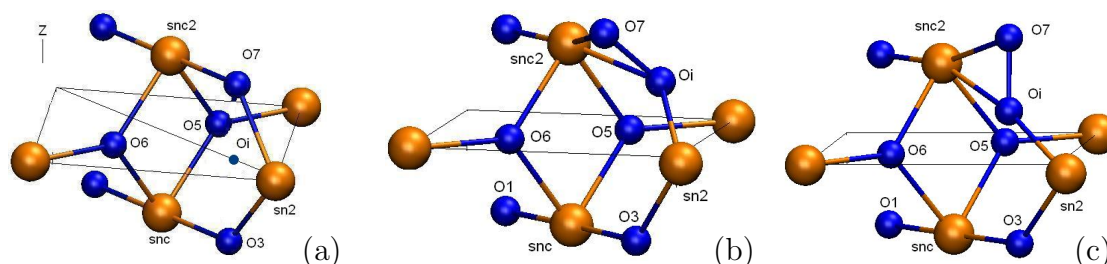


Figura 4.9: Configuração estrutural do centro O_i -P6 em SnO₂, onde: (a) posição inicial dos átomos; (b) O_i^0 e (c) O_i^+ , ambos após relaxação total do sistema.

As distâncias interatômicas e os ângulos de ligação para os defeitos O_i^0 e O_i^+ , nas configurações inicial, com simetria local C_{2v} e final relaxada, com simetria local C_1 , estão dados na tabela 4.4. Comparando as distâncias de ligação inicial e final, observa-se que a impureza de oxigênio intersticial O_i desloca-se na direção a um de seus átomos de oxigênio primeiro vizinho, rotulado por O7, diminuindo a distância interatômica O_i -O7 de 7% e 15%, respectivamente, para os centros O_i^0 e O_i^+ . Com isso, a distância interatômica entre a impureza e o átomo rotulado por O3, que era inicialmente o outro átomo de oxigênio primeiro vizinho, aumenta de 73% e 54%, respectivamente, para os centros O_i^0 e O_i^+ . Em relação ao átomo de estanho vizinho da impureza, rotulado por sn2, a distância O_i -sn2 aumenta da ordem 21% para o centro em ambos estados de carga. Nota-se, também, que as distorções locais são dependentes do estado de carga do sistema. No estado de carga neutro, além do deslocamento no eixo Z, ocorre uma torção na linha de ligação O_i -O7, fenômeno não observado para o estado de carga positivo. Nas configurações estruturais finais, podemos perceber que a impureza de oxigênio intersticial tende a formar um dímero O-O. As distâncias entre os átomos de oxigênio, que formam o par O-O, são 1,501 e 1,362 Å para os sistemas O_i^0 e O_i^+ , respectivamente. Estes valores são 24% e 22% maiores, que a distância de ligação na molécula de O₂ isolada, nos estados de carga neutro (O_2^0 : $d_\ell = 1,2075$ Å) e positivo (O_2^+ : $d_\ell = 1,1164$ Å), respectivamente [98]. A tendência obtida, que mostra uma diminuição na distância de ligação O-O, para o centro de defeito, com a retirada de um elétron do sistema é a mesma observada para a molécula isolada de O₂, inclusive em termos das porcentagens relativas.

A aproximação entre os átomos de oxigênio, consequência do grande desloca-

Tabela 4.4: Distâncias interatômicas d (Å) e ângulos de ligação A (graus) para a impureza intersticial de oxigênio em SnO_2 , inicialmente no sítio P6, para os centros O_i^0 e O_i^+ .

	Inicial	O_i^0	O_i^+
$d[\text{snc2-O7}]$	2,050	2,200	2,219
$d[\text{snc2-Oi}]$	2,297	2,170	2,240
$d[\text{Oi-O7}]$	1,607	1,501	1,362
$d[\text{Oi-sn2}]$	1,664	2,010	2,015
$d[\text{Oi-O6}]$	2,120	2,900	2,526
$d[\text{Oi-O3}]$	1,607	2,781	2,468
$d[\text{O3-sn2}]$	2,046	2,054	2,087
$d[\text{O3-snc}]$	2,050	2,060	2,073
$A[\text{snc-O3-sn2}]$	129,4	131,9	136,6
$A[\text{O3-sn2-Oi}]$	51,2	86,3	74,0

mento do átomo de impureza de oxigênio para as proximidades de um de seus primeiros vizinhos de oxigênio, formando um dímero, provoca uma forte distorção local na rede, fazendo com que o centro não apresente nenhuma simetria local. Energeticamente, esta grande distorção faz com que a energia total do sistema diminua consideravelmente em relação à condição inicial. A figura 4.10 mostra a variação da energia total do sistema em função dos deslocamentos iônicos, chamados passos iônicos, realizados durante a simulação. Observa-se uma diminuição de aproximadamente 5,0 eV na energia total do sistema, tanto para o estado de carga neutro quanto para o estado de carga positivo.

Para analisar a energética desta impureza, calculamos a energia de formação do centro O_i , no estado de carga q , utilizando a expressão,

$$E^f[O_i^q] = E_{\text{tot}}[O_i^q] - E_{\text{tot}}[\text{SnO}_2] - \mu_{\text{O}} + q[E_{\text{F}} + E_{\text{v}} + \Delta V] \quad (4.3)$$

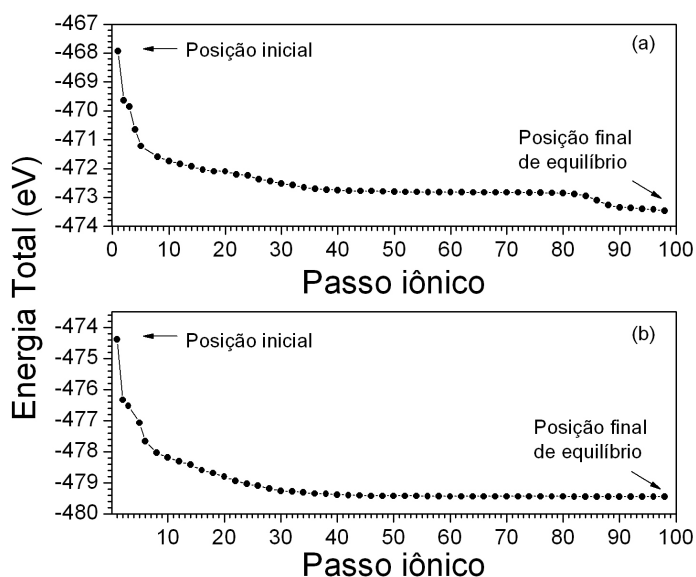


Figura 4.10: Energia total *versus* passos iônicos para a impureza de oxigênio intersticial (P6) em SnO₂ nos estados de carga (a) neutro (O_i⁰) e (b) positivo (O_i⁺).

com $\mu_O = -4,93$ eV para a condição do sistema em equilíbrio com um ambiente rico em oxigênio. A figura 4.11 mostra a energia de formação para os estados de carga O_i⁰ e O_i⁺, em função da variação da energia de Fermi ($0 \leq E_F \leq E_g$). Este gráfico mostra que o estado de carga mais estável, para praticamente toda a região do gap, é o neutro. Existe somente uma pequena região energética onde o estado de carga mais estável é o positivo, região esta compreendida entre E_v e $E_v + 0,02$ eV, onde, a partir desse valor o centro passa a ser neutro. Isto mostra que existe um estado de transição (+/0) muito próximo do topo da banda de valência, caracterizando este defeito como um centro aceitador.

A introdução de um átomo de oxigênio, em um sítio intersticial do material, acrescenta seis elétrons de valência ao sistema ($2s^22p^4$). Como vimos, na análise das distâncias de ligação, o átomo de impureza interage, primordialmente, com um átomo de oxigênio (O7) e com dois átomos de estanho (sn2 e snc2). Esta interação é responsável por algumas modificações na estrutura de bandas do material. A primeira delas é na região do gap do material. Para analisá-la, mostramos, na figura 4.12, os autovalores de KS, no ponto Γ , para o centro O_i nos dois estados de carga. O

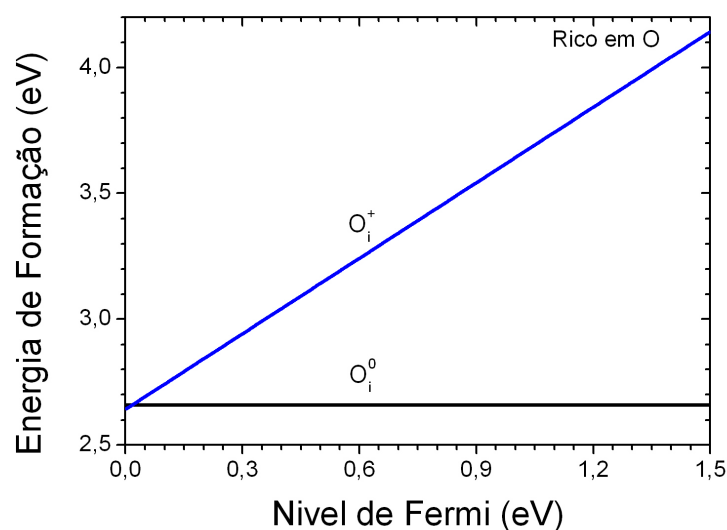


Figura 4.11: Energias de formação para a impureza intersticial de oxigênio em SnO_2 , com configuração inicial no sítio P6 (figura 4.1), em função da variação da energia do nível de Fermi ($0 \leq E_F \leq E_g$), para os estados de carga O_i^0 e O_i^+ , com a energia de transição (+/0) em $E_v + 0,02$ eV, onde E_v designa o topo da banda de valência, transladado para o zero de energia.

centro no estado de carga neutro apresenta configuração de camada fechada ($S=0$), enquanto no estado de carga positivo o centro tem *spin* $S=1/2$. Para o estado de carga neutro, observamos a introdução de um nível de defeito ressoante na banda de valência na posição $E_v - 0,19$ eV. A densidade de carga deste orbital está mostrada na figura 4.13(a), a qual apresenta características semelhantes às dos orbitais $\pi_{2p_x}^*$ e $\pi_{2p_y}^*$ da molécula de O_2 , desenhado na figura 4.14. Quando um elétron é retirado do sistema, para simulá-lo no estado de carga positivo, ocorre um rearranjo eletrônico favorecendo a retirada de um elétron pertencente a um nível de defeito. Neste estado de carga, o nível de defeito ocupado com um elétron com *spin up* encontra-se em $E_v - 0,64$ eV e o desocupado com *spin down* em $E_v + 0,09$ eV. As densidades de carga ou de probabilidade destes níveis estão mostradas na figura 4.15 e também apresentam características semelhantes às dos orbitais $\pi_{2p_x}^*$ e $\pi_{2p_y}^*$ da molécula de

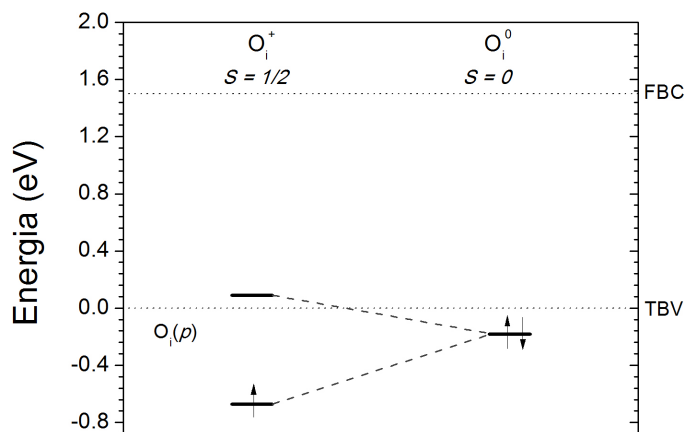


Figura 4.12: Autovalores de energia de KS, no ponto Γ , na região do *gap*, para os centros O_i^+ e O_i^0 (P6) em SnO₂. A ocupação dos níveis de energia está dada pelo número de setas \uparrow e \downarrow , representando *spin up* e *down*, respectivamente.

O₂. De forma semelhante o estado ressonante também apresenta distribuição de carga nos átomos de oxigênio vizinhos ao dímero.

A segunda modificação observada na estrutura de bandas do material é a introdução de uma banda muito estreita, caracterizada pela interação dos estados 2s da impureza e do átomo de oxigênio O7 (dímero O_i-O7), localizada na região das bandas profundas compostas pelos estados 4d do Sn e 2s dos outros átomos de O do material. A densidade de carga parcial desta banda, para o centro no estado de carga neutro, está mostrada na figura 4.13(b), a qual está localizada na região do dímero e apresenta características semelhantes ao orbital ligante σ_{2s} da molécula isolada de O₂ (figura 4.14). A terceira delas é a introdução de um nível de energia em aproximadamente $E_v - 15$ eV, relacionado com o dímero, com características semelhantes às do orbital σ_{2s}^* da molécula de O₂, como mostra sua densidade de carga na figura 4.13(c). Notamos, também, o aparecimento de um nível de energia em $E_v - 8,9$ eV, com características do orbital σ_{2p_z} da molécula de O₂ nas vizinhanças do dímero, como mostrada sua densidade de carga na figura 4.13(d). Finalmente, a última modificação verificada na estrutura de bandas do SnO₂ é a introdução de um

nível de energia logo abaixo do fundo da banda de valência, em $E_{\text{FBV}} - 0,06$ eV, com características semelhantes às dos orbitais π_{2p_x} e π_{2p_y} da molécula de O_2 , como pode ser verificado na figura 4.13(e).

Desta análise podemos concluir que o centro de oxigênio intersticial em SnO_2 , inicialmente posicionado no sítio P6, apresenta grandes distorções, para o dois estados de carga, levando formação de um dímero (O_i -O7). Além disso, pudemos verificar, através da análise das modificações introduzidas na estrutura de bandas do material e das densidades de carga parciais dos estados associados ao defeito, que o comportamento das ligações nas proximidades do defeito apresentam características muito

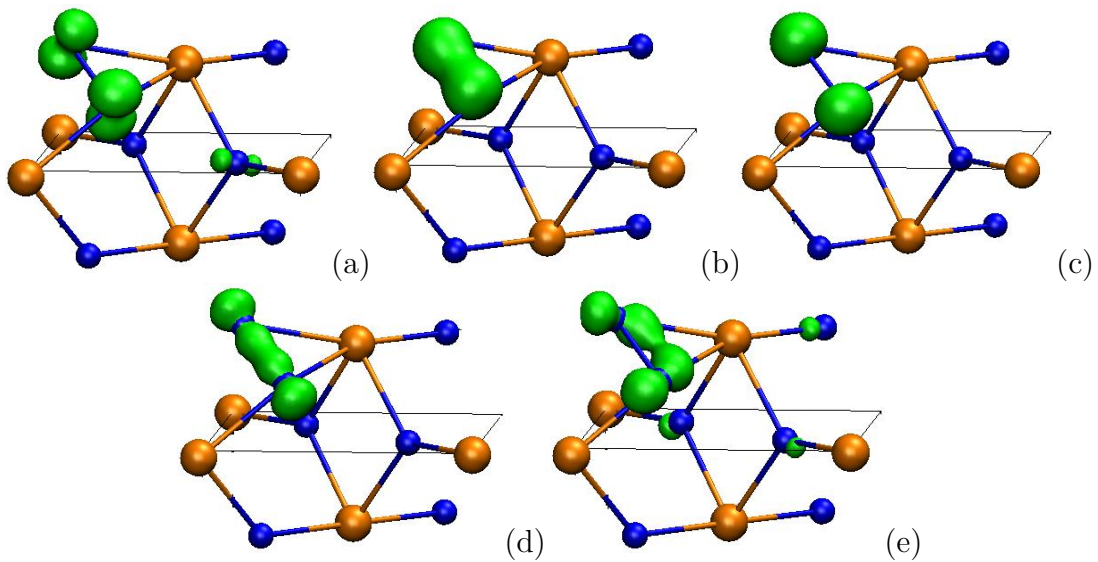


Figura 4.13: Densidades de carga para os níveis de energia do centro O_i^0 (P6) em SnO_2 , localizados energeticamente em: (a) $E_v - 0,19$ eV com características semelhantes às dos orbitais $\pi_{2p_x}^*$ e $\pi_{2p_y}^*$ da molécula de O_2 ; (b) $E_v - 21$ eV, com características do orbital σ_{2s} da molécula de O_2 ; (c) $E_v - 15$ eV, com características do orbital σ_{2s}^* da molécula de O_2 ; (d) $E_v - 8,9$ eV, com características do orbital σ_{2p_z} da molécula de O_2 ; (e) $E_{\text{FBV}} - 0,06$ eV, com características dos orbitais π_{2p_x} e π_{2p_y} da molécula de O_2 . E_{FBV} e E_v designam, respectivamente, o fundo e o topo da banda de valência do SnO_2 .

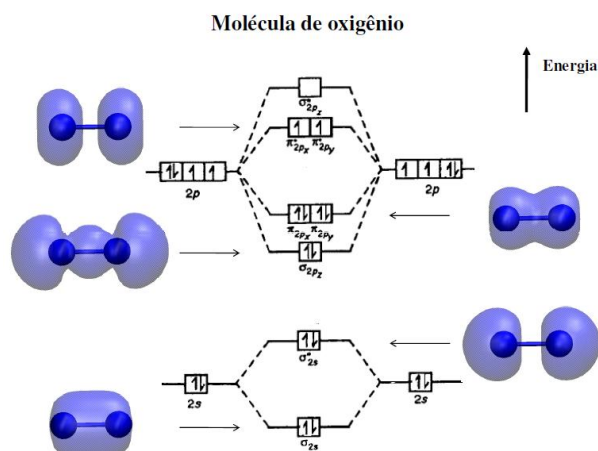


Figura 4.14: Níveis moleculares e suas respectivas densidades de carga para a molécula isolada de O₂.

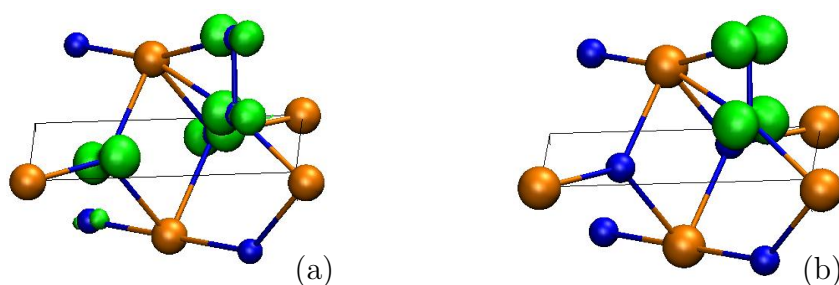


Figura 4.15: Densidades de carga ou de probabilidade para os níveis de energia do centro O₁⁺ (P6) em SnO₂, localizados energeticamente em: (a) $E_v - 0,64$ eV (elétron com *spin up*) e (b) $E_v + 0,09$ eV (estado desocupado com *spin dn*).

semelhantes às da molécula isolada de O₂.

Para verificar se este comportamento depende do sítio inicial, simulamos a impureza de oxigênio intersticial com configuração estrutural inicial no sítio P7, que tem uma simetria local mais alta. Estes resultados estão apresentados na próxima sub-seção.

4.4.2 O_i no sítio octaédrico P7

O defeito O_i com o átomo de oxigênio posto inicialmente na posição P7, mostrado na figura 4.1, tem a peculiaridade de estar em um sítio octaédrico e com simetria local C_{2h} . Neste caso, a impureza intersticial de oxigênio tem inicialmente como primeiros vizinhos seis átomos de oxigênio e como segundos vizinhos seis átomos de estanho, como mostrado na figura 4.16(a). Após a relaxação total do sistema, em um cálculo com restrição de simetria (C_{2h}), o átomo de oxigênio intersticial permanece na posição octaédrica como mostra a figura 4.16(b), rotulado por centro O_i -P7 *alinhado*. Quando a restrição de simetria é retirada o átomo de oxigênio intersticial se desloca em direção a um outro átomo de oxigênio primeiro vizinho, formando uma ligação sn2- O_i -O9, como mostrado na figura 4.16(c). A simetria final local é C_1 e este centro é rotulado por O_i -P7 *molecular*. Para o defeito neutro, após

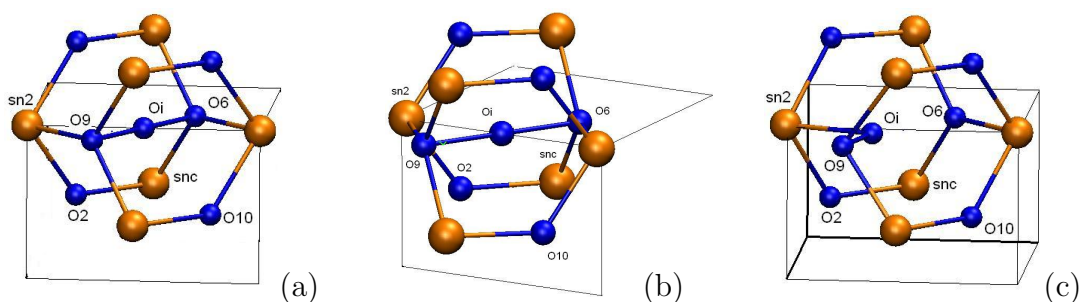


Figura 4.16: Configuração estrutural do centro O_i -P7 em SnO_2 , onde: (a) posição inicial dos átomos; (b) O_i^0 após relaxação total do sistema, permanecendo com simetria local C_{2h} (O_i -P7 *alinhado*) e (c) O_i^0 , após relaxação total do sistema, com simetria local C_1 (O_i -P7 *molecular*).

a relaxação total do sistema, observa-se um ganho de energia de aproximadamente 0,5 eV, como mostrado na figura 4.17. No caso do defeito no estado de carga positivo ocorre comportamento semelhante.

São apresentados na tabela 4.5 as principais distâncias interatômicas e ângulos de ligação para o centro O_i -P7 *alinhado*. As distâncias de ligação O-O, para os sistemas O_i^0 e O_i^+ , são de 1,847 Å e 1,824 Å respectivamente. Estes valores são 53% e 51% maiores que a distância de ligação para uma molécula de oxigênio (O_2) no

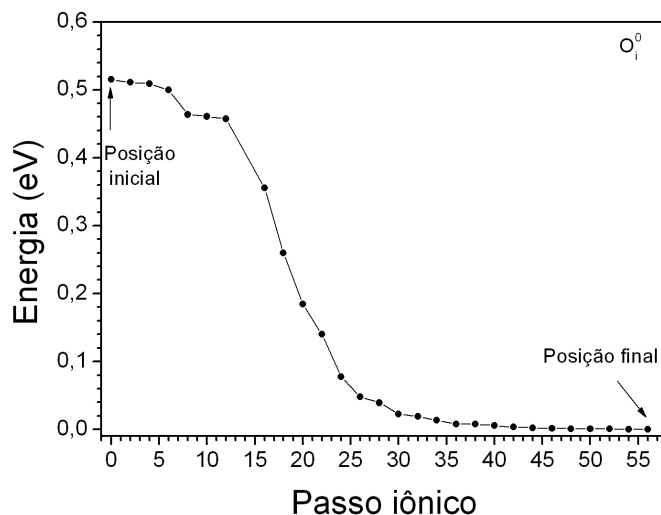


Figura 4.17: Energia total *versus* passos iônicos. As posições iniciais e finais correspondem, respectivamente, aos centros O_i-P7 *alinhado* e *molecular*.

estado de carga neutro (O₂⁰ - 1,2075 Å) e 65% e 63 % maiores que a da molécula ionizada (O₂¹⁺ - 1,1164 Å) [98]. A retirada de um elétron do sistema levou a uma redução na distância de ligação entre os dois pares de oxigênio (O_i-O₆ e O_i-O₉) no ambiente cristalino do SnO₂.

Como no caso O_i-P6, o centro O_i-P7 *molecular* apresenta deslocamento do átomo de defeito em direção a outro átomo de oxigênio. Este comportamento provoca distorções na região próxima ao defeito, levando o centro a não apresentar nenhuma simetria local. Conforme mostrado na tabela 4.6, os valores das distâncias de ligação O-O são de 1,494 Å e 1,426 Å para os centros O_i⁰ e O_i⁺, respectivamente. Estes valores são 24% e 18% maiores que a distância de ligação para uma molécula de oxigênio (O₂) no estado de carga neutro (O₂⁰ - 1,2075 Å) e 34% e 28% maiores que a da molécula ionizada (O₂¹⁺ - 1,1164 Å) [98].

Para estudar o comportamento energético deste defeito, a energia de formação do oxigênio intersticial nas duas configurações encontradas, foi determinada a partir da equação,

$$E^f[\text{O}_i^q] = E_{\text{tot}}[\text{O}_i^q] - E_{\text{tot}}[\text{SnO}_2] - \mu_{\text{O}} + q[E_{\text{F}} + E_{\text{v}} + \Delta V] \quad (4.4)$$

Tabela 4.5: Distâncias interatômicas d (Å) e ângulos de ligação A (graus) para o centro O_i -P7 *alinhado* no SnO_2 , nos estados de carga positivo e neutro.

	Inicial	O_i^+	O_i^0
$d[O9-sn2]$	2,050	2,134	2,138
$d[O_i-O6]$	1,714	1,824	1,847
$d[O_i-O9]$	1,714	1,824	1,847
$d[O_i-sn2]$	2,365	2,372	2,306
$A[O_i-O9-sn2]$	77,39	73,15	70,26

com $\mu_O = -4,93$ eV para a condição do sistema em equilíbrio com um ambiente rico em oxigênio. Para o caso O_i -P7 *molecular* o comportamento da energia de formação em função da variação do nível de Fermi é mostrado na figura 4.18(a). Observamos que para valores do nível de Fermi no intervalo $0 \leq E_F \leq 0,06$ eV, o estado de carga estável é o positivo e que para valores do nível de Fermi no intervalo $0,06 \leq E_F \leq 1,50$ eV, o estado de carga estável é o neutro. Portanto, este centro apresenta só um estado de transição (+/0) em $E_v + 0,06$ eV. Para o caso O_i -P7 *alinhado* o comportamento da energia de formação em função da variação do nível de Fermi é mostrado na figura 4.18(b). Observamos que para valores do nível de Fermi no intervalo $0 \leq E_F \leq 0,20$ eV, o estado de carga estável é o positivo e que para valores do nível de Fermi no intervalo $0,20 \leq E_F \leq 1,50$ eV, o estado de carga estável é o neutro. Portanto, este centro apresenta só um estado de transição (+/0) em $E_v + 0,20$ eV.

As posições dos autovalores de KS na região do gap, para os estados de carga positivo e neutro, para os casos O_i -P7 *molecular* e *alinhado*, são mostradas nas figuras 4.19(a) e (b), respectivamente. Em ambos os casos, o estado de carga neutro apresenta configuração eletrônica com camada fechada ($S=0$) e o estado de carga positivo tem $S=1/2$, sendo que o último nível de energia ocupado tem caráter p e está localizado no átomo de impureza O_i . No estado de carga neutro ele se localiza

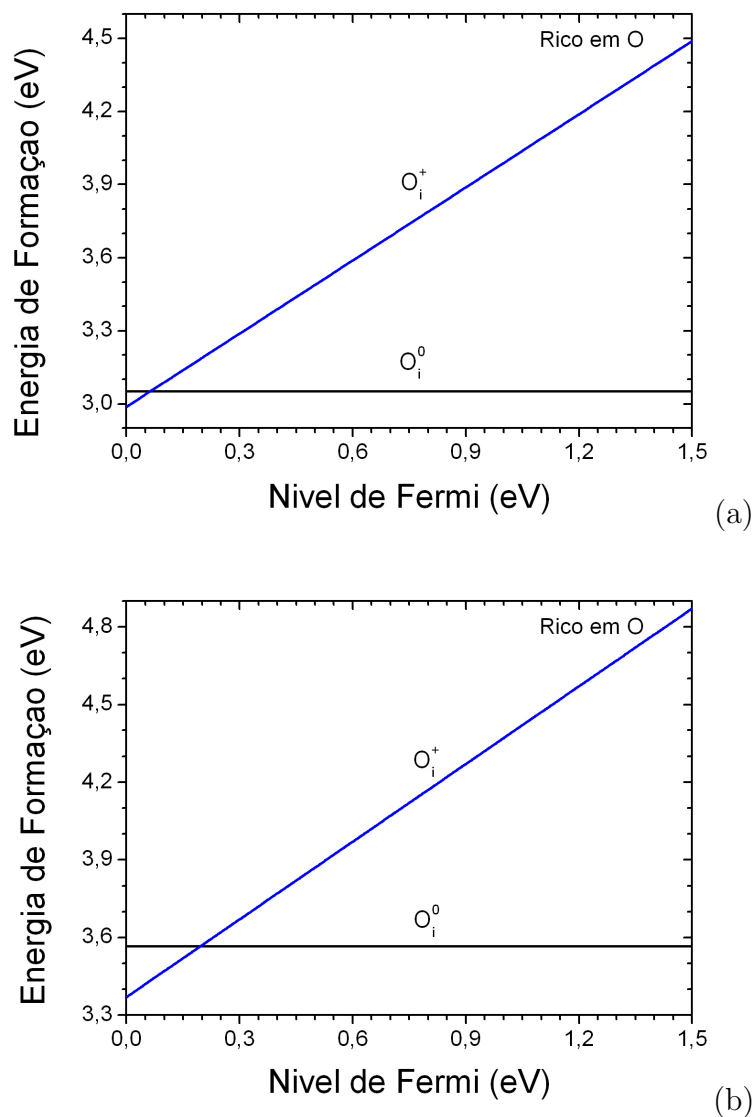
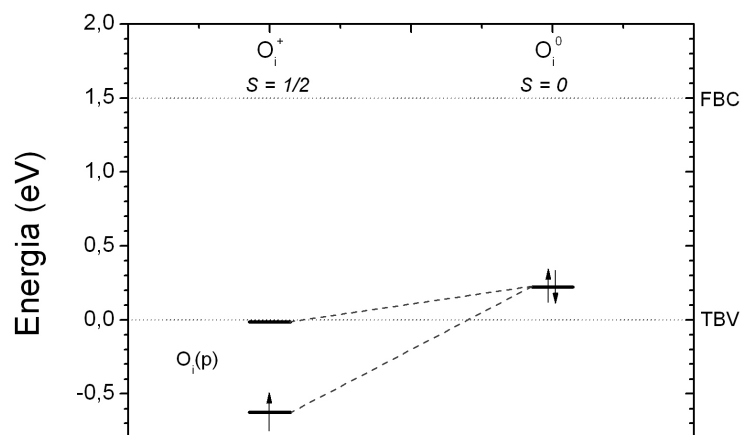
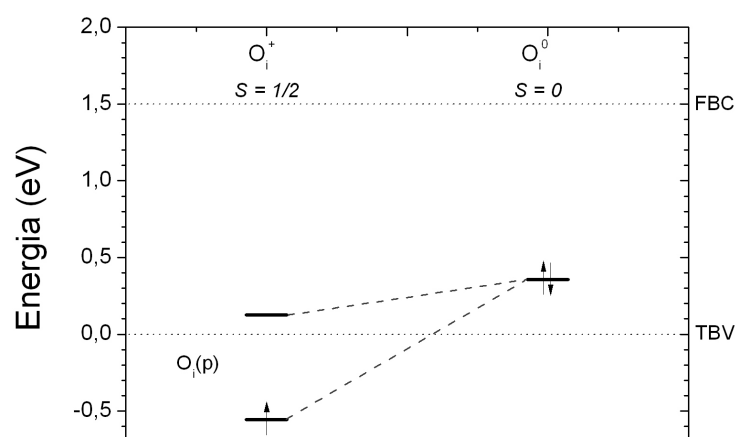


Figura 4.18: Energias de formação, em função do nível de Fermi, para os centros O_i⁰ e O_i⁺, com configuração estrutural iniciando no sítio P7: (a) *molecular*, com energia de transição (+/0) em E_v + 0,06 eV e (b) *alinhado*, com energia de transição (+/0) em E_v + 0,20 eV. E_v é a energia do topo da banda de valência, transladada para o zero de energia.



(a)



(b)

Figura 4.19: Autovalores de energia de KS, no ponto Γ , na região do *gap*, para os dois estados de carga da impureza O_i -P7: (a) *molecular* e (b) *alinhado*. A ocupação dos níveis de energia está dada pelo número de setas \uparrow e \downarrow , representando *spin up* e *down*, respectivamente.

Tabela 4.6: Distâncias interatômicas d (Å) e ângulos de ligação A (graus) para o centro O_i-P7 *molecular* no SnO₂, nos estados de carga positivo e neutro.

	Inicial	O _i ⁰	O _i ⁺
d[O9-sn2]	2,050	2,561	2,533
d[Oi-O6]	1,714	2,521	2,510
d[Oi-O9]	1,714	1,494	1,426
d[Oi-sn2]	2,365	1,986	2,030
A[Oi-O9-sn2]	77,4	50,7	53,2

no gap do SnO₂, enquanto que no estado de carga positivo, devido ao desdobramento de exchange, o estado ocupado com *spin up* fica ressonante na banda de valência e o estado vazio com *spin down* localiza-se no gap, praticamente degenerado com o topo da banda de valência.

Além das modificações introduzidas na região do gap do material para o centro O_i-P7 *molecular*, nos dois estados de carga, pudemos perceber que existe a introdução de uma banda muito estreita, caracterizada pela interação dos estados 2s da impureza e do átomo de oxigênio O9 (dímero O_i-O9), localizada em $E_v - 21$ eV, região das bandas profundas compostas pelos estados 4d do Sn e 2s dos outros átomos de O do material. A densidade de carga parcial desta banda, para o centro no estado de carga neutro, está mostrada na figura 4.20(a), a qual está localizada na região do dímero e apresenta características semelhantes ao orbital ligante σ_{2s} da molécula isolada de O₂ (figura 4.14). Outra modificação observada na banda, em aproximadamente $E_v - 15$ eV, é a introdução de um nível de energia, relacionado com a região da formação do dímero, que apresenta características semelhantes às do orbital σ_{2s}^* da molécula de O₂, como mostra sua densidade de carga na figura 4.20(b). Notamos, também, o aparecimento de um nível de energia em $E_v - 6,9$ eV, com características do orbital σ_{2p_z} da molécula de O₂ nas vizinhanças do dímero, como mostrada sua densidade de carga na figura 4.20(c). Ocorre também a introdução de

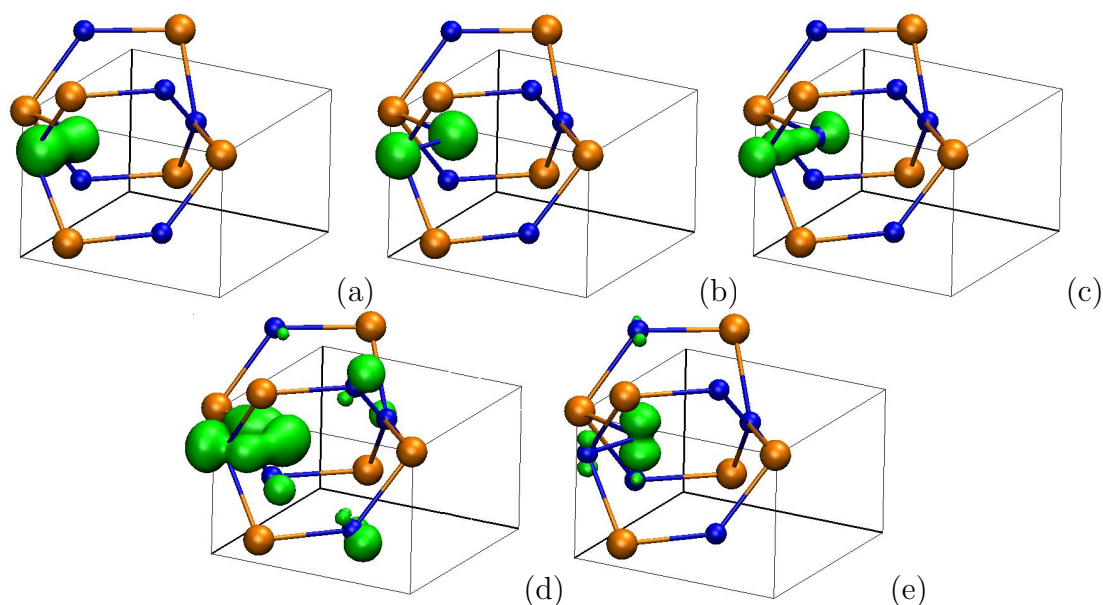


Figura 4.20: Densidades parciais de carga para os níveis de energia, introduzidos na banda do SnO_2 pelo centro O_i^0 -P7 *molecular*, em: (a) $E_v - 21,0$ eV, com características do tipo orbital σ_{2s} da molécula de O_2 ; (b) $E_v - 15,0$ eV, com características do tipo orbital σ_{2s}^* da molécula de O_2 ; (c) $E_v - 6,9$ eV, com características do tipo orbital σ_{2p_z} da molécula de O_2 ; (d) $E_v - 6,1$ eV, com características do tipo orbitais π_{2p_x} e π_{2p_y} da molécula de O_2 e (e) $E_v + 0,10$ eV com características semelhantes às dos orbitais $\pi_{2p_x}^*$ e $\pi_{2p_y}^*$ da molécula de O_2 . E_v designa o topo da banda de valência.

um nível de energia logo abaixo do fundo da banda de valência, em $E_v - 6,1$ eV, com características semelhantes às dos orbitais π_{2p_x} e π_{2p_y} da molécula de O_2 , como pode ser verificado na figura 4.20(d). A densidade de carga parcial associada ao nível de energia introduzido no gap, que apresenta características semelhantes às dos orbitais $\pi_{2p_x}^*$ e $\pi_{2p_y}^*$ da molécula de O_2 , está mostrada na figura 4.20(e). Desta análise podemos concluir que o centro de oxigênio intersticial em SnO_2 , inicialmente posicionado no sítio P7, e que apresenta configuração final rotulada por O_i -P7 *molecular*, apresenta grandes distorções, para o dois estados de carga, levando formação de um dímero (O_i -O9), da mesma forma que o centro O_i -P6, mostrado na seção anterior. Além disso, pudemos verificar, através da análise das modificações introduzidas na

estrutura de bandas do material e das densidades de carga parciais dos estados associados ao defeito, que o comportamento das ligações nas proximidades deste defeito apresentam características muito semelhantes às da molécula isolada de O₂.

Por outro lado, para o centro denominado O_i-P7 *alinhado*, não observamos níveis de energia correspondentes a orbitais moleculares do tipo da molécula de O₂. A densidade de carga parcial associada ao nível de energia introduzido no gap, para o centro no estado de carga neutro, está mostrada na figura 4.21(a), evidenciando o caráter p localizado no átomo de O_i. As interações entre os átomos de oxigênio rotulados por O6, O_i e O9 introduzem níveis de energia na banda do SnO₂ situados em $E_v - 19,4$ eV e em $E_v - 5,0$ eV. A densidade de carga parcial do primeiro deles é uma interação entre os orbitais do tipo s dos três átomos de oxigênio, enquanto que a densidade de carga parcial do segundo está associado a uma interação entre os orbitais do tipo p dos três átomos de oxigênio. Estes resultados podem ser observados no comportamento das densidades de carga mostradas nas figuras 4.21(b) e (c), respectivamente.

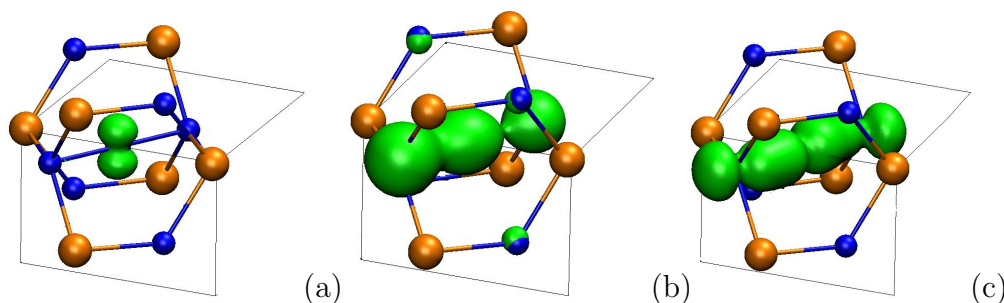


Figura 4.21: Densidades parciais de carga para os níveis de energia, introduzidos na banda do SnO₂ pelo centro O_i-P7 *alinhado*, em: (a) $E_v + 0,36$ eV com caráter p localizado no átomo de O_i; (b) $E_v - 19,4$ eV, com hibridização dos orbitais s dos três átomos de oxigênio e (c) $E_v - 5$ eV, com hibridização dos orbitais p dos três átomos de oxigênio. E_v designa o topo da banda de valência.

Desta análise podemos concluir que o centro de oxigênio intersticial em SnO₂, inicialmente posicionado no sítio P7, e que apresenta configuração final rotulada por O_i-P7 *alinhado*, não apresenta grandes distorções, mantém a simetria inicial C_{2h}, tem

energia de formação de aproximadamente 0,4 eV maior que o centro $\text{O}_i\text{-P7}$ *molecular* e, diferentemente do centro $\text{O}_i\text{-P6}$, não apresenta características semelhantes às da molécula isolada de O_2 .

4.5 Estanho intersticial (Sn_i)

O defeito de estanho intersticial (Sn_i) em SnO_2 foi simulado inserido-se um átomo de estanho no sítio P7. Este defeito foi simulado nos estados de carga quatro vezes positivo e triplamente positivo. As configurações estruturais locais do defeito de Sn_i em SnO_2 , com os átomos nas posições ideais e depois do sistema ser totalmente relaxado, para o estado de carga Sn_i^{4+} , estão mostradas nas figuras 4.22(a) e (b), respectivamente.

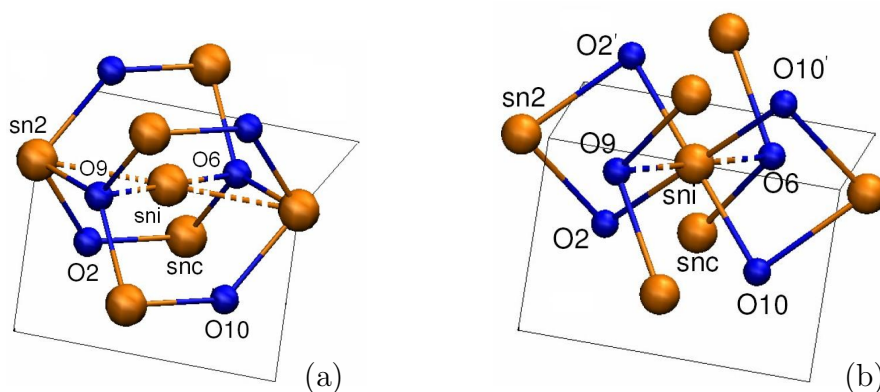


Figura 4.22: Configuração estrutural do centro Sn_i em SnO_2 , mostrando, na região do defeito, as posições dos átomos: (a) na configuração ideal do cristal (inicial) e (b) depois da relaxação total dos átomos, para o centro Sn_i^{4+} .

A tabela 4.7 mostra as distâncias interatômicas e os ângulos de ligação entre o átomo de defeito intersticial de estanho e seus vizinhos na rede, nas configurações inicial e final relaxada, para os centros Sn_i^{4+} e Sn_i^{3+} . As relaxações não quebram a simetria local inicial e a impureza de estanho intersticial, para os estados de carga estudados, mantém a simetria C_{2h} . Com isso, os átomos rotulados por O6 e O9 são equivalentes, assim como os átomos rotulados por O2 e O10.

Tabela 4.7: Distâncias interatômicas d (Å) e ângulos de ligação A (graus) para a impureza intersticial de estanho no SnO₂, com posições atômicas iniciais no sítio P7 e posições relaxadas, para os centros Sn_i⁴⁺ e Sn_i³⁺. Os rótulos dos átomos está de acordo com a figura 4.22(b).

	Inicial	Sn _i ⁴⁺	Sn _i ³⁺
d[snc-O2]	2,046	2,236	2,226
d[sni-sn2]	2,365	2,798	2,802
d[sni-O6]	1,714	1,940	1,945
d[sni-O2]	2,332	2,078	2,082
d[sn2-O9]	2,050	2,327	2,320
d[sni-snc]	2,850	3,060	3,060
d[snc-sn2]	3,700	4,185	4,189
A[O9-sni-O10]	90,0	88,3	88,2
A[sni-O9-sn2]	77,4	81,4	81,6
A[O2-sni-O10]	94,6	96,6	96,5

Inicialmente, a impureza de estanho intersticial, rodeada por seis átomos de oxigênio primeiros vizinhos, tem dois átomos de oxigênio (O6 e O9) a uma distância interatômica de 1,714 Å, enquanto os outros quatro átomos de oxigênio (O2, O2', O10 e O10') estão a uma distância de 2,332 Å. A relaxação dos átomos do sistema faz com que a distância sni-O6 aumente e a distância sni-O2 diminua, para os dois estados de carga do centro. Considerando um volume esférico em torno do sítio do estanho intersticial, de raio igual à média das distâncias entre o Sn_i e os seis átomos de O primeiros vizinhos, observa-se que após a relaxação este volume diminui, em relação ao sistema antes da relaxação, da ordem de 12%. Esta relaxação dos átomos de oxigênio primeiros vizinhos do defeito provoca um enfraquecimento ou mesmo uma quebra nas ligações dos átomos de oxigênio com seus vizinhos de

estanho da rede, fazendo com que as distâncias interatômicas snc-O2 e sn2-O9 , que eram inicialmente de 2,046 e 2,050 Å, respectivamente, aumentem de 9% a 14%, dependendo do estado de carga do centro. Com isso, os seis átomos de estanho segundos vizinhos do defeito passam a fazer ligações, essencialmente, somente com cinco átomos de oxigênio, pois suas distâncias aos átomos de oxigênio primeiros vizinhos do Sn_i passam a ser de 2,240 Å, 7% maior que a maior distância sni-O do centro de defeito. Assim, a vizinhança local do defeito intersticial de estanho, na posição P7, depois da relaxação total das posições iônicas, apresenta seis átomos de oxigênio, muito semelhante àquela do átomo de estanho no cristal perfeito. Para facilitar a comparação da configuração local da unidade sniO_6 , para o centro Sn_i^{4+} em SnO_2 , com a da unidade sncO_6 do cristal, apresentamos, na figura 4.23(a) e (b), a definição dos ângulos de ligação da unidade sncO_6 na rede cristalina e da unidade sniO_6 no centro Sn_i^{4+} , respectivamente. No cristal perfeito, os ângulos de ligação são

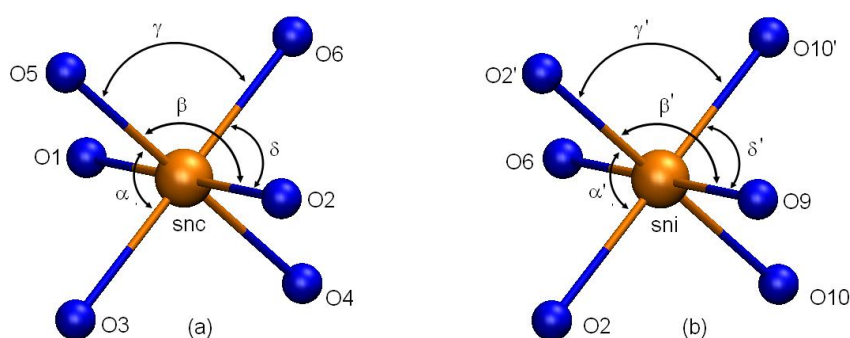


Figura 4.23: Ângulos de ligação nas unidades SnO_6 (a) do cristal perfeito, onde o átomo de estanho, rotulado por snc , tem como primeiros vizinhos seis átomos de oxigênio, rotulados O1 à O6 e (b) do centro Sn_i^{4+} em SnO_2 , onde a impureza de estanho intersticial, rotulada por sni , tem como primeiros vizinhos seis átomos de oxigênio, rotulados por O2, O2', O10, O10', O6 e O9.

$\alpha = 101,2^\circ$, $\beta = 90,0^\circ$, $\gamma = 78,8^\circ$ e $\delta = 90,0^\circ$, enquanto que para o centro de defeito Sn_i^{4+} encontramos que $\alpha' = 83,4^\circ$, $\beta' = 88,3^\circ$, $\gamma' = 96,6^\circ$ e $\delta' = 91,7^\circ$. Assim, a distorção da rede, ao redor da impureza, leva ao enfraquecimento ou à quebra de

algumas ligações do cristal, levando o átomo de defeito a apresentar uma vizinhança muito semelhante à de um átomo de estanho da rede.

Para analisar o comportamento energético desta impureza, calculamos a energia de formação do centro, nos dois estados de carga, de acordo com a expressão,

$$E^f[\text{Sn}_i^q] = E_{\text{tot}}[\text{Sn}_i^q] - E_{\text{tot}}[\text{SnO}_2] - \mu_{\text{Sn}} + q[E_F + E_v + \Delta V] \quad (4.5)$$

com $\mu_{\text{Sn}} = -4,01$ eV para a condição do sistema em equilíbrio com um ambiente rico em estanho. A figura 4.24 mostra a energia de formação para os centros Sn_i^{4+} e Sn_i^{3+} , em função da variação da energia de Fermi ($0 \leq E_F \leq E_g$). Este gráfico

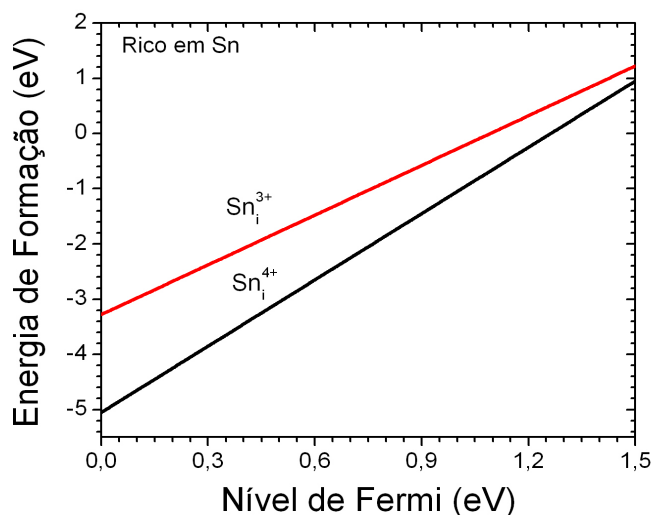


Figura 4.24: Energias de formação para a impureza intersticial de estanho em SnO₂, com configuração inicial no sítio P7, em função da variação da energia do nível de Fermi ($0 \leq E_F \leq E_g$), para os estados de carga Sn_i^{4+} e Sn_i^{3+} , mostrando que só o centro Sn_i^{4+} é estável, para qualquer valor da energia do nível de Fermi.

mostra que o único estado de carga estável, para toda a região do gap, é o quatro vezes positivo, mostrando que este centro de defeito só existiria em materiais com dopagem tipo-p, ou emparelhado com um centro profundo do tipo doador.

A introdução de um átomo de estanho, em um sítio intersticial do material, acrescenta 14 elétrons ao sistema ($4d^{10}5s^25p^2$). Como vimos, na análise das distâncias

de ligação, ocorre na rede uma grande distorção local e uma mudança substancial nas ligações, a qual é responsável por algumas modificações na estrutura de bandas do material. A primeira delas é a introdução de uma banda muito estreita, caracterizada pelos estados 4d da impureza, localizada na região da banda profunda composta pelos estados 4d dos átomos de estanho da rede. A segunda é caracterizada por pequenas perturbações nos estados deslocalizados que compõem a banda de valência do material, que apresentam interações $\text{sn}_i(\text{p})\text{-O}(\text{p})$. A última delas é a introdução de dois estados ocupados, parcialmente localizados na região do defeito, ressonantes na banda de condução, que são compostos pelos orbitais s dos átomos de estanho vizinhos ao defeito. Com isso, o centro só se torna estável com a remoção desses quatro elétrons do sistema. Para analisar esta última modificação, apresentamos na figura 4.25 os autovalores de KS, no ponto Γ , na região do gap, para os dois estados de carga da impureza intersticial de estanho em SnO_2 .

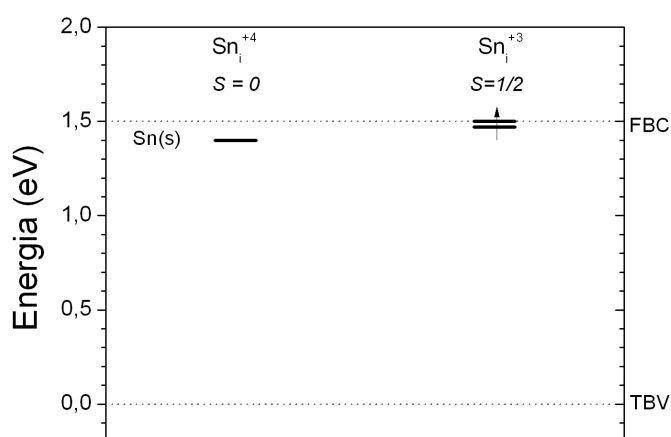


Figura 4.25: Autovalores de energia de KS, no ponto Γ , na região do gap, para os dois estados de carga da impureza intersticial de estanho, com configuração inicial no sítio P7. A ocupação dos níveis de energia está dada pelo número de setas \uparrow e \downarrow , representando *spin up* e *down*, respectivamente.

De acordo com os autovalores de energia de KS, no ponto Γ , o centro Sn_i^{4+} a-

presenta configuração eletrônica de camada fechada ($S=0$), com um nível de energia desocupado no gap, próximo do fundo da banda de condução, composto essencialmente pelos orbitais s dos átomos de estanho vizinhos à impureza. O centro Sn_i^{3+} apresenta spin $S=1/2$ e o estado ocupado com um elétron, com *spin up*, encontra-se praticamente ressonante com o fundo da banda de condução. Já o nível desocupado, com *spin down*, é ressonante na banda de condução, explicando porque só o estado de carga quatro vezes positivo é estável.

4.6 Antisítio de oxigênio (Sn_O) na simetria C_{2v}

O defeito de antisítio de oxigênio Sn_O foi simulado substituindo-se um átomo de oxigênio por um átomo de estanho no sítio P8, mostrado na figura 4.1. A configuração estrutural inicial tem simetria local C_{2v} , como mostra a figura 4.26(a). Inicialmente, com o objetivo de estudar as propriedades do antisítio ideal, os cálculos da relaxação do sistema foram efetuados mantendo-se a simetria local do sistema. Desse modo, a movimentação dos íons ficou restrita durante a relaxação, significando que o sistema foi simulado sob efeito de *constrain* de simetria². As figuras 4.26(a) e (b) ilustram a movimentação do defeito de estanho, mostrando as configurações estruturais inicial e final.

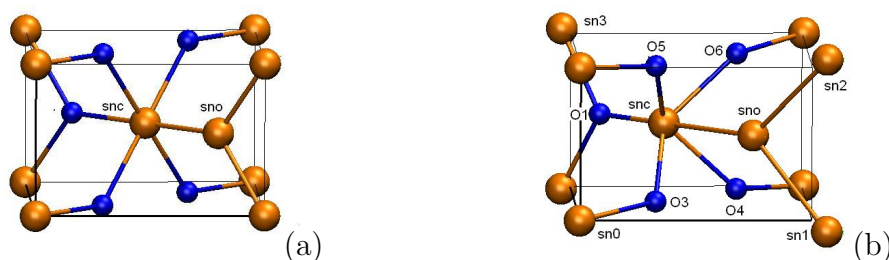


Figura 4.26: Configuração estrutural do sistema, na região do defeito, para o antisítio Sn_O em SnO_2 , na simetria C_{2v} : (a) átomos nas posições ideais cristalinas e (b) depois da relaxação total eletrônica e iônica.

²Uma discussão sobre os efeitos de restrição de simetria é feita no capítulo 2.

As distâncias interatômicas e os ângulos de ligação para os centros Sn_O⁴⁺ e Sn_O³⁺, nas configurações inicial e final relaxada, estão dados na tabela 4.8. Como os átomos

Tabela 4.8: Distâncias interatômicas d (Å) e ângulos de ligação A (graus) para o defeito de antisítio de oxigênio no SnO₂, com posição inicial P8 e posição relaxada com restrição de simetria C_{2v}, para os centros Sn_O⁴⁺ e Sn_O³⁺.

	Inicial	Sn _O ⁴⁺	Sn _O ³⁺
d[sno-snc]	2,050	2,469	2,424
d[sno-sn1]	2,046	2,713	2,670
d[snc-O5]	2,046	2,061	2,100
d[snc-O1]	2,050	1,779	1,800
A[O1-sns-sno]	180,0	180,0	180,0
A[O5-snc-O4]	180,0	128,8	142,9
A[O3-snc-O5]	101,2	85,7	93,4
A[O3-snc-O4]	78,8	72,7	74,8

rotulados por O3, O4 e O6 são equivalentes ao átomo de oxigênio O5, somente algumas distâncias interatômicas e alguns ângulos representativos das configurações são mostrados. Como pode ser visto, ocorre uma movimentação iônica do átomo de estanho intersticial, principalmente na direção de uma linha imaginária que passa pelo defeito de estanho (sno) e o átomo de estanho central (snc), de acordo com a figura 4.26(b). Devido a esta movimentação iônica, as distâncias de ligação sno-snc e sno-sn1 aumentam da ordem de 19% e 32%, respectivamente, para os dois estados de carga, relativamente às posições iniciais. Continuando com a comparação, percebemos que as distâncias snc-O5 mudam pouco, enquanto as distâncias snc-O1 diminuem de aproximadamente 12%, para os centros Sn_O⁴⁺ e Sn_O³⁺. Observamos, também, uma certa deformação na rede, com a diminuição dos ângulos A[O5-snc-

O4], A[O3-snc-O5] e A[O3-snc-O4].

Examinamos o comportamento energético do antisítio de oxigênio ideal através de cálculos das energias de formação do defeito, para os estados de carga triplamente e quatro vezes positivo utilizando a expressão

$$E^f[\text{Sn}_\text{O}^q] = E_{\text{tot}}[\text{Sn}_\text{O}^q] - E_{\text{tot}}[\text{SnO}_2] - \mu_{\text{Sn}} + \mu_{\text{O}} + q[E_{\text{F}} + E_{\text{v}} + \Delta V], \quad (4.6)$$

com $\mu_{\text{Sn}} = -4,01$ eV e $\mu_{\text{O}} = -7,84$ eV para a condição do sistema em equilíbrio com um ambiente rico em estanho. O comportamento da energia de formação, apresentado na figura 4.27, mostra que o único estado de carga estável, para toda a região do gap, é o quatro vezes positivo: Sn_O^{4+} . Assim, este centro não apresenta nenhuma energia de transição no gap, podendo ser estável somente em materiais dopados do tipo-p.

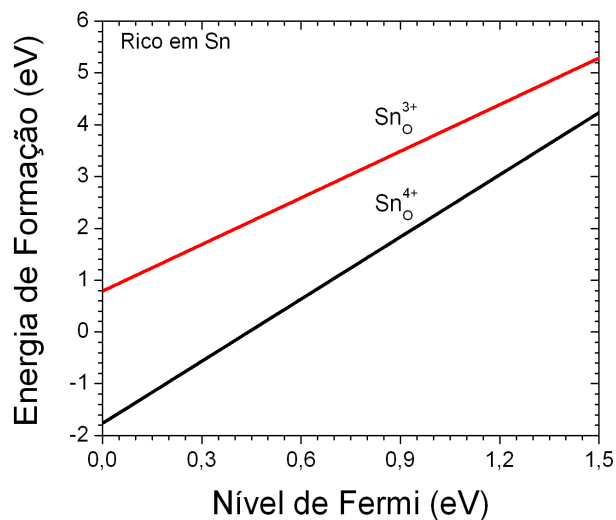


Figura 4.27: Energias de formação para o antisítio de oxigênio em SnO₂, com configuração inicial no sítio P8 (figura 4.1), em função da variação da energia do nível de Fermi ($0 \leq E_{\text{F}} \leq E_{\text{g}}$), para os estados de carga Sn_O^{4+} e Sn_O^{3+} .

Para finalizar a análise do centro Sn_O em SnO₂, com restrição de simetria C_{2v} , apresentamos na figura 4.28 os autovalores de KS, no ponto Γ , na região do gap, para os dois estados de carga. O centro Sn_O^{4+} apresenta configuração eletrônica de

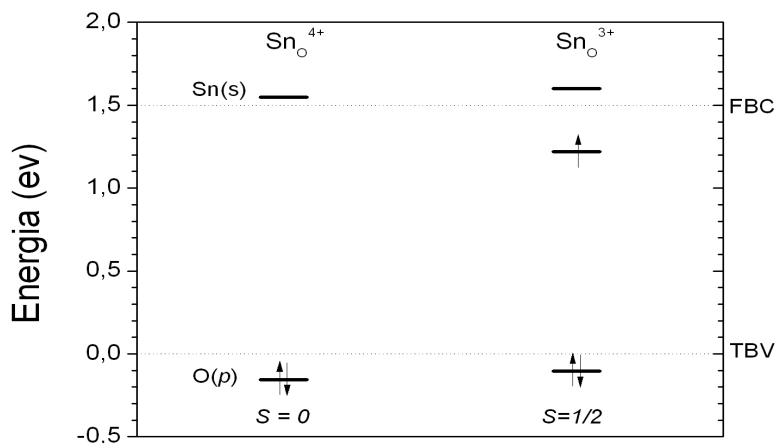


Figura 4.28: Autovalores de energia de KS, no ponto Γ , na região do gap, para os dois estados de carga do antisítio de oxigênio, com configuração inicial no sítio P8 e com restrição de simetria C_{2v} . A ocupação dos níveis de energia está dada pelo número de setas \uparrow e \downarrow , representando *spin up* e *down*, respectivamente.

camada fechada ($S=0$). Na região do defeito aparece um nível de energia ressonante na banda de valência, composto essencialmente pelos orbitais p dos cinco átomos de oxigênio vizinhos à impureza. O centro Sn_O^{3+} apresenta spin $S=1/2$ e o estado ocupado com um elétron, com *spin up*, encontra-se praticamente ressonante com o fundo da banda de condução, enquanto o desocupado, com *spin down*, é ressonante na banda de condução, explicando porque só o estado de carga quatro vezes positivo é estável.

Para compreender as modificações causadas na estrutura eletrônica do SnO_2 pelo defeito de antisítio de oxigênio, podemos imaginar a formação deste defeito como a criação de uma vacância de oxigênio e posterior introdução de um átomo de estanho no lugar da vacância. Para analisar os estados eletrônicos do centro Sn_O^{4+} , propomos que ele seja uma interação entre o centro V_O^{2+} com um átomo de Sn^{2+} , colocado na posição da vacância. De acordo com os resultados apresentados para a vacância de oxigênio no estado de carga duplamente positivo (seção 1.2), temos um

nível ressoante na banda de valência, com características de orbital p dos átomos de oxigênio, e um nível desocupado no gap, com características de orbital s dos átomos de estanho. Ao introduzirmos um átomo de estanho, duplamente positivo, na posição da vacância de oxigênio, introduzimos dois elétrons p do estanho no sistema. A hibridização entre os orbitais p do Sn e p dos cinco átomos de O vizinhos, continua ocorrendo, formando o topo da banda de valência do sistema, deixando somente um orbital p ressonante na banda de valência, associado ao sexto átomo de oxigênio vizinho do Sn. Os níveis de energia introduzidos pelo defeito possuem características deslocalizados, independentemente do estado de carga.

Ao retirarmos a restrição sobre a simetria local do defeito, efetuando cálculos na simetria local C₁, encontramos que o defeito Sn_O não é estável. Ou seja, o átomo de estanho inicialmente colocado na posição cristalina de um átomo de oxigênio, desloca-se na direção de um sítio intersticial octaédrico, formando o defeito complexo Sn_i+V_O. Este comportamento está discutido com mais detalhes na próxima seção deste capítulo.

4.7 Defeito complexo Sn_i+V_O

Inicialmente para a simulação deste defeito complexo, foi retirado um átomo de oxigênio do sítio P8 e um átomo de estanho foi inserido no sítio octaédrico P4. No entanto, partindo do cálculo do centro Sn_O em SnO₂, retirando as restrições de simetria, percebemos que o sistema evolui para o defeito complexo Sn_i + V_O, com um ganho de energia de 4,24 eV. Foi verificado que após a relaxação total deste centro, o átomo de estanho move-se do sítio inicial, mostrado na figura 4.26(b), para o sítio intersticial octaédrico P4, como mostra a figura 4.29. A seta mostra o caminho percorrido pelo átomo de estanho. Vale a pena ressaltar que se os cálculos sem restrições de simetria são iniciados a partir da configuração estrutural ideal do centro Sn_O⁴⁺, ele evolui, também, para a formação do par de defeito (Sn_i + V_O)⁴⁺, com uma diminuição de aproximadamente 20 eV na energia total. Na figura 4.30 é mostrada, para o processo de relaxação descrito acima, o gráfico da energia total do sistema *versus* passos iônicos.

Do gráfico da variação da energia total do sistema em função dos passos iônicos,

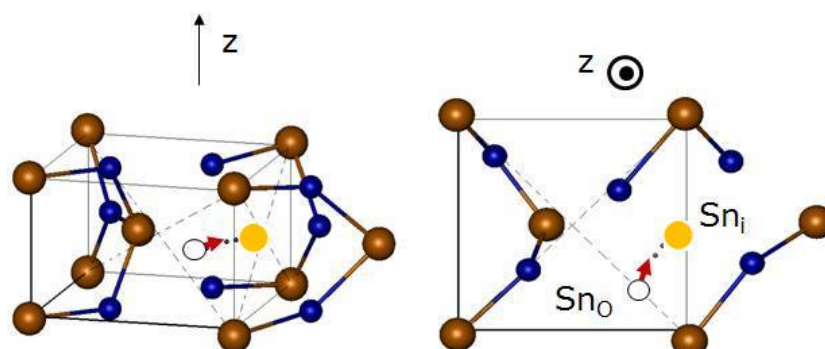


Figura 4.29: Posições atômicas, na região da supercélula de SnO_2 , onde ocorre a formação do defeito complexo $\text{Sn}_i + V_O$, a partir das posições do defeito Sn_O . A seta indica o caminho percorrido pelo átomo de estanho.

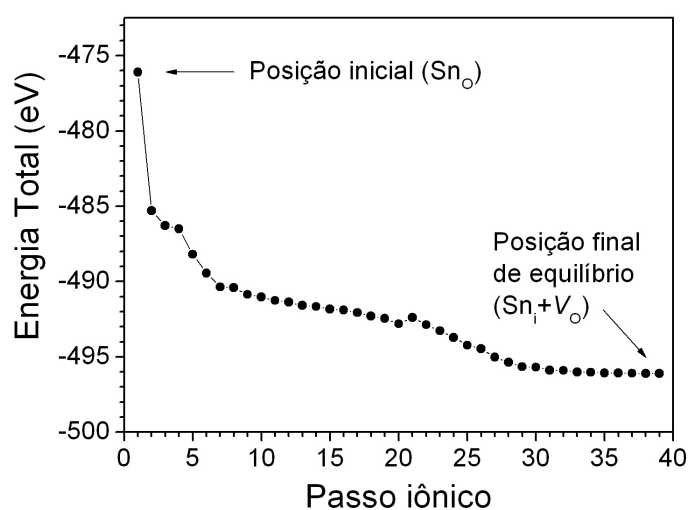


Figura 4.30: Energia total *versus* passos iônicos, mostrando a evolução da energia do sistema desde as posições atômicas iniciais (configuração ideal do centro isolado Sn_O^{4+}), até a configuração final, com a formação do centro complexo $(\text{Sn}_i + V_O)^{4+}$.

podemos inferir que o centro complexo $\text{Sn}_i + V_O$, composto por uma vacância de oxigênio adjacente à uma impureza intersticial de estanho, é mais estável que o

antisítio de oxigênio (Sn_O), considerando ambos sistemas em equilíbrio com um ambiente rico em estanho. Este tipo de resultado também é observado para o caso do centro de antisítio de estanho (O_{Sn}), que será discutido na próxima seção, indicando que o centro complexo $\text{O}_\text{i} + \text{V}_{\text{Sn}}$, composto por uma vacância de estanho adjacente à uma impureza intersticial de oxigênio, é mais estável que o antisítio de estanho, considerando ambos sistemas em equilíbrio com um ambiente rico em oxigênio.

Para examinar o comportamento energético do complexo $\text{Sn}_\text{i} + \text{V}_\text{O}$, calculamos as energias de formação do defeito, para os estados de carga triplamente e quatro vezes positivo, utilizando a equação,

$$E^f[(\text{Sn}_\text{i} + \text{V}_\text{O})^q] = E_{\text{tot}}[(\text{Sn}_\text{i} + \text{V}_\text{O})^q] - E_{\text{tot}}[\text{SnO}_2] - \mu_{\text{Sn}} + \mu_{\text{O}} + q[E_{\text{F}} + E_{\text{v}} + \Delta V], \quad (4.7)$$

com $\mu_{\text{Sn}} = -4,01$ eV e $\mu_{\text{O}} = -7,84$ eV para a condição do sistema em equilíbrio com um ambiente rico em estanho. Na figura 4.31 mostramos o gráfico das energias de formação em função da variação do nível de Fermi E_{F} , onde $0 \leq E_{\text{F}} \leq E_{\text{g}}$, com $E_{\text{g}} = 1,50$ eV, para os centros $(\text{Sn}_\text{i} + \text{V}_\text{O})^{3+}$ e $(\text{Sn}_\text{i} + \text{V}_\text{O})^{4+}$. Deste gráfico

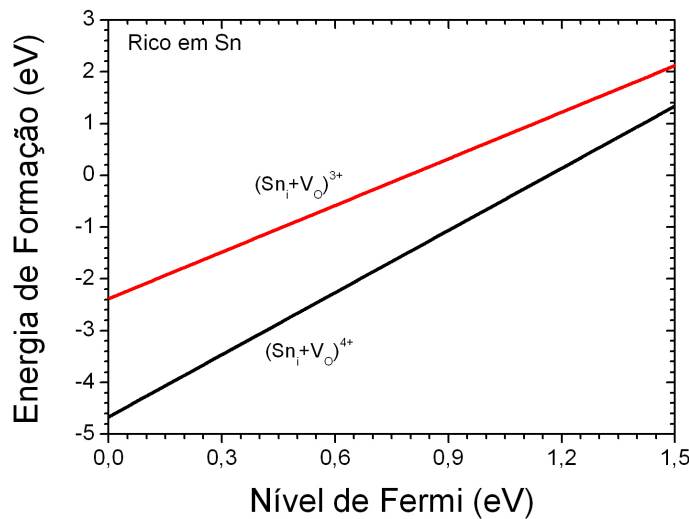


Figura 4.31: Energias de formação para os pares de defeito $(\text{Sn}_\text{i} + \text{V}_\text{O})^{3+}$ e $(\text{Sn}_\text{i} + \text{V}_\text{O})^{4+}$ em SnO₂, em função da variação da energia do nível de Fermi ($0 \leq E_{\text{F}} \leq E_{\text{g}}$).

podemos concluir que, mesmo depois da relaxação total, sem imposição de qualquer restrição de simetria e para qualquer valor da energia do nível de Fermi, o único estado de carga estável é o quatro vezes positivo: $(\text{Sn}_\text{i} + \text{V}_\text{O})^{4+}$. Como no caso

do centro Sn_O , este centro complexo não apresenta nenhuma energia de transição no gap, podendo ser estável somente em materiais dopados do tipo-p. Isto indica que o comportamento da energia de formação é predominantemente governado pelo estanho intersticial.

É interessante comparar, em um mesmo gráfico, as energias de formação dos defeitos isolados V_O^{2+} , V_O^0 , Sn_i^{4+} e Sn_O^{4+} (em simetria C_{2v}), com o defeito complexo $(\text{Sn}_i + V_O)^{4+}$. Para isso, mostramos na figura 4.32 as energias de formação destes defeitos em função da variação do valor da energia de Fermi. Podemos observar

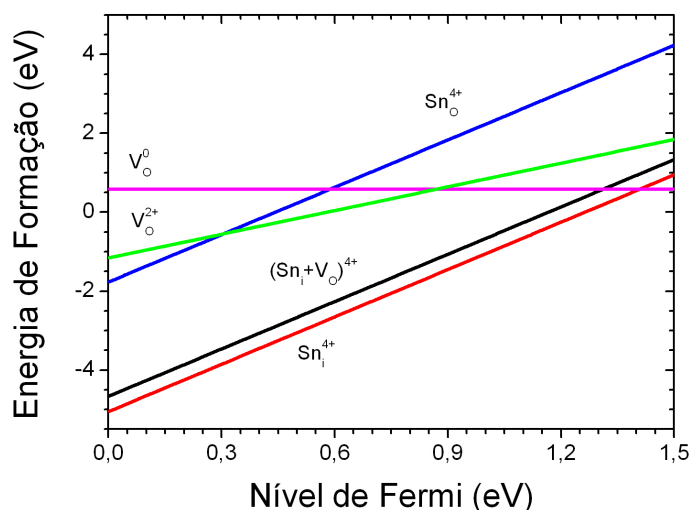


Figura 4.32: Energias de formação em função da variação do nível de Fermi dos defeitos nativos Sn_i^{4+} , $(\text{Sn}_i + V_O)^{4+}$, Sn_O^{4+} (com restrição de simetria C_{2v}), V_O^{2+} e V_O^0 .

que o defeito isolado Sn_i^{4+} é somente 0,34 eV mais estável que o defeito complexo $(\text{Sn}_i + V_O)^{4+}$, para qualquer valor do nível de Fermi. Para o nível de Fermi igual a zero o próximo defeito mais estável é o Sn_O^{4+} (na simetria C_{2v}), cuja energia de formação é 2,91 eV mais alta que o par $(\text{Sn}_i + V_O)^{4+}$. E na sequência vêm os centros V_O^{2+} e V_O^0 . Estes resultados contradizem aqueles reportados por Singh *et al.* [2], que mostram que os defeitos nativos Sn_i^{4+} e Sn_O^{4+} em SnO_2 apresentam energias de formação praticamente degeneradas.

Para finalizar a análise do centro $\text{Sn}_i + V_O$ em SnO_2 , apresentamos na figura 4.33 os autovalores de KS, no ponto Γ , na região do gap, para os dois estados de

carga. A presença de um nível ocupado e ressonante na banda de condução justifica a instabilidade do estado triplamente positivo.

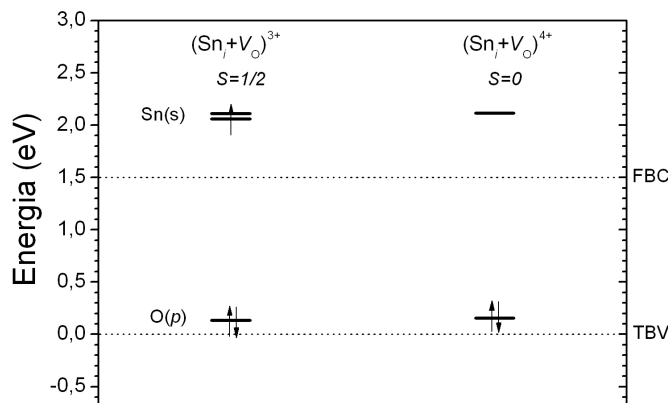


Figura 4.33: Autovalores de energia de KS, no ponto Γ , na região do gap, para os dois estados de carga, do defeito complexo $\text{Sn}_i + \text{V}_O$. As setas \uparrow e \downarrow , representam *spin up* e *down*, respectivamente.

4.8 Antisítio de estanho (O_{Sn}) ou par $\text{O}_i + \text{V}_{\text{Sn}}$

O antisítio de estanho O_{Sn} foi estudado substituindo-se um átomo de oxigênio por um átomo de estanho no sítio central, rotulado por P10 na supercélula mostrada na figura 4.1. Este defeito foi simulado nos estados de carga neutro, negativo e duplamente negativo. Nas figuras 4.34 (a) e (b), são mostradas as configurações estruturais locais do sistema com os átomos nas posições ideais e depois do sistema ser totalmente relaxado, para o estado de carga $\text{O}_{\text{Sn}}^{2-}$. As distorções locais da rede são grandes e a simetria local é quebrada de modo que os centros não apresentam nenhuma simetria local (C_1), para qualquer estado de carga. As distâncias interatômicas e os ângulos de ligação para os defeitos $\text{O}_{\text{Sn}}^{-2}$, $\text{O}_{\text{Sn}}^{-1}$ e O_{Sn}^0 nas configurações estruturais inicial, com simetria local D_{2h} , e final relaxada, com simetria local C_1 , estão dados

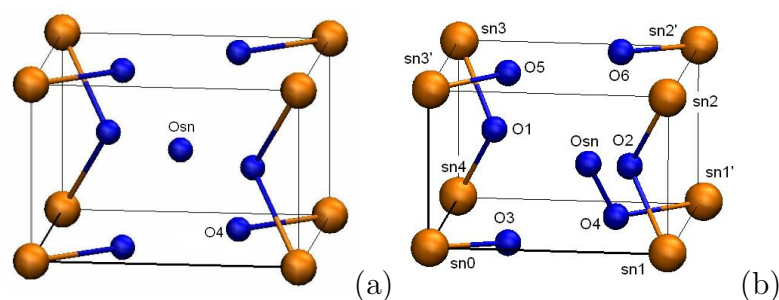


Figura 4.34: Configuração estrutural do centro O_{Sn} em SnO_2 , mostrando, na região do defeito, as posições dos átomos: (a) na configuração ideal do cristal (inicial) e (b) depois da relaxação total do sistema para o centro O_{Sn}^{2-} .

na tabela 4.9.

Comparando as distâncias de ligação inicial e final, observa-se que a impureza de oxigênio, inicialmente na posição de um átomo de estanho na rede, desloca-se na direção a um de seus átomos de oxigênio primeiro vizinho, rotulado por O4, diminuindo a distância interatômica O_{sn} -O4 de 35%, 36% e 42% respectivamente, para os centros O_{Sn}^{2-} , O_{Sn}^- e O_{Sn}^0 . Isto faz com que a distância de ligação do átomo O4 com seu vizinho de estanho, rotulado por $sn1'$, aumente de 6% a 11%, dependendo do estado de carga do centro. Como consequência da formação do dímero O-O, as distâncias interatômicas entre o átomo de impureza e os outros átomos de oxigênio primeiros vizinhos, aumenta de 6% a 17%, com exceção da distância O_{sn} -O5, que aumenta da ordem de 38%. Com isso, as distâncias de ligação destes átomos de oxigênio com seus vizinhos de estanho diminuem da ordem de 7%. Nota-se, também, que as distorções locais são praticamente independentes do estado de carga do sistema. O comprimento da ligação no par O-O é de 1,339 Å, 1,304 Å e 1,190 Å para os centros O_{Sn}^{2-} , O_{Sn}^- e O_{Sn}^0 , respectivamente. Comparando estes valores para os centros duplamente negativo e negativo com as distâncias de ligação de uma molécula isolada de oxigênio nos estados de carga neutro e positivo, encontramos que eles são 10% e 14% maiores, respectivamente, que a distância de ligação na molécula de O_2 isolada, nos estados de carga neutro (O_2^0 : $d_\ell = 1,2075$ Å) e positivo (O_2^+ : $d_\ell = 1,1164$ Å) [98]. Desse modo, a tendência obtida, que mostra uma diminuição na distância de ligação O-O, para o centro de defeito, com a retirada de um elétron do sistema, é a mesma

Tabela 4.9: Distâncias interatômicas d (Å) e ângulos de ligação A (graus) para o anti-sítio de Sn no SnO₂, com posições atômicas iniciais no sítio P10, simetria D_{2h} , e configurações finais relaxadas, simetria C_1 , para os centros O_{Sn}^{2-} , O_{Sn}^- e O_{Sn}^0

	Inicial	O_{Sn}^{2-}	O_{Sn}^-	O_{Sn}^0
d[Osn-O1]	2,050	2,291	2,145	2,145
d[Osn-O2]	2,050	2,292	2,170	2,150
d[Osn-O3]	2,046	2,387	2,322	2,321
d[Osn-O4]	2,046	1,339	1,304	1,190
d[Osn-O5]	2,046	2,891	2,751	2,780
d[Osn-O6]	2,046	2,289	2,311	2,313
d[sn1'-O4]	2,050	2,172	2,275	2,280
d[sn0-O3]	2,050	1,945	1,950	1,960
d[sn3'-O5]	2,050	1,915	1,931	1,960
d[sn2'-O6]	2,050	1,935	1,943	1,950
d[sn1-O2]	2,050	1,950	1,955	2,010
d[sn2-O2]	2,050	1,957	1,994	2,030
d[sn4-O1]	2,050	1,951	1,997	2,020
d[sn3-O1]	2,050	1,957	2,015	2,030
A[sn1'-O4-Osn]	129,4	120,5	126,2	126,1
A[sn1-O2-Osn]	129,4	115,2	118,5	118,0
A[sn2-O2-sn1]	101,2	106,0	103,6	102,3
A[sn4-O1-sn3]	101,2	106,0	103,5	102,2

observada para a molécula isolada de O₂. Este resultado, mostrando a tendência de formação de um dímero O-O é parecido com aquele observado anteriormente no

estudo do defeito de oxigênio intersticial O_i -P6 e P7 *molecular*. A formação do par O-O, consequência de um grande deslocamento do átomo de impureza de oxigênio para as proximidades de um de seus primeiros vizinhos de oxigênio, provoca uma forte distorção local na rede, fazendo com que o centro, que havia iniciado com uma simetria local D_{2h} , passasse a não apresentar simetria local alguma. Assim, o defeito que inicialmente foi denominado como antisítio de estanho poderia ser descrito como uma vacância de estanho emparelhada com uma impureza de oxigênio intersticial: $O_i + V_{Sn}$.

Para analisar a energética deste defeito, calculamos a energia de formação do centro (O_{Sn} ou $O_i + V_{Sn}$), nos três estados de carga, de acordo com a equação

$$E^f[O_{Sn}^q] = E_{tot}[O_{Sn}^q] - E_{tot}[SnO_2] + \mu_{Sn} - \mu_O + q[E_F + E_v + \Delta V], \quad (4.8)$$

com $\mu_O = -4,93$ e $\mu_{Sn} = -9,82$, para a condição do sistema em equilíbrio com um ambiente rico em oxigênio. A figura 4.35 mostra o comportamento da energia de formação, em função da variação da energia de Fermi, para os centros nos estados de carga, neutro, negativo e duplamente negativo. Esta figura mostra que, para valores do nível de Fermi entre $0 \leq E_F \leq 0,31$ eV, o estado de carga mais estável é o estado de carga neutro, que para valores da energia do nível de Fermi entre $0,31 \leq E_F \leq 0,64$ eV o estado de carga negativo é o mais estável e que, para valores do nível de Fermi entre $0,64 \leq E_F \leq 1,50$ eV o estado de carga duplamente negativo é o mais estável. Assim, para o defeito de antisítio de estanho, existem dois estados de transição no gap, um estado de transição ($0/-$) em $E_v + 0,31$ eV e um estado de transição ($-/2-$) em $E_v + 0,64$ eV.

Na figura 4.36 apresentamos os autovalores de energia de KS, no ponto Γ , na região do gap, para os três estados de carga do defeito de antisítio de estanho. Os centros nos estados de carga neutro e duplamente negativo apresentam spin $S=1$, enquanto no estado de carga negativo o spin é $S=1/2$. Os níveis de energia na região do gap são caracterizados por orbitais localizados na região do defeito, sendo que os quatro níveis, destacados em vermelho na figura 4.36, estão relacionados com a ligação no dímero O-O ($O_{Sn}O_4$), de acordo com as densidades de carga ou de probabilidade mostradas nas figuras 4.37(a) e (b) para o centro O_{Sn}^{2-} , as quais mostram características dos orbitais $\pi_{2p_x}^*$ e $\pi_{2p_y}^*$ da molécula de O_2 . Os outros dois níveis que aparecem no gap, destacados em preto na figura 4.36, estão relacionados

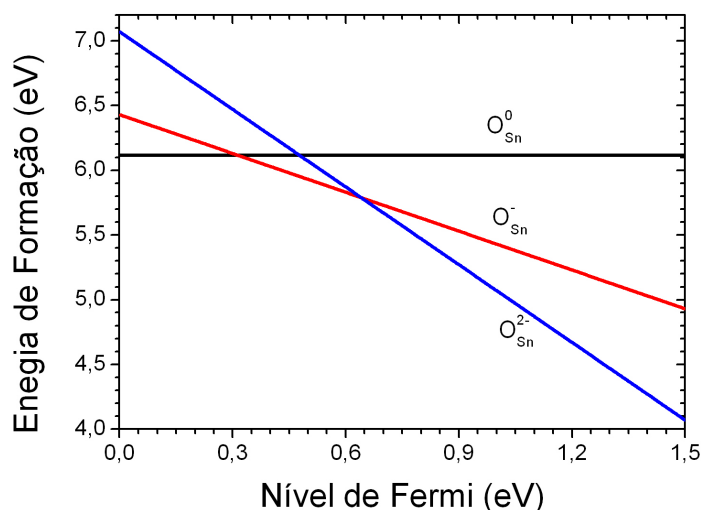


Figura 4.35: Energias de formação em função da variação da energia do nível de Fermi ($0 \leq E_F \leq E_g$), para o defeito de antisítio de estanho, o qual torna-se o complexo $O_i + V_{Sn}$, em SnO₂, para os estados de carga O_{Sn}^0 , O_{Sn}^- e O_{Sn}^{2-} , com duas energias de transição no gap: $(0/-)$ em $E_v + 0,31$ eV e $(-/2-)$ em $E_v + 0,64$ eV, onde E_v designa o topo da banda de valência, transladado para o zero de energia.

com orbitais do tipo vacância de estanho, pois se localizam primordialmente nos outros átomos de oxigênio, os quais deixam de fazer ligação com o átomo de estanho removido do sistema, onde, inicialmente, havia sido introduzido o átomo de oxigênio (O_{sn}). A densidade de carga deste nível está mostrada na figura 4.37(c).

Este defeito também provoca modificações na estrutura de bandas do material em outras regiões energéticas, introduzindo níveis de energia relacionados com o dímero O-O. Na região abaixo da banda 4d do estanho, em aproximadamente -24 eV do topo da banda de valência, há a introdução de um nível de energia com características do tipo orbital σ_{2s} da molécula de O₂, de acordo com a densidade de carga mostrada na figura 4.38(a), enquanto que na região entre a banda 2s dos átomos de O do material e a banda de valência, em aproximadamente -14 eV, existe um nível de energia com características semelhantes às do orbital σ_{2s}^* do O₂, como mostra sua

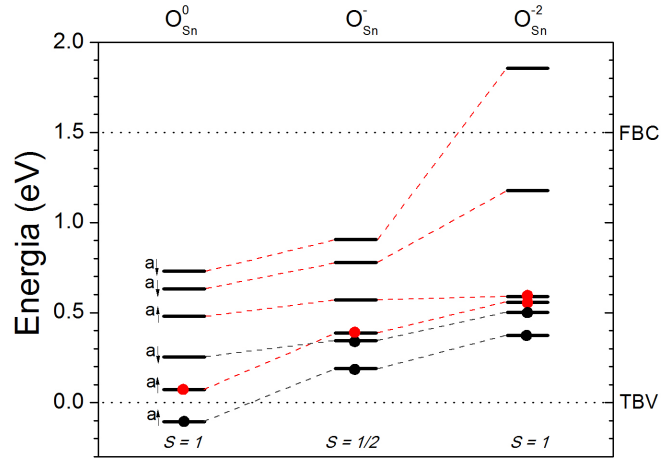


Figura 4.36: Autovalores de energia de KS, no ponto Γ , na região do gap, para o defeito O_{Sn} nos três estados de carga possíveis para o sistema. A ocupação dos níveis de energia está dada pelo número de círculos e as setas \uparrow e \downarrow representam estados com *spin up* e *spin down*, respectivamente.

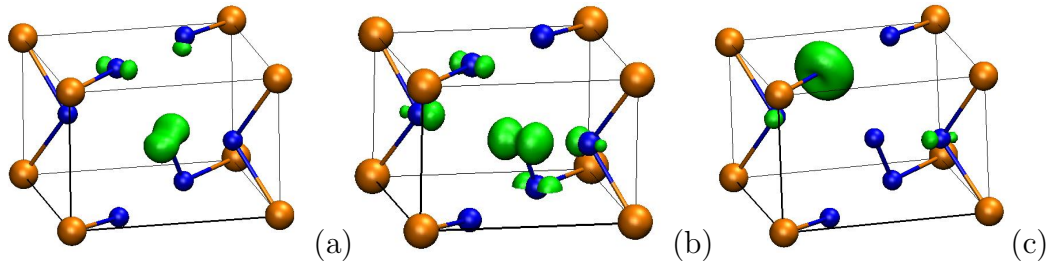


Figura 4.37: Densidades de carga ou de probabilidade parciais para o centro O_{Sn}^{2-} : (a) e (b) dos níveis de energia introduzidos no gap e destacados em vermelho na figura 4.36, com características semelhantes às dos orbitais $\pi_{2p_x}^*$ e $\pi_{2p_y}^*$ da molécula de O_2 ; (c) dos níveis de energia destacados em preto na figura 4.36, relacionados com a vacância de Sn.

densidade de carga na figura 4.38(b). No fundo da banda de valência O(p)-Sn(p), em ≈ -9 eV, existe a introdução de um nível de energia cuja densidade de carga é muito

semelhante à dos orbitais σ_{2p_z} do O₂, como pode ser verificado na figura 4.38(c). Finalmente, ressonante na banda de valência, em aproximadamente -5 eV, há a introdução de dois níveis de energia, quase degenerados, cujas densidades de carga, mostradas nas figuras 4.38(d) e (e), apresentam características muito semelhantes às dos orbitais π_{2p_x} e π_{2p_y} da molécula de O₂.

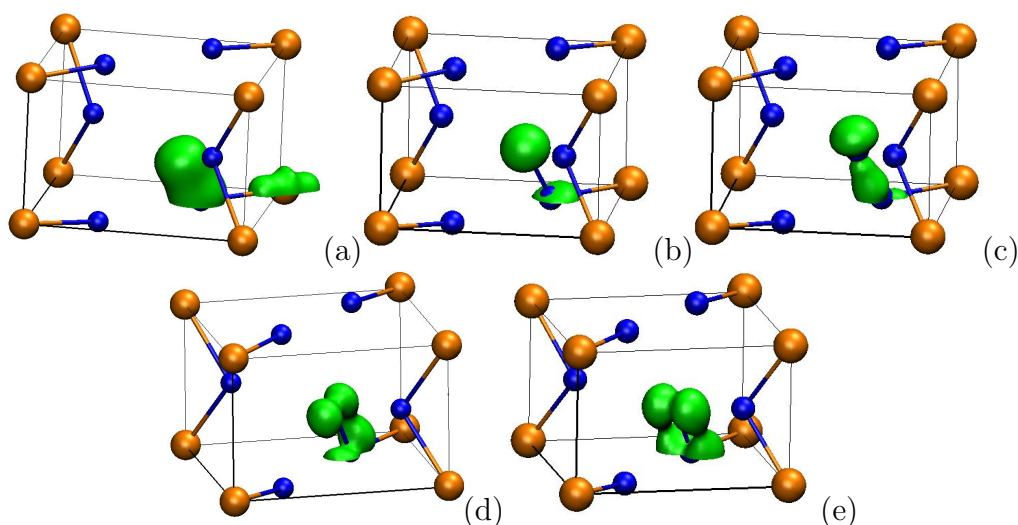


Figura 4.38: Densidades de carga parciais para o centro O_{Sn}²⁻: (a) do nível de energia em $E_v - 24$ eV, com características do tipo orbital σ_{2s} da molécula de O₂; (b) do nível de energia em $E_v - 14$ eV, com características do tipo orbital σ_{2s}^* da molécula de O₂; (c) do nível de energia em $E_v - 9$ eV, com características do tipo orbital $\sigma_{2p_z}^*$ da molécula de O₂; (d) e (e) dos níveis de energia em $E_v - 5$ eV com características do tipo orbitais π_{2p_x} e π_{2p_y} da molécula de O₂.

Desta análise fica claro entender porque este defeito deveria ser rotulado por O_i + V_{Sn}. Dos resultados apresentados na seção dedicada ao estudo da vacância de estanho, foi observado que o estado de carga neutro, introduz quatro buracos (dois níveis de energia desocupados) na banda de valência do material, não sendo estável neste estado de carga. Por outro lado, o defeito intersticial de oxigênio, no estado de carga neutro, devido ao sítio de estanho vacante, forma um dímero com um dos átomos de oxigênio da rede, com características moleculares, introduzindo, na

região do gap, dois níveis de energia populados com dois elétrons desemparelhados ($S=1$), cujos orbitais apresentam características de orbitais $\pi_{2p_x}^*$ e $\pi_{2p_y}^*$ da molécula de O_2 . Levando em consideração o princípio de Aufbau, o emparelhamento destes dois defeitos faz com que um dos níveis relacionado com a V_Sn fique totalmente ocupado e ressonante na banda de valência, enquanto o outro nível é empurrado para o gap. Os estados localizados no gap advindos da vacância se misturam com os do dímero, levando o centro complexo a apresentar um desdobramento de *exchange* maior que o do campo cristalino, levando o centro a uma configuração de alto spin ($S=1$), como visto na figura 4.36.

4.9 Duplo antisítio $\text{Sn}_\text{O} + \text{O}_\text{Sn}$

A simulação do defeito complexo $\text{Sn}_\text{O} + \text{O}_\text{Sn}$, denominado duplo anti-sítio, foi realizada a partir da troca de posições entre os átomos de oxigênio e estanho relacionados com os sítios P9 e P10, levando à configuração estrutural inicial mostrada na figura 4.39(a). Este defeito foi simulado nos estados de carga neutro, positivo e dupla-

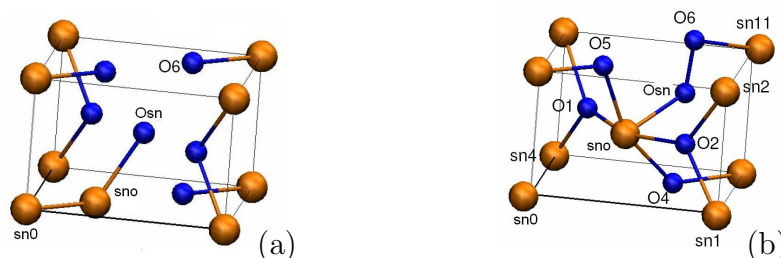


Figura 4.39: Configuração estrutural do centro $\text{Sn}_\text{O} + \text{O}_\text{Sn}$ em SnO_2 , mostrando, na região do defeito, as posições dos átomos: (a) na configuração ideal do cristal (inicial) e (b) depois da relaxação total do sistema, para o complexo $(\text{Sn}_\text{O} + \text{O}_\text{Sn})^0$.

mente positivo. As relaxações eletrônicas e iônicas foram efetuadas sem restrições de simetria, levando à configurações estruturais finais com simetrias locais C_1 . A figura 4.39(b) mostra a configuração final para o centro no estado de carga neutro. Podemos observar que existe uma grande deformação local na rede, onde o átomo de estanho, rotulado por sno, se desloca em direção ao sítio que originalmente ocupava

na rede, empurrando o átomo de oxigênio, rotulado por O_{sn}, o qual se desloca em direção de um dos átomos de oxigênio, primeiro vizinho na rede, rotulado por O₆ na figura 4.39(b). Na posição final, o átomo de estanho *sno* apresenta ligações com cinco átomos de oxigênio, sendo um deles o oxigênio O_{sn}, que forma um dímero com o átomo O₆ da rede. Para analisar melhor este centro, apresentamos na tabela 4.10 as principais distâncias interatômicas e alguns ângulos de ligação para os centros (Sn_O + O_{Sn})²⁺, (Sn_O + O_{Sn})⁺ e (Sn_O + O_{Sn})⁰.

A distância interatômica *sno*-*sno*, depois da relaxação do sistema, aumenta da ordem de 60%, enquanto a *sno*-O_{sn} diminui um pouco. As distâncias entre o átomo *sno* e cada um dos cinco átomos primeiros vizinhos de oxigênio passam a ser, todas, bastante semelhantes às distâncias Sn-O no cristal puro de SnO₂. Também a distância interatômica O_{sn}-O₆ diminui bastante, provocando a formação de uma ligação O-O, cujo comprimento é de 1,460 Å, 1,350 Å e 1,349 Å, respectivamente, para os centros (Sn_O + O_{Sn})⁰, (Sn_O + O_{Sn})⁺ e (Sn_O + O_{Sn})²⁺. Estes valores são, respectivamente, 21%, 11% e 11% maiores que a distância de ligação da molécula isolada de oxigênio no estado de carga neutro ((O₂⁰ : d_ℓ = 1,2075 Å) e 31%, 21% e 21% maiores que a distância de ligação da molécula isolada de oxigênio no estado de carga positivo (O₂⁺ : d_ℓ = 1,1164Å) [98]. As grandes variações nos ângulos de ligação mostram a grande distorção sofrida pelo centro.

Para analisar o comportamento energético deste defeito, calculamos a energia de formação do centro Sn_O + O_{Sn}, nos três estados de carga, de acordo com a expressão,

$$E^f[(\text{Sn}_O + \text{O}_{\text{Sn}})^q] = E_{\text{tot}}[(\text{Sn}_O + \text{O}_{\text{Sn}})^q] - E_{\text{tot}}[\text{SnO}_2] + q[E_F + E_v + \Delta V], \quad (4.9)$$

independente do tipo de ambiente com o qual o sistema está em equilíbrio. Da figura 4.40 podemos observar que, para valores do nível de Fermi entre $0 \leq E_F \leq 0,49$ eV, o estado de carga mais estável é o estado de carga duplamente positivo, enquanto que para valores da energia do nível de Fermi entre $0,49 \leq E_F \leq 0,93$ eV o estado de carga positivo é o mais estável. Para $0,93 \leq E_F \leq 1,50$ eV é o estado de carga neutro que se torna o mais estável. Assim, para o duplo anti-sítio, existem dois estados de transição no gap, um estado de transição (2+ / +) em $E_v + 0,49$ eV e um estado de transição (+ / 0) em $E_v + 0,93$ eV, mostrando que este centro tem caráter doador, podendo ser estável em materiais do tipo-n.

Tabela 4.10: Distâncias interatômicas d (Å) e ângulos de ligação A (graus) para o defeito complexo de duplo anti-sítio em SnO_2 , para as configurações estruturais inicial e depois da relaxação total, para os centros nos estados de carga $(\text{Sn}_\text{O} + \text{O}_\text{Sn})^0$, $(\text{Sn}_\text{O} + \text{O}_\text{Sn})^+$ e $(\text{Sn}_\text{O} + \text{O}_\text{Sn})^{2+}$.

	Inicial	$(\text{Sn}_\text{O} + \text{O}_\text{Sn})^0$	$(\text{Sn}_\text{O} + \text{O}_\text{Sn})^+$	$(\text{Sn}_\text{O} + \text{O}_\text{Sn})^{2+}$
$d[\text{sn0-sno}]$	2,050	3,275	3,147	3,357
$d[\text{sno-Osn}]$	2,046	1,956	2,064	2,014
$d[\text{sno-O1}]$	2,890	2,111	2,110	2,060
$d[\text{sno-O4}]$	2,600	2,210	2,250	2,140
$d[\text{sno-O2}]$	2,890	2,111	2,110	2,060
$s[\text{sno-O5}]$	3,160	2,060	2,050	2,010
$d[\text{Osn-O6}]$	2,046	1,460	1,350	1,349
$d[\text{Osn-O1}]$	2,050	2,661	2,570	2,610
$A[\text{sn0-sno-Osn}]$	129,4	177,5	176,2	177,1
$A[\text{sno-Osn-O6}]$	180,0	122,0	126,3	124,0
$A[\text{O1-sno-O2}]$	90,0	162,6	151,4	159,1
$A[\text{O5-sno-O4}]$	90,0	156,1	148,1	155,9
$A[\text{Osn-O6-sn11}]$	129,4	84,0	90,0	86,5
$A[\text{O5-sno-O2}]$	56,9	87,5	87,2	89,4

Na figura 4.41 apresentamos os autovalores de energia de KS, no ponto Γ , na região do gap, para os três estados de carga do defeito. O centro $(\text{Sn}_\text{O} + \text{O}_\text{Sn})^0$ apresenta configuração de camada fechada ($S=0$), o centro $(\text{Sn}_\text{O} + \text{O}_\text{Sn})^+$ apresenta spin $S=1/2$ e o centro $(\text{Sn}_\text{O} + \text{O}_\text{Sn})^{2+}$ apresenta spin $S=1$. Os níveis de energia na região do gap são caracterizados por orbitais localizados na região do defeito.

A densidade de carga parcial do nível degenerado, no topo da banda de valência,

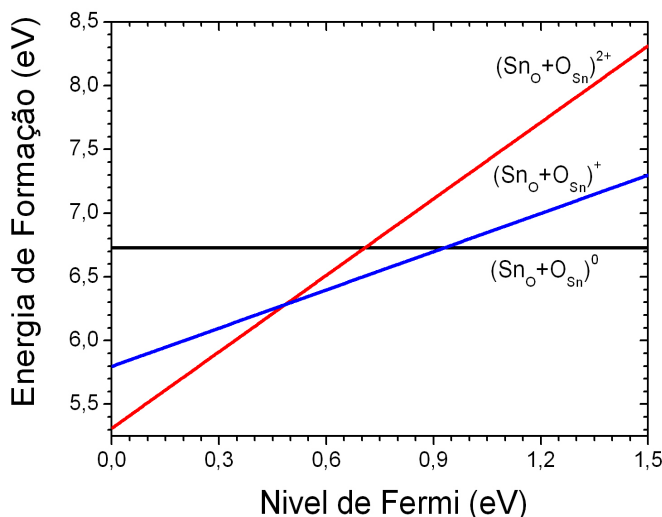
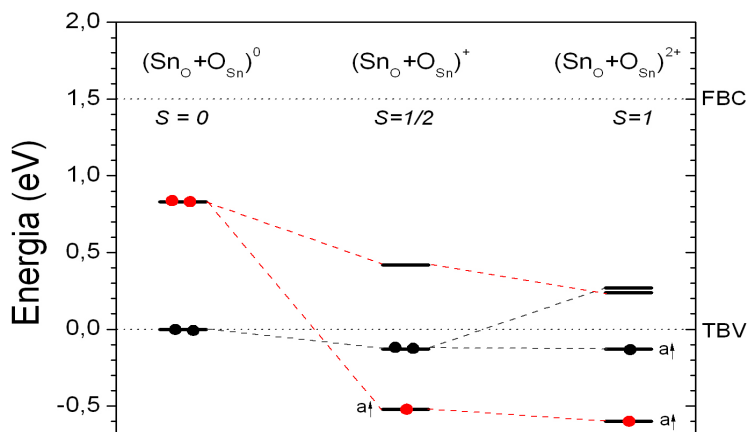


Figura 4.40: Energias de formação em função da variação da energia do nível de Fermi ($0 \leq E_F \leq E_g$), para o duplo anti-sítio em SnO₂, para os centros (SnO + OSn)⁰, (SnO + OSn)⁺ e (SnO + OSn)²⁺, mostrando duas energias de transição no gap: (2+/+) em $E_v + 0,49$ eV e (+/0) em $E_v + 0,93$ eV, onde E_v designa o topo da banda de valência, transladado para o zero de energia.

para o estado de carga neutro é mostrada na figura 4.42(a). Podemos observar que ela é localizada nas vizinhanças do átomo de Sn_O e tem características de uma vacância de oxigênio, que se forma devido ao deslocamento do átomo de estanho em direção ao sítio octaédrico. Para o nível em $\approx 0,85$ eV, no estado de carga neutro, a densidade de carga localiza-se no dímero de oxigênio formado pelos átomos O_{sn}-O₆, como mostra a figura 4.42(b). Este nível tem característica semelhante a dos orbitais $\pi_{2p_x}^*$ e $\pi_{2p_y}^*$ da molécula isolada de O₂. Para os centros nos estados de carga positivo e duas vezes positivo, ocorre quebra de degenerescência, fazendo com que o sistema apresente configuração de camada aberta. Por fim é observado que o spin $S=1$ do centro (SnO + OSn)²⁺ é consequência da contribuição da polarização de spin provenientes dos estados relacionados com a vacância de oxigênio e do dímero de oxigênio. Como no caso do defeito O_{Sn}, o centro SnO + OSn também provoca



(b)

Figura 4.41: Autovalores de energia de KS, no ponto Γ , na região do gap, para o defeito $\text{Sn}_\text{O} + \text{O}_\text{Sn}$ nos três estados de carga possíveis para o sistema. A ocupação dos níveis de energia está dada pelo número de círculos e a seta \uparrow representa estados com *spin up*.

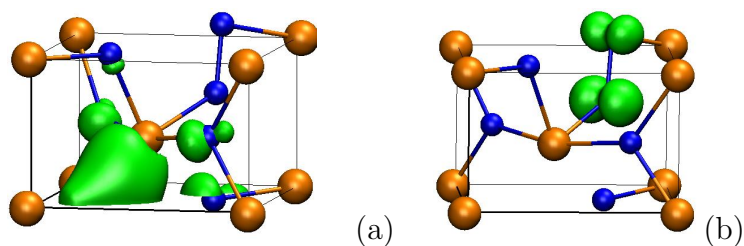


Figura 4.42: Densidades de carga parciais para o centro $(\text{Sn}_\text{O} + \text{O}_\text{Sn})^0$: (a) do nível de energia destacados em preto na figura 4.41, relacionados com a vacância de oxigênio e (b) dos níveis de energia introduzidos no gap e destacados em vermelho na figura 4.41, com características semelhantes às dos orbitais $\pi_{2p_x}^*$ e $\pi_{2p_y}^*$ da molécula de O_2 .

modificações na estrutura de bandas do material em outras regiões energéticas, introduzindo níveis de energia relacionados com o dímero O-O. Aqui também ocorre

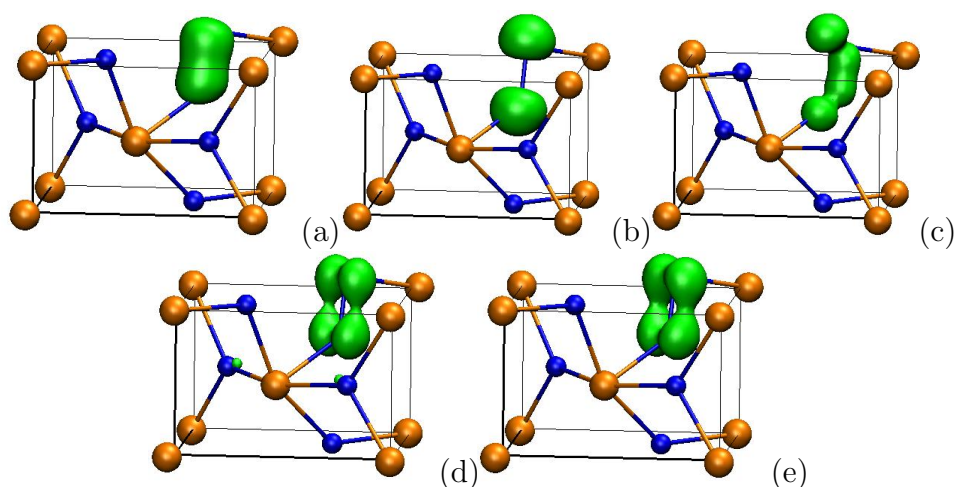


Figura 4.43: Densidades de carga parciais para o centro $(\text{Sn}_\text{O}+\text{O}_{\text{Sn}})^{2+}$, associadas aos níveis de energia relacionados ao defeito, posicionados em: (a) $E_v - 25$ eV, com características do tipo orbital σ_{2s} da molécula de O_2 ; (b) $E_v - 15$ eV, com características do tipo orbital σ_{2s}^* da molécula de O_2 ; (c) $E_v - 9$ eV, com características do tipo orbital $\sigma_{2p_z}^*$ da molécula de O_2 ; (d) e (e) $E_v - 7$ e $E_v - 6$ eV, com características do tipo orbitais π_{2p_x} e π_{2p_y} da molécula de O_2 .

introdução de um nível profundo de energia (≈ -25 eV) com características do tipo orbital σ_{2s} da molécula de O_2 , de acordo com a figura 4.43(a). Na região da banda $\text{O}(2s)$ em aproximadamente -15 eV, um nível com características semelhantes às do orbital σ_{2s}^* do O_2 é observado, como mostrada a figura 4.43(b). No fundo da banda de valência $\text{O}(p)$ - $\text{Sn}(p)$, em ≈ -9 eV, um nível com característica semelhante aos orbitais σ_{2p_z} do O_2 é observado, como mostra a figura 4.43(c). Por fim, ressonante na banda de valência, entre -7 e -6 eV, há a introdução de dois níveis, como mostram as figuras 4.43(d) e (e), os quais apresentam características semelhantes às dos orbitais π_{2p_x} e π_{2p_y} da molécula isolada de O_2 .

4.10 Sumário e Conclusões

Neste capítulo apresentamos os resultados de primeiros princípios das propriedades eletrônicas e estruturais de defeitos nativos V_O , V_{Sn} , O_i -P6, O_i -P7, Sn_i , Sn_O , Sn_i+V_O , O_{Sn} , Sn_O+O_{Sn} , em SnO_2 , em diferentes estados de carga. A partir do estudo do comportamento energético e da estrutura eletrônica dos centros, pudemos determinar qual ou quais estados de carga são estáveis e analisar os estados introduzidos pelos defeitos nativos. A figura 4.44 mostra um resumo dos autovalores de KS para todos os centros de defeito estáveis. Dos resultados dos estados eletrônicos, no ponto Γ , pudemos concluir que os centros nativos estudados, apresentam níveis de energia na região do gap, ocupados ou vazios.

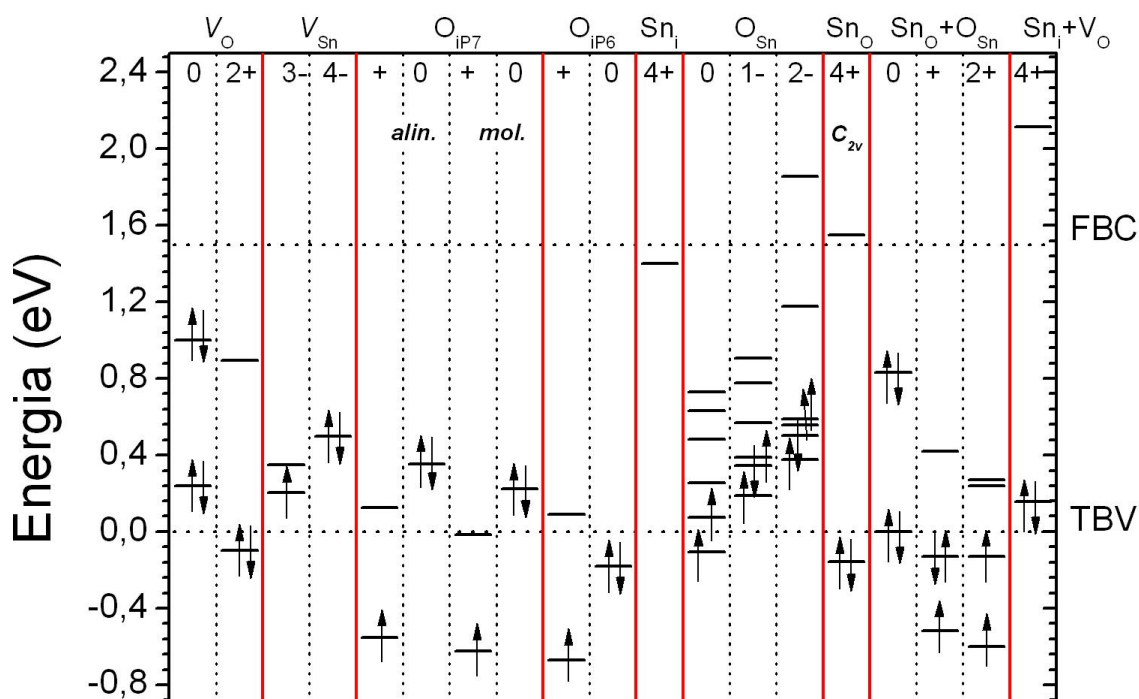


Figura 4.44: Autovalores de KS na região do gap, no ponto Γ , para os defeitos nativos V_O , O_{Sn} , O_i -P6, O_i -P7, Sn_i , Sn_i+V_O , Sn_O , Sn_O+O_{Sn} e V_{Sn} em SnO_2 , nos estados de carga estáveis.

A estabilidade energética de cada defeito nativo em SnO_2 , discutidos neste tra-

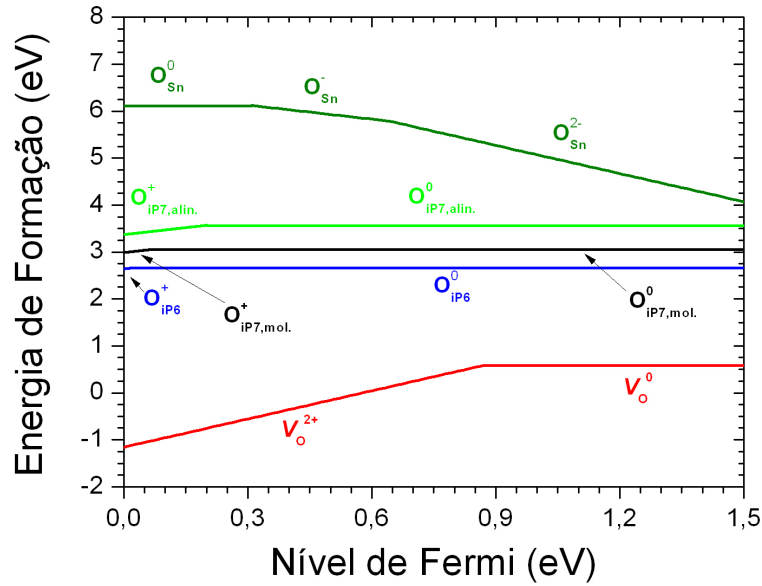
balho, foi analisada a partir do comportamento da energia de formação em função da variação do nível de Fermi ($E_v \leq E_F \leq E_g$). Apresentamos nas figuras 4.45(a) e (b) o resumo deste estudo. Pudemos concluir que o centro isolado de estanho intersticial (Sn_i) e o formado pelo emparelhamento deste com a vacância de oxigênio, formando o centro complexo $\text{Sn}_i + V_O$, são os mais estáveis, no estado de carga quatro vezes positivo, para quase todos os valores da energia do nível de Fermi na região do gap. Muito próximo ao FBC o mais estável é o estado V_{Sn}^{4-} . Nenhum destes centros, juntamente com o Sn_O na simetria C_{2v} , apresenta estado de transição no gap do SnO₂. Para todos os outros centros, a hierarquia de estabilidade depende da posição do nível de Fermi, na região do gap, onde ocorrem transições de estados de carga. Podemos afirmar, que para a posição do nível de Fermi coincidente com o topo da banda de valência ($E_F = 0$), temos a seguinte ordem crescente para as energias de formação dos defeitos:

$$\begin{aligned} E^f[\text{Sn}_i^{4+}] &< E^f[(\text{Sn}_i + V_O)^{4+}] < E^f[(\text{Sn}_O)^{4+}] < E^f[(V_O)^{2+}] < E^f[(\text{O}_i - \text{P6})^+] < \\ &< E^f[(\text{O}_i - \text{P7, mol.})^+] < E^f[(\text{O}_i - \text{P7, alin.})^+] < E^f[(\text{Sn}_O + \text{O}_{\text{Sn}})^{2+}] < \\ &< E^f[(V_{\text{Sn}})^{3-}] < E^f[(\text{O}_{\text{Sn}})^0], \end{aligned} \quad (4.10)$$

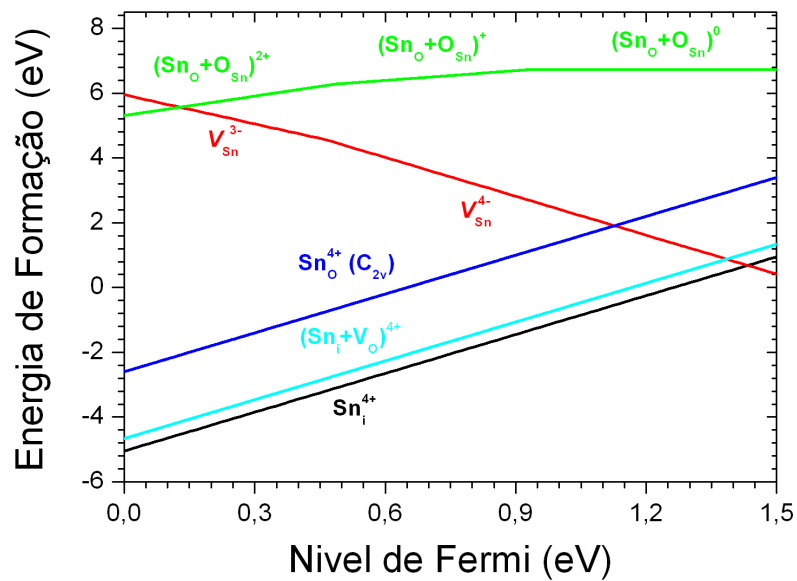
enquanto que para a posição do nível de Fermi coincidente com o fundo da banda de condução ($E_F = E_g = 1,50$ eV), a ordem para as energias de formação dos defeitos é:

$$\begin{aligned} E^f[(V_{\text{Sn}})^{4-}] &< E^f[(V_O)^0] < E^f[\text{Sn}_i^{4+}] < E^f[(\text{Sn}_i + V_O)^{4+}] < E^f[(\text{O}_i - \text{P6})^0] < \\ &< E^f[(\text{O}_i - \text{P7, mol.})^0] < E^f[(\text{Sn}_O)^{4+}] < E^f[(\text{O}_i - \text{P7, alin.})^0] < \\ &< E^f[(\text{O}_{\text{Sn}})^{2-}] < E^f[(\text{Sn}_O + \text{O}_{\text{Sn}})^0], \end{aligned} \quad (4.11)$$

Como o valor do gap teórico do SnO₂ é $E_g^{\text{GGA+U}} = 1,50$ eV ($E_g^{\text{GGA}} = 0,60$ eV), enquanto o valor experimental é $E_g^{\text{exp}} = 3,60$ eV, resolvemos utilizar uma expansão em primeira ordem em série de Taylor [46, 99, 100] para determinar os valores das energias de transição, dos defeitos nativos, assumindo o valor experimental do gap do SnO₂. Para isso, admitimos que as energias de transição $\varepsilon(q/q')$ entre os estados de carga q e q' , determinadas a partir dos cálculos com aproximações GGA-PBE e GGA-PBE+U, refletem o comportamento relativo entre as bandas de valência e



(a)



(b)

Figura 4.45: Energias de formação dos defeitos nativos em SnO₂, em função da variação do nível de Fermi ($E_v \leq E_F \leq E_g$), para os diferentes estados de carga estáveis: (a) centros V_O, O_{Sn}, O_{i-P6} e O_{i-P7} e (b) centros Sn_i, Sn_i+V_O, Sn_O, Sn_O+O_{Sn} e V_{Sn}.

condução do cristal, como descrito no capítulo anterior, e utilizamos

$$\varepsilon(q/qt) = \varepsilon(q/qt)^{\text{GGA+U}} + \frac{\Delta\varepsilon}{\Delta E_g} (E_g^{\text{exp}} - E_g^{\text{GGA+U}}), \quad (4.12)$$

onde

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta E_g} = \frac{\varepsilon(q/qt)^{\text{GGA+U}} - \varepsilon(q/qt)^{\text{GGA}}}{E_g^{\text{GGA+U}} - E_g^{\text{GGA}}}, \quad (4.13)$$

com $E_g^{\text{exp}} = 3,6$ eV, $E_g^{\text{GGA}} = 0,6$ eV e $E_g^{\text{GGA+U}} = 1,5$ eV. A tabela 4.11 mostra os

Tabela 4.11: Posição dos estados de transição $\varepsilon(q/qt)$, em relação ao topo da banda de valência, dados em eV, considerando o valor do gap experimental, obtidos através da utilização da equação de extrapolação (4.13), para os centros de defeitos nativos em SnO₂. A tabela também mostra os resultados das posições dos estados de transição obtidos com cálculos usando as aproximações GGA – $\varepsilon(q/qt)^{\text{GGA}}$ – e GGA+U – $\varepsilon(q/qt)^{\text{GGA+U}}$.

Centro	q/qt	$\varepsilon(q/qt)^{\text{GGA}}$	$\varepsilon(q/qt)^{\text{GGA+U}}$	$\varepsilon(q/qt)$
V_{O}	(2+/0)	0,38	0,87	2,01
V_{Sn}	(4-/3-)	0,43	0,47	0,56
$O_{\text{i}}\text{-P6}$	(+/0)	0,01	0,02	0,04
$O_{\text{i}}\text{-P7 (mol.)}$	(+/0)	0,02	0,06	0,15
$O_{\text{i}}\text{-P7 (alin.)}$	(+/0)	0,05	0,20	0,55
O_{Sn}	(0/-)	0,24	0,31	0,47
	(-/2-)	0,48	0,64	1,01
$\text{Sn}_{\text{O}}\text{+O}_{\text{Sn}}$	(2+/+)	0,11	0,49	1,38
	(+/0)	0,83 [†]	0,93	1,16

[†] Com o valor teórico de $E_g = 0,6$ eV, este estado de transição não existiria, mas avaliamos seu valor para utilizá-lo na expressão (4.12).

valores para alguns defeitos nativos que possuem transições (q/qt) na região do gap

do SnO_2 em relação ao topo da banda de valência. Observa-se que, qualitativamente, as características dos valores das energias de transição permanecem inalteradas.

Modelos microscópicos associados a alguns defeitos, principalmente V_{O} e Sn_i , têm sido propostos na literatura para explicar o caráter tipo-n do SnO_2 , não intencionalmente dopado [1, 3, 10]. Nossos resultados não corroboram estas indicações. Nenhum dos defeitos estudados neste trabalho apresenta características de um centro doador raso, com um estado de transição (0/+) próximo do fundo da banda de condução do SnO_2 , o qual poderia ser proposto como modelo microscópico para explicar o caráter tipo-n. No intuito de verificar qual tipo de impureza poderia ser responsável por este caráter, apresentamos no próximo capítulo nossas investigações sobre impurezas de hidrogênio, pois este átomo sempre está presente no ambiente experimental.

Capítulo 5

Impurezas de Hidrogênio em SnO_2

Modelos microscópicos associados à impureza de hidrogênio têm sido propostos na literatura para explicar o caráter tipo-n do SnO_2 dopado de forma não intencional [1,2,16,101–104]. Neste trabalho, a partir de cálculos de primeiros princípios, é analisada a influência desta impureza no cristal de SnO_2 . Foi introduzido o átomo de hidrogênio em vários sítios do cristal de SnO_2 , de acordo com a figura 5.1, cujas coordenadas das posições rotuladas de P1 a P10 estão dadas na tabela 5.1. Por simetria a posição P1 é equivalente à P2 e posição P4 à P7.

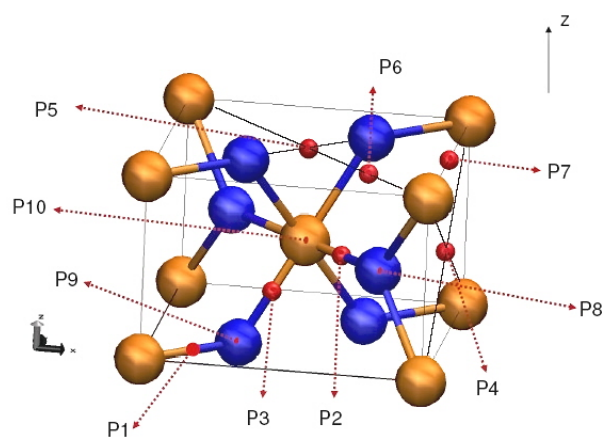


Figura 5.1: Esquema de uma fração da supercélula de 72 átomos, representativa do cristal de SnO_2 , onde estão mostrados os sítios onde foram introduzidas impurezas de hidrogênio.

Tabela 5.1: Coordenadas dos sítios rotulados de P1 a P10, na figura 5.1, dadas em função dos parâmetros de rede a e c da célula primitiva e do parâmetro interno u .

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10
a	$\frac{u}{2}$	$\frac{1}{2} + \frac{u}{2}$	$1,32u$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} + \frac{4u}{5}$	1	$\frac{1}{2} + u$	u	$\frac{1}{2}$
a	$\frac{u}{2}$	$\frac{1}{2} - \frac{u}{2}$	$1,32u$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} - \frac{4u}{5}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} - u$	u	$\frac{1}{2}$
c	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	1	1	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$

Iniciamos nosso estudo obtendo as propriedades de centros isolados. Primeiramente foram simulados dois diferentes sítios (P2 e P3) para a impureza de hidrogênio denominadas *centradas entre ligação* ou *bond-centered* (H_{BC}). Depois, foram simuladas impurezas intersticiais (H_i), onde utilizamos as quatro diferentes posições possíveis, rotuladas por P4, P5, P6 e P7 na figura 5.1. Impurezas substitucionais nos sítios de átomos de oxigênio (H_O) nas posições P8 e P9, e no sítio do átomo de estanho (H_{Sn}) na posição P10, foram também estudadas. Além disso, alguns tipos de pares de impurezas de hidrogênio foram simulados, combinando as configurações dos sistemas isolados. Foram eles: *i*) O par de impurezas intersticiais H_i-H_i, onde os átomos de hidrogênio foram colocados nas posições P4 e P7; *ii*) O centro H_i-H_{BC}, composto por uma impureza de hidrogênio intersticial, na posição P7, emparelhado com uma impureza na posição P3 *bond-centered*; *iii*) O par de impurezas de hidrogênio H_{BC}-H_{BC}, ambas nos sítios *bond-centered* P2 e P3; *iv*) O par de impurezas intersticial-substitucional H_i-H_O, onde os átomos de hidrogênio foram colocados nas posições P4 e P8. Os resultados obtidos sobre as propriedades eletrônicas e energéticas de todos estes centros, isolados e complexos, estão descritos abaixo.

5.1 H_{BC} no sítio P2

A primeira configuração estudada foi a impureza de hidrogênio inicialmente posicionada no sítio P2. A figura 5.2(a) mostra as posições atômicas iniciais para uma

fração da supercélula de SnO₂ de 72 átomos, onde a impureza de hidrogênio foi inserida. A figura 5.2(b) mostra o sistema depois de cálculos onde as posições iônicas foram totalmente relaxadas, com os átomos nas suas posições finais.

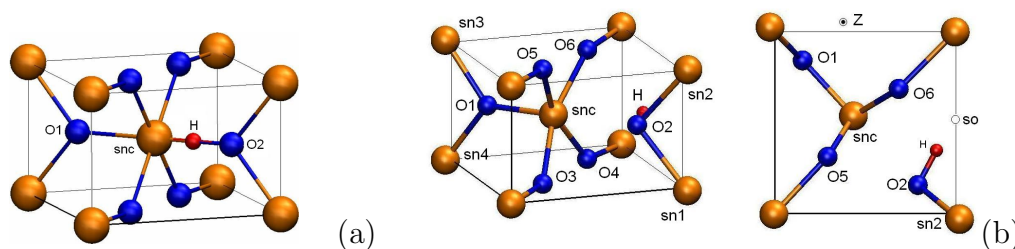


Figura 5.2: Configuração estrutural da impureza H_{BC} em SnO₂, mostrando as posições dos átomos: (a) inicial, ou seja, posição P2 do cristal; (b) depois da relaxação total do centro H_{BC}⁺. Nas figuras estão representadas somente a região onde a impureza está localizada, uma fração da supercélula de 72 átomos.

Foi verificada uma grande relaxação do átomo de hidrogênio. Seu deslocamento ocorre na direção do sítio intersticial octaédrico, rotulado por **so** na figura 5.2. A impureza se aproxima do átomo de oxigênio O2, consequência do grande deslocamento do átomo de impureza para as proximidades de seu primeiro vizinho de oxigênio, formando a ligação O-H. Esse deslocamento provoca uma forte distorção local na rede, fazendo com que o centro não apresente nenhuma simetria local. Energeticamente, esta grande distorção faz com que a energia total do sistema diminua consideravelmente em relação à condição inicial. Mostramos, na figura 5.3, o gráfico da energia total do sistema em função dos passos iônicos efetuados no processo de relaxação local do defeito, para o centro H⁺. Após a relaxação total do sistema, a energia diminui ≈ 14 eV em relação ao seu valor na posição inicial P2.

As distâncias interatômicas e os ângulos de ligação para as impurezas H⁺, H⁰ e H⁻, nas configurações inicial (P2) e final relaxada, estão dados na tabela 5.2. Para os três estados de carga, o átomo de hidrogênio se afasta muito do átomo de estanho central snc e se aproxima do átomo de oxigênio O2, distorcendo a rede nas proximidades da impureza. O ângulo A[sn1-O2-H] varia bastante, passando do valor inicial de 129,4° para aproximadamente 100,6°, enquanto os outros ângulos variam

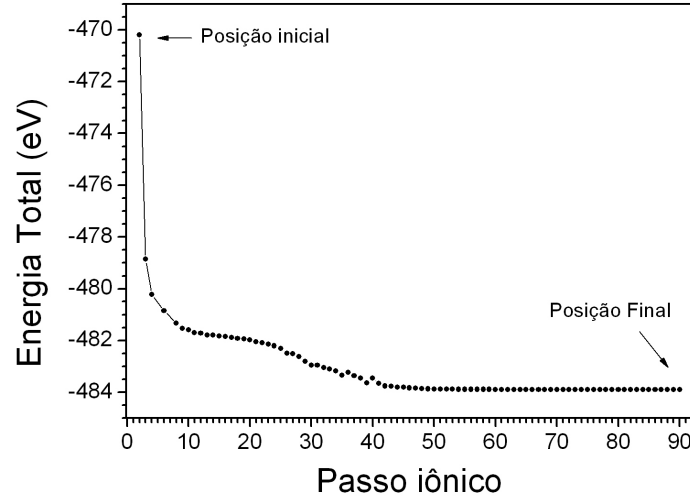


Figura 5.3: Energia total *versus* passos iônicos para a impureza H⁺ em SnO₂, com configuração inicial no sítio P2.

menos. Os comprimentos de ligação O2-H são da ordem de 1,00 Å, somente 3% maior que o valor da ligação molecular O-H (0,9697 Å) [98].

Para analisar a energética desta impureza, calculamos a energia de formação da impureza de hidrogênio, no estado de carga q , em função da variação do valor do nível de Fermi ($0 \leq E_F \leq E_g$), utilizando a expressão

$$E^f[H^q] = E_{\text{tot}}[H^q] - E_{\text{tot}}[\text{SnO}_2] - \mu_H + q[E_F + E_v + \Delta V], \quad (5.1)$$

com $\mu_H = -3,37$ eV. O gráfico da figura 5.4 mostra a variação da energia de formação em função da posição do nível de Fermi, no intervalo $0 < E_F < 1,5$ eV, para os centros H⁺, H⁰ e H⁻. Esta impureza não apresenta nenhum estado de transição no gap. O centro no estado de carga positivo, que apresenta configuração de camada fechada (S=0), é o mais estável para qualquer valor do nível de Fermi. Isto indica que a impureza de hidrogênio tem caráter doador.

A introdução do átomo de hidrogênio na posição P2 e a consequente formação da ligação O-H é responsável por algumas modificações na estrutura de bandas do material, mas não introduz nenhum nível de energia na região do gap. Seu elétron participa da formação da ligação com o átomo de oxigênio O2, introduzindo um

Tabela 5.2: Distâncias interatômicas d (Å) e ângulos de ligação A (graus) para a impureza H_{BC}, com posição inicial no sítio P2, nos estados de carga H⁺, H⁰ e H⁻.

	Inicial	H ⁺	H ⁰	H ⁻
d[H-O2]	1,025	1,001	1,001	1,002
d[H-snc]	1,025	2,416	2,415	2,414
d[snc-O1]	2,050	1,970	1,970	1,970
d[snc-O2]	2,050	2,177	2,173	2,170
d[snc-O3]	2,046	2,018	2,020	2,022
d[snc-O4]	2,046	2,048	2,050	2,053
d[snc-O5]	2,046	2,018	2,020	2,022
d[snc-O6]	2,046	2,049	2,051	2,053
A[sn1-O2-H]	129,4	100,7	100,6	100,5
A[sn1-O2-sn2]	101,2	96,9	96,8	96,6
A[sn3-O1-sn4]	101,2	103,5	103,5	103,4
A[O3-snc-O4]	78,8	78,8	78,9	79,0
A[O5-snc-O6]	78,8	78,8	78,9	79,0
A[O4-snc-O5]	180,00	171,2	171,2	171,3

nível de energia hiper-profundo em aproximadamente 20 eV abaixo do topo da banda de valência do SnO₂, cuja densidade de carga está mostrada na figura 5.5. Esta densidade de carga parcial mostra a formação da ligação entre os orbitais s dos átomos de hidrogênio e oxigênio do par H-O2. Com isso, o átomo de estanho (snc) se liga a apenas cinco átomos de oxigênio primeiros vizinhos na rede. Isto faz com que o elétron extra, introduzido pelo átomo de hidrogênio, popule um estado deslocalizado com características s do átomo do estanho. Este estado, por sua vez, compõe o fundo da banda de condução do material. Isto explica porque este centro

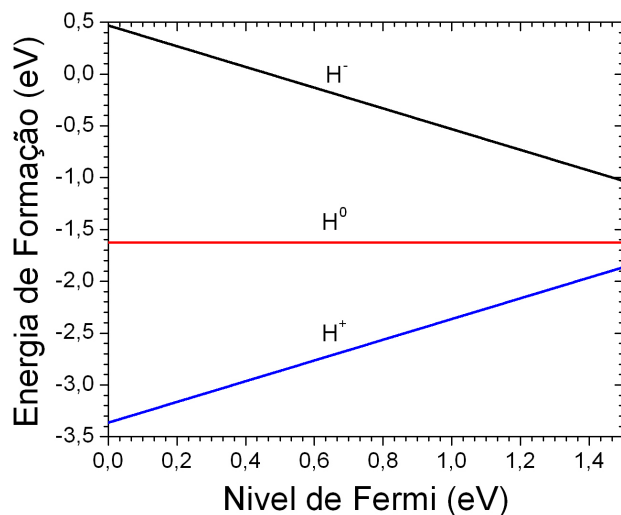


Figura 5.4: Energia de formação da impureza de hidrogênio H_{BC}-P2 em SnO₂, em função da variação do nível de Fermi ($0 \leq E_F \leq E_g$), para os estados de carga positivo, neutro e negativo. O topo da banda de valência foi transladado para o zero de energia.

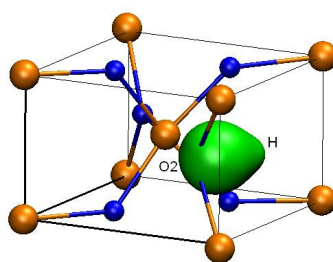


Figura 5.5: Densidade de carga para o nível de energia de defeito, localizado em aproximadamente 20 eV abaixo do topo da banda de valência do SnO₂, no estado de carga positivo.

só é estável no estado de carga positivo.

5.2 H_{BC} no sítio P3

A impureza de hidrogênio entre ligação foi simulada inserindo-a no sítio P3. As figuras 5.6 (a) e (b) mostram as posições atômicas antes e depois do sistema ser totalmente relaxado, na região da impureza.

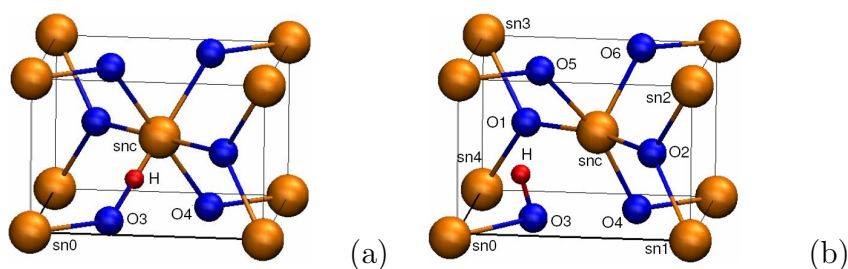


Figura 5.6: Configuração estrutural da impureza H_{BC}-P3 em SnO₂: (a) posições atômicas cristalinas ideais e (b) depois da relaxação total das posições dos átomos para o estado de carga positivo.

A tabela 5.3 mostra as principais distâncias interatômicas e ângulos de ligação para os estados de carga H⁰ e H⁺.

Tabela 5.3: Distâncias interatômicas d (Å) e ângulos de ligação A (graus) para o centro H_{BC}-P3 nos estados de carga H⁺ e H⁰.

	Inicial	H ⁺	H ⁰
$d[\text{H-O3}]$	1,023	0,991	0,993
$d[\text{H-snc}]$	1,023	2,084	2,080
$d[\text{sn0-O3}]$	2,046	2,160	2,147
$A[\text{sn0-O3-H}]$	129,5	74,0	75,1
$A[\text{O1-snc-O2}]$	180,0	167,2	166,8

Em todos os casos o átomo de hidrogênio se afasta do átomo de estanho, indo em direção ao átomo de oxigênio. Ocorreu deslocamento do átomo de hidrogênio

diminuindo em média 42% do ângulo $A[\text{sn0-O3-H}]$ em relação ao seu valor inicial. Como no caso anterior (P2), houve um fortalecimento da ligação O-H mostrando mais uma vez que a presença do hidrogênio entre o estanho e o oxigênio, não permite o estabelecimento da ligação Sn-O. Foi observado, localmente, certa distorção na rede cristalina.

A densidade de carga parcial apresentada na figura 5.7(a) indica, para um nível profundo, hibridização entre os orbitais s dos átomos de oxigênio e de hidrogênio, indicando a formação da ligação O-H. O comprimento de ligação médio, para os três estados de carga, é de 0,985 Å. Este valor é apenas 1,6 % maior que a distância molecular O-H. A densidade de carga na figura 5.7(b) mostra a mistura entre os orbitais O(p) e H(s) na região da banda de valência, a -8,45 eV abaixo do TBV. Já a figura 5.7(c) mostra o último nível ocupado com caráter O(p) deslocalizado.

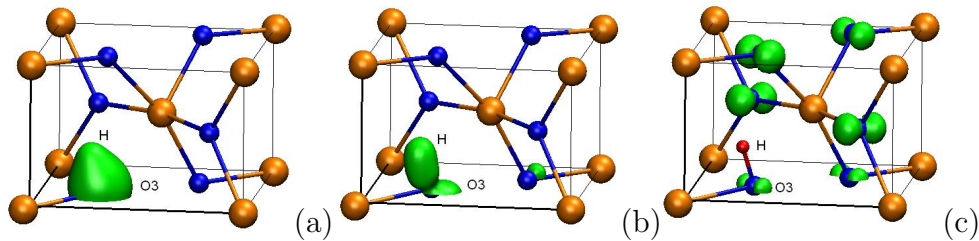


Figura 5.7: Densidades de carga para os níveis de energia da impureza H_{BC}-P3 em SnO₂, localizados energeticamente em: (a) $E_v - 19,01$ eV; (b) $E_v - 8,45$ eV e (c) $E_v - 0,10$ eV. E_v designa o topo da banda de valência do SnO₂.

A análise da energia de formação realizada a partir da expressão

$$E^f[H^q] = E_{\text{tot}}[H^q] - E_{\text{tot}}[\text{SnO}_2] - \mu_{\text{H}} + q[E_{\text{F}} + E_{\text{v}} + \Delta V] \quad (5.2)$$

com $\mu_{\text{H}} = -3,37$ eV mostrou, como no caso anterior, que o estado positivo é o mais estável. A figura 5.8 mostra o comportamento da energia de formação para o estado de carga positivo.

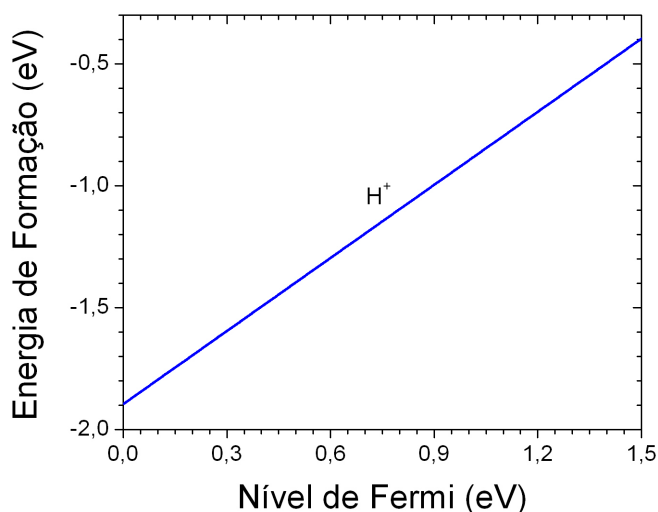


Figura 5.8: Energia de formação para a impureza de hidrogênio H_{BC}-P3 em SnO₂, em função da variação do nível de Fermi ($0 \leq E_F \leq E_g$), no estado de carga positivo. O topo da banda de valência foi transladado para o zero de energia.

5.3 H_i no sítio octaédrico

As posições P4 e P7 são simetricamente equivalentes e ambas representam um sítio do tipo octaédrico. A impureza de hidrogênio em uma destas duas posições fica ao redor de seis átomos oxigênios primeiros vizinhos. A figura 5.9 (a) mostra as

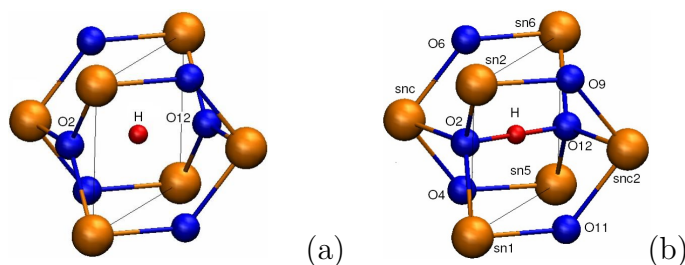


Figura 5.9: Configuração estrutural da impureza H_i-P4 em SnO₂: (a) posições atômicas cristalinas ideais e (b) depois da relaxação total das posições dos átomos para o estado de carga positivo.

Tabela 5.4: Distâncias interatômicas d (Å) e ângulos de ligação A (graus) para o centro H_i-P4 nos estados de carga H⁺ e H⁰.

	Inicial	H ⁺	H ⁰
d[H-O2]	1,714	1,281	1,280
d[snc-O1]	2,050	1,994	1,994
d[snc-O2]	2,050	2,127	2,122
A[sn1-O2-H]	98,0	108,9	108,8
A[snc-O2-H]	77,4	89,2	89,5
A[O6-H-O9]	94,6	97,7	97,7

posições atômicas iniciais na região da supercélula onde foi introduzido o átomo de hidrogênio. Durante a simulação o sistema foi totalmente relaxado e a figura 5.9 (b) mostra os átomos em suas posições atômicas finais.

A tabela 5.4 mostra as principais distâncias interatômicas e ângulos de ligação para o sistema nos estados de carga H⁰ e H⁺. Para todos os estados de carga, os átomos de estanho (segundos vizinhos) se afastam do átomo de hidrogênio devido a uma aproximação dos átomos de oxigênio primeiros vizinhos (O2 e O12). Como consequência os átomos O4 e O9 e seus equivalentes O6 e O11 também se afastam do sítio octaédrico. Os ângulos A[sn1-O2-H], A[snc-O2-H] e A[O6-H-O9] aumentam em média 10%, 16% e 3% com relação à situação inicial, respectivamente. O comprimento de ligação O-H é igual a 1,28 eV, 32% maior que a ligação molecular O-H [98].

A densidade de carga parcial mostrada na figura 5.10 (a) indica a mistura entre os orbitais H(s) e O(s), para um nível de energia profundo localizado em -19,35 eV abaixo do TBV. E a figura 5.10(b) mostra uma hibridização H(s)-O(p) para um nível a -7,14 abaixo do TBV.

A análise da energia de formação foi realizada a partir da equação,

$$E^f[H^q] = E_{\text{tot}}[H^q] - E_{\text{tot}}[\text{SnO}_2] - \mu_{\text{H}} + q[E_{\text{F}} + E_{\text{v}} + \Delta V] \quad (5.3)$$

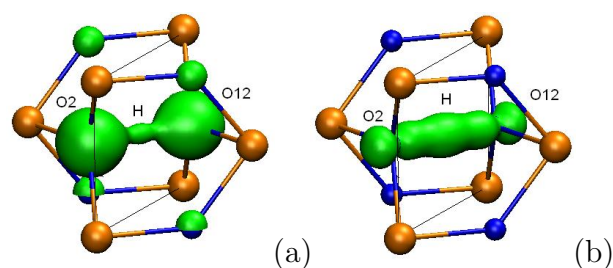


Figura 5.10: Densidades de carga para os níveis de energia da impureza H_i-P4 em SnO₂, localizados energeticamente em: (a) $E_v - 19,35$ eV e (b) $E_v - 7,14$ eV. E_v designa o topo da banda de valência do SnO₂.

com $\mu_H = -3,37$ eV. A figura 5.11 mostra que o estado de carga H⁺ é o mais estável na região do gap, indicando a impureza H como doadora para esta configuração.

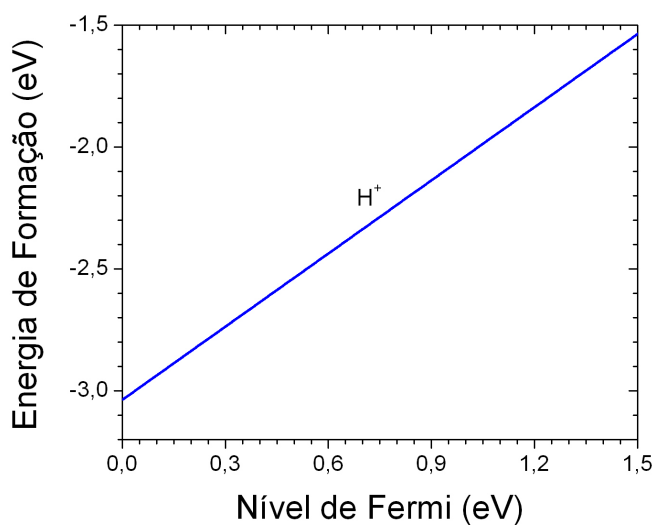


Figura 5.11: Energia de formação para a impureza de hidrogênio H_i-P4 em SnO₂, em função da variação do nível de Fermi ($0 \leq E_F \leq E_g$), no estado de carga positivo. O topo da banda de valência foi transladado para o zero de energia.

Assim como no caso do defeito de oxigênio no sítio octaédrico O_i-P7, foi verificado que a difusão da impureza de hidrogênio também é possível. Após a realização

de cálculo sem restrição de simetria (C1), a impureza de hidrogênio se estabeleceu na configuração final de equilíbrio semelhante ao caso P1-P2, anteriormente estudado. Ocorre então uma aproximação entre a impureza H e um oxigênio primeiro vizinho. Para o estado de carga positivo, a distância de ligação O-H reduz de 1,281 Å para 1,001 Å, uma diminuição relativa de 22%. A diferença na energia total entre as configurações inicial e final, mostrada na figura 5.12, indica um ganho de energia igual a 2,4 eV. Como foi visto anteriormente, a energia necessária para uma impureza de hidrogênio deslocar de uma posição inicial, entre ligação (P2), até sua configuração final de equilíbrio foi de aproximadamente 14 eV. Este valor é quase seis vezes maior que a energia necessária para uma impureza H se deslocar a partir do sítio octaédrico P4 para uma configuração final totalmente relaxada e equivalente ao caso P1-P2. Por outro lado, como será visto com mais detalhes adiante, a inserção de uma vacância de oxigênio nas proximidades de uma impureza de hidrogênio no sítio octaédrico faz com que esta impureza se desloque naturalmente para o sítio do oxigênio, formando o defeito H_O.

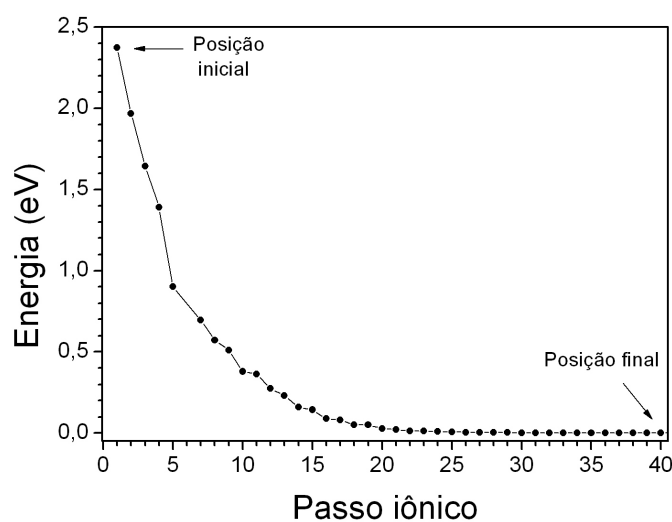


Figura 5.12: Energia total *versus* passos iônicos. As posições iniciais e finais correspondem, respectivamente, à impureza de hidrogênio no sítio octaédrico P4 e na configuração final semelhante ao caso P1-P2.

5.4 H_i no sítio P5

A impureza de hidrogênio no sítio intersticial P5 tem como primeiros vizinhos dois átomos de oxigênio e dois de estanho como segundos vizinhos. As figuras 5.13(a) e (b) mostram as posições atômicas iniciais e finais, após a relaxação total, nas proximidades da impureza H.

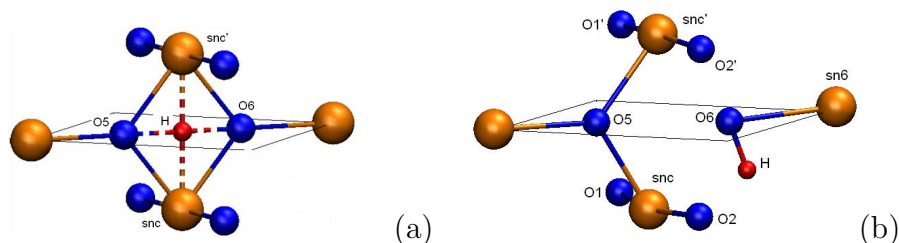


Figura 5.13: Configuração estrutural da impureza H_i-P5 em SnO₂: (a) posições atômicas cristalinas ideais e (b) depois da relaxação total das posições dos átomos para o estado de carga positivo.

A tabela 5.5 mostra as principais distâncias interatômicas e ângulos de ligação antes e depois da relaxação na célula de SnO₂, para o estado de carga H⁺. O átomo de hidrogênio se afasta do sítio P5, formando a ligação O-H com o átomo de oxigênio O6. O comprimento de ligação calculado para o estado de carga H⁺ é de 0,99 Å, valor 2% maior que a ligação molecular O-H [98]. O forte deslocamento da impureza de hidrogênio faz o ângulo A[sn6-O6-H] reduzir 59% com relação ao seu valor inicial. A presença do hidrogênio inibe a formação das ligações entre os átomos snc-O6 e snc'-O. Observamos nestes casos aumentos de 11% e 9% nas distâncias entre os átomos O6-snc e O6-snc', respectivamente. Observa-se que as configurações finais dos sistemas H_i-P5 e H_{BC}-P3 são muito semelhantes do ponto de vista estrutural e energético. O cálculo da energia de formação, utilizando a equação 5.2, resulta em valores iguais ao caso H_{BC}-P3, como mostrado anteriormente na figura 5.8.

Tabela 5.5: Distâncias interatômicas d (Å) e ângulos de ligação A (graus) para o centro H_i-P5 no estado de carga H⁺.

	Inicial	H ⁺
$d[\text{H-O5}]$	1,300	3,211
$d[\text{H-O6}]$	1,300	0,992
$d[\text{O5-snc}]$	2,046	1,989
$d[\text{O6-snc}]$	2,046	2,264
$d[\text{O6-sn6}]$	2,050	2,161
$d[\text{O5-snc}']$	2,046	2,020
$d[\text{O6-snc}']$	2,046	2,237
$A[\text{sn6-O6-H}]$	180,0	73,8

5.5 H_i no sítio P6

No sítio intersticial P6 o hidrogênio tem como primeiros vizinhos três átomos de estanho e quatro átomos de oxigênio. A figura 5.14 (a) mostra as posições atômicas iniciais e (b) as finais, após a relaxação total do sistema.

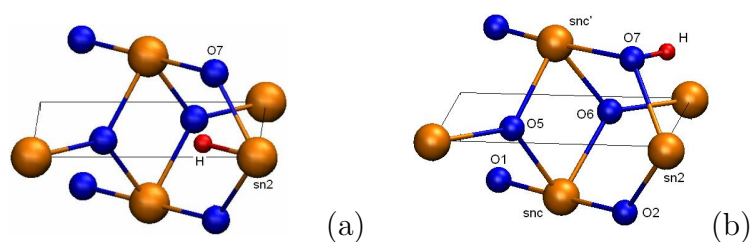


Figura 5.14: Configuração estrutural da impureza H_i-P6 em SnO₂: (a) posições atômicas cristalinas ideais e (b) depois da relaxação total das posições dos átomos para o estado de carga positivo.

A tabela 5.6 mostra as principais distâncias interatômicas e ângulos de ligação

antes e depois da relaxação da supercélula no estado de carga H⁺. Como pode ser observado, houve um forte deslocamento do hidrogênio na rede em direção à posição intersticial octaédrica, semelhante ao que ocorreu no sistema H_{BC}-P2, anteriormente estudado. Observou-se um aumento de 54% na distância entre os átomos H e sn2 e uma redução de 4,5 % no ângulo A[O2-sn2-O7]. Apesar do ângulo A[snc'-O7-sn2] praticamente não se modificar, há um aumento de 6,9 % na distância de ligação O7-sn2. Este aumento pode ser justificado pela presença da impureza de hidrogênio, que se liga ao oxigênio O7. A distância de ligação O-H é igual a 1,00 Å, 3% maior que a ligação molecular O-H [98]. Do ponto de vista estrutural e energético o sistema na configuração H_i-P6, após a relaxação total, se torna semelhante à configuração final H_{BC}-P2. Para o cálculo da energia de formação foi utilizada a equação (5.1), onde foi obtido resultado semelhante ao mostrado na figura 5.4, para o caso H_{BC}-P2.

Tabela 5.6: Distâncias interatômicas d (Å) e ângulos de ligação A (graus) para o centro H_i-P6 no estado de carga H⁺.

	Inicial	H ⁺
d[H-sn2]	1,664	2,568
d[H-O7]	1,608	1,000
d[O2-sn2]	2,046	2,036
d[O7-sn2]	2,046	2,188
d[O2-snc]	2,050	2,058
d[O7-snc']	2,050	2,176
A[O2-sn2-O7]	101,2	96,6
A[snc-O2-sn2]	129,4	132,6
A[snc'-O7-sn2]	129,4	129,3

5.6 H_O no sítio P8

Para simular a impureza de hidrogênio substitucional ao oxigênio, foi inserido um átomo de hidrogênio no sítio P8. Nesta configuração o hidrogênio tem como primeiros vizinhos três átomos de estanho. As figuras 5.15(a) e (b) mostram as posições atômicas iniciais e finais, após a relaxação total do sistema. A tabela 5.7 mostra as

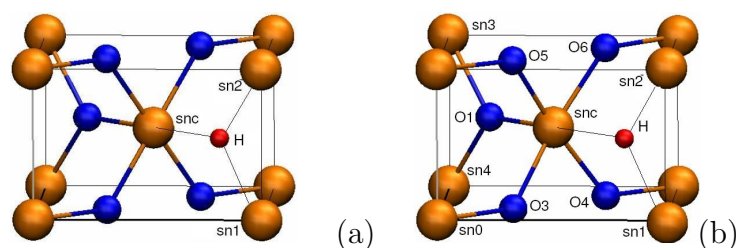


Figura 5.15: Configuração estrutural da impureza H_O em SnO₂: (a) posições atômicas cristalinas ideais e (b) depois da relaxação total das posições dos átomos para o estado de carga positivo.

principais distâncias interatômicas e ângulos de ligação para as configurações antes e depois da relaxação para os estados de carga H_O⁰ e H_O⁺.

Tabela 5.7: Distâncias interatômicas d (Å) e ângulos de ligação A (graus) para o centro H_O-P8 nos estados de carga H_O⁺ e H_O⁰.

	Inicial	H _O ⁺	H _O ⁰
$d[\text{H-snc}]$	2,050	2,199	2,181
$d[\text{H-sn1}]$	2,046	2,097	2,099
$d[\text{O1-snc}]$	2,050	1,980	1,984
$A[\text{sn1-H-sn2}]$	78,8	101,7	101,4
$A[\text{sn3-O1-sn4}]$	78,8	102,6	102,4
$A[\text{O4-snc-O5}]$	180,0	170,1	170,7

Os átomos de estanho primeiros vizinhos, se afastam da impureza de hidrogênio e ocorrem distorções, como a redução de aproximadamente 6% no ângulo A[O4-snc-O5] e aumento de 29% no ângulo A[sn1-H-sn2]. A presença da impureza de hidrogênio faz a distância entre os átomos O1-snc diminuir 3%. Observa-se que a impureza de hidrogênio não se desloca através do cristal, como ocorreu nos casos anteriormente estudados. Isto indica que o sítio P8 e outros simetricamente semelhantes são, para a impureza de hidrogênio, energeticamente estáveis. O estudo do par complexo H_i+V_O, mostrado na próxima seção, corrobora este comportamento. Observa-se que após a relaxação total do sistema o par H_i+V_O converte-se no centro H_O.

A figura 5.16 (a) mostra a densidade de carga para o nível localizado em E_v-7,72 eV. Há uma mistura entre os orbitais H(s), Sn(s) e O(p). Já as densidades de carga e de probabilidade mostradas nas figuras (b) e (c), respectivamente, indicam o caráter O(p) do último nível ocupado no topo da banda de valência e o caráter localizado H(s) do primeiro nível desocupado ressonante na banda de condução.

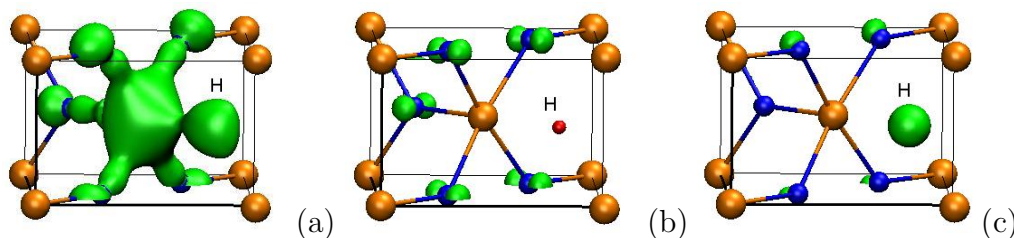


Figura 5.16: Densidades de carga para os níveis de energia da impureza H_O em SnO₂, localizados energeticamente em: (a) E_v - 7,72 eV; (b) E_v - 0,10 eV e (c) E_v + 1,67 eV. E_v designa o topo da banda de valência do SnO₂.

A energética do sistema foi estudada a partir da equação abaixo, que fornece valores para a energia de formação deste sistema

$$E^f[H^q] = E_{\text{tot}}[H^q] - E_{\text{tot}}[\text{SnO}_2] + \mu_{\text{O}} - \mu_{\text{H}} + q[E_{\text{F}} + E_{\text{v}} + \Delta V] \quad (5.4)$$

com $\mu_{\text{O}} = -7,84$ eV e $\mu_{\text{H}} = -3,37$ eV para a situação do sistema em equilíbrio com um ambiente rico em estanho. Semelhante aos casos anteriores, o estado de carga positivo é estável em toda região do gap. A figura 5.17 mostra o comportamento da

energia de formação no intervalo $0 \leq E_F \leq 1,5$ eV, mostrando que esta impureza só é estável no estado de carga positivo.

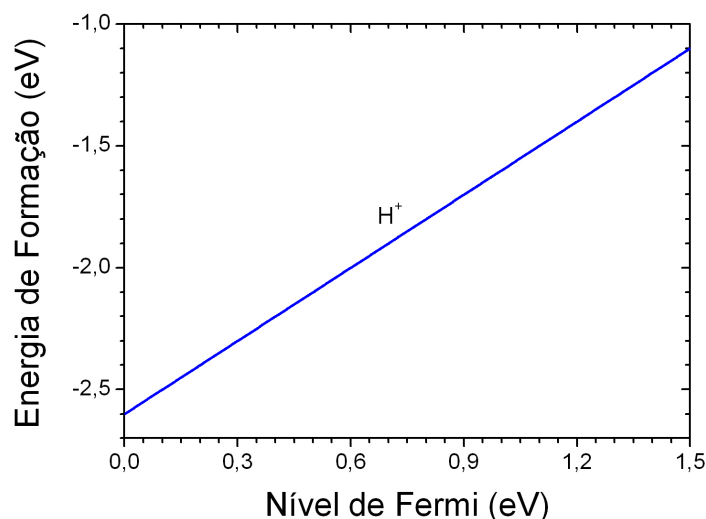


Figura 5.17: Energia de formação para a impureza de hidrogênio H_O em SnO₂, em função da variação do nível de Fermi ($0 \leq E_F \leq E_g$), no estado de carga positivo. O topo da banda de valência foi transladado para o zero de energia.

5.6.1 Par complexo H_i+V_O

Na seção anterior foi verificado que o sítio octaédrico é uma região energeticamente estável para a impureza de hidrogênio. Curiosamente, mais uma vez, este resultado foi constatado ao simularmos o par complexo H_i+V_O, com o hidrogênio na posição P4 e a vacância de oxigênio no sítio P8. Após a relaxação total do sistema foi observado que o hidrogênio se move da posição intersticial em direção ao sítio da vacância de oxigênio, como ilustra a figura 5.18. Ou seja, o par complexo H_i+V_O converte-se no centro H_O. A figura 5.19 mostra a energia total do sistema em função dos passos iônicos. A diferença da energia total antes de depois da relaxação foi de 2,5 eV. O par complexo H_i+V_O se comporta de forma contrária a um defeito de estanho substitucional ao oxigênio (Sn_O). Como discutido anteriormente, o átomo

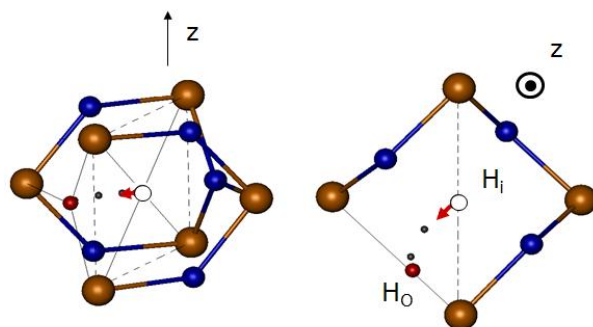


Figura 5.18: Posições atômicas depois da relaxação total do par complexo H_i+V_O . A seta, partindo da posição onde a impureza de hidrogênio foi colocada, indica a direção do caminho percorrido pelo átomo de hidrogênio em direção ao sítio P8 da vacância de oxigênio.

de estanho desloca-se do sítio P8 em direção ao sítio intersticial octaédrico P4, formando o par complexo Sn_i+V_O .

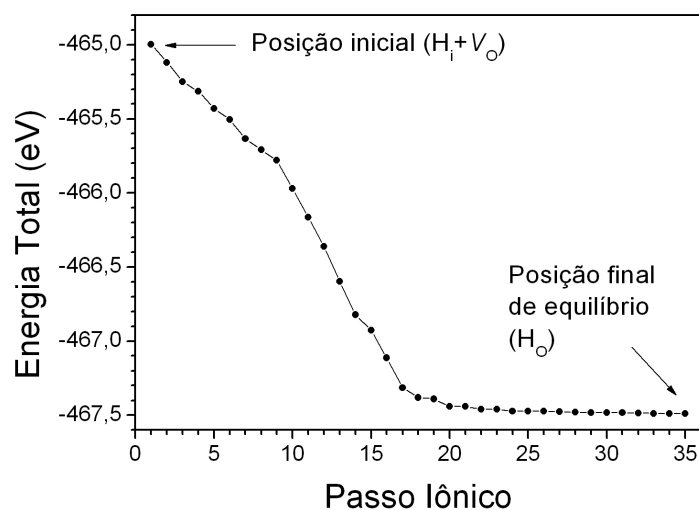


Figura 5.19: Energia total *versus* passos iônicos durante a relaxação do par complexo H_i+V_O .

5.7 H_{Sn} no sítio P10

A simulação de um átomo de hidrogênio substitucional ao estanho foi realizada inserindo esta impureza no sítio P10. As figuras 5.20 (a) e (b) mostram as posições atômicas iniciais e finais na região do sítio P10. A tabela 5.8 mostra as principais

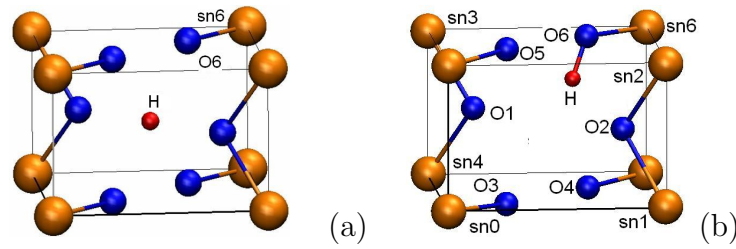


Figura 5.20: Configuração estrutural da impureza H_{Sn} -P10 em SnO_2 : (a) posições atômicas cristalinas ideais e (b) depois da relaxação total das posições dos átomos para o estado de carga positivo.

distâncias e ângulos de ligação antes e depois da relaxação para os estados de carga H_{Sn}^{2-} e H_{Sn}^{3-} . Como pode ser verificado, a impureza de hidrogênio se deslocou em direção a um determinado átomo de oxigênio primeiro vizinho, formando uma ligação O-H de comprimento 0,99 Å, 2% maior que o comprimento de ligação molecular O-H. Como no caso da vacância de estanho V_{Sn} , o volume esférico em torno do sítio vacante P10 aumenta. Neste caso, da ordem de 14 % e 17 % para os estados de carga H_{Sn}^{2-} e H_{Sn}^{3-} , respectivamente. Comparativamente ao centro V_{Sn} , aqui o aumento no volume foi menor, indicando que a presença da impureza de hidrogênio inibe o afastamento dos átomos de oxigênio primeiros vizinhos ao sítio P10.

A energia de formação para a impureza H_{Sn} foi determinada pela equação,

$$E^f[H^q] = E_{tot}[H^q] - E_{tot}[SnO_2] + \mu_{Sn} - \mu_H + q[E_F + E_v + \Delta V] \quad (5.5)$$

com $\mu_{Sn} = -9,82$ eV e $\mu_H = -3,37$ eV, para a situação do sistema em equilíbrio, com um ambiente rico em oxigênio. A figura 5.21 mostra a energia de formação em função do nível de Fermi no intervalo $0 \leq E_F \leq 1,5$ eV. O estado de carga H_{Sn}^{2-} é estável no intervalo $0 \leq E_F \leq 0,60$ e o centro H_{Sn}^{3-} entre $0,60 \leq E_F \leq 1,50$ eV. Um estado de transição (2-/3-) é observado para E_F igual a 0,60 eV.

Tabela 5.8: Distâncias interatômicas d (Å) e ângulos de ligação A (graus) para o centro H_{Sn} nos estados de carga H^{2-} e H^{3-} .

	Inicial	H^{2-}	H^{3-}
$d[H-O1]$	2,050	2,392	2,407
$d[H-O2]$	2,050	2,380	2,395
$d[H-O6]$	2,046	0,988	0,989
$d[sn6-O6]$	2,050	2,044	2,044
$d[sn0-O3]$	2,050	1,949	1,911
$d[sn1-O2]$	2,046	1,973	1,953
$d[sn2-O2]$	2,046	1,969	1,946
$d[sn3-O1]$	2,046	1,973	1,953
$d[sn4-O1]$	2,046	1,969	1,946
$A[sn1-O2-sn2]$	78,8	104,0	105,1
$A[sn3-O2-sn4]$	78,8	104,0	105,1
$A[sn6-O6-H]$	129,4	116,3	116,3

A densidade de carga parcial de um nível profundo, situado em $E_v - 19,10$ eV, mostrada na figura 5.22(a) indica hibridização entre os orbitais O(s) e H(s). Enquanto que a densidade de carga parcial do nível ressonante na banda de valência e posicionado a $E_v - 6,55$ eV, mostrado na figura 5.22(b), apresenta uma forte ligação covalente O-H.

O fato dos estados de carga 2- e 3- serem estáveis está relacionado à uma compensação de carga do sistema. Com a ausência de um estanho, o cristal perde quatro elétrons, causando o aparecimento de buracos na banda de valência, que são preenchidos por um elétron cedido pela impureza de hidrogênio, necessitando de mais dois ou três elétrons para se estabilizar.

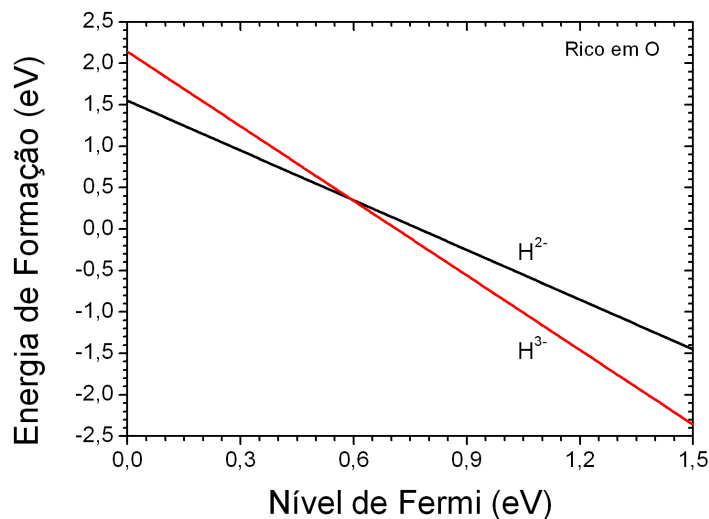


Figura 5.21: Energia de formação para a impureza de hidrogênio H_{Sn} -P10 em SnO_2 , em função da variação do nível de Fermi ($0 \leq E_F \leq E_g$), nos estados de carga H^{2-} e H^{3-} , com transição (2-/3-) a 0,60 eV do TBV. O topo da banda de valência foi transladado para o zero de energia.

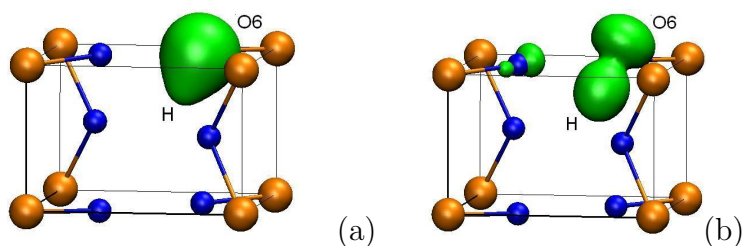


Figura 5.22: Densidades de carga parciais para os níveis (a) $E_v - 19,10$ eV e (b) $E_v - 6,55$ eV, para o centro H_{Sn} no sítio P10.

5.8 Par de impurezas H_i-H_i

Após considerarmos a presença de uma única impureza de hidrogênio, foi analisado o comportamento de um par de impurezas de hidrogênio na rede cristalina do dióxido de estanho. Foram simuladas quatro configurações distintas. Nesta seção é

mostrada a primeira delas, considerando dois átomos de hidrogênio intersticiais nos sítios octaédricos P4 e P7. As figuras 5.23(a) e (b) mostram as posições atômicas iniciais e finais, após a relaxação total do sistema, na região do cristal próxima ao par de impurezas de hidrogênio.

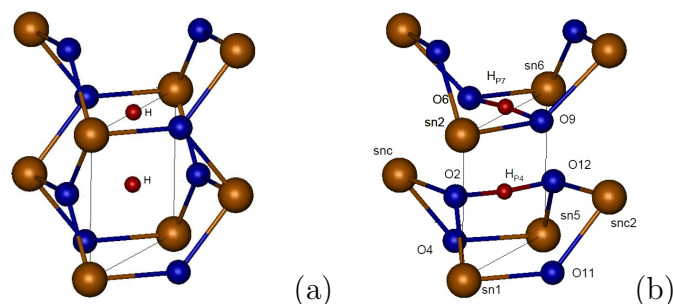


Figura 5.23: Configuração estrutural do par de impurezas de hidrogênio H_i-H_i em SnO₂: (a) posições atômicas cristalinas ideais e (b) depois da relaxação total das posições dos átomos para o estado de carga positivo.

A tabela 5.9 mostra as principais distâncias interatômicas antes e depois da relaxação para os estados de carga H²⁺, H⁺ e H⁰. É observado um afastamento médio

Tabela 5.9: Distâncias interatômicas d (Å) para o centro H_i-H_i nos estados de carga duplamente positivo, positivo e neutro.

	Inicial	H ²⁺	H ⁺	H ⁰
$d[\text{H}_{P4}\text{-H}_{P7}]$	1,582	1,881	1,883	1,886
$d[\text{H}_{P4}\text{-O2}]$	1,714	1,311	1,309	1,308
$d[\text{H}_{P7}\text{-O6}]$	1,714	1,311	1,309	1,308

de 19% entre as impurezas de H, com relação a configuração inicial. Semelhante ao caso H_i-P4, estudado anteriormente, observa-se uma aproximação entre os átomos de oxigênio (O2, O12 e O6 e O9) e a impureza de hidrogênio. Em média ocorre uma aproximação de 24 % com relação a configuração antes da relaxação. A distância

média da ligação O-H é 35% maior que a ligação molecular.

A energia de formação do sistema foi calculada a partir da equação

$$E^f[H^q] = E_{\text{tot}}[H^q] - E_{\text{tot}}[\text{SnO}_2] - 2\mu_H + q[E_F + E_v + \Delta V] \quad (5.6)$$

com $\mu_H = -3,37$ eV. A figura 5.24 mostra o comportamento da energia de formação em função da variação do nível de Fermi, para o centro nos estados de carga duplamente positivo, positivo e neutro. Em toda a região do gap, observa-se que o estado $2+$ é o mais estável. Este comportamento mostra o caráter doador do par de impurezas de hidrogênio.

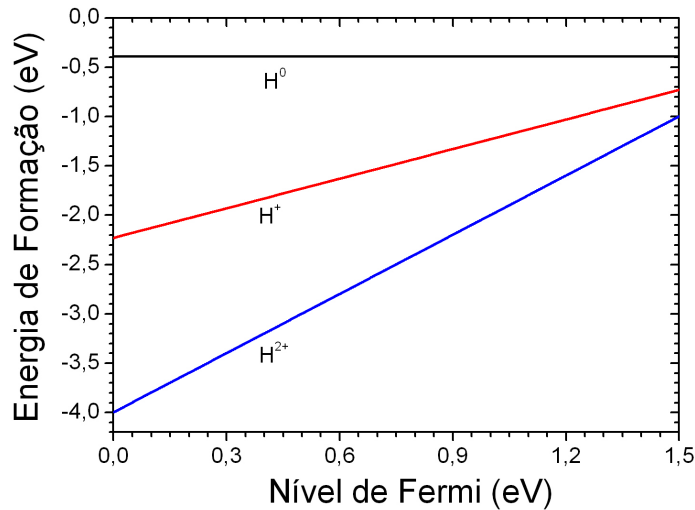


Figura 5.24: Energia de formação para o par de impurezas de hidrogênio H_i-H_i em SnO_2 , em função da variação do nível de Fermi ($0 \leq E_F \leq E_g$), nos estados de carga duplamente positivo, positivo e neutro. O topo da banda de valência foi transladado para o zero de energia.

De acordo com as densidades de carga parciais mostradas nas figuras 5.25 (a) e (b) ocorrem hibridizações entre os orbitais O(s)-H(s), para um nível profundo localizado em $E_v - 19,68$ eV e O(p)-H(s) para um nível ressonante na banda de valência em $E_v - 7,51$ eV, respectivamente.

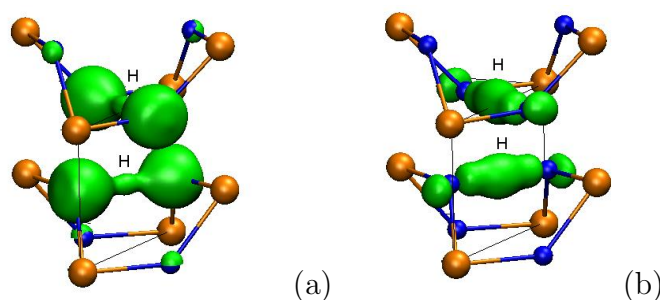


Figura 5.25: Densidades de carga para os níveis de energia do par de impurezas H_i-H_i em SnO₂, localizados energeticamente em: (a) $E_v - 19,68$ eV e (b) $E_v - 7,51$ eV. E_v designa o topo da banda de valência do SnO₂.

Os resultados estruturais, energéticos e de densidade de carga, apresentados nesta seção, mostram que o comportamento do par de impurezas de hidrogênio (H_i-H_i) é semelhante ao centro H_i-P4, analisado anteriormente. Isoladamente cada impureza de H possui as seguintes características: i) aproximação dos átomos de oxigênio vizinhos; ii) hibridizações O(s)-H(s) (nível profundo) e O(p)-H(s) (nível ressonante na BV); iii) caráter doador. O afastamento observado entre as impurezas de H mostra que o sítio octaédrico é uma região energeticamente estável, impedindo a formação de uma possível ligação H-H. Na próxima seção é discutido o par de impurezas de hidrogênio na configuração H_i-H_{BC}.

5.9 Par de impurezas H_i-H_{BC}

O par de impurezas H_i-H_{BC} foi simulado introduzindo inicialmente dois átomos de hidrogênio nos sítios P3 e P7, respectivamente. A figura 5.26(a) mostra as posições atômicas iniciais e as figuras 5.26(b) e (c) mostram as posições atômicas depois da relaxação total do sistema. A tabela 5.10 mostra as principais distâncias e ângulos de ligação para o estado de carga H²⁺. Observa-se um acréscimo de 64% na distância entre os átomos de H do centro de impurezas. Por outro lado ocorre aproximação entre os átomos de hidrogênio e oxigênio vizinho. A distância média da ligação O-H é 2,4% maior que a ligação molecular. Observa-se também que a impureza de

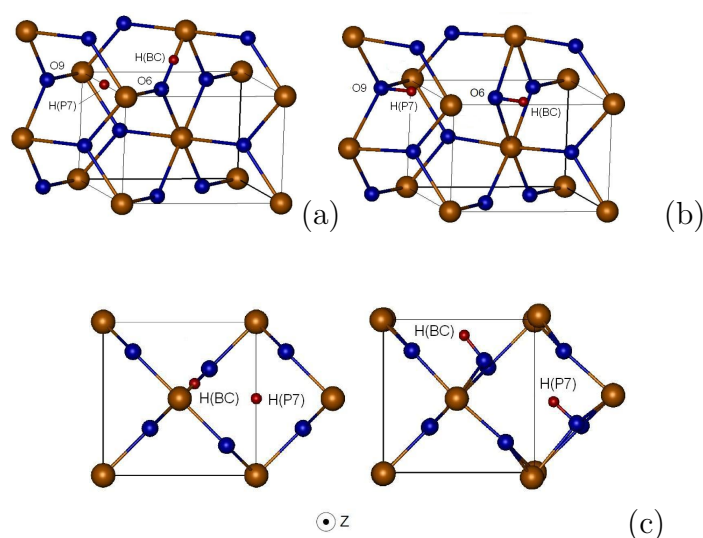


Figura 5.26: Configuração estrutural do par de impurezas de hidrogênio H_i-H_{BC} em SnO_2 : (a) posições atômicas cristalinas ideais e (b) e (c) depois da relaxação total das posições dos átomos para o estado de carga positivo.

hidrogênio, inicialmente no sítio octaédrico P7, desloca-se em direção a um átomo de oxigênio primeiro vizinho. Este comportamento é semelhante ao observado para o centro H_i-P4 , onde a impureza de hidrogênio partindo do sítio octaédrico, vencendo uma barreira energética de 1,0 eV, desloca-se na direção de um átomo de oxigênio, formando uma ligação O-H.

Tabela 5.10: Distâncias interatômicas d (Å) para o centro H_i-H_{BC} no estado de carga duplamente positivo.

	Inicial	H^{2+}
$d[H(P7)-H(BC)]$	2,114	3,466
$d[H(BC)-O6]$	1,024	0,999
$d[H(P7)-O9]$	1,714	0,986

O comportamento da energia de formação para este par de impureza foi analisado

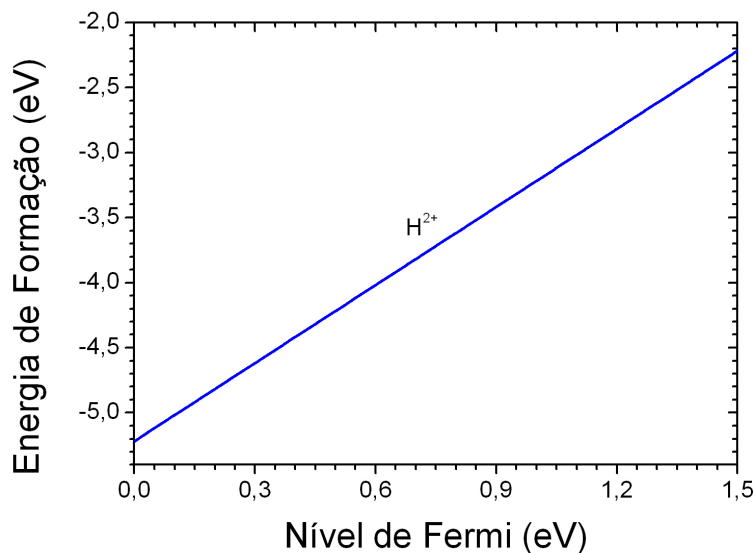


Figura 5.27: Energia de formação para o par de impurezas de hidrogênio H_i-H_{BC} em SnO₂, em função da variação do nível de Fermi ($0 \leq E_F \leq E_g$), no estado de carga H^{2+} . O topo da banda de valência foi transladado para o zero de energia.

a partir da equação (5.6), admitindo $\mu_H = -3,37$ eV. A figura 5.27 mostra que o par complexo H_i-H_{BC} tem característica doadora, com o estado de carga duplamente positivo como o mais estável em toda a região do gap.

A figura 5.28(a) mostra a densidade de carga associada a um nível de energia hiperprofundo introduzido pelo centro H_i-H_{BC} localizado em $E_v - 20,36$ eV. Este nível pode ser descrito pela hibridização dos orbitais do tipo s dos átomos de oxigênio e hidrogênio na formação da ligação O-H. A figura 5.28(b) mostra a densidade de carga de outro nível, ressonante na banda de valência, localizado em $E_v - 7,36$ eV, associado a uma hibridização entre os orbitais p do oxigênio e s do hidrogênio. Podemos concluir que não há formação de uma ligação H-H, mostrando que este centro complexo se comporta como duas impurezas isoladas como os centros H_i-P4 e $H_{BC}-P3$.

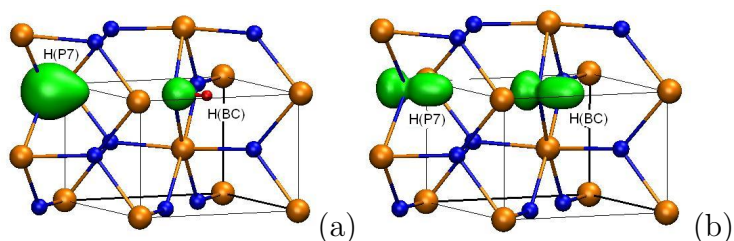


Figura 5.28: Densidades de carga para os níveis de energia para o par de impurezas H_i-H_{BC} em SnO_2 , localizados energeticamente em: (a) $E_v - 20,36$ eV e (b) $E_v - 7,36$ eV. E_v designa o topo da banda de valência do SnO_2 .

5.10 Par de impurezas $H_{BC}-H_{BC}$

O par de impurezas $H_{BC}-H_{BC}$ foi simulado introduzindo inicialmente átomos de hidrogênio nos sítios P2 e P3, respectivamente. As figuras 5.29(a) e (b) mostram as posições atômicas iniciais e finais, após a relaxação total do sistema. A tabela

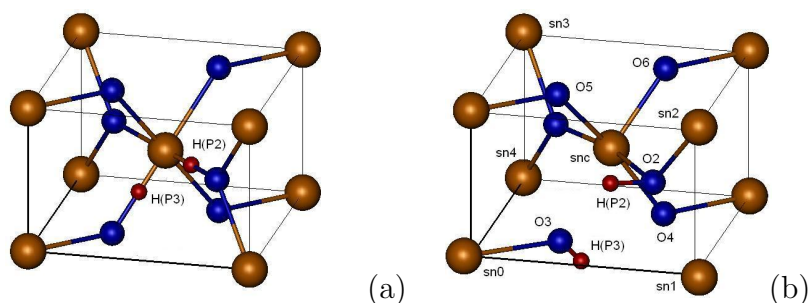


Figura 5.29: Configuração estrutural do par de impurezas de hidrogênio $H_{BC}-H_{BC}$ em SnO_2 : (a) posições atômicas cristalinas ideais e (b) depois da relaxação total das posições dos átomos para o estado de carga positivo.

5.11 mostra as principais distâncias e ângulos de ligação para o estado de carga $2+$. Como nos casos anteriores, observa-se um afastamento entre os átomos de H. Neste caso houve um acréscimo de 42% na distância. A separação média do par O-H é 3% maior que a ligação molecular. O comportamento do deslocamento de cada uma das impurezas é semelhante aos casos isolados $H_{BC}-P2$ e $H_{BC}-P3$, favorecendo a formação

Tabela 5.11: Distâncias interatômicas d (Å) e ângulos de ligação A (graus) para o centro H_{BC}-H_{BC} no estado de carga duplamente positivo.

	Inicial	H ²⁺
d[H(P2)-O3]	1,023	0,996
d[H(P3)-O2]	1,025	0,997
d[sn0-O3]	2,050	2,184
d[sn1-O2]	2,046	2,228
d[sn2-O2]	2,046	2,198
d[H(P3)-H(P7)]	1,446	2,050
A[sn0-O3-H(P3)]	129,5	90,6
A[sn1-O2-H(P2)]	129,4	104,5
A[sn2-O2-H(P2)]	129,4	91,8

de ligações O-H. Os ângulos $A[\text{sn0-O3-H(P3)}]$, $A[\text{sn1-O2-H(P2)}]$ e $A[\text{sn2-O2-H(P2)}]$ sofrem forte redução da ordem de 30 %, 19 % e 29 % respectivamente, indicando a grande mobilidade do hidrogênio na rede cristalina do SnO₂.

A equação (5.6) foi utilizada para o cálculo da energia de formação deste centro, com $\mu_H = -3,37$ eV. Como nos casos anteriores, o estado de carga mais estável na região do gap ($0 \leq E_F \leq 1,5$ eV) é o 2+, indicando que o par H_{BC}-H_{BC} se comporta como doador, como mostra a variação da energia de formação em função do nível de Fermi, dada na figura 5.30. Para todos os outros estados de carga a energia de formação é mais alta.

De acordo com as densidades de carga parciais mostradas nas figuras 5.31 (a) e (b) ocorrem hibridizações entre os orbitais O(s)-H(s), para um nível profundo localizado em $E_v - 20,55$ eV e O(p)-H(s) para um nível ressonante na banda de valência em $E_v - 7,32$ eV, respectivamente.

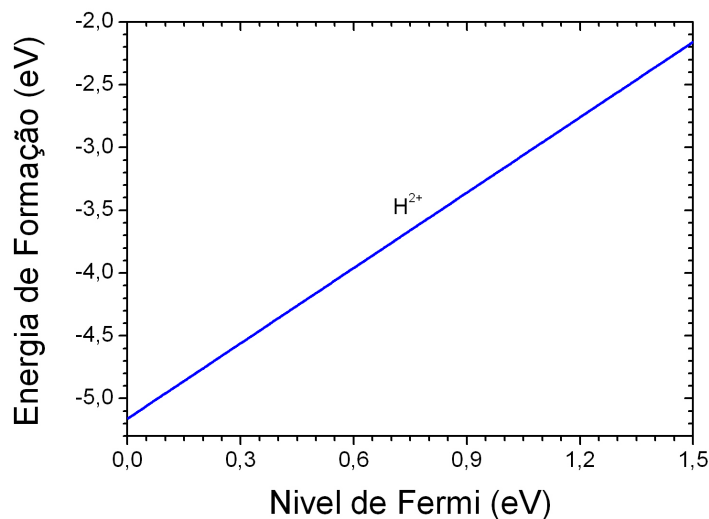


Figura 5.30: Energia de formação para o par de impurezas de hidrogênio $H_{BC}-H_{BC}$ em SnO_2 , em função da variação do nível de Fermi ($0 \leq E_F \leq E_g$), no estado de carga H^{2+} . O topo da banda de valência foi transladado para o zero de energia.

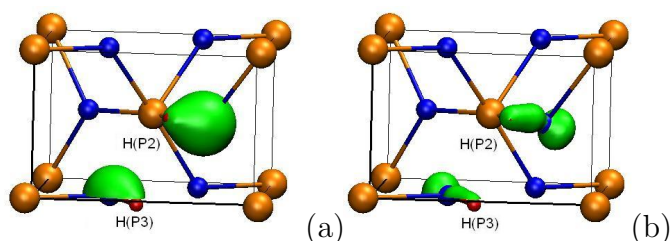


Figura 5.31: Densidades de carga para os níveis de energia para o par de impurezas $H_{BC}-H_{BC}$ em SnO_2 , localizados energeticamente em: (a) $E_v - 20,55$ eV e (b) $E_v - 7,32$ eV. E_v designa o topo da banda de valência do SnO_2 .

5.11 Par de impurezas H_i-H_O

Para simular o par complexo H_i-H_O foram introduzidos átomos de hidrogênio nos sítios P4 e P8. A figura 5.32 (a) mostra as posições atômicas iniciais e (b) as finais, após a relaxação do sistema. A tabela 5.12 mostra as principais distâncias de

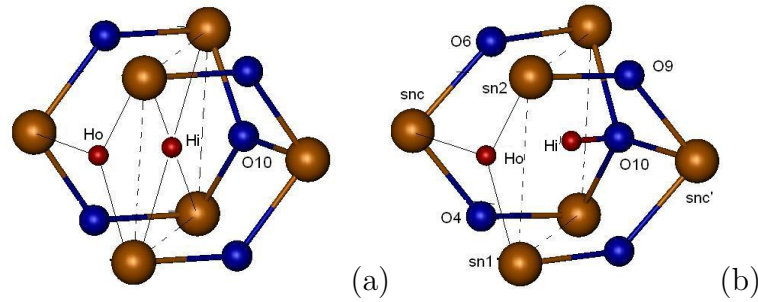


Figura 5.32: Configuração estrutural do par de impurezas de hidrogênio H₁-H₀ em SnO₂: (a) posições atômicas cristalinas ideais e (b) depois da relaxação total das posições dos átomos para o estado de carga positivo.

ligação para o estado de carga duplamente positivo. Após a relaxação do sistema é observado um afastamento de 33% na distância entre as impurezas de H. Este comportamento é semelhante aos casos anteriores. A distância de ligação entre o hidrogênio proveniente do sítio P4 com o oxigênio primeiro vizinho, O10, é 2% maior que a ligação molecular O-H. Seguindo a tendência mostrada para a impureza isolada de H_O, o átomo de hidrogênio substitucional ao oxigênio, no par, permanece próximo ao sítio P8, afastando-se 10 % do átomo de estanho central (snc).

Tabela 5.12: Distâncias interatômicas d (Å) para o centro H₁-H₀ no estado de carga duplamente positivo.

	Inicial	H ²⁺
d[snc-Ho]	2,050	2,251
d[O10-Hi]	1,714	0,988
d[O10-snc']	2,050	2,178
d[Hi-Ho]	1,714	2,280

A equação para a determinação da energia de formação é

$$E^f[H^q] = E_{\text{tot}}[H^q] - E_{\text{tot}}[\text{SnO}_2] - 2\mu_{\text{H}} + \mu_{\text{O}} + q[E_{\text{F}} + E_{\text{v}} + \Delta V] \quad (5.7)$$

com $\mu_H = -3,37$ eV e $\mu_O = -7,84$, para o sistema em equilíbrio com um ambiente rico em estanho. A figura 5.33 mostra a energia de formação em função do nível de Fermi. O estado de carga $2+$ é o único estável na região do gap, indicando o caráter doador do par H_i-H_O .

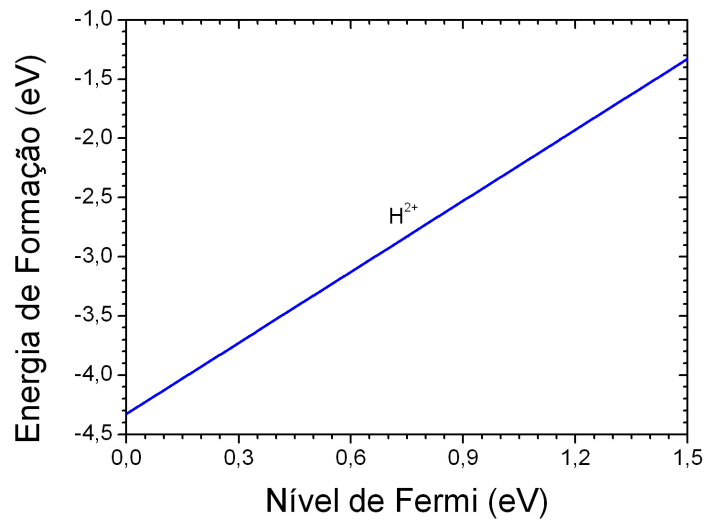


Figura 5.33: Energia de formação para o par de impurezas de hidrogênio H_i-H_O em SnO_2 , em função da variação do nível de Fermi ($0 \leq E_F \leq E_g$), no estado de carga H^{2+} . O topo da banda de valência foi transladado para o zero de energia.

A figura 5.34 mostra as densidades de carga para os níveis de energia associados ao par de impurezas H_i-H_O em SnO_2 . O nível de energia localizado em $E_v - 20,28$ eV mostra uma hibridização $O(s)-H(s)$. O nível ressonante localizado em $E_v - 7,92$ eV está associado a uma hibridização dos orbitais $O(p)-H(s)$ e $Sn(s)-H(s)$. O último nível ocupado apresenta caráter p dos átomos de oxigênio e, finalmente, o primeiro nível desocupado apresenta uma densidade de probabilidade com caráter principalmente de orbital s do átomo de hidrogênio na posição substitucional. As características destes dois últimos níveis, mostrados nas figuras 5.34(c) e (d) são bastante semelhantes àsquelas associadas à impureza isolada de H_O . Isto mostra que a impureza de hidrogênio substitucional ao oxigênio, tanto no par quanto isolada, é predominantemente responsável pela perturbação nas bandas do cristal de SnO_2 ,

na região do gap .

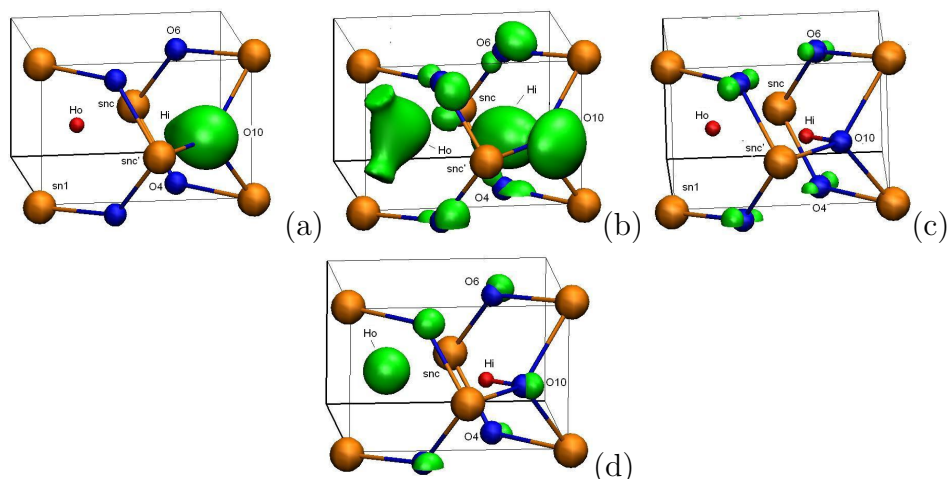
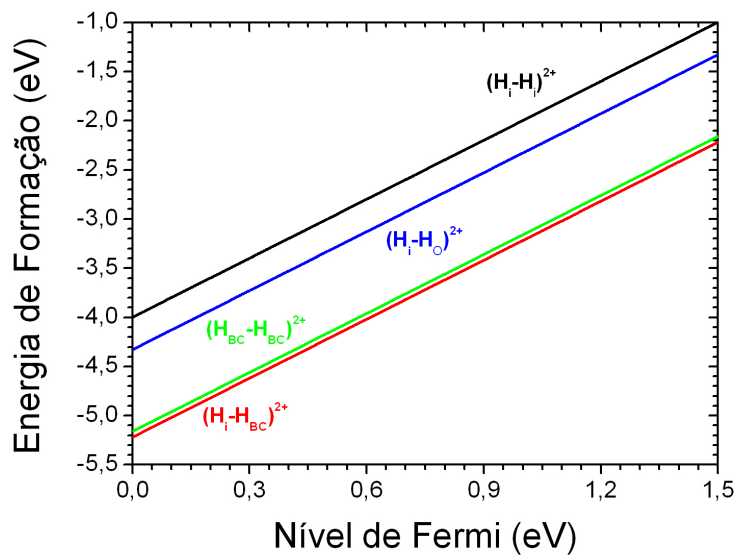


Figura 5.34: Densidades de carga para os níveis de energia para o par de impurezas H_i-H_O em SnO₂, localizados energeticamente em: (a) $E_v - 20,28$ eV; (b) $E_v - 7,92$ eV; (c) $E_v - 0,192$ eV e (d) $E_v + 1,58$ eV. E_v designa o topo da banda de valência do SnO₂.

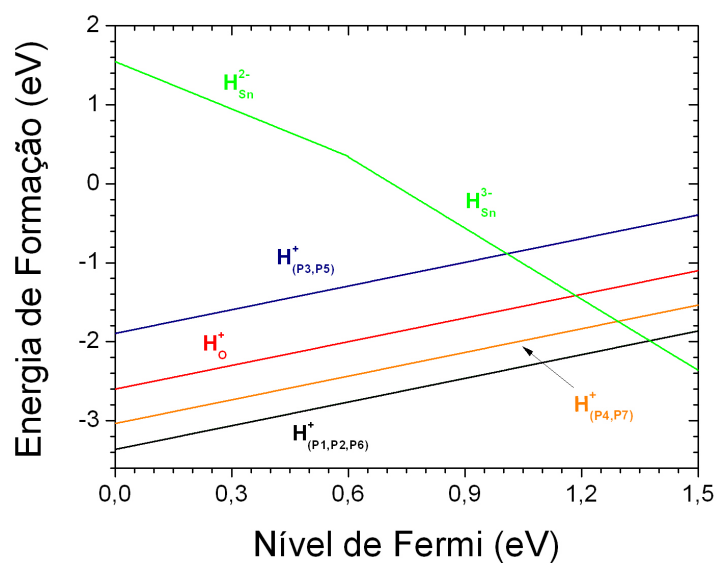
5.12 Conclusões

Nesta seção apresentamos um resumo dos principais resultados estruturais, eletrônicos e energéticos para os centros de hidrogênio no cristal de SnO₂ mostrados neste capítulo.

As figuras 5.35 (a) e (b) mostram em conjunto o comportamento da energias de formação, obtidas para os diferentes centros relacionados à impureza de hidrogênio na matriz cristalina de SnO₂. Uma avaliação para $E_F = 0$ eV mostra que os pares de impureza H_i-H_{BC} e H_{BC}-H_{BC} são os mais estáveis, seguidos pelos pares H_i-H_O e H_i-H_i, todos eles no estado de carga 2+. Em seguida aparecem as impurezas isoladas, todas no estado de carga positivo com exceção do centro H_{Sn}. A ordem crescente das energias de formação dos centros de hidrogênio em várias configurações, no cristal de SnO₂, para $E_F = 0$ e $E_F = 1,5$ eV são, respectivamente,



(a)



(b)

Figura 5.35: Energias de formação dos centros de impureza de hidrogênio em SnO_2 , em função da variação do nível de Fermi ($E_v \leq E_F \leq E_g$), para os diferentes estados de carga estáveis: (a) pares complexos $\text{H}_i\text{-H}_{\text{BC}}$, $\text{H}_{\text{BC}}\text{-H}_{\text{BC}}$, $\text{H}_i\text{-H}_O$ e $\text{H}_i\text{-H}_i$ e (b) impureza isoladas H_i , H_{BC} , H_O em diversos sítios.

$$\begin{aligned}
E^f[\text{H}_i\text{-H}_{\text{BC}}] &< E^f[\text{H}_{\text{BC}}\text{-H}_{\text{BC}}] < E^f[\text{H}_i\text{-H}_\text{O}] < E^f[\text{H}_i\text{-H}_i] < E^f[\text{H}_{\text{P1,P2,P6}}] < \\
&< E^f[\text{H}_{\text{P4,P7}}] < E^f[\text{H}_\text{O}] < E^f[\text{H}_{\text{P3,P5}}] < E^f[\text{H}_{\text{Sn}}^{3-}], \quad (5.8)
\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
E^f[\text{H}_{\text{Sn}}^{2-}] &< E^f[\text{H}_i\text{-H}_{\text{BC}}] < E^f[\text{H}_{\text{BC}}\text{-H}_{\text{BC}}] < E^f[\text{H}_{\text{P1,P2,P6}}] < E^f[\text{H}_{\text{P4,P7}}] < \\
&< E^f[\text{H}_i\text{-H}_\text{O}] < E^f[\text{H}_\text{O}] < E^f[\text{H}_i\text{-H}_i] < E^f[\text{H}_{\text{P3,P5}}]. \quad (5.9)
\end{aligned}$$

Observamos que os valores das energias de formação envolvendo a impureza de H estão nos intervalos $-5, 2 \leq E^f \leq 2, 2$ eV, para $E_F = 0$ eV, $-2, 4 \leq E^f \leq -0, 4$ eV para $E_F = 1, 5$ eV. Por outro lado, os valores para os defeitos nativos, discutidos no capítulo anterior, estão nos intervalos $-5, 0 \leq E^f \leq 7, 0$ eV, para $E_F = 0$ eV, e $0, 5 \leq E^f \leq 8, 4$ eV para $E_F = 1, 5$ eV. Portanto, comparativamente, podemos concluir que existe uma competição entre os centros relacionados à impureza de hidrogênio e aqueles associados aos defeitos nativos em se fixarem no cristal de SnO₂. Isto porque suas energias de formação são da mesma ordem de grandeza. Além disso, para $E_F=1,5$ eV (fundo da banda de condução) os centros de impureza de hidrogênio são energeticamente mais estável que os defeitos nativos. Também observamos que o aumento na concentração de hidrogênio é energeticamente favorável, favorecendo a injeção de elétrons no sistema.

Do ponto de vista experimental, o hidrogênio é uma impureza eletricamente ativa e presente nos ambientes de crescimento do SnO₂ [3]. Desta forma é bastante provável que o átomo de hidrogênio seja um dopante, mesmo que de forma não intencional, presente no cristal de SnO₂. Embora a presença de hidrogênio nunca tenha sido observada em amostras de SnO₂, P. D. C. King *et al.* [102] observaram que muons positivos (μ^+) implantados em SnO₂ possuem características de doador raso e, por analogia, os centros de impureza de hidrogênio também teria esta mesma característica. Ao implantar um muon positivo em SnO₂, este interage com um elétron formando um *muonium* ($\text{Mu} = [\mu^+, e^-]$), que pode ser tratado como um isótopo leve análogo ao hidrogênio ($m_{\text{Mu}}/m_{\text{H}} \approx 1/9$).

Os resultados apresentados neste capítulo, entre outros existentes na literatura, indicam os centros de impureza de hidrogênio como uma fonte em potencial para explicar o caráter tipo n do dióxido de estanho.

Capítulo 6

A metaestabilidade magnética em DMSs à base de SnO_2

6.1 Semicondutores magnéticos diluídos (DMS)

6.1.1 Introdução

Os semicondutores magnéticos diluídos (*Diluted Magnetic Semiconductors* - DMS) são sistemas sintetizados a partir da dopagem com íons magnéticos de materiais hospedeiros, formados pelos elementos químicos não magnéticos A e B. Geralmente os íons magnéticos são os elementos da tabela periódica chamados de metais de transição (MT). Estes semicondutores são representados por $A_{1-x}\text{MT}_x\text{B}$, onde x é a concentração do íon de MT. Estes compostos possuem a característica de baixa concentração de dopante. Os DMSs são sistemas promissores para vários tipos de aplicações tecnológicas que envolvam a manipulação do *spin* do elétron, tais como spintrônica, memória magnética, computadores quânticos, etc. [105].

Estudos das propriedades estruturais, eletrônicas, magnéticas e óticas têm sido realizados para sistemas do tipo DMS obtidos a partir de materiais provenientes das famílias de semicondutores do tipo II-VI (CdTe, ZnSe) e III-V (GaN, GaAs, GaP, InAs) dopados, principalmente, com íons de manganês [21, 106, 107]. Além destes, alguns tipos de óxidos, tais como ZnO, TiO_2 , In_2O_3 e SnO_2 , dopados com átomos de metais de transição, também têm sido investigados [108]. Recentemente, sistemas magnéticos envolvendo o cristal de dióxido de estanho têm recebido grande atenção diante da possibilidade de dopá-lo com alguns tipos de metais de transição com camada 3d incompleta. Como exemplo, podemos citar a produção de filmes

finos uniformes de SnO₂ dopados com Mn, Fe ou Co no intervalo de concentração $0,1 \leq x \leq 0,3$ [24]. O primeiro trabalho experimental, que obteve propriedades ferromagnéticas para um sistema DMS a partir do SnO₂, em temperaturas acima da temperatura ambiente, foi reportado no ano de 2003 por Ogale *et al.* [26]. Este trabalho mostrou ser possível dopar SnO₂ com impurezas de cobalto, substitucionais nos sítios dos átomos de estanho. Para sistemas com concentração de 5% de cobalto, o momento magnético observado, por íon de Co, foi de $7,5 \mu_B$ ¹ e a temperatura de Curie² medida foi de $T_C = 650$ K. Posteriormente, outros experimentalistas também conseguiram temperaturas de Curie altas para os sistemas: Sn_{1-x}Fe_xO₂, com $x = 0,14$ [109] e $x = 0,005-0,05$ [110, 111]; Sn_{1-x}Cr_xO₂ com $x = 0,05$ [24, 112]; Sn_{1-x}V_xO₂ com $x = 0,07$ [113]; Sn_{1-x}Ni_xO₂ com $x = 0,05$ [112, 114]. Medidas realizadas por N.H. Hong *et al.* [113] mostraram comportamento ferromagnético, com momento magnético maior que $3,0 \mu_B$, em filmes de SnO₂ dopados com vanádio depositado sobre um substrato de LaAlO₃, concluindo que o comportamento ferromagnético depende, também, do substrato onde o filme é depositado. Outros trabalhos experimentais também certificaram a existência de uma grande dependência das propriedades magnéticas dos sistemas do tipo DMS em função de algumas condições experimentais, tais como pressão parcial de oxigênio, temperatura de recozimento (*annealing*), natureza do substrato, concentração de dopantes [110, 115–117], etc. Medidas de difração de raio-X [111] revelaram que para nanopartículas de SnO₂ dopadas com cromo, o comportamento ferromagnético (FM) está limitado por um valor máximo na concentração de impurezas e é dependente de mudanças estruturais. Em um estudo mais amplo, J. M. D. Coey *et al.* [24, 118] observaram um comportamento geral nos DMS à base de SnO₂, onde o aumento na concentração de impurezas de metal de transição 3d provoca uma rápida redução do momento magnético (m), como mostra a figura 6.1.

Também têm sido detectada e proposto que a presença de vacâncias de oxigênio nas amostras é fundamental para o aparecimento do comportamento FM em óxidos como o SnO₂ [111, 119, 120] e o ZnO [121, 122]. De acordo com Coey *et al.* [118], a existência de vacâncias de oxigênio, principalmente nas proximidades do sítio ocu-

¹ μ_B (magneton de Bohr) = $1 e\hbar/2m_e = 5,78838 \times 10^{-5}$ eV/T.

² Temperatura limítrofe a partir da qual os materiais magnéticos perdem suas propriedades magnéticas.

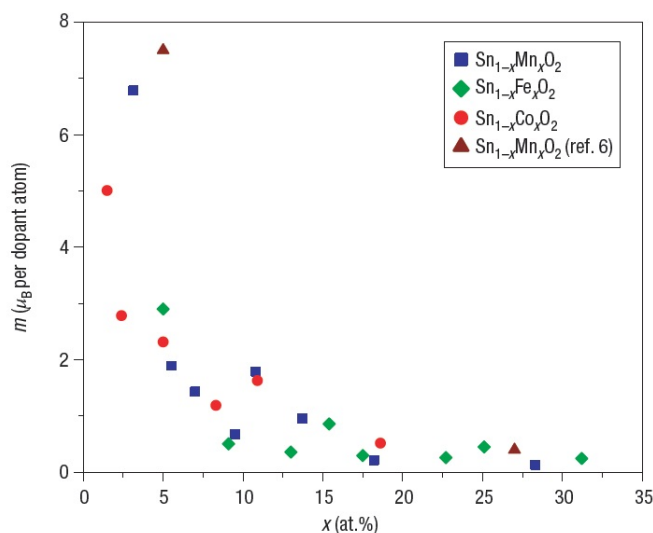


Figura 6.1: Figura tirada da referência [118], mostrando o comportamento do momento magnético (m) em função da concentração (x) para sistemas do tipo DMS à base de SnO_2 dopado com íons de metais de transição 3d.

pado pela impureza de MT, poderia ser justificada pela necessidade de se manter neutra a carga do sistema. A presença de vacâncias de oxigênio em amostras de $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$, com concentrações $x \leq 0,10$, foi detectada em experimentos de EPR (*Electron Paramagnetic Resonance*) [120]. Na tabela 6.1 mostramos alguns resultados teóricos, publicados na literatura, sobre o sistemas do tipo DMS base de SnO_2 dopados com os metais de transição de cromo (Cr) e ferro (Fe), com e sem a presença de vacâncias de oxigênio (V_{O}). E a tabela 6.2 apresenta um resumo dos resultados com os principais trabalhos experimentais, publicados na literatura, sobre o cristal de SnO_2 dopado com os metais de transição de vanádio (V), cromo (Cr), manganês (Mn), ferro (Fe), cobalto (Co) e níquel (Ni). Estes dados mostram que o comportamento ferromagnético é fortemente dependente da natureza do substrato, do tamanho e tipo da amostra, da temperatura de recozimento (*annealing*), da concentração de dopantes e do tipo de metal de transição incorporado no cristal.

Tabela 6.1: Valores teóricos do momento magnético (m_{teo} em unidades de $\mu_B/\text{cél}$) para sistemas do tipo DMS base de SnO₂ dopados com os metais de transição de Cr e Fe. V_O denota vacncia de oxigênio.

Dopante	m_{teo}	Concentração	Ref.
Cr	1,96	12,5%	[123]
	2,72	12,5% + V_O	[123]
	2,12	25,0%	[123]
	2,65	25,0% + V_O	[123]
Fe	2,83	6,25%	[124]

6.1.2 Motivação

Neste capítulo apresentamos nosso estudo teórico para sistemas do tipo DMS à base de SnO₂ dopados com V, Cr, Mn, Fe, Co e Ni, sem e com a presença de vacâncias de oxigênio. Pudemos observar que estes sistemas apresentam o fenômeno de *spin-crossover* (SCO), associado a uma metaestabilidade magnética. A origem deste fenômeno está na existência de duas ou mais configurações estruturais que correspondem a diferentes estados de *spin* do centro, designados de estados de baixo *spin* (*low-spin* - LS) e de alto *spin* (*high-spin* - HS) [142]. Estes por sua vez são dependentes da relação entre os desdobramentos de campo cristalino e de *exchange*, como descrito no apêndice C. O fenômeno de SCO pode ocorrer através de uma transferência intra-iônica de dois elétrons pertencentes aos níveis de energia associados ao MT, acompanhado de inversão de *spin* (*spin flip*), consequência de fatores externos como temperatura, pressão ou radiação.

Previsões teóricas de metaestabilidade magnética em GaN (nitreto de gálio) dopado com MT foram observadas [142]. Do ponto de vista de aplicação tecnológica, a presença da metaestabilidade magnética seria condição chave para os mecanismos de armazenamento de informações (*storage*), memória, entre outros dispositivos magnéticos [143–146]. É claro que o sucesso de dispositivos que apresentam SCO está condicionado à capacidade de controle do estado magnético, ou seja, a criação de mecanismos que possibilitem de forma reversível ir de um estado LS para um HS e vice-versa. Mudanças em propriedades como temperatura e pressão ou

Tabela 6.2: Valores experimentais do momento magnético (m_{exp} em $\mu_B/\text{íon}$) para sistemas do tipo DMS à base de SnO_2 dopados com metais de transição 3d (V, Cr, Mn, Fe, Co e Ni) em diferentes tipos de amostras e em várias situações experimentais.

Dopante	Tipo de Amostra	Temp. (K)	m_{exp}	Concentração	Ref.
V	filme (subs. LaAlO_3)	300	3,0	6,7%	[113]
	filme (subs. SrTiO_3)	300	0,4	7,4%	[113]
	filme (subs. Si)	ambiente	2,92	2,0%	[125]
	filme (subs. Si)	300	2,0	2,7%	[126]
	filme (subs. Al_2O_3)	300	0,5	2,7%	[126]
	filme (subs. Al_2O_3)	ambiente	$\sim 0,3 - 0,5$	10%	[126]
Cr	nanopartícula	ambiente	0,06	2,5%	[111]
	filme fino	ambiente	paramag.	8%	[127]
	filme	ambiente	6	5%	[112]
Mn	bulk	ambiente	paramag.	altas doses	[128]
	nanocristal	~ 550	0,10	7,5%	[129]
	nanocristal	~ 550	0,18	10%	[129]
	filme fino	ambiente	3,26	1,3%	[130]
	filme fino	ambiente	2,00	2,8%	[130]
	filme fino	ambiente	$\sim 0,7$	5,2%	[130]
	filme fino	ambiente	$\sim 0,4$	7,8%	[130]
cermica	ambiente	0,11	5,0%	[131]	
Fe	nanopartícula	ambiente	0,014	5%	[111]
	filme fino	ambiente	1,0	6%	[127]
	filme	ambiente	1,8	5%	[109]
	bulk	~ 300	0,2	altas doses	[128]
	cermica	ambiente	0,95	5,0%	[131]
	filme fino	610	1,8	5,0%	[109]
	pó	773	$\sim 0,07$	10,0%	[132]
	pó	923	$\sim 0,03$	10,0%	[132]
	pó	ambiente	$\sim 0,05$	10,0%	[133]
	filme fino	ambiente	$\sim 4,9$	2,5%	[134]
	filme fino	ambiente	$\sim 1,78$	3,9%	[134]
	filme fino	ambiente	$\sim 0,58$	7,2%	[134]
	filme fino	ambiente	$\sim 0,58$	13%	[134]
	filme	ambiente	0,12	10%	[135]
	filme	ambiente	0,27	20%	[135]
filme	ambiente	0,51	30%	[135]	
filme	ambiente	0,71	40%	[135]	
Co	nanopartícula	ambiente	0,13	1%	[111, 136]
	filme	650	7,5	5%	[26]
	bulk	~ 120	0,35	altas doses	[128]
	filme	ambiente	0,19	5%	[135]
	filme	ambiente	0,47	10%	[137]
	filme	ambiente	0,54	10%	[135]
	filme	ambiente	0,05	20%	[135]
	cermica	ambiente	paramag.	5,0%	[131]
	filme (30nm)	ambiente	$\sim 1,57$	$\sim 1,6\%$	[138]
	filme (200nm)	ambiente	$\sim 0,50$	$\sim 1,6\%$	[138]
	filme (500nm)	ambiente	$\sim 0,25$	$\sim 1,6\%$	[138]
	filme	ambiente	2,37	6,3 - 7,5%	[139]
	nanopartícula	ambiente	0,155	1,0%	[140]
	nanopartícula	ambiente	0,0223	$\sim 5,0\%$	[140]
filme fino	ambiente	1,3	$\sim 5,0\%$	[141]	
Ni	bulk	~ 120	0,32	altas doses	[128]
	filme (subs. LaAlO_3)	400	2,9	$\sim 8,33\%$	[112]
	filme (subs. SrTiO_3)	400	0,2	$\sim 8,33\%$	[112]
	filme (subs. Al_2O_3)	400	0,1	$\sim 8,33\%$	[112]

ainda radiação luminosa podem ser caminhos para estabelecer o controle do estado magnético nestes dispositivos, sendo este último o mecanismo mais promissor. Entre as técnicas possíveis e existentes podemos citar duas: *light-induced excited spin state trapping effect* (LIESST) e o reverse-LIESST [147, 148].

As principais motivações para a realização desta pesquisa baseiam-se em: *i*) na real possibilidade de experimentalmente dopar o dióxido de estanho com íons de MT, com obtenção de resultados promissores em relação a suas propriedades magnéticas; *ii*) no bom conhecimento teórico prévio adquirido com o estudo do SnO₂ puro, com defeitos nativos e com impurezas de hidrogênio; *iii*) na ausência na literatura de trabalhos teóricos e experimentais neste tema; *iv*) o SnO₂ dopado com MT já mostrou ser um típico DMS, com aplicações tecnológicas importantes.

6.1.3 Ligas Sn_{1-x}MT_xO₂ e Sn_{1-x}MT_xO_{2-y}(V_O)_y

Durante o estudo do fenômeno de SCO, foram realizados cálculos de primeiros princípios de propriedades eletrônicas e magnéticas para o dióxido de estanho dopado com impurezas de MT 3d. Foram simuladas e analisadas as ligas do tipo Sn_{1-x}MT_xO₂ e Sn_{1-x}MT_xO_{2-y}(V_O)_y para concentrações iguais a 4% para a impureza de metal de transição ($x = 0,04$) e 2% para a vacância de oxigênio ($y = 0,02$), quando existente. Uma concentração de 4 % corresponde a $2,51 \times 10^{22}$ átomos de impureza por mol de moléculas de SnO₂, ou ainda $1,10 \times 10^{21}$ MTs/cm³ ($4,169 \times 10^4$ ppm). A escolha deste valor para x está ligada à existência de resultados experimentais na literatura, indicando ser possível esse grau de dopagem. Além disso, foi levando em conta a viabilidade de realização do cálculo, tanto em relação ao tempo de simulação quanto a construção de um sistema isotrópico. O sistema isotrópico foi conseguido a partir de uma supercélula de 72 átomos, praticamente cúbica, com uma impureza de metal de transição equidistante de suas imagens em todas as direções, de acordo com as condições de contorno impostas no cálculo de um cristal infinito. Para as ligas do tipo Sn_{1-x}MT_xO_{2-y}(V_O)_y, a vacância de oxigênio foi considerada em um sítio primeiro vizinho do metal de transição.

Como resultado geral, a partir da análise do comportamento da energia total do sistema *versus* o momento magnético, foi observada a existência de metastabilidade magnética. A ocorrência de estados magnéticos LS e HS nos permitiu prever

teoricamente a possibilidade de existência de transições magnéticas (LS para HS), que são esperadas no fenômeno de *spin crossover*. Para as ligas onde a vacância de oxigênio é considerada, a metaestabilidade magnética continua ocorrendo, porém com algumas variações, tais como a redução na barreira de energia de *spin crossover* (E_{SCO}) além do aparecimento de novos estados magnéticos metaestáveis.

6.1.4 Detalhes do cálculo de sistemas DMS

As simulações destes sistemas foram realizadas na aproximação GGA-PBE. A tabela 6.3 mostra a distribuição eletrônica de valência, que foi considerada nos pseudopotenciais (PAW-PBE) de cada MT em SnO_2 . Para a integração na zona de Brillouin foi utilizada uma rede de pontos $ks\ 2 \times 2 \times 2$ de Monkhorst-Pack e energia de corte de 490 eV na expansão de ondas planas. O sistema foi totalmente relaxado até as forças residuais sobre os íons atingirem valores iguais ou menores que 10 meV/Å. Para simular as concentrações $x = 0,04$ e $y = 0,02$ foi utilizada uma supercélula de 72 átomos (24 estanho e 48 oxigênio). Do ponto de vista de cálculo, 4% de MT significa a introdução de uma impureza substitucional a um dos 24 estanhos existentes ($1/24 \approx 0,04$). Por outro lado, 2% de V_O significa a retirada de um oxigênio entre os 48 existentes ($1/48 \approx 0,02$).

Tabela 6.3: Distribuição eletrônica de valência para as impurezas de metal de transição.

átomo	Dist. Eletrônica	N° de elétrons
V	$3d^3\ 4s^2$	5
Cr	$3d^5\ 4s^1$	6
Mn	$3d^5\ 4s^2$	7
Fe	$3d^6\ 4s^2$	8
Co	$3d^7\ 4s^2$	9
Ni	$3d^8\ 4s^2$	10

Nosso estudo do fenômeno de SCO, em cada liga DMS, seguiu os seguintes passos:

1. Construção da liga DMS a partir da substituição do átomo de estanho por um MT e retirada de um átomo de oxigênio adjacente à impureza de MT, para os casos com vacância de oxigênio, na supercélula de 72 átomos.

2. Realização de cálculo autoconsistente forçando a relaxação total do sistema para cada valor de momento magnético (m) pré-estabelecido. Naturalmente, quando no seu estado fundamental, um sistema magnético possui um valor típico para o momento magnético. Em nossas simulações o valor de (m) é inserido no início do cálculo forçando o sistema relaxar nestas condições. As relaxações ficam condicionadas ao momento magnético. Desta forma é possível encontrar o valor de (m) não só para o estado fundamental mas também para configurações energeticamente mais altas.
3. Levantamento de curva da energia total do sistema, normalizada no estado fundamental, em função de cada valor de (m) para análise da metaestabilidade magnética da liga e determinação das barreiras de energia E_{SCO} no fenômeno de *spin-crossover*.
4. Determinação do estado de oxidação da impureza de MT a partir da análise de sua contribuição para o momento magnético da liga. Este estudo se baseia na leitura dos arquivos de saída do VASP no cálculo autoconsistente. Uma vez definido o estado de oxidação é possível construir a configuração de spin da liga, resultado da contribuição líquida do número de elétrons relacionados ao MT, $e_{MT}(spin)$, e daqueles relacionados ao restante do sistema $e_S(spin)$, que pode estar tanto localizado na vizinhança do MT, quanto deslocalizado no cristal.
5. Análise do valor do volume esférico em torno do MT em função de cada valor de (m). O raio do volume esférico foi calculado a partir da média das distâncias entre a impureza de MT e os átomos de oxigênio primeiros vizinhos, como mostra a figura 6.2. O comportamento da variação do volume foi analisado tomando como referência seu valor inicial, antes da realização da relaxação dos íons.
6. Análise das densidades de estado total (TDOS) e projetada (PDOS) nos orbitais 3d da impureza de MT.

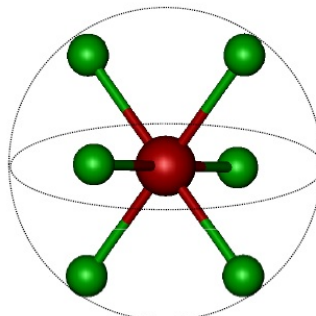


Figura 6.2: Volume esférico delimitado por seis átomos de oxigênio primeiros vizinhos da impureza de MT.

6.2 SnO₂ dopado com Cr

Nas duas subseções seguintes estão apresentados os resultados do estudo do fenômeno de SCO para ligas dopadas somente com impurezas de cromo e, também, levando em conta a introdução de vacâncias de oxigênio.

6.2.1 Liga Sn_{0,96}Cr_{0,04}O₂

A liga Sn_{0,96}Cr_{0,04}O₂ foi simulada seguindo os passos descritos na seção anterior. O primeiro resultado para este sistema é mostrado na figura 6.3, que apresenta o comportamento da energia total *versus* o momento magnético por célula. Uma biestabilidade é observada, com ocorrência de estado LS metaestável, com $m = 0 \mu_B$ e de um estado HS fundamental, com $m = 2 \mu_B$.

A barreira de energia de *spin crossover* entre os estados magnéticos 0 e $2 \mu_B$ ($E_{SCO}^{0/2}$) é de 93 meV. Isto significa que são necessários, no mínimo, ser fornecidos ao sistema 93 meV para que ocorra transição LS-HS. Baseado na distribuição eletrônica de valência do cromo, mostrada na tabela 6.3, os resultados da magnetização sugerem que o cromo substituindo um átomo de estanho (Sn⁴⁺) também se estabiliza no estado de carga Cr⁴⁺, deixando dois elétrons (3d²) responsáveis pela magnetização do sistema. Se desemparelhados, $e_{Cr}(\uparrow\downarrow)$, o momento magnético é $m = 0$. Se emparelhados, $e_{Cr}(\uparrow\uparrow)$, então $m = 2 \mu_B$. O cristal de SnO₂ não contribui para a magnetização do sistema, $e_S(0)$.

Outra análise mostra a existência de uma relação de dependência entre as mo-

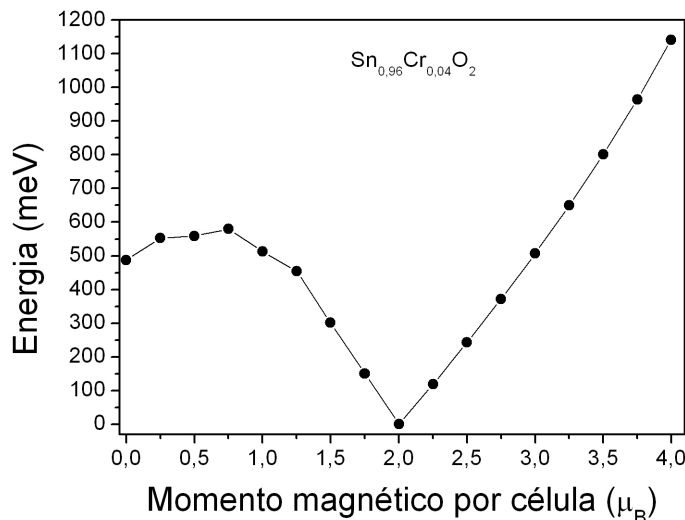


Figura 6.3: Energia total em função do momento magnético total por célula para a liga $\text{Sn}_{0,96}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_2$.

dificações estruturais em torno da impureza de cromo, devido às relaxações, e o comportamento magnético do sistema. Esta dependência pode ser verificada analisando o volume esférico em torno da impureza de cromo. Tomando como referência o volume inicial (cristal puro), após a relaxação total, o volume reduz para 84% e 82,5% para $m = 2\mu_B$ e $m = 0$, respectivamente, como mostra a figura 6.4.

Para valores da magnetização no intervalo $0 < m < 1,75\mu_B$, o volume apresenta pequenas flutuações de tamanho. A partir de $m = 2\mu_B$, cresce mais rapidamente, indicando que as mudanças estruturais são mais acentuadas para momentos magnéticos maiores. Este comportamento da magnetização na liga $\text{Sn}_{0,96}\text{Cr}_{0,04}\text{O}_2$ está de acordo com nosso estudo preliminar dos efeitos de tensionamento (*strain*) na estrutura do *bulk* de dióxido de cromo na fase rutila (r-CrO_2)³. Nossos cálculos mostraram que houve decréscimo na magnetização enquanto o volume da célula unitária diminuía. Para reduções de volume acima de 30 %, comparado com o valor de equilíbrio do *bulk*, o sistema se tornou não magnético. Maiores detalhes desta análise pode ser vista no Apêndice C. Por outro lado, evidências experimentais

³Nesta estrutura o cromo também está em um sítio octaédrico ligado a seis oxigênios primeiros vizinhos.

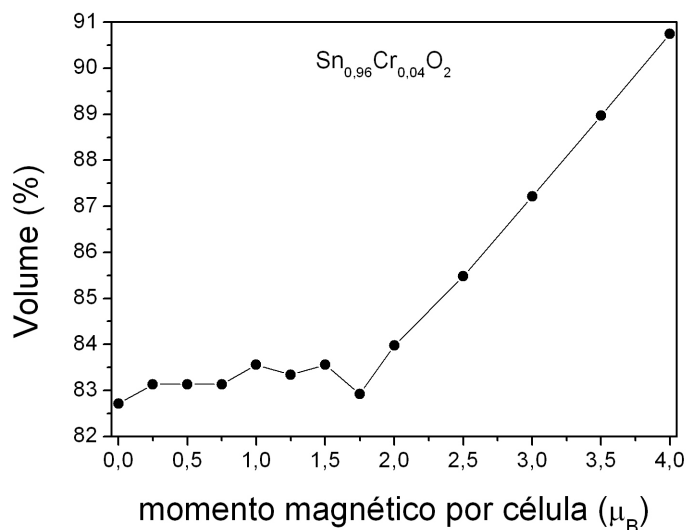


Figura 6.4: Volume *versus* momento magnético para a liga Sn_{0,96}Cr_{0,04}O₂.

também mostraram que a diminuição do momento magnético é seguida por uma diminuição no volume de nanopartículas de SnO₂ dopadas com cromo [111]. Neste caso a redução do volume está ligada a um aumento na concentração da impureza.

Em seu trabalho teórico sobre metais de transição ferromagnéticos, Moruzzi [143] observou que a transição do estado não magnético (NM) para o magnético (FM) poderia ser entendida a partir da análise da dependência entre as grandezas volume e momento magnético. Além disso, pode concluir, que a presença ou ausência de magnetismo é determinada pela competição entre interações intra-atômicas de troca (*exchange*) e interatômica, relacionada ao campo cristalino. Associando as duas idéias, Moruzzi pode concluir que para um volume maior (em torno do MT) significa interações intra-atômicas de *exchange* sobrepondo-se os efeitos das interações interatômicas do campo cristalino e vice-versa. Moruzzi completa seu modelo utilizando da teoria do Campo Cristalino, que detalhamos no Apêndice C. Ou seja, o aparecimento dos estados NM e FM está condicionado aos desdobramentos dos níveis do orbital d devido à competição entre os campos de *exchange* e cristalino, que por sua vez depende do comportamento estrutural da rede (volume).

Introduzindo estas idéias no caso da liga Sn_{0,96}Cr_{0,04}O₂, verifica-se que de acordo com o modelo do campo cristalino os níveis de energia d da impureza de cromo,

inseridos na estrutura rutila do SnO₂, sofrem desdobramentos devido aos campos cristalino e de *exchange*. Sendo assim, a ocorrência dos estados LS ou HS fica condicionada ao balanço efetivo entre estas duas interações. O estado de LS ocorre quando o desdobramento do campo cristalino é maior que o desdobramento de *exchange* (menor volume), se esta relação é invertida ocorrerá o estado de HS (maior volume).

As densidades de estados total (TDOS) e projetada (PDOS) no orbital 3d do Cr, para o estado de magnetização $m = 2 \mu_B$, estão apresentadas na figura 6.5. Estas densidades de estados mostram que o orbital 3d do Cr tem forte presença na região do *gap*, indicando tendência de comportamento meio metal (*half-metal*) para este sistema. Este comportamento é típico de alguns óxidos puros ou dopados com MT, como o caso do CrO₂ e do SnO₂:MT [118, 149].

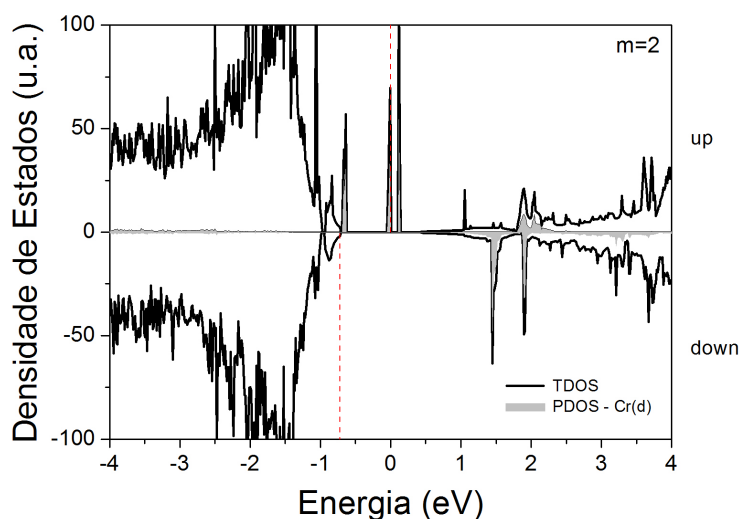
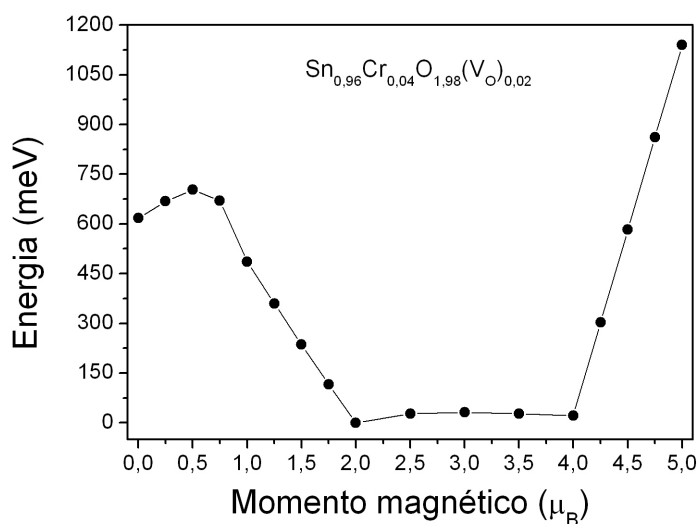


Figura 6.5: Densidades de estados total (TDOS) e projetada (PDOS) no orbital 3d do Cr para a liga Sn_{0,96}Cr_{0,04}O₂ no estado magnético $m = 2 \mu_B$. As linhas verticais pontilhadas indicam as posições dos últimos estados ocupados para elétrons com *spin up* e *spin down*.

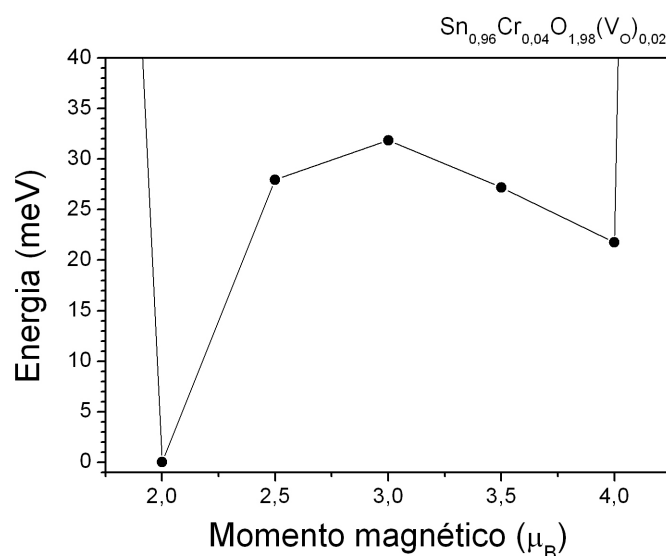
6.2.2 Liga Sn_{0,96}Cr_{0,04}O_{1,98}(V_O)_{0,02}

No estudo da liga Sn_{0,96}Cr_{0,04}O_{1,98}(V_O)_{0,02}, foi realizado também o item (2) dos passos de cálculo de sistemas DMSs. Neste caso a impureza de cromo fica ao redor

de cinco átomos de oxigênio. A figura 6.6 (a) mostra o comportamento geral da energia total *versus* o momento magnético por célula. Nota-se o aparecimento de



(a)



(b)

Figura 6.6: Comportamento (a) geral e (b) parcial da energia total em função do momento magnético total por célula para a liga Sn_{0,96}Cr_{0,04}O_{1,98}(V_O)_{0,02}.

novos estados magnéticos metaestáveis, além dos já observados no caso sem vacância. A figura 6.6 (b) indica que o estado fundamental continua ocorrendo para $m = 2 \mu_B$ e aparece uma barreira de energia de $E_{SCO}^{4/2} = 32 \text{ meV}$ entre este estado com o $m = 4 \mu_B$. A transição 0-2 continua ocorrendo com $E_{SCO}^{0/2}$ igual a 86 meV. Essa mesma transição

para o sistema sem a vacância de oxigênio é de 93 meV, mostrando uma redução de 7,5% na barreira de energia de *crossover*.

Devido à introdução do defeito V_O , a impureza de cromo se estabelece no estado de carga Cr^{3+} , possibilitando que os outros três elétrons de valência ($3d^3$) contribuam para a magnetização da liga. Para $m = 2 \mu_B$ a configuração de spin do cromo é $e_{Cr}(\uparrow\uparrow)$, fazendo com que o sistema, principalmente a vizinhança, contribua para a magnetização, promovendo um spin $e_S(\downarrow)$. No estado $m = 4 \mu_B$, temos $e_{Cr}(\uparrow\uparrow)$ e $e_S(\uparrow)$. Estas previsões teóricas estão de acordo o trabalho experimental apresentado por Sushil K. Misra *et al.* [120], onde mostram, a partir de medidas de EPR, o aparecimento de ferromagnetismo para a impureza de cromo em SnO₂ no estado de oxidação Cr^{3+} .

Especialmente para o momento magnético igual a zero, o cromo tem estado de oxidação Cr^{4+} , com $e_{Cr}(\uparrow\downarrow)$ e $e_S(0)$. Como mostra a figura 6.7, este comportamento é justificado pela forte redução do volume em torno da impureza de cromo, de aproximadamente 25%. Já para os estados magnéticos 2 e 4 μ_B as reduções foram

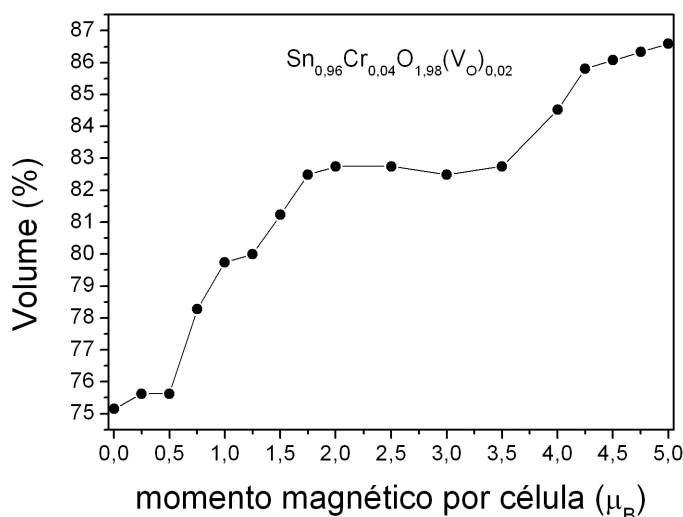


Figura 6.7: Volume *versus* momento magnético para a liga $Sn_{0,96}Cr_{0,04}O_{1,98}(V_O)_{0,02}$.

de 17% e 15%, respectivamente. Outro aspecto a ser considerado é a diminuição da barreira de energia $E_{SCO}^{0/2}$ com a inclusão do defeito V_O . Podemos entender este fenômeno considerando que a ausência de um átomo de oxigênio permite uma maior

relaxação, diminuindo a energia total do sistema e desta forma reduzindo a barreira de energia de *spin crossover*. A TDOS e a PDOS, para $m = 2$ e $4 \mu_B$, são mostradas na figura 6.8. Assim como para a liga Sn_{0,96}Cr_{0,04}O₂, os estados com caracter 3d do Cr são observados na região do gap, garantindo o comportamento meio metálico da liga.

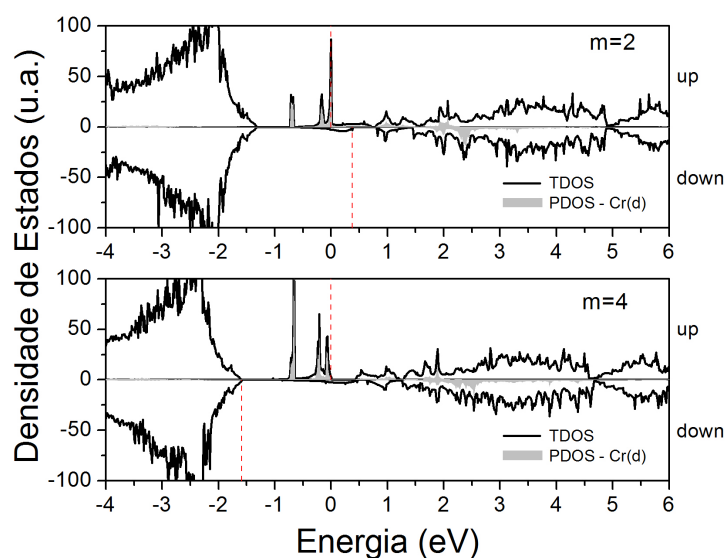


Figura 6.8: TDOS e PDOS-Cr(d) para a liga Sn_{0,96}Cr_{0,04}O_{1,98}(VO)_{0,02} nos estados magnéticos 2 e $4 \mu_B$. As linhas verticais pontilhadas indicam as posições dos últimos estados ocupados para elétrons com *spin up* e *down*.

6.3 SnO₂ dopado com Manganês

O dióxido de estanho dopado com impureza de manganês também tem recebido bastante atenção de pesquisadores. Existem na literatura trabalhos experimentais e teóricos que buscaram verificar as potencialidades deste sistema para aplicações tecnológicas, como spintrônica, optoeletrônica [129, 150–155], magnetoeletrônica [156] entre outras. A partir de métodos experimentais de síntese como: *spray pyrolysis*, *sol-gel method*, *pulsed-laser deposition*, *chemical co-precipitation method*, *sputtering growth* foi observado que é possível induzir ferromagnetismo à temperatura ambiente em SnO₂ dopado com manganês [129–131, 157–159]. Nesta seção são apresentados os resultados de nossa análise do fenômeno SCO em ligas de SnO₂ dopadas com im-

pureza de manganês, semelhante ao que foi feito para a impureza de cromo mostrado anteriormente.

6.3.1 Liga Sn_{0,96}Mn_{0,04}O₂

Os primeiros resultados para liga com concentração de manganês à 4% ($x=0,04$) podem ser vistos na figura 6.9 (a). A energia total do sistema Sn_{0,96}Mn_{0,04}O₂ em função do momento magnético mostra a presença de biestabilidade magnética para os estados magnéticos iguais a $1 \mu_B$ (LS) e $m=3 \mu_B$ (HS). O estado fundamental é HS e a barreira de energia $E_{SCO}^{1/3}$ é de 42 meV.

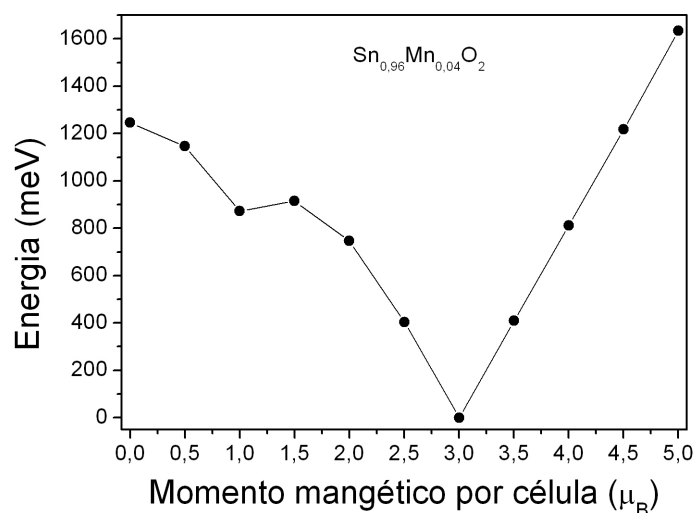


Figura 6.9: Energia total em função do momento magnético total por célula para a liga Sn_{0,96}Mn_{0,04}O₂.

A figura 6.10 mostra a evolução do volume, em torno da impureza de manganês, em função do momento magnético. Observa-se na condição de equilíbrio, que para $m = 1 \mu_B$ e $3 \mu_B$ os volumes são 82% e 83 % do volume inicial, respectivamente. Estes resultados sugerem, como anteriormente, uma dependência do comportamento do volume em torno da impureza de metal de transição e o momento m .

Com relação ao estado de oxidação, nossos resultados indicam o manganês Mn⁴⁺, restando três elétrons de valência ($3d^3$). Para o estado $m = 1 \mu_B$ temos $e_{Cr}(\uparrow\downarrow)$ e $e_S(0)$. E para $m = 3 \mu_B$ temos $e_{Cr}(\uparrow\uparrow\uparrow)$ e $e_S(0)$. Este comportamento está de acordo

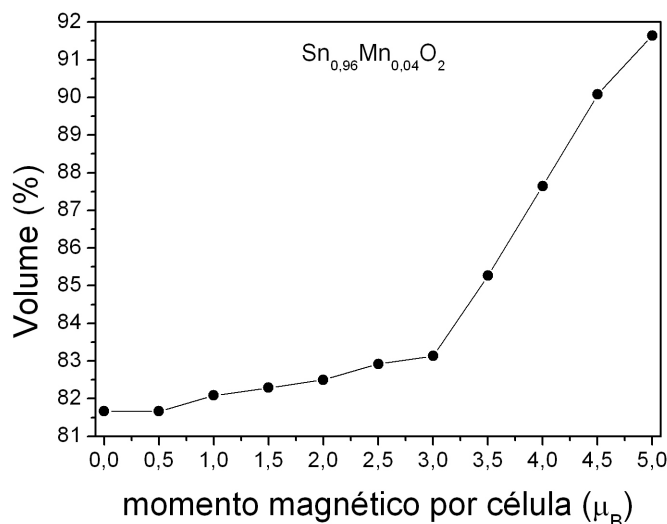


Figura 6.10: Volume *versus* momento magnético para a liga Sn_{0,96}Mn_{0,04}O₂.

com dados experimentais obtidos por Y.R. Park e K.J. Kim [152], que prevê o estado Mn⁴⁺ a partir de medidas ópticas em filmes finos de SnO₂; e Z.M. Tian *et al* [158], que a partir de medidas de *X-ray photoelectron* sugerem que para nanopartículas de SnO₂ íons de manganês se misturariam entre os estados Mn³⁺ e Mn⁴⁺.

Em outra análise, evidências experimentais mostraram uma diminuição de volume na célula unitária de amostras de filmes finos, em função da concentração de impureza de manganês. Este fenômeno sugere uma incorporação do átomo de manganês substitucional ao átomo de estanho Sn⁴⁺. Esta contração de volume poderia ser justificada pela presença de manganês nos estados de carga Mn³⁺ (raio de 0,58 Å) ou Mn⁴⁺ (raio de 0,53 Å), que possuem raios menores que o estado Sn⁴⁺ (raio 0,69 Å). Considerando este fato o estado Mn²⁺ seria improvável de ocorrer por possuir raio igual a 0,82 Å. Medidas de XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*) e XRD (*X-ray diffraction*) [129, 130, 160] mostram estes fatos. Apesar destas evidências, também é observado que o estado de carga da impureza de manganês está relacionado à sua concentração na matriz de SnO₂. Expansões abruptas no volume da célula ocorrem para concentrações maiores que 12,5 %, sugerindo a formação de fases secundárias amorfas [129].

A figura 6.11 mostra as densidades de estados total e projetada para os estados

de magnetização um e três magnetons de Bohr. Ambos os casos mostram forte presença do orbital $\text{Mn}(d)$ localizado na região do *gap*. Estes resultados estão de acordo com medidas ópticas mostradas por Y.R. Park e K.J. Kim [152] e estruturais e magnéticas apresentadas por Gopinadhan *et al.* [129]. Evidências experimentais da presença de orbital $\text{Mn}(d)$ na região do *gap* foi observada por H. Kimura *et al.* [156], que mediram absorção óptica nesta região vindas de transições d-d do manganês.

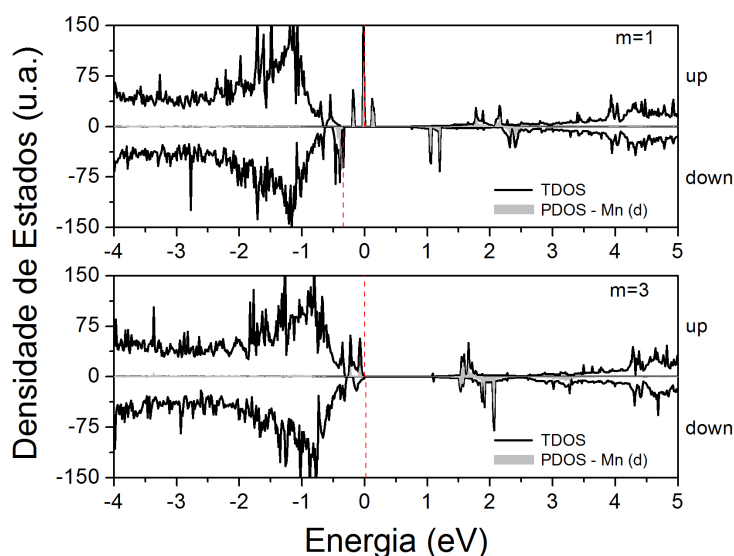


Figura 6.11: TDOS e PDOS-Mn(d) para a liga $\text{Sn}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{O}_2$ nos estados magnéticos 1 e $3 \mu_B$. As linhas verticais pontilhadas indicam as posições dos últimos estados ocupados para elétrons com spin up e down.

6.3.2 Liga $\text{Sn}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{O}_{1,98}(\text{VO})_{0,02}$

Para a liga dopada com manganês, incluindo a vacância de oxigênio, observamos o desaparecimento de estados metaestáveis e por consequência o efeito SCO. Por outro lado, ocorreu a permanência do estado $m=3 \mu_B$ (estado fundamental) e o aparecimento de novos delimitados no intervalo $3 \mu_B \leq m \leq 5 \mu_B$, como mostra a figura 6.12. Nenhuma barreira de energia, E_{SCO} , é observada, apenas uma diferença energética de 58 meV entre os estados magnéticos 3 e $5 \mu_B$.

O desaparecimento da metaestabilidade magnética pode ser explicada pela troca no estado de carga oxidação da impureza de manganês (Mn^{3+}), devido à presença

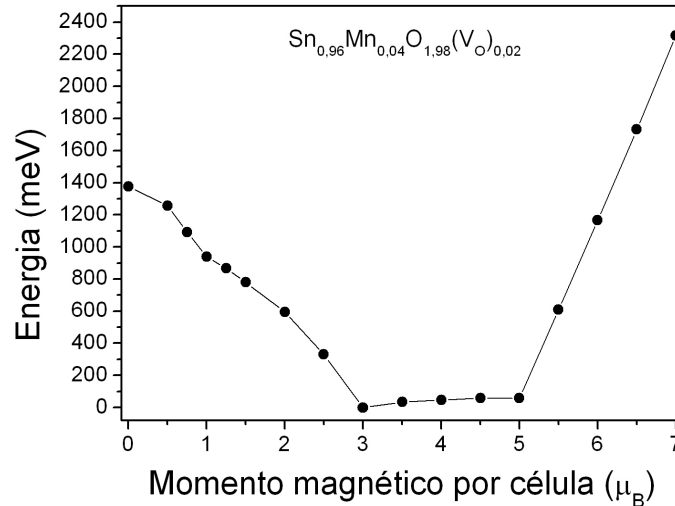


Figura 6.12: Energia total em função do momento magnético total por célula para a liga $\text{Sn}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{O}_{1,98}(\text{V}_\text{O})_{0,02}$.

do defeito V_O . Restando quatro elétrons de valência ($3d^4$), a configuração de spin para o estado magnético $3 \mu_B$ é $e_{\text{Cr}}(\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow)$ e $e_{\text{S}}(\downarrow)$. Este estado de oxidação torna o momento magnético $1 \mu_B$ instável. Os trabalhos experimentais de Z.M. Tian *et al.* [158] e Y. Xiao *et al.* [130] corroboram esta nossa previsão teórica para o estado de carga oxidação da impureza de manganês (Mn^{3+}). Do ponto de vista experimental, as presenças dos estados de oxidação Mn^{4+} e Mn^{3+} poderiam ser justificadas pela existência de regiões onde o defeito V_O esteja presente ou não. O fato é que a vacância de oxigênio provoca mudanças tanto no estado de oxidação da impureza quanto no estado magnético, seguindo a lógica de compensação de cargas. Por fim, Feng Gu *et al.* [151, 161] discutem a partir de medidas de luminescência a existência do estado Mn^{2+} na matriz de SnO_2 dopada com manganês. De acordo com nossas previsões teóricas este estado não existe para a liga $\text{Sn}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{O}_{1,98}(\text{V}_\text{O})_{0,02}$. Porém este fato não nos faz descartar a possibilidade da existência do estado Mn^{2+} em outras possíveis configurações da impureza de manganês no cristal de SnO_2 .

Do ponto de vista estrutural, a figura 6.13 mostra que o volume em torno da impureza de manganês, no intervalo $3 \leq m \leq 5 \mu_B$ permanece constante em torno de 85% do valor inicial. Para outros valores de momento magnético ocorrem mudanças

estruturais mais acentuadas. Para $m < 3$ observa-se forte decréscimo no volume e para $m > 5$ forte crescimento.

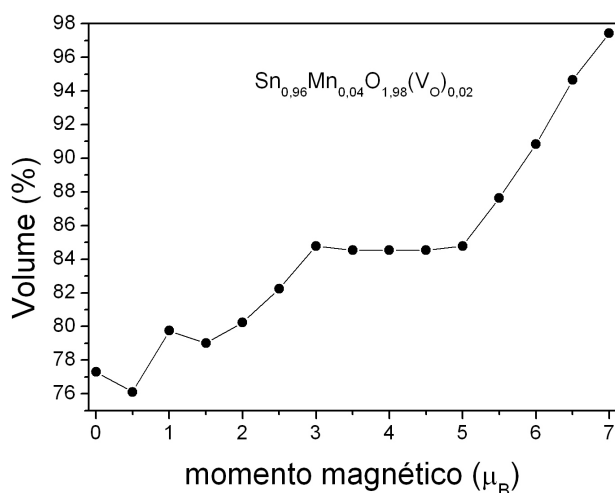


Figura 6.13: Volume *versus* momento magnético para a liga $\text{Sn}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{O}_{1,98}(\text{VO})_{0,02}$.

As densidades de estado total e projetada mostradas na figura 6.14, para os estados magnéticos 3 e 5 μ_B indicam, semelhante ao caso anterior, forte presença do orbital $\text{Mn}(d)$ na região do gap. As linhas verticais pontilhadas indicam as posições dos

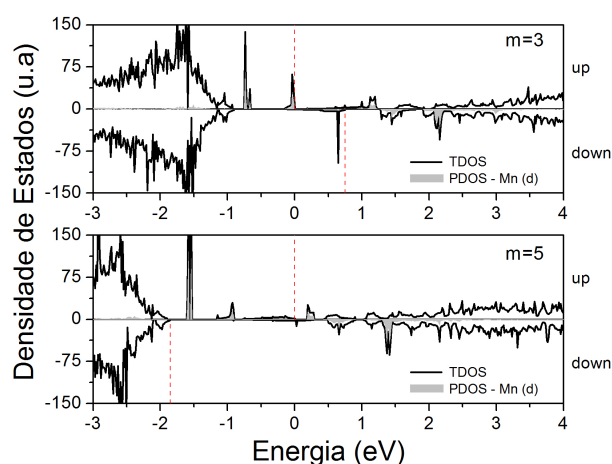


Figura 6.14: TDOS e PDOS-Mn(d) para a liga $\text{Sn}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{O}_{1,98}(\text{VO})_{0,02}$ nos estados magnéticos 3 e 5 μ_B . As linhas verticais pontilhadas indicam as posições dos últimos estados ocupados para elétrons com *spin up* e *down*.

últimos estados ocupados para elétrons com *spin up* e *down*.

6.4 SnO₂ dopado com Ferro

Existem na literatura trabalhos que tratam o dióxido de estanho dopado com impureza de ferro. Resultados experimentais mostraram ser possível sintetizar vários tipos de amostras de SnO₂, como nanopartículas, filmes finos, cristais, etc., tendo o ferro como dopante [131, 135, 162, 163]. A impureza Fe mostrou ser solúvel em SnO₂ [164] e medidas de espectroscopia Mössbauer e XPS indicaram que não há formação de fases secundárias desta impureza (hematita, magnetita, cluster de ferro metálico, etc) na matriz cristalina de SnO₂. Em condições de baixas temperaturas de preparação, o ferro mostrou relativa uniformidade de distribuição no cristal de SnO₂. Também foi observado, como nos casos anteriores, relação de dependência entre as grandezas volume, concentração x de impureza e momento magnético (m) [109–111, 118]. Komen *et al.* [111] observaram variações no volume de amostras de nanopartículas quando dopadas. Também foi proposto que para baixas concentrações de impureza ($x < 0,05$) o estado de oxidação Fe³⁺ contribui para a formação de vacância de oxigênio e redução de volume da amostra. A diferença entre os raios iônicos do Fe³⁺ (0,069 nm) e do Sn⁴⁺ (0,083 nm) também poderia contribuir para este efeito. Para concentrações acima de um dado limite ($x > x_L$), foi observado que o volume crescia rapidamente, indicando possivelmente mudança no mecanismo de dopagem, com incorporação de dopantes nos interstícios e aparecimento de desordens na rede cristalina [165]. Por fim, outros trabalhos indicam o sistema SnO₂:Fe um promissor candidato na construção de sensores. Semicondutores tipo-n ou tipo-p poderiam ser produzidos a partir do óxido de estanho puro e dopado com Ferro [166, 167].

6.4.1 Liga Sn_{0,96}Fe_{0,04}O₂

Em nossos cálculos foi observado a presença de metaestabilidade magnética na liga de SnO₂ dopada com impureza de ferro a 4% ($x=0,04$). São previstos três estados magnéticos acessíveis, como mostra a figura 6.15. Duas barreiras de energia de *crossover* são observadas, sendo elas $E_{SCO}^{0/2} = 107$ meV e $E_{SCO}^{4/2} = 233$ meV. Obser-

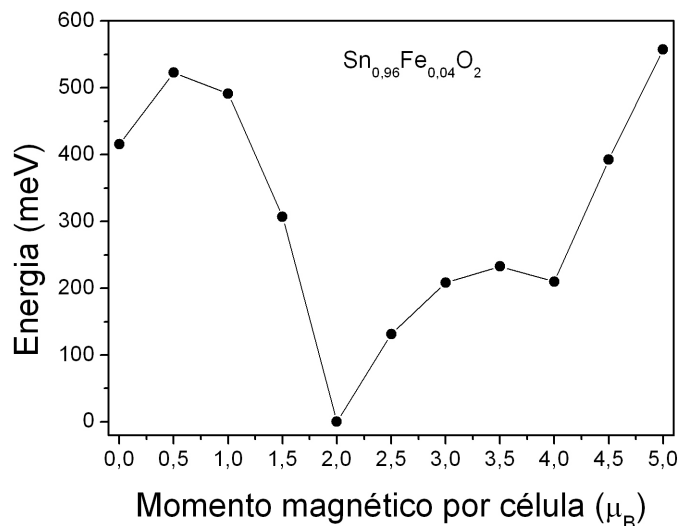


Figura 6.15: Energia total em função do momento magnético total por célula para a liga Sn_{0,96}Fe_{0,04}O₂.

vamos que após a relaxação do sistema, o volume em torno da impureza de Fe no intervalo $0 \leq m \leq 2 \mu_B$ é praticamente constante e igual a 81% do valor inicial. Para $m > 2$ o volume cresce rapidamente, indicando maior mudança estrutural. Para o estado $m = 4 \mu_B$ o volume é 86%, como mostra a figura 6.16. De acordo com estas evidências teóricas, prevemos que a impureza de ferro substitucional ao estanho fica no estado Fe⁴⁺, deixando quatro elétrons de valência (3d⁴). A configuração de spin destes elétrons é: $e_{Fe}(\uparrow\downarrow\downarrow)e_S(0)$; $e_{Fe}(\uparrow\uparrow\downarrow)e_S(0)$ e $e_{Fe}(\uparrow\uparrow\uparrow)e_S(0)$; para os estados magnéticos 0, 2 e 4 μ_B , respectivamente. Somente os elétrons d da impureza de ferro contribui para a magnetização da liga.

A figura 6.17 mostra as densidades TDOS e PDOS-Fe(d), para os estados de magnetização três e cinco magnetons de Bohr. Semelhante ao caso anterior, ambos os estados mostram forte presença do orbital d na região do *gap*. Trabalhos teóricos [124, 168, 169] para o sistema também relataram, a partir da densidade de estados, este comportamento da impureza de ferro.

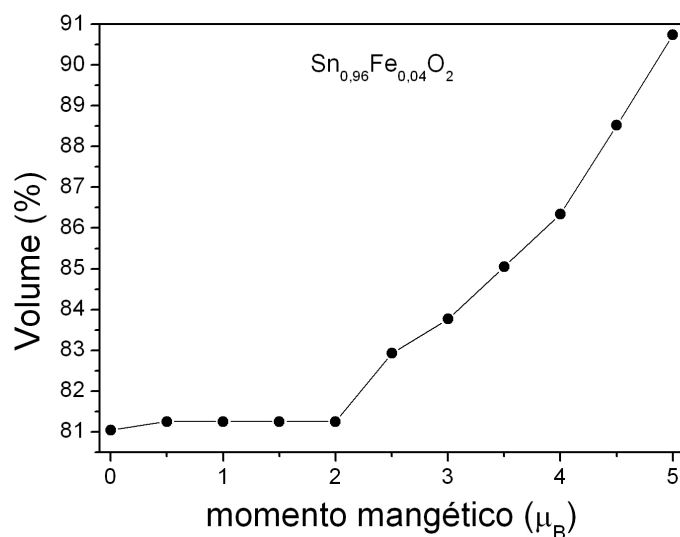


Figura 6.16: Volume *versus* momento magnético para a liga Sn_{0,96}Fe_{0,04}O₂.

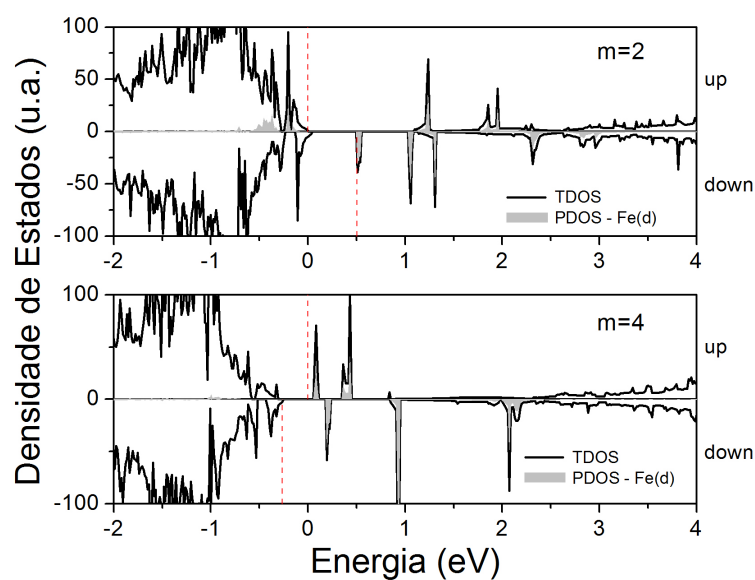


Figura 6.17: TDOS e PDOS-Fe(d) para a liga Sn_{0,96}Fe_{0,04}O₂ nos estados magnéticos 2 e 4 μ_B . As linhas verticais indicam a posição do último nível ocupado para *spin up* e *down*.

6.4.2 Liga $\text{Sn}_{0,96}\text{Fe}_{0,04}\text{O}_{1,98}(\text{V}_\text{O})_{0,02}$

Foi simulado também o SnO_2 dopado com impureza de ferro, incluindo uma vacância de oxigênio. Conforme mostra a figura 6.18, o comportamento metaestável do sistema modificou. A inclusão do defeito V_O causou algumas mudanças, sendo elas:

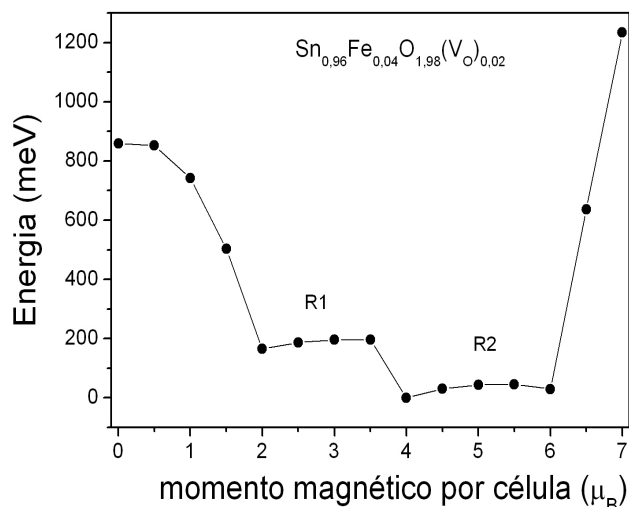


Figura 6.18: Energia total em função do momento magnético total por célula para a liga $\text{Sn}_{0,96}\text{Fe}_{0,04}\text{O}_{1,98}(\text{V}_\text{O})_{0,02}$.

(a) desaparecimento do caráter metaestável do estado $m = 0 \mu_B$; (b) permanência dos estados $m = 2$ e $4 \mu_B$, porém agora o estado fundamental do sistema passa a ser em $m = 4 \mu_B$; (c) aparecimento de outros estados magnéticos acessíveis energeticamente. Didaticamente dividimos a figura 6.18 em duas regiões, denominadas R1 e R2. Na região R1, delimitada pelo intervalo $2 \leq m \leq 3,5 \mu_B$, a energia cresce suavemente a medida que o valor de m aumenta, com barreira de energia $E_{\text{SCO}}^{2/4}$ igual a 30 meV. Em R2, delimitada pelo intervalo $4 \leq m \leq 6 \mu_B$, existe uma barreira de energia $E_{\text{SCO}}^{4/6}$ igual a 45 meV.

A presença do defeito V_O também muda o estado de oxidação do Ferro. Na região R1 o estado predominante é o Fe^{3+} , restando cinco elétrons de valência ($3d^5$). A configuração de spin para $m = 2 \mu_B$ é $e_{\text{Fe}}(\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow)e_{\text{S}}(0)$. Na região R2 predomina o estado Fe^{2+} , restando seis elétrons de valência ($3d^6$). A configurações de spin para $m = 4$ e $6 \mu_B$ são $e_{\text{Fe}}(\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow)e_{\text{S}}(0)$ e $e_{\text{Fe}}(\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow)e_{\text{S}}(\uparrow\uparrow)$, respectivamente. Portanto,

no caso da liga Sn_{0,96}Fe_{0,04}O_{1,98}(V_O)_{0,02}, a impureza de ferro pode ser encontrada em dois estados de oxidação, dependendo de seu estado magnético. Resultados experimentais sugerem que o íon de ferro Fe³⁺ é incorporado na matriz cristalina de SnO₂ [164]. Por fim, observamos uma contribuição mais efetiva da vizinhança para o sistema com $m \geq 6 \mu_B$. Isto ocorre porque nestas condições a impureza de Fe não possui mais elétrons, que poderiam contribuir para elevar o valor de m .

O aparecimento dos estados Fe³⁺ e Fe²⁺, relatado acima, pode ser entendido a partir das mudanças estruturais que ocorrem na liga. Através da figura 6.19 podemos observar que o volume sofre modificação abrupta entre as regiões R1 e R2. Nota-se que em R1 o volume é constante com relação a m . Para a região R2 o mesmo comportamento é observado. Porém a variação no valor do volume entre as regiões R1 e R2 é da ordem de 7%. Este comportamento seria suficiente para reduzir a energia total do sistema, modificar o estado de oxidação e permitir o aumento do momento magnético.

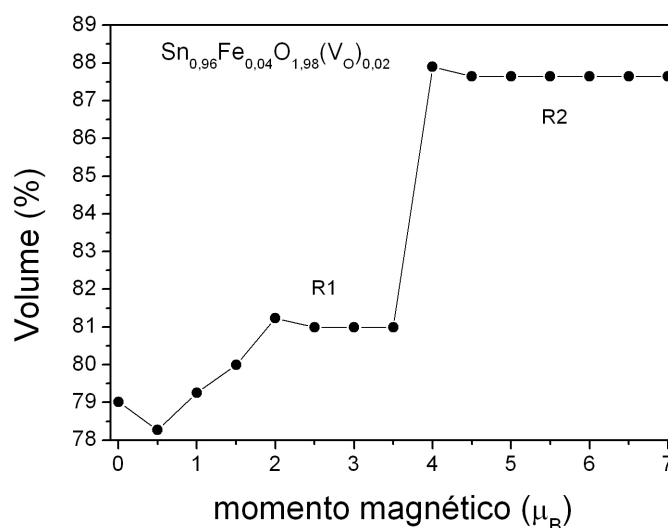


Figura 6.19: Volume *versus* momento magnético para a liga contendo Fe e vacância de oxigênio Sn_{0,96}Fe_{0,04}O_{1,98}(V_O)_{0,02}.

Para valores de momentos magnéticos menores que dois magnetons de Bohr, o volume desce mais ainda. Este comportamento, aliado à presença da vacância de oxigênio, tornam o sistema em $m = 0 \mu_B$ energeticamente desfavorável, justificando

assim o desaparecimento deste estado metaestável, observado para a liga sem o defeito V_O .

A figura 6.20 mostra as densidades de estados total e a projetada no orbital $\text{Fe}(d)$, para os estados de magnetização dois, quatro e seis magnetons de Bohr para a liga $\text{Sn}_{0,96}\text{Fe}_{0,04}\text{O}_{1,98}(\text{V}_O)_{0,02}$. Semelhante aos casos anteriores, os resultados para todos os estados magnéticos mostram forte presença do orbital d na região do gap e hibridização $sp-d$. As linhas verticais pontilhadas indicam as posições dos últimos estados ocupados para elétrons com *spin up* e *down*.

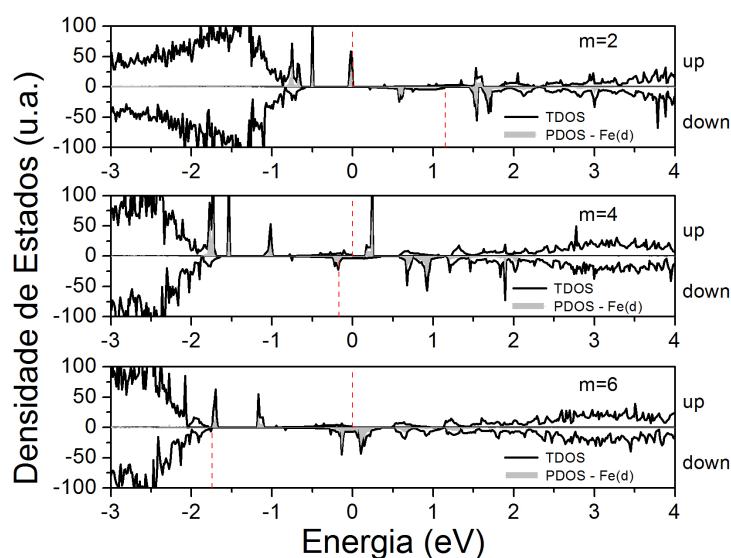


Figura 6.20: TDOS e PDOS- $\text{Fe}(d)$ para a liga $\text{Sn}_{0,96}\text{Fe}_{0,04}\text{O}_{1,98}(\text{V}_O)_{0,02}$ nos estados $m = 2, 4$ e $6 \mu_B$. As linhas verticais pontilhadas indicam as posições dos últimos estados ocupados para elétrons com *spin up* e *down*.

6.5 SnO_2 dopado com Cobalto

Em 2003 S. B. Ogale *et al.* [26] publicaram um importante trabalho sobre o comportamento magnético em filmes finos de SnO_2 dopados com cobalto. A partir da técnica de deposição a LASER (*pulsed laser deposited*), os filmes foram sintetizados a uma concentração $x = 0,05$. Um surpreendente valor para o momento magnético foi observado nestes sistemas, $m = 7,5 \pm 0,5 \mu_B/\text{Co}$, além da permanência das propriedades semicondutoras e de transparência já observadas em amostras de SnO_2

puro. Posteriormente, a coexistência de ferromagnetismo, alta transparência e alta condutividade elétrica também foi observada por K. Gopinadhan *et al.* [137], para sistemas de SnO₂ dopados com cobalto.

A partir do estudo de magnetização em função da temperatura ⁴, S. B. Ogale *et al.* observaram que o sistema apresentava magnetização de $m = 7,5 \pm 0,5 \mu_B/\text{Co}$ para o intervalo de temperatura entre 4,2 e 475 K. E que para valores acima de 475 a magnetização caía, mostrando uma temperatura de Curie em torno de 650 K. Curiosamente após resfriar a amostra à temperatura ambiente, a magnetização da amostra ficou reduzida a $2,5 \mu_B/\text{Co}$, indicando que o magnetismo gigante inicialmente medido poderia ser um estado magnético metaestável. Outros resultados relacionados à temperatura foram estudados por outros autores [138]. Observou-se que para filmes a uma dada concentração crescidos à 300°C a magnetização satura em $0,5 \mu_B/\text{Co}$. E quando crescidos à temperatura ambiente o valor cresce para $1,6 \mu_B/\text{Co}$. Estes resultados fortalecem o argumento da correlação magnetismo-defeito, uma vez que a densidade de defeitos é inversamente proporcional à temperatura de crescimento.

A possibilidade de formação de vacâncias de oxigênio nestes sistemas também foi estudado [137,167]. Experimentalmente o crescimento na concentração de portadores em SnO₂ dopado com cobalto, observado em medidas de efeito Hall, poderia ser uma forte indicação de formação de vacâncias de oxigênio no sistema. A justificativa da presença do defeito seria a necessidade de neutralização de cargas com uma provável substituição do Sn⁴⁺ por um Co³⁺. Por outro lado, medidas de EPR (*Electron paramagnetic resonance*) e XPS indicam presença de Co²⁺ predominantemente substitucional ao Sn⁴⁺ em nanopartículas e filmes finos, e indicação de formação de estado *high-spin* ($3d^7$, $S = 3/2$) [119, 135, 138–140, 170, 171].

Do ponto de vista estrutural, a partir de medidas de XRD, amostras de filmes finos de SnO₂:Cr foram encontradas apenas na fase rutila [137], mesma estrutura do cristal puro. Outros trabalhos, realizados em sistemas semelhantes, ratificaram este comportamento [119, 131, 138, 139, 172, 173]. Com relação à distribuição da impureza de cobalto na matriz cristalina de SnO₂, medidas de EELS (*electron energy loss spectroscopy*), HRTEM, XPS, EDS (*energy dispersive x-ray spectroscopy*) e TEM

⁴Os autores utilizaram as técnicas experimentais de SQUID, no intervalo de temperatura entre $4,2 < T < 300$ K e VSM (*vibrating sample magnetometry*) no intervalo de $300 < T < 700$ K)

mostraram que as impurezas de cobalto se distribuem uniformemente no filme do dióxido de estanho. Medidas de STEM indica, que não há formação de *clusters* de dopantes, indicando que o cobalto é incorporado pelo SnO₂ e substitucional ao átomo de estanho.

Também foi observado uma relação inversa entre a concentração de impureza de cobalto e o tamanho de nanopartículas. Amostras de SnO₂ não dopadas possuem tamanho de mais ou menos 60 nm enquanto que dopadas com 8% de cobalto o tamanho reduz para aproximadamente 20 nm [119,140,173,174]. De acordo com C. Van Komen *et al.* [111] existe um limite na concentração do dopante (x_L) no qual o comportamento ferromagnético atinge um valor máximo. Ou seja, o magnetismo nestes sistemas está intimamente ligado à concentração da impureza e ao tamanho da nanopartícula. O limite x_L depende também do tipo de dopante. Para concentrações crescentes e menores que x_L o volume da amostra decresce. Porém para concentrações crescentes e maiores que x_L o volume cresce dramaticamente. Este fenômeno ocorre devido à presença de dopantes em outros sítios, como por exemplo o interstício, com o aumento da concentração ($x > x_L$). Como consequência, este comportamento destrói o ferromagnetismo do sistema. Esta mesma tendência ocorre para filmes finos, mostrando que quanto menor a espessura do filme maior a magnetização total de saturação [138,175].

Estes resultados também sugerem que a magnetização está relacionada à presença de defeitos estruturais, que teriam papel importante no mecanismo do magnetismo à temperatura ambiente. Imagens de HRTEM (*High-resolution transmission electron microscopy*) mostram que a densidade de defeitos é maior para filmes de menor espessura, confirmando a existência da relação entre magnetismo e defeitos estruturais, incluindo efeitos de superfície. Estes efeitos também foram observados para as impurezas de Cr, Mn e Fe.

Entre trabalhos teóricos existentes na literatura sobre SnO₂ dopado com cobalto, podemos citar os resultados de H. Wang *et al.* [176] que através de cálculos DFT-FLAPW mostram que a vacância de oxigênio preferencialmente se localiza nas proximidades da impureza de cobalto além de aumentar o valor do momento magnético local dos átomos de cobalto. Nas simulações realizadas por X. L. Wang *et al.* [124,169], a partir de teoria DFT-LCAO, o estado FM é mais estável que o AFM. E

C. Zhang *et al.* [177] observaram que, através de cálculos de DFT-FLAPW, o estado FM é mais estável e apresenta maior magnetização quando presente o par complexo Co+V_O em SnO₂, se comparado ao sistema com apenas a impureza de cobalto. Se a impureza e a vacância estão distantes, o sistema é paramagnético, pois não ocorre hibridização entre os orbitais relacionados à V_O e ao Co(d).

Apesar da grande quantidade de trabalhos experimentais e teóricos, nenhum estudo mais cuidadoso foi ainda realizado explorando a possível característica de metaestabilidade magnética para o SnO₂ dopado com cobalto. Nesta seção apresentamos resultados inéditos de metaestabilidade magnética para ligas DMSs de SnO₂ dopadas com cobalto e levando em conta o defeito de vacância de oxigênio.

6.5.1 Liga Sn_{0,96}Co_{0,04}O₂

Seguindo os mesmos passos dos casos anteriores, nossos cálculos para a liga de SnO₂ dopada com cobalto a 4% apresenta biestabilidade magnética com barreira de energia E_{SCO}^{3/1} igual a 28 meV, como mostra a figura 6.21. A existência da biestabili-

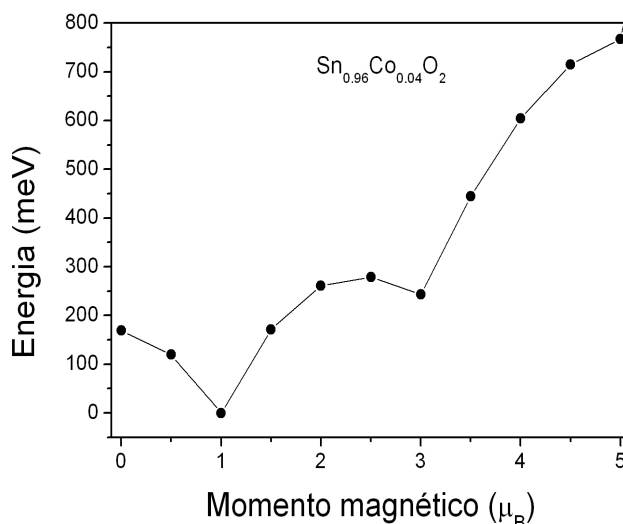


Figura 6.21: Energia total em função do momento magnético total por célula para a liga Sn_{0,96}Co_{0,04}O₂.

dade magnética está condicionada à existência de dois estados de oxidação para o átomo de cobalto. Para $m = 1 \mu_B$ o estado seria Co⁴⁺ e para $m = 3 \mu_B$ seria Co³⁺.

Respectivamente com cinco ($3d^5$) e seis ($3d^6$) elétrons de valência disponíveis, as configurações de spin para os dois estados de magnetização são: $e_{\text{Co}}(\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow)e_{\text{S}}(0)$ e $e_{\text{Co}}(\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow)e_{\text{S}}(\uparrow)$.

Esta mudança de estado de oxidação está diretamente ligada ao comportamento estrutural do sistema. A figura 6.22 mostra a evolução do volume para todos os estados magnéticos, com redução de 19% e 14,5% para os estados $m = 1$ e $3 \mu_B$, respectivamente. Para valores de $m < 1 \mu_B$ o volume do sistema permanece constante em torno de 81,5 %. Uma mudança de comportamento é observada a partir de $m > 1 \mu_B$, quando o volume cresce de forma mais acentuada. Observamos aqui comportamento semelhante aos casos estudados anteriormente, onde o tamanho do volume é diretamente proporcional ao valor do momento magnético.

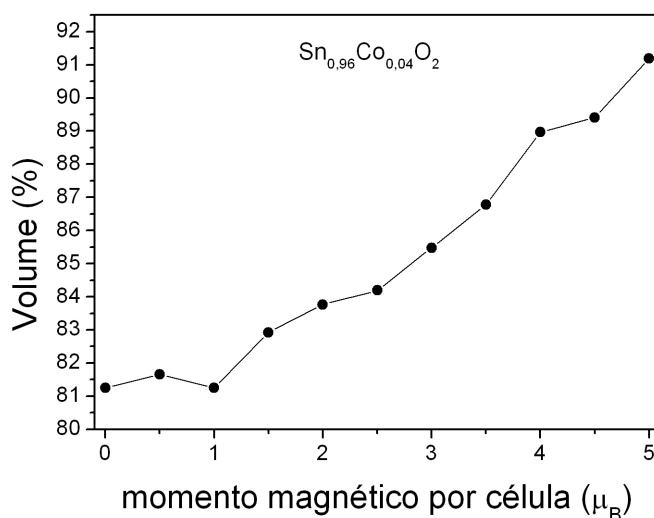


Figura 6.22: Volume *versus* momento magnético para a liga $\text{Sn}_{0,96}\text{Co}_{0,04}\text{O}_2$.

De acordo com as densidades de estados total e projetada, mostradas na figura 6.23, para $m = 1$ e $3 \mu_B$, existe uma forte presença do orbital d na região do gap e hibridização sp-d, além de comportamento meio-metal. Este mesmo comportamento é observado nos casos estudados anteriormente.

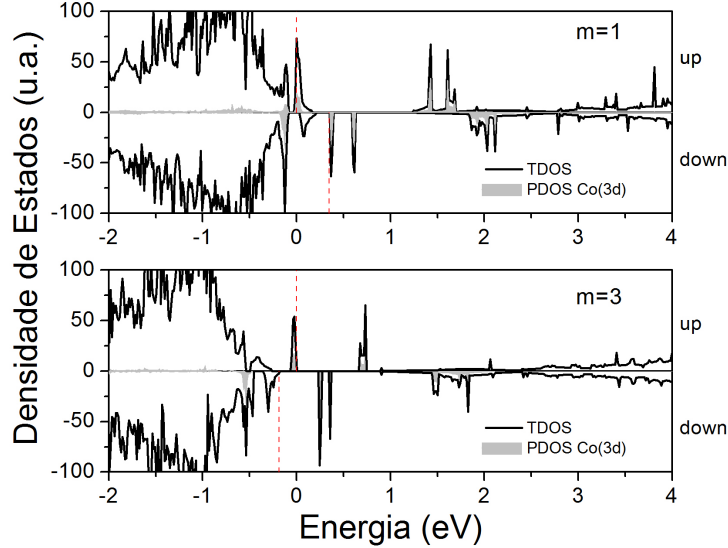


Figura 6.23: TDOS e PDOS-Co(d) para a liga Sn_{0,96}Co_{0,04}O₂ nos estados $m = 1$ e $3 \mu_B$. As linhas verticais pontilhadas indicam as posições dos últimos estados ocupados para elétrons com *spin up* e *down*.

6.5.2 Liga Sn_{0,96}Co_{0,04}O_{1,98}(V_O)_{0,02}

Com a inserção da vacância de oxigênio adjacente à impureza de cobalto, a liga de SnO₂ com 4% de concentração de cobalto ($x=0,04$) e 2% de defeito ($y = 0,02$), também mostrou biestabilidade magnética, como no caso sem o defeito discutido, anteriormente. Porém, como mostra a figura 6.24, ocorre uma inversão no estado fundamental do sistema. A presença da vacância de oxigênio torna o estado $m = 3 \mu_B$ (HS) mais estável que o $m = 1 \mu_B$ (LS). Como no caso da impureza de cromo, a barreira de energia de *spin crossover* diminui com a presença do defeito V_O, com transição $E_{SCO}^{1/3}$ igual a 21 meV, uma redução de 25% comparado com o sistema sem vacância. Dois estados de oxidação para o cobalto são esperados, Co³⁺ e Co²⁺ para $m = 1$ e $3 \mu_B$ respectivamente. Com seis (3d⁶) e sete (3d⁷) elétrons de valência disponíveis, as configurações de spin para os dois casos são: $e_{Co}(\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow)e_S(\downarrow)$ e $e_{Co}(\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow)e_S(0)$.

Novamente esta mudança de estado de oxidação está relacionada ao comportamento estrutural do sistema. A figura 6.25 mostra a evolução do volume para todos os estados magnéticos, com redução de 19% e 11% para os estados $m = 1$ e $3 \mu_B$,

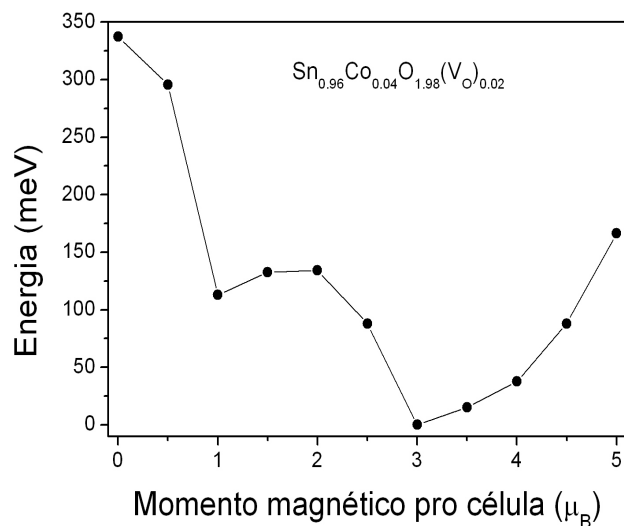


Figura 6.24: Energia total em função do momento magnético total por célula para a liga $\text{Sn}_{0,96}\text{Co}_{0,04}\text{O}_{1,98}(\text{VO})_{0,02}$.

respectivamente. Com comportamento semelhante ao caso sem o defeito VO , para

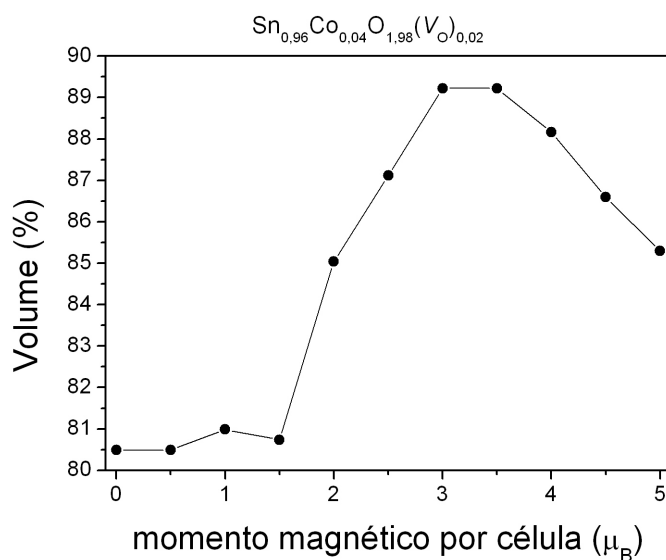


Figura 6.25: Volume *versus* momento magnético para a liga $\text{Sn}_{0,96}\text{Co}_{0,04}\text{O}_{1,98}(\text{VO})_{0,02}$.

valores de $m < 1,5 \mu_B$ o volume do sistema permanece constante, com um valor em torno de 81 % em relação ao valor de referência. Uma mudança de comportamento é

observada a partir de $m > 1,5 \mu_B$, quando o volume cresce de forma mais acentuada.

Diferentemente de todos os casos estudados anteriormente, para o par complexo Co+V_O ocorre uma diminuição do volume, a partir de $m = 4 \mu_B$, a medida que o momento magnético aumenta. Este efeito ocorre pelo fato da impureza de cobalto, no estado de carga Co²⁺, contribuir no máximo com $3 \mu_B$ para a magnetização. Então para os estados a partir de $3,5 \mu_B$ os íons vizinhos ao cobalto contribuem de forma mais significativa para o aumento do momento magnético, obrigando uma interação maior entre os átomos na região da impureza, diminuindo assim o volume em torno do cobalto.

De acordo com a densidade estados (TDOS e PDOS) mostrada na figura 6.23, para $m = 1$ e $3 \mu_B$ existe uma forte presença do orbital d na região do *gap* e hibridização sp-d, mantendo a tendência observado nos casos anteriores.

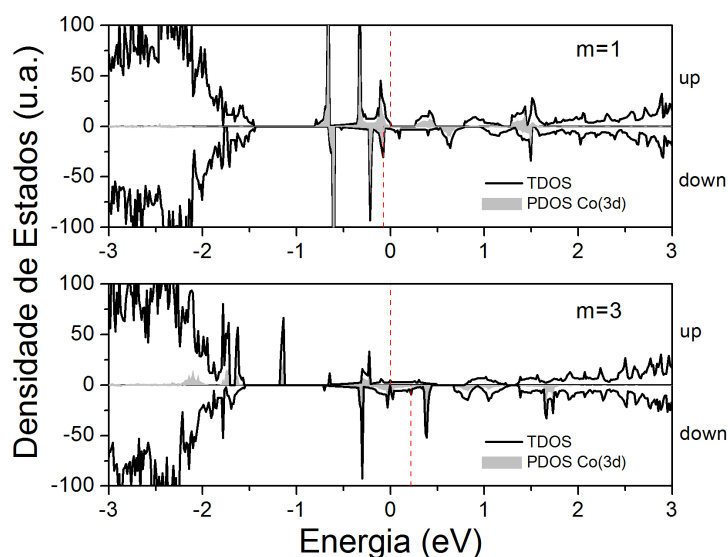


Figura 6.26: TDOS e PDOS-Co(d) para SnO₂ para a liga Sn_{0,96}Co_{0,04}O_{1,98}(V_O)_{0,02} nos estados $m = 1$ e $3 \mu_B$. As linhas verticais pontilhadas indicam as posições dos últimos estados ocupados para elétrons com spin up e down.

6.6 SnO₂ dopado com Níquel

Trabalhos experimentais já mostraram que o SnO₂ dopado com impureza de níquel tem grande potencial para aplicação tecnológica em spintrônica, optoeletrônica, sen-

sores de gás [112, 178–180] e até mesmo em processos catalíticos de produção de biodiesel [181]. Com comportamento semelhante às impurezas de metais de transição apresentadas nas seções anteriores, estudos experimentais sobre propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas para este sistema mostram, através de medidas de XRD, TEM, FESEM e EDAX, que nanopartículas de SnO₂ dopadas com níquel diminuem de tamanho com o aumento na concentração de impureza de níquel entre 0 % e 9 %, sugerindo que o ion Ni²⁺ substitui o ion Sn⁴⁺, favorecendo o aparecimento de defeitos (vacâncias de oxigênio) [179, 182]. Medidas de XRD mostram que não existe formação de fases secundárias de impurezas (cluster, óxido de níquel) em amostras de SnO₂ dopadas [128]. Estudos de propriedades ópticas, a partir de medidas de fotoluminescência (PL), indicaram a existência de vacâncias de oxigênio em SnO₂:Ni. Dados de XPS do orbital p da impureza indicaram a presença de ions de níquel Ni²⁺ e Ni³⁺ na matriz de SnO₂ [111, 183–186].

Por fim, a partir de cálculos de primeiros princípios, H. Wang *et al.* [187] mostraram que a vacância de oxigênio tem papel importante no comportamento magnético do SnO₂ dopado com níquel. Além disso, a formação do par complexo Ni+V_O se mostrou energeticamente favorável, indicando que a impureza de níquel e a vacância de oxigênio tendem a ficar o mais próximo possível.

6.6.1 Liga Sn_{0,96}Ni_{0,04}O₂

Nossos resultados teóricos mostraram que a liga de SnO₂ dopada com níquel a 4% é não magnética. A figura 6.21 mostra que o estado fundamental do sistema ocorre em $m = 0 \mu_B$ (LS) e não há ocorrência de estados metaestáveis. O estado de oxidação do níquel para $m = 0 \mu_B$ é Ni⁴⁺, deixando seis (3d⁶) elétrons de valência disponíveis. Sendo assim, a configuração de spin é $e_{Ni}(\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow)e_S(0)$.

Do ponto de vista estrutural, a figura 6.31 mostra a evolução da variação do volume para todos os estados magnéticos calculados. Com comportamento semelhante aos casos estudados anteriormente, o tamanho do volume é diretamente proporcional ao valor do momento magnético. Observa-se um crescimento acentuado no volume, mostrando que o valor de m é fortemente dependente das mudanças estruturais em torno da impureza de níquel. Para $m = 0 \mu_B$ o volume é aproximadamente 84 % do valor de referência.

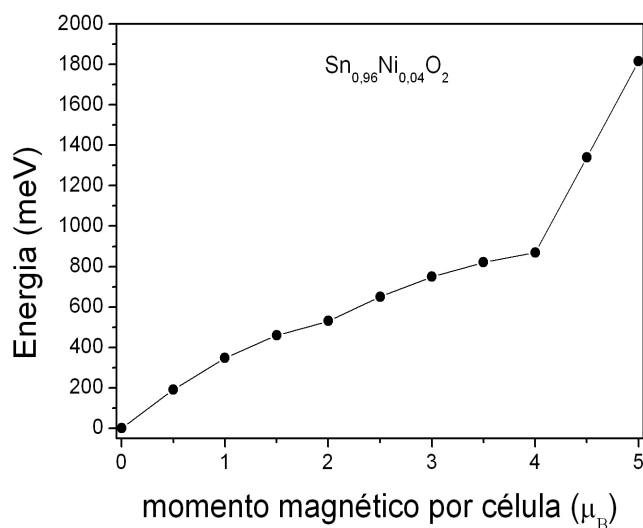


Figura 6.27: Energia total em função do momento magnético total por célula para a liga Sn_{0,96}Ni_{0,04}O₂.

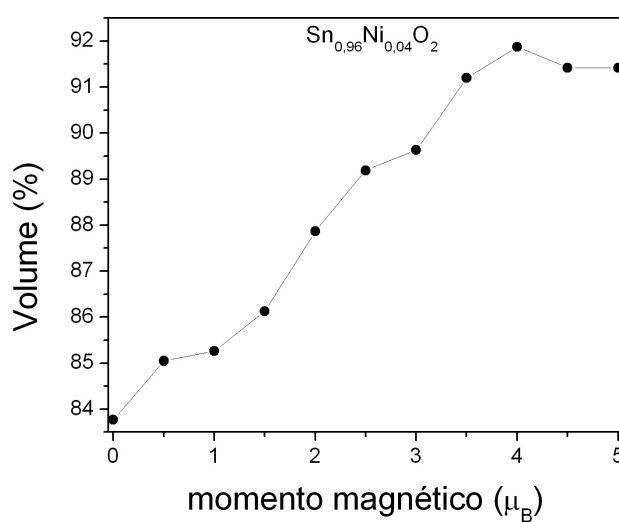


Figura 6.28: Volume *versus* momento magnético para a liga Sn_{0,96}Ni_{0,04}O₂.

De acordo com as densidades de estados total e projetada, mostradas na figura 6.29, para $m = 0 \mu_B$ existe uma forte presença do orbital Ni(d) na região do gap. Este resultado é semelhante aos casos anteriormente estudados. As linhas verticais

pontilhadas indicam as posições dos últimos estados ocupados para elétrons com *spin up* e *down*.

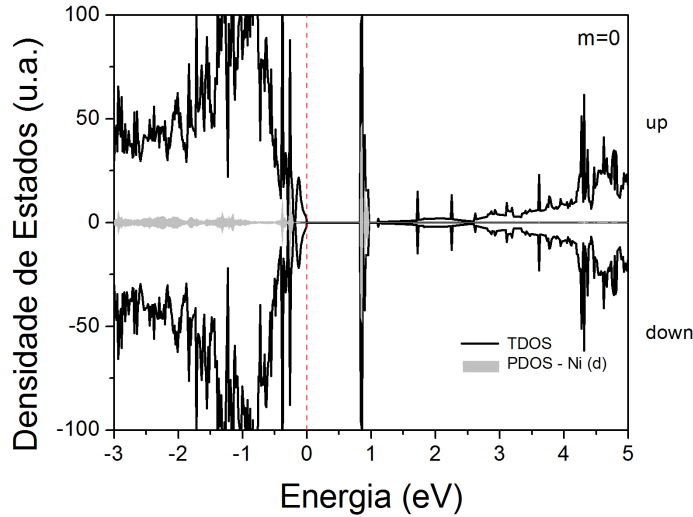


Figura 6.29: TDOS e PDOS-Ni(d) para a liga Sn_{0,96}Ni_{0,04}O₂ no estado $m = 0 \mu_B$. As linhas verticais pontilhadas indicam as posições dos últimos estados ocupados para elétrons com *spin up* e *down*.

6.6.2 Liga Sn_{0,96}Ni_{0,04}O_{1,98}(V_O)_{0,02}

Para a liga com Ni, incluindo o defeito V_O, também não foi observada metaestabilidade magnética. Porém o sistema é magnético, com o estado fundamental apresentando $m = 2 \mu_B$, como mostra a figura 6.30.

Ao comparar este caso com o sem vacância, nota-se que o defeito tem papel importante na ativação da magnetização no SnO₂ dopado com níquel. Este resultado está em concordância com a análise apresentada por H. Wang *et al.* [187]. O estado de oxidação para $m = 2 \mu_B$ é Ni²⁺, com oito elétrons de valência disponíveis (3d⁸). O estado de oxidação por nós sugerido está de acordo com resultados experimentais, que sugerem que o estado de oxidação do níquel é Ni²⁺ devido à proximidade do defeito de vacância de oxigênio. De acordo com este estado de oxidação a configuração de spin neste caso é $e_{Ni}(\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow)e_S(0)$.

O comportamento do volume em função do momento magnético, mostrado na

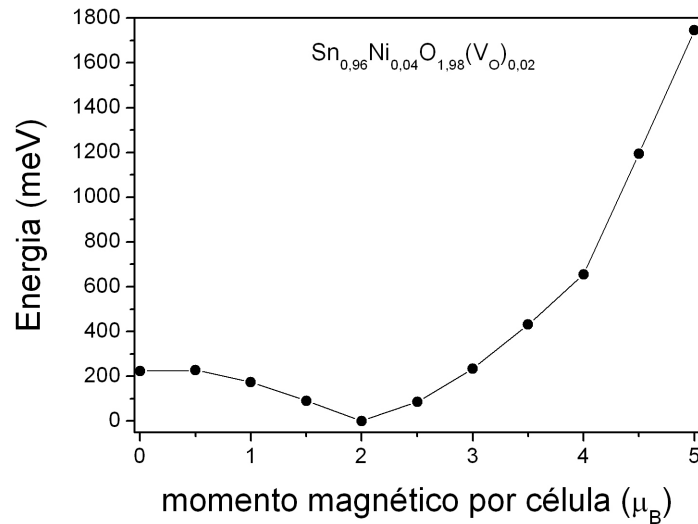


Figura 6.30: Energia total em função do momento magnético total para a liga $\text{Sn}_{0,96}\text{Ni}_{0,04}\text{O}_{1,98}(\text{V}_\text{O})_{0,02}$.

figura 6.31, indica redução de 8% para o estado fundamental ($m = 2 \mu_B$). De todos os casos estudados, este foi o que sofreu menor redução no volume, com relação ao sistema antes da relaxação. Semelhante ao que ocorreu com o par complexo $\text{Co} + \text{V}_\text{O}$ nota-se, que para $m > 2 \mu_B$, há uma drástica redução do volume a medida que o momento magnético aumenta. Como a impureza de níquel no estado de oxidação Ni^{2+} contribui no máximo para a formação de $m = 2 \mu_B$, os estados magnéticos com valores maiores somente são possíveis com a contribuição efetiva dos outros átomos do cristal, principalmente os vizinhos próximos à impureza de níquel. Este fato exige maior interação entre os átomos na região da impureza, causando redução no volume em torno do níquel. De forma peculiar, observamos para esta liga que o estado fundamental é o que possui o maior volume.

A densidade de estados total e projetada para o estado fundamental $m = 2 \mu_B$ é mostrada na figura 6.32. De acordo com nossos resultados, a presença do orbital $\text{Ni}(d)$ na região próxima ao nível de Fermi continua ocorrendo, como nos casos anteriores. Diferentemente do caso sem vacância, aqui observa-se assimetria nos estados referentes aos *spins up* e *down*, indicando o caráter magnético do sistema. Este fato pode ser visto a partir das linhas verticais pontilhadas, que indicam as

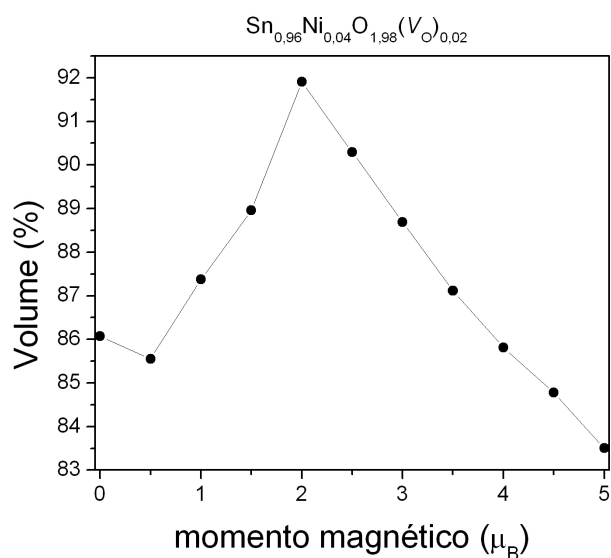


Figura 6.31: Volume *versus* momento magnético para a liga $\text{Sn}_{0,96}\text{Ni}_{0,04}\text{O}_{1,98}(\text{V}_\text{O})_{0,02}$.

posições dos últimos estados ocupados para elétrons com *spin up* e *down*.

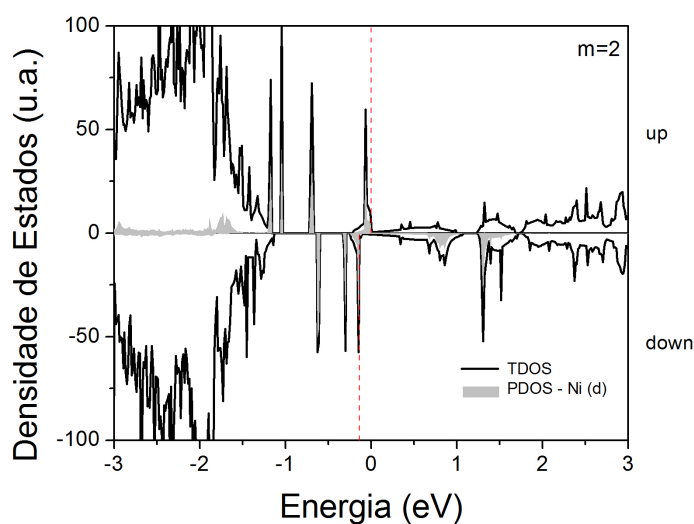


Figura 6.32: TDOS e PDOS-Ni(d) para a liga $\text{Sn}_{0,96}\text{Ni}_{0,04}\text{O}_{1,98}(\text{V}_\text{O})_{0,02}$ no estado de magnetização $m = 2 \mu_B$. As linhas verticais pontilhadas indicam as posições dos últimos estados ocupados para elétrons com *spin up* e *down*.

6.7 SnO₂ dopado com Vanádio (V)

No caso do SnO₂ dopado com vanádio, trabalhos experimentais apontam para a existência de magnetismo em estruturas de filmes finos e nanopartículas. Para estes sistemas foi observado magnetização em torno de $3,0 \mu_B/V$ [113,126]. Medidas de XRD (X-ray diffraction), XPS, SEM e Efeito Hall mostram, para baixas concentrações de impureza de vanádio, que a estrutura rutila para o dióxido de estanho é mantida e não é observada a formação de fases secundárias relacionadas à impureza, como clusters metálicos, etc. Para altas concentrações de vanádio e altas temperaturas, medidas de XRD, EPR, XPS e Raman identificaram a formação da fase V₂O₅ [188,189]. Foi observada uma relação inversa entre o valor do parâmetro de rede e a concentração de impureza na matriz de SnO₂. Medidas de XPSE indicam que o íon de estanho, no estado Sn⁴⁺ (69 pm) é substituído por impurezas de vanádio no estado de valência V⁴⁺ (63 pm). Outros estados de valência não foram observados. J. Zhang *et al.* e N. H. Hong [113,126] observaram que o magnetismo em filmes finos de SnO₂ dopado com vanádio é fortemente dependente do substrato e que seu valor reduz com o aumento na concentração deste MT. Estudos de tratamento térmico (annealing) para amostras em várias atmosferas de oxigênio e estanho revelaram que a vacância de oxigênio tem papel importante no aparecimento do comportamento magnético [24, 70, 125, 190–192]. Através de medidas de XPS e UPS (X-ray spectroscopy e Ultraviolet spectroscopy) A. E. Taverner *et al.* [70] observaram que, a impureza de vanádio (10%) em cristais de SnO₂ insere um nível doador de carácter V(d) à 1,4 eV acima do topo da banda de valência. Por fim X. L. Wang *et al.*, a partir de cálculos de primeiros princípios, observaram que SnO₂ dopado com vanádio é paramagnético para o estado fundamental [124].

6.7.1 A liga Sn_{0,96}V_{0,04}O₂

A simulação da liga Sn_{0,96}V_{0,04}O₂ foi realizada seguindo os passos apresentados nas seções anteriores. Para esta liga não foi observada metaestabilidade magnética, como mostra a figura 6.33.

A liga é magnética no estado fundamental, com $m = 1 \mu_B$. O vanádio fica no estado de oxidação V⁴⁺, deixando um elétron de valência disponível (3d¹). A con-

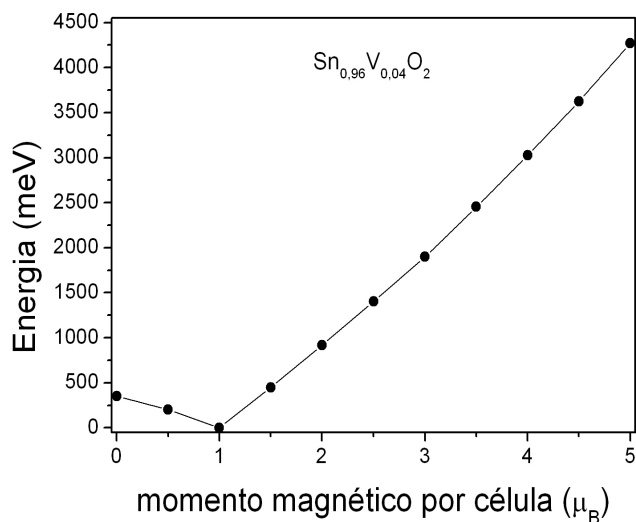


Figura 6.33: Energia total em função do momento magnético total por célula para a liga $\text{Sn}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{O}_2$.

figuração de spin é $e_{\text{Ni}}(\uparrow)e_{\text{S}}(0)$. O volume em torno da impureza de vanádio é crescente com o aumento do momento magnético, seguindo a tendência obtida para os casos anteriores. Para o estado fundamental o volume é 84,5 % comparado com

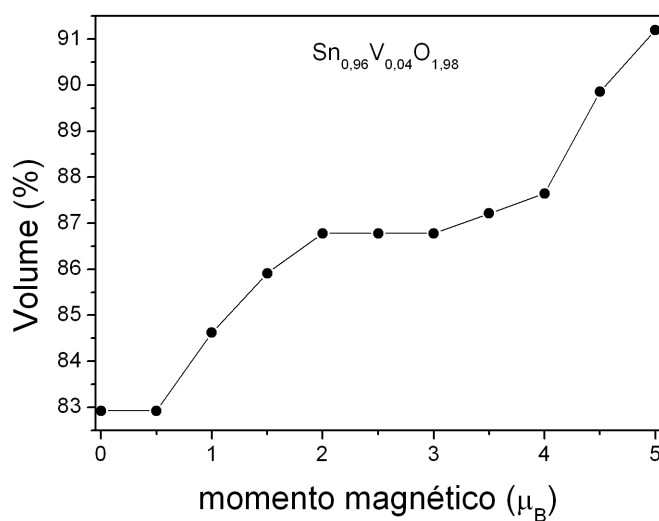


Figura 6.34: Volume *versus* momento magnético para a liga $\text{Sn}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{O}_2$.

seu valor antes da relaxação, como mostra a figura 6.34.

A figura 6.35 mostra as densidades de estado total e projetada, para a liga Sn_{0,96}V_{0,04}O₂. Observa-se que a hibridização do orbital V(d) na região do gap também ocorre, porém é menor, comparada com os casos anteriores. Este resultado está de acordo com o observado por X. L. Wang *et al.* [124], a partir de cálculos de primeiros princípios. Esta pequena hibridização na região do topo da banda de valência poderia explicar a ausência de estados magnéticos metaestáveis. Na próxima seção é visto que a presença da vacância não modifica significativamente as condições apresentadas para a liga sem o defeito V_O.

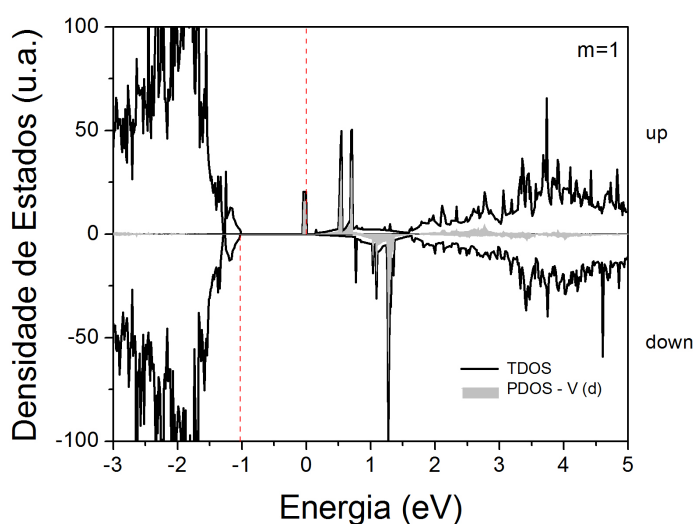


Figura 6.35: TDOS e PDOS-V(d) para a liga Sn_{0,96}V_{0,04}O₂ no estado $m = 1 \mu_B$. As linhas verticais pontilhadas indicam as posições dos últimos estados ocupados para elétrons com spin up e down.

6.7.2 Liga Sn_{0,96}V_{0,04}O_{1,98}(V_O)_{0,02}

Para o caso onde foi levado em conta o defeito V_O também não foi observado o aparecimento de estados magnéticos metaestáveis, como mostra a figura 6.36. O estado fundamental do sistema continua sendo em $m = 1 \mu_B$. A mudança mais expressiva ocorre para o momento magnético $m = 3 \mu_B$, onde a energia relativa ao estado fundamental diminui drasticamente, de 1900 meV para 617 meV para

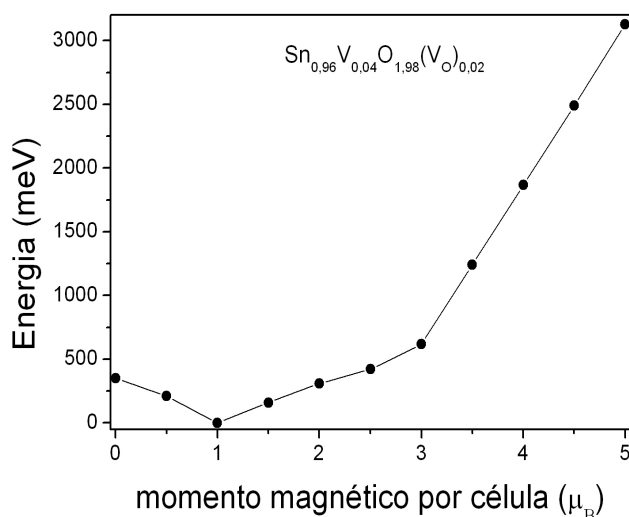


Figura 6.36: Energia total em função do momento magnético total por célula para a liga $\text{Sn}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{O}_{1,98}(\text{VO})_{0,02}$.

os casos sem e com vacância, respectivamente. Por outro lado, não foi observado mudança no estado de oxidação, permanecendo V^{4+} .

Do ponto de vista estrutural, foi observado de forma geral que o volume em torno do vanádio cresce com o aumento do momento magnético, como mostra a figura 6.37.

Para $m = 1 \mu_B$ o volume é 76,5 % do valor de referência. Para m entre zero e um magnetons de Bohr o volume permanece contante, mas para $m > 1$ ocorre um forte crescimento no volume, indicando que ocorrem mudanças estruturais em torno da impureza de vanádio. Encontramos para o estado fundamental, que o estado de oxidação do vanádio é V^{4+} , favorecido pelo comportamento estrutural observado.

As densidades de estado total e projetada, apresentadas na figura 6.38 indicam uma reduzida hibridização entre o orbital $\text{V}(d)$ e os estados na região do gap, porém um pouco maior que no caso sem vacância. Apesar disso, a ausência de estados magnéticos metaestáveis permanece. Diferente dos casos anteriormente estudado, onde a vacância de oxigênio proporciona aumento de estados magnéticos metaestáveis, para a impureza de vanádio o mesmo não acontece.

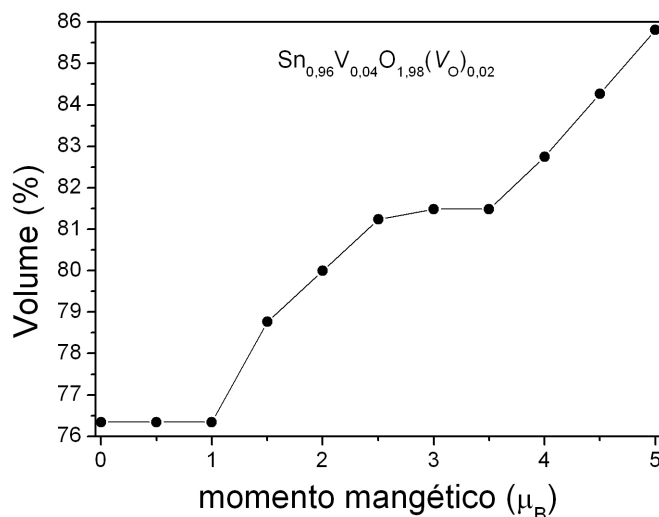


Figura 6.37: Volume *versus* momento magnético para a liga $\text{Sn}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{O}_{1,98}(\text{VO})_{0,02}$.

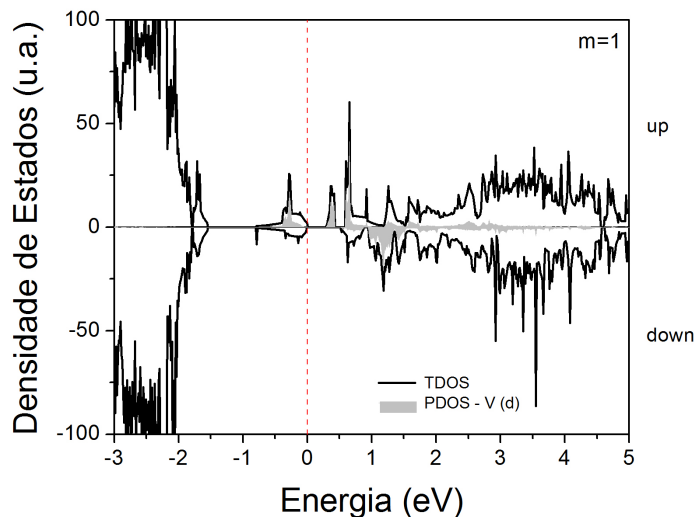


Figura 6.38: TDOS e PDOS-V(d) para a liga $\text{Sn}_{0,96}\text{V}_{0,04}\text{O}_{1,98}(\text{VO})_{0,02}$ no estado $m = 1 \mu_B$. As linhas verticais pontilhadas indicam as posições dos últimos estados ocupados para elétrons com *spin up* e *down*.

6.8 A simetria de grupo pontual e o fenômeno *spin-crossover*

Como discutido no capítulo de metodologia de cálculo, o cristal de SnO_2 puro possui simetria de grupo pontual D_{4h} . Ao incluir um MT, substitucional ao átomo de

estanho, a simetria é D_{2h}. Se o defeito V_O é acrescentado ao sistema, a simetria cai para C_{2v}. Para as ligas estudadas neste capítulo, foi observado que a quebra de simetria⁵ provoca, em alguns casos, redução na energia total do sistema. Este comportamento pode afetar diretamente a energia de *spin-crossover* (E_{SCO}). Para as ligas de SnO₂ dopadas com níquel e vanádio, com e sem vacância de oxigênio, nenhuma modificação foi observada para as simulações com e sem restrição de simetria. Para o caso do SnO₂ dopado com cobalto, foi observada modificação apenas na energia total do estado magnético m = 0 μ_B, com reduções de 25 meV e 64 meV para os casos sem e com vacância de oxigênio, respectivamente. Apesar disso, não houve mudança nas energias de *spin-crossover*. As mudanças mais significativas ocorreram para as impurezas de cromo e ferro, com e sem vacância, e para a impureza de manganês sem vacância, mostradas nas figuras 6.39, 6.40 e 6.41, respectivamente. No caso do manganês com vacância nenhuma alteração importante foi observada.

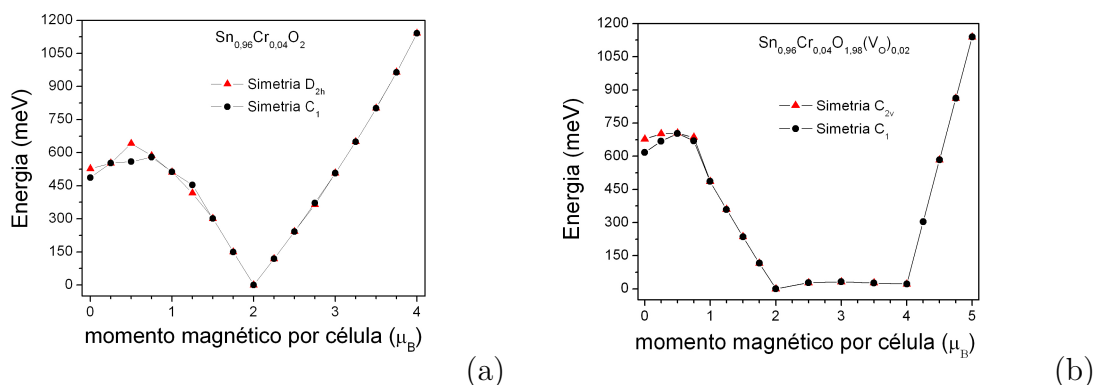


Figura 6.39: Energia total *versus* momento magnético total para o cristal de SnO₂ dopado com cromo a 4% (a) nas simetrias D_{2h} e C₁ e (b) incluindo V_O a 2% nas simetrias C_{2v} e C₁.

Nas ligas Sn_{0.96}Cr_{0.04}O₂ e Sn_{0.96}Cr_{0.04}O_{1.98}(V_O)_{0.02}, observamos modificações na energia E_{SCO}^(0/2) de 114 (D_{2h}) para 93 (C₁) meV e de 27 (C_{2v}) para 86 (C₁) meV, respectivamente. Para o sistema sem vacância, a redução de E_{SCO}^(0/2) ocorre devido à modificação na energia total do sistema para m = 0,5 μ_B. Já o aumento na energia de *spin-crossover* para o caso com vacância é resultado de uma redução na energia total para m = 0 μ_B. Apesar disso, persiste a tendência de redução de E_{SCO} quando

⁵O sistema foi tratado pertencente ao grupo C₁

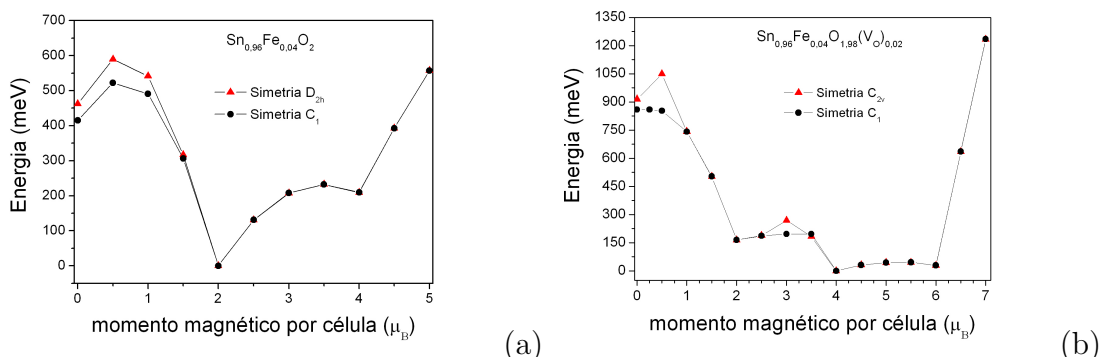


Figura 6.40: Energia total *versus* momento magnético total para o cristal de SnO_2 dopado (a) com ferro a 4% nas simetrias D_{2h} e C_1 ; e (b) incluindo V_O a 2% nas simetrias C_{2v} e C_1 .

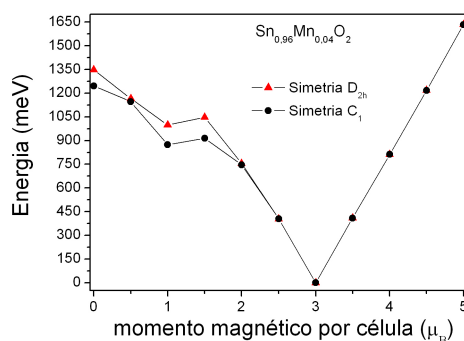


Figura 6.41: Energia total *versus* momento magnético total para o cristal de SnO_2 dopado com manganês a 4% nas simetrias D_{2h} e C_1 .

o defeito V_O está presente no sistema. Os resultados com restrição de simetria foram publicados em nosso trabalho intitulado **Magnetic and electronic properties of $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ diluted alloys** [193]. No caso da liga com ferro com e sem vacância, foi observada uma redução na energia total do sistema para os estados magnéticos de $m = 0$ até $1,0 \mu_B$, com alteração na $E_{\text{SCO}}^{(0/2)}$ de 130 (D_{2h}) para 107 meV (C_1). Duas mudanças mais drásticas ocorrem para o caso com a vacância de oxigênio, sendo: o desaparecimento do estado metaestável em $m = 0 \mu_B$ e a redução no valor de $E_{\text{SCO}}^{2/4}$ de 104 (C_{2v}) para 30 meV (C_1), devido à modificação na energia total do estado $m = 3 \mu_B$. No caso da liga de manganês, observou-se modificações na energia total do sistema para os momentos magnéticos de 0 até $1,5 \mu_B$, porém sem mudança

significativa na energia de *spin-crossover*.

6.9 Conclusões

Neste capítulo analisamos as ligas DMSs à base de SnO₂ dopado com metais de transição (V, Cr, Mn, Fe, Co e Ni). Foram observadas algumas características importantes nestes sistemas. Primeiro, a existência de uma relação de dependência entre o momento magnético do sistema e mudanças estruturais localizadas principalmente na região da impureza de MT. Resultados experimentais e teóricos indicam esta tendência. Segundo, foi observado que a metaestabilidade magnética é possível nestes sistemas. Foram calculadas para cada caso, as barreiras de energias de *spin-crossover* (E_{SCO}) responsáveis pela transição do sistema do estado LS para o HS. A tabela 6.4 mostra os valores destas energias para todos os casos analisados. Terceiro, o cálculo da energia E_{SCO} é sensível às restrições de simetria. Quarto, foi observado uma forte influência do defeito nativo V_{O} no comportamento da metaestabilidade destes sistemas. Foi observado que a vacância de oxigênio modifica este comportamento, reduzindo as energias E_{SCO} e inserindo mais estados magnéticos acessíveis no sistema.

Tabela 6.4: Energia das barreiras E_{SCO} para ligas $\text{Sn}_{1-x}\text{MT}_x\text{O}_2$ e $\text{Sn}_{1-x}\text{MT}_x\text{O}_{2-y}(\text{V}_{\text{O}})_y$ nas concentrações $x = 0,04$ e $y = 0,02$

Sistema	m ($\mu_{\text{B}}/\text{cel}$)	E_{SCO} (meV)
SnO ₂ :Cr	0/2	93
SnO ₂ +V _O :Cr	0/2	86
	2/4	32
SnO ₂ Mn	1/3	42
SnO ₂ :Fe	0/2	107
	2/4	233
SnO ₂ +V _O :Fe	2/4	30
	4/6	45
SnO ₂ :Co	3/1	36
SnO ₂ +V _O :Co	1/3	22

De acordo com a exigência da neutralidade de cargas no cristal de SnO₂, a impureza de MT substitucional ao estanho Sn⁴⁺ tende a ficar neste mesmo estado

de oxidação. Isto ocorre pelo menos para os estados fundamentais, nos casos sem inserção do defeito V_O . Analisando as impurezas de vanádio, cromo, manganês, ferro, cobalto e níquel no estado de oxidação 4+, observa-se que cada uma delas forneceram quatro elétrons para fazer as ligações com os seis oxigênios primeiros vizinhos, além de disponibilizarem 1, 2, 3, 4, 5 e 6 elétrons com caráter d para a magnetização, respectivamente. Este modelo justifica todos os estados magnéticos observados nos cálculos sem defeito de V_O , menos o caso $m = 3 \mu_B$ da impureza de cobalto. Neste caso o átomo de cobalto fornece 6, ao invés de 5, elétrons para o momento magnético. Para justificar este comportamento a impureza deve estar no estado de oxidação Co^{3+} .

Quando a vacância de oxigênio é considerada, as impurezas tendem a ficar no estado de oxidação igual ou menor que 4+, podendo variar de acordo com o comportamento do volume em torno da impureza. Portanto, mudanças estruturais são importantes para a definição do estado de oxidação do MT, fazendo com que as impurezas contribuam com mais elétrons para a magnetização. A presença do defeito V_O afeta diretamente a distribuição de carga na região próxima à impureza de MT. Como foi observado, através dos resultados dos nossos cálculos, esta redistribuição de cargas contribui efetivamente para aumentar ou diminuir a magnetização do sistema, levando ao aparecimento de novos estados magnéticos acessíveis e/ou modificando o estado fundamental magnético do sistema. Observamos, para alguns casos, a contribuição dos átomos vizinhos ao metal de transição para o valor de m do sistema.

Por fim podemos concluir que o comportamento do momento magnético, no $SnO_2:TM$, é resultado de uma combinação entre os elétrons de caráter d das impurezas de metal de transição com os elétrons do sistema, representados principalmente pelas cargas dos átomos de estanho primeiros vizinhos da vacância de oxigênio e dos oxigênios primeiros vizinhos do MT. A tabela 6.5 resume os estudados obtidos para o estado de oxidação, N , o momento magnético por célula (m_c) e por átomo de MT (m_{MT}), a configuração de spin para os estados HS e LS e o volume V em torno da impureza de MT. A notação para a configuração de spin indica as combinações do spin eletrônico da impureza, $e_{TM}(spin)$, e do sistema, $e_S(spin)$, para produzir cada estado magnético.

Tabela 6.5: Estado de oxidação (N), momento magnético por célula (m_c) e por metal de transição (m_{MT}), ambos em unidade de μ_B , configuração eletrônica de *spin* (e_{MT} e e_S) e variação do volume (V), em relação ao volume do cristal puro, para as ligas DMSs Sn_{1-x}MT_xO₂ e Sn_{1-x}MT_xO_{2-y}(V_O)_y, nas concentrações $x = 0,04$ e $y = 0,02$. Os estado magnéticos (EM) para as configurações de *high spin* (HS) e *low spin* (LS) também estão indicados.

Sistema	N	m_c	m_{MT}	Conf. spin	EM	V (%)
SnO ₂ :V	V ⁴⁺ (3d ¹)	1	1,0	$e_V(\uparrow)e_S(0)$	HS	83,0
SnO ₂ +V _O :V	V ⁴⁺ (3d ¹)	1	0,99	$e_V(\uparrow)e_S(0)$	HS	76,5
SnO ₂ :Cr	Cr ⁴⁺ (3d ²)	0	0,0	$e_{Cr}(\uparrow\downarrow)e_S(0)$	LS	82,5
	Cr ⁴⁺ (3d ²)	2	2,0	$e_{Cr}(\uparrow\uparrow)e_S(0)$	HS	84,0
SnO ₂ +V _O :Cr	Cr ⁴⁺ (3d ²)	0	0	$e_{Cr}(\uparrow\downarrow)e_S(0)$	LS	75,0
	Cr ³⁺ (3d ³)	2	2,7	$e_{Cr}(\uparrow\uparrow\uparrow)e_S(\downarrow)$	HS	82,5
	Cr ³⁺ (3d ³)	4	2,8	$e_{Cr}(\uparrow\uparrow\uparrow)e_S(\uparrow)$	HS	84,5
SnO ₂ :Mn	Mn ⁴⁺ (3d ³)	1	0,94	$e_{Mn}(\uparrow\uparrow\downarrow)e_S(0)$	LS	82,0
	Mn ⁴⁺ (3d ³)	3	2,8	$e_{Mn}(\uparrow\uparrow\uparrow)e_S(0)$	HS	83,0
SnO ₂ +V _O :Mn	Mn ³⁺ (3d ⁴)	3	3,5	$e_{Mn}(\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow)e_S(\downarrow)$	HS	85,0
SnO ₂ :Fe	Fe ⁴⁺ (3d ⁴)	0	0	$e_{Fe}(\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow)e_S(0)$	LS	81,0
	Fe ⁴⁺ (3d ⁴)	2	1,8	$e_{Fe}(\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow)e_S(0)$	HS	81,0
	Fe ⁴⁺ (3d ⁴)	4	3,3	$e_{Fe}(\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow)e_S(0)$	HS	86,0
SnO ₂ +V _O :Fe	Fe ³⁺ (3d ⁵)	2	2,5	$e_{Fe}(\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow)e_S(\downarrow)$	LS	81,0
	Fe ²⁺ (3d ⁶)	4	3,9	$e_{Fe}(\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow)e_S(0)$	HS	88,0
	Fe ²⁺ (3d ⁶)	6	4,0	$e_{Fe}(\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow)e_S(\uparrow\uparrow)$	HS	88,0
SnO ₂ :Co	Co ⁴⁺ (3d ⁵)	1	0,77	$e_{Co}(\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow)e_S(0)$	LS	81,0
	Co ³⁺ (3d ⁶)	3	2,1	$e_{Co}(\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow)e_S(\uparrow)$	HS	85,0
SnO ₂ +V _O :Co	Co ³⁺ (3d ⁶)	1	1,6	$e_{Co}(\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow)e_S(\downarrow)$	LS	81,0
	Co ²⁺ (3d ⁷)	3	2,7	$e_{Co}(\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow)e_S(0)$	HS	89,0
SnO ₂ :Ni	Ni ⁴⁺ (3d ⁶)	0	0,0	$e_{Ni}(\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow)e_S(0)$	LS	83,5
SnO ₂ +V _O :Ni	Ni ²⁺ (3d ⁸)	2	1,5	$e_{Ni}(\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow)e_S(0)$	HS	92,0

Estrutura eletrônica de valência:

V: 3d³ 4s² ; Cr: 3d⁵ 4s¹ ; Mn: 3d⁵ 4s² ; Fe: 3d⁶ 4s² ; Co: 3d⁷ 4s² ; Ni: 3d⁸ 4s².

Capítulo 7

Estudo da super-rede $(\text{SnO}_2)_n(\text{CrO}_2)_n$

7.1 Introdução

Uma grande variedade de heteroestruturas baseadas em óxidos (ZnO , CuO , CrO_2 , TiO_2 , RuO_2 , SnO_2) tem sido estudada para aplicação em spintrônica. Estes sistemas têm provado ser potenciais candidatos para aplicação em eletrônica de alta performance de *spin*, válvulas de *spin*, junções tunel magnética (*magnetic tunnel junction*), dispositivos magnetoresistentes, sensores magnéticos e células de memória [18, 194–196]. Para tanto, estes sistemas devem ter comportamento ferromagnético (FM) em temperaturas acima de 300K, além de apresentar polarização de spin eficiente.

Construir sistemas baseados em super-redes, que alternem materiais magnéticos e não magnéticos é uma maneira interessante de conseguir a injeção de spin. Estudos recentes já propuseram super-redes com camadas ZnO/CuO , $\text{CrO}_2/\text{RuO}_2$, $\text{CrO}_2/\text{TiO}_2$ e $\text{CrO}_2/\text{SnO}_2$ [195, 197, 198]. Zaoui *et al.* [194] sugerem, através de cálculos de primeiros princípios, para a super-rede $(\text{ZnO})_1(\text{CuO})_1$ 100% de polarização de spin para os portadores no nível de Fermi, indicando ser ideal para injeção elétrica de spin.

A injeção elétrica de Spin

O sucesso na utilização de semicondutores em fenômenos baseados no spin do elétron está atrelado ao desenvolvimento de técnicas eficientes que permitam injetar elétrons formando uma corrente de spin fortemente polarizada [18]. Como requisitos desejáveis, a geração, injeção e detecção devem ocorrer em temperaturas maiores que a ambiente e com aplicação de campos magnéticos baixos. O design do dispositivo, é importante para a detecção de corrente, além da utilização de eletrodos ferromagnéticos para compor o contato destes sistemas. Podemos citar pelo menos duas técnicas de injeção de spin. A primeira chamada de **Injeção ôhmica** (*Ohmic injection*), é baseada na formação de contato ôhmico entre um semicondutor e metal ferromagnético, mas tem a desvantagem de apresentar muito espalhamento durante a inversão de *spin*, além de perda na polarização. A segunda, denominada **Injeção túnel** (*Tunnel injection*) utiliza-se de um design conceitualmente diferente. Junções do tipo FM-isolante-FM, como por exemplo metal-isolante-semicondutor, de alta magnetoresistência, têm mostrado que a polarização de spin se conserva durante o tunelamento, indicando ser uma técnica mais efetiva quando comparada à técnica injeção de transporte difuso [18, 195].

Neste capítulo é apresentado o estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de heteroestruturas na configuração $(\text{SnO}_2)_n(\text{CrO}_2)_n$, onde n ($= 1, 2, 3, \dots, 10$) é o número de monocamadas de SnO_2 ou CrO_2 . Estes sistemas também são fortes candidatos a apresentarem 100 % de polarização, uma vez que o CrO_2 [199] na fase rutila já apresenta caráter meio-metálico (*half-metallic*). Mais detalhes deste comportamento do dióxido de cromo estão apresentados no Apêndice B. Resultados experimentais recentes mostraram ser possível a fabricação de junções-túnel magnéticas a partir de camadas $\text{CrO}_2/\text{SnO}_2/\text{Co}$, dentro da perspectiva da configuração utilizada na injeção túnel, vislumbrando assim a possibilidade de utilização destes sistemas no desenvolvimento de novas tecnologias com base na spintrônica [195].

Todas as simulações foram realizadas utilizando o código computacional VASP, na aproximação PAW-PBE e demais detalhes já mencionado nos capítulos anteriores. Os principais resultados apresentados neste capítulo serão publicados no trabalho intitulado **Electronic and magnetic properties of $\text{SnO}_2/\text{CrO}_2$ thin**

superlattices [200].

7.2 A super-rede $(\text{SnO}_2)_1(\text{CrO}_2)_1$

A figura 7.1 ilustra uma super-rede infinita com $n = 1$, $(\text{SnO}_2)_1(\text{CrO}_2)_1$, onde uma camada de SnO_2 é alternada com outra de CrO_2 . Os planos infinitos perpendiculares à direção de crescimento são representados por p1, p2, p3 e p4. Este sistema foi simulado utilizando como ponto de partida os parâmetros de rede experimentais do SnO_2 ($a = 4,737 \text{ \AA}$, $c/a = 0,673$ e $u = 0,307$ [72]). Durante o cálculo permitiu-se, que os íons se movimentassem e que houvesse, além de permitir variação no parâmetro de rede a . A tabela 7.1 mostra o parâmetro de rede a , as distâncias de ligação entre átomos de estanho pertencentes aos planos p1 e p2 e os átomos de cromo dos planos p3 e p4 ($d[\text{Sn}(p1)\text{-Cr}(p3)]$, $d[\text{Sn}(p2)\text{-Cr}(p4)]$) e a distância entre os planos p1 e p4 ($d[p1\text{-}p4]$) deste sistema. Os valores apresentados são para o sistema antes e após a relaxação total do sistema. Verifica-se que o parâmetro a reduz seu valor em

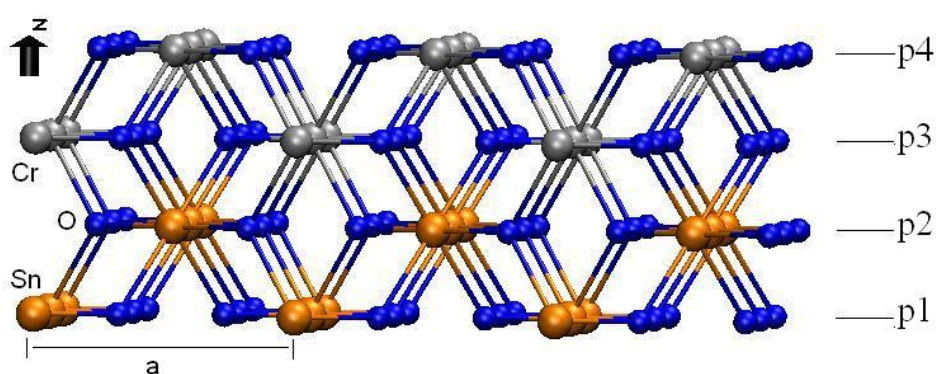


Figura 7.1: Super-rede $(\text{SnO}_2)_1(\text{CrO}_2)_1$, onde p1, p2, p3 e p4 representam planos perpendiculares à direção z de crescimento.

2,3%. Esta diminuição é razoável uma vez que o parâmetro de rede a do CrO_2 é 6,7 % menor que do SnO_2 , forçando uma diminuição no parâmetro da super-rede. Observa-se também uma diminuição de 2 % na distância entre os planos p1 e p4. Este resultado mostra, mais uma vez, uma acomodação do sistema, uma vez que o

Tabela 7.1: Parâmetro de rede a , distâncias de ligação entre átomos de cromo e de estanho e distância entre os planos p1 e p4 da super-rede $(\text{SnO}_2)_1(\text{CrO}_2)_1$. Todas as unidades estão em (Å)

	Inicial	Final
a	4,734	4,625
d[Sn(p1)-Cr(p3)]	3,186	3,202
d[Sn(p2)-Cr(p4)]	3,186	3,027
d[p1-p4]	6,372	6,229

parâmetro de rede c do CrO_2 é 9% menor que o do SnO_2 . Se por um lado observa-se um pequeno afastamento de 0,5 % entre os átomos de estanho (p1) e cromo (p3), por outro existe uma aproximação dez vezes maior (5 %) entre os átomos de estanho (p2) e cromo (p4). Este fenômeno dá indicação que modificações na região da interface da super-rede são rapidamente reduzidas.

Nossos cálculos mostraram que para a super-rede $(\text{SnO}_2)_1(\text{CrO}_2)_1$ o estado fundamental é ferromagnético (FM), com momento magnético igual a $2 \mu_B/\text{Cr}$. A figura 7.2 mostra que a energia do sistema no estado FM é 1,35 eV e 0,25 eV menor que nos estados não magnético (NM) e anti-ferromagnético (AFM), respectivamente.

As figuras 7.3 (a) e (b) apresentam a densidade de estados total e projetada no orbital Cr(d), respectivamente. Observa-se que o sistema tem comportamento meio-metal (*half-metallic*), com forte presença do orbital Cr(d) na região do gap. O sistema tem característica metálica para os spins majoritários e semicondutora para os spins minoritários. É sabido que o cristal de SnO_2 puro é não magnético, ao contrário do CrO_2 puro que apresenta característica meio-metálica. Portanto este comportamento meio-metálico presente na super-rede indica que uma combinação $\text{SnO}_2/\text{CrO}_2$ preserva as características magnéticas do dióxido de cromo.

Com o objetivo de detalhar mais o comportamento meio-metálico da super-rede $(\text{SnO}_2)_1(\text{CrO}_2)_1$, é apresentada a estrutura de bandas para os spins majoritário e minoritário na figura 7.4. Observa-se que para o *spin* majoritário o sistema tem

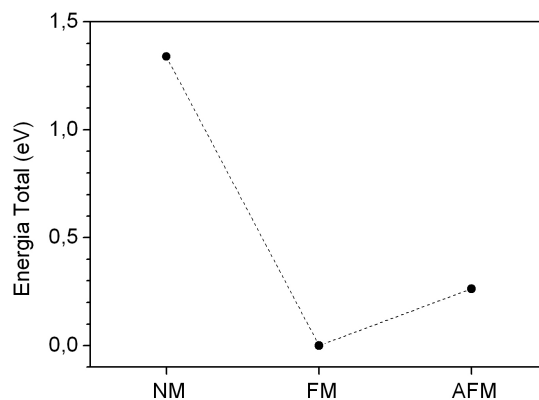


Figura 7.2: Energias totais para o sistema nos estados NM, FM e AFM em uma super-rede $(\text{SnO}_2)_1(\text{CrO}_2)_1$. A linha pontilhada conectando os pontos é somente um guia para os olhos.

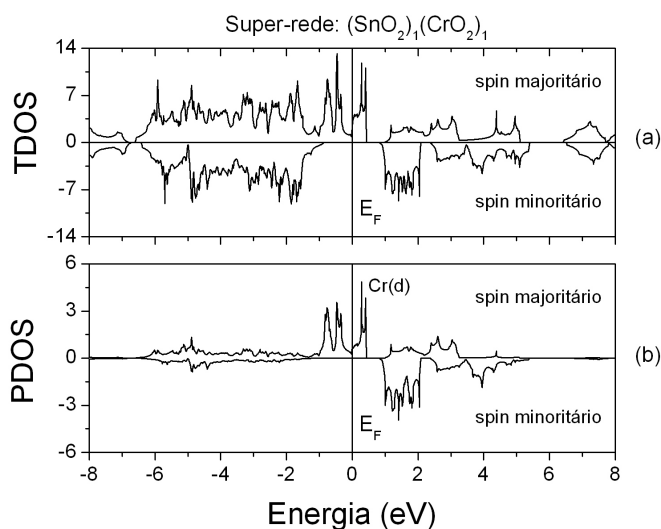


Figura 7.3: Densidade de estados (a) total e (b) projetada no orbital d do átomo de cromo, Cr(d), pertencente à a super-rede $(\text{SnO}_2)_1(\text{CrO}_2)_1$.

característica de metal, mostrando níveis ocupados até a energia de Fermi, ajustada no zero de energia. Já para o *spin* minoritário é observado um comportamento

semicondutor, com energia de gap direto Γ - Γ igual a $\sim 1,7$ eV. Podemos prever também para excitações, a partir do nível de Fermi, onde ocorre mudança no *spin* do elétron (*spin flip*), uma energia de gap igual a $\sim 0,86$ eV.

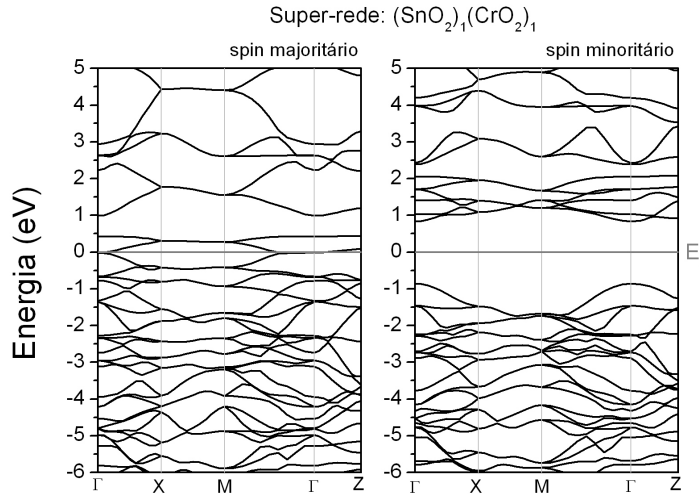


Figura 7.4: Estrutura de bandas para *spins* majoritário e minoritário para a super-rede $(\text{SnO}_2)_1(\text{CrO}_2)_1$, com gap direto Γ - Γ igual a $\sim 1,7$ eV para *spins* minoritários e gap de $\sim 0,86$ eV para excitações com ocorrência de (*spin flip*), a partir do nível de Fermi, posto no zero de energia.

Na próxima seção estão apresentados os resultados de análises feitas para super-redes com $1 < n \leq 10$.

7.3 Super-redes $(\text{SnO}_2)_n(\text{CrO}_2)_n$ para $1 < n \leq 10$

Os resultados das simulações das super-redes $(\text{SnO}_2)_n(\text{CrO}_2)_n$ com n maior que um e menor ou igual a dez, não mostram, comparativamente ao caso $n = 1$, mudanças estruturais significativas. Assim como no caso $n=1$, ocorre redução da ordem de 2 % tanto no parâmetro a quanto nas distâncias entre planos distantes. Na região da interface observa-se um aumento da ordem de 0,5 % nas distâncias entre átomos analogamente definidos como Sn(p1) e Cr(p3) para $n=1$ e uma diminuição de 5%

entre os átomos analogamente definidos como Sn(p2) e Cr(p4) para $n=1$.

O estado fundamental permanecendo FM e o caráter meio-metal não desaparece com a variação do número de camadas. As figuras 7.5 (a) e(b) mostram a densidade de estados e a energia total para os estados NM e AFM relativo ao estado FM para o caso $n = 10$. Conforme mostra a figura 7.5(b), as diferenças de energia entre os sistemas NM-FM e AFM-FM são, respectivamente, 3,2 eV e 1,0 eV. Estes dois valores são aproximadamente o dobro dos valores encontrados para $n=1$.

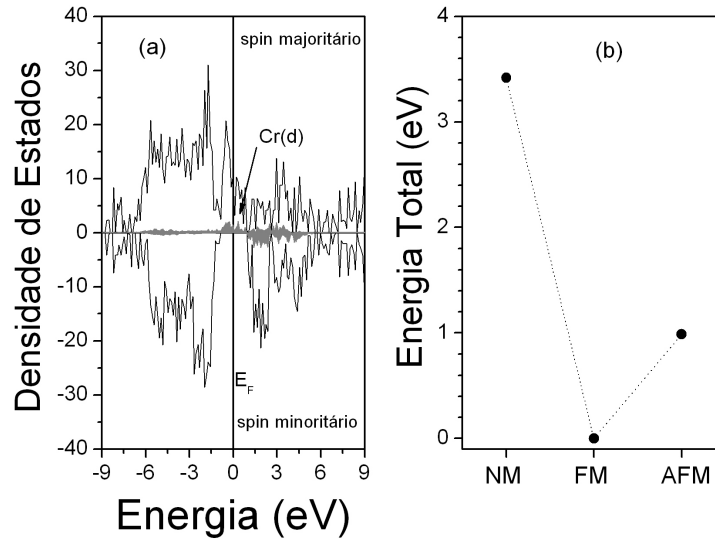


Figura 7.5: (a) Densidade de estados total e projetada no orbital Cr(d) e (b) energias totais para o sistema nos estados NM, FM e AFM na super-rede $(\text{SnO}_2)_{10}(\text{CrO}_2)_{10}$. A linha pontilhada conectando os pontos é somente um guia para os olhos.

O momento magnético também não sofreu mudança. Portanto, o valor de m não depende do número de camadas n , permanecendo igual a $2 \mu_B/\text{Cr}$. Cálculos realizados com uma camada de CrO_2 crescida entre 3, 7 e 11 camadas de SnO_2 mostram que m e n são independentes. Este resultado indica que os átomos de cromo, de camadas distintas, não interagem magneticamente.

Admitindo que a formação da super-rede se dá adicionando-se CrO_2 sobre SnO_2 , foi realizado um estudo mais detalhado sobre os efeitos de tensionamento no CrO_2 ao longo da direção de crescimento \mathbf{z} . Inicialmente assumindo que durante esta

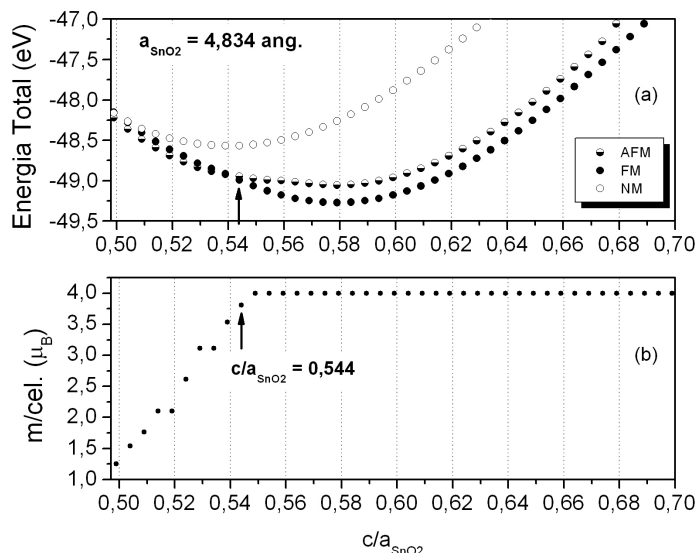


Figura 7.6: (a) Energia total do sistema e (b) momento magnético total por célula *versus* c/a para o cristal CrO_2 com parâmetro de rede a do SnO_2 .

formação o dióxido de cromo assume os parâmetros de rede do dióxido de estanho, espera-se que na região próxima à interface o sistema sofra tensões, mesmo que a estrutura cristalina (rutila) dos dois óxidos sejam iguais. Utilizamos neste cálculo o parâmetro de rede teórico (otimizado) do SnO_2 . A partir da variação da razão c/a do CrO_2 e minimizando sua energia total para os estados NM, FM e AFM, foi observado que a transição $\text{FM} \rightarrow \text{AFM}$ ocorre quando $c/a = 0,544$, como mostra a figura 7.6(a). Uma transição para o estado NM somente ocorreria para $c/a < 0,50$. A figura 7.6(b) indica que para o valor de c/a , onde a transição $\text{FM} \rightarrow \text{AFM}$ ocorre, existe uma redução no momento magnético. Este resultado sugere que a magnetização muda quando a super-rede está sobre pressão, ou seja, quando a(s) camada(s) de CrO_2 são comprimidas. Este resultado está de acordo com nossa discussão sobre o CrO_2 *bulk*, apresentada no apêndice B, onde a magnetização do sistema tende a zero quando o volume reduz $\approx 30\%$. No caso da super-rede é observado que uma redução de 6% no valor de c/a faz o valor de m reduzir 6% . Já uma redução de 14% no valor de c/a , provoca uma diminuição de 69% no valor do momento magnético. Todas estas reduções são com relação aos valores do sistema

no estado fundamental, com $a = 4,834 \text{ \AA}$, $c/a = 0,58$ e $m = 4 \mu_B$.

7.4 Conclusões

Apresentamos neste capítulo a partir de cálculos de primeiros princípios os resultados de propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de super-redes compostas pela alternância de camadas magnéticas (CrO_2) e não magnéticas (SnO_2), variando o número de camadas de $n = 1$ até 10. Verificamos, a partir da análise das propriedades estruturais que os efeitos de interface devido ao descasamento dos valores dos parâmetros de rede dos componentes da rede (*lattice mismatch*) não alteram as características magnéticas do dióxido de cromo, principal responsável pelo aparecimento da característica magnética da super-rede. Observou-se que independentemente da quantidade de monocamadas o comportamento estrutural na interface permanece inalterado. Estes sistemas apresentaram comportamento meio-metálico para todas as super-redes estudadas. O estado FM é o mais estável, comparado com os estados NM e AFM, com momento magnético igual a $2 \mu_B/\text{Cr}$, independente do valor de n .

Acrescida às características acima apresentadas, outra propriedade que torna interessante as super-redes baseadas nestes dois óxidos ($\text{SnO}_2/\text{CrO}_2$), pode ser resumida no fato do SnO_2 estabilizar o CrO_2 , instável à temperatura ambiente [197]. Todas estas características permitiriam a construção de dispositivos para aplicação tecnológica em spintrônica, a partir do provimento de uma eficiente polarização de *spin*.

Capítulo 8

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho mostramos o estado da arte e a importância da pesquisa em óxidos semicondutores para futuras aplicações tecnológicas, com é o caso do SnO_2 . Não só foi reproduzido com sucesso alguns dos resultados teóricos disponíveis na literatura, mas também apresentamos novas informações a respeito das propriedades físicas deste material, tanto puro, quanto com defeitos nativos e impurezas. Julgamos que este estudo foi de grande importância para um melhor entendimento do sistema, que nos permitiu investigar com mais segurança outras propriedades relativas ao SnO_2 . Como foi visto durante todo o trabalho, foram realizadas variações no cálculo, inserindo os defeitos nativos e impurezas, como o hidrogênio e alguns metais de transição.

A partir de uma análise mais detalhada das energias de formação e das posições dos níveis de energia na região do gap, observamos que o caráter n do SnO_2 pode ser consequência de algumas configurações de defeitos nativos ou ainda pela presença de hidrogênio. Estes resultados concordam com os trabalhos de Zunger *et al.* [1] e Singh *et al.* [2]. Porém, algumas novidades foram apresentadas como: *i*) várias outras possibilidades de defeitos e posições para a impureza de hidrogênio foram consideradas, colocando em ordem crescente de energia as situações com maior possibilidade de aparecer; *ii*) apesar de algumas semelhanças dos nossos resultados com existentes na literatura, mostramos que a energia de formação do defeito complexo $\text{Sn}_i + V_{\text{O}}$ é muito próxima da energia do defeito simples Sn_i , contrariando os resultados de Singh *et al.* [2], que apresentam a energia do centro Sn_{O} próxima do Sn_i . Neste caso, observamos a partir de um cálculo totalmente sem restrições de simetria, que

o defeito Sn_O é instável. Observamos que após a relaxação total o estanho migra para a posição intersticial octaédrica, deixando o sítio do oxigênio vazio, formando o par $\text{Sn}_i + V_\text{O}$. Além disso, observamos que o defeito V_O tem energia de formação mais alta que do Sn_O , para o nível de Fermi igual a zero. Zunger *et al.* [1] mostram um resultado invertido. Talvez esta discrepância tenha relação com as restrições de simetria ou ainda por serem cálculos que utilizam aproximações diferentes (eles - LDA, nós - GGA-PBE+U); *iii*) observamos que os centros relacionados à impureza de hidrogênio, têm caráter doador, onde o estado de carga positivo tem menor energia de formação para qualquer valor do nível de Fermi na região do gap. Além dessas evidências, apresentamos novos resultados que levaram em conta a presença de um par impurezas de hidrogênio na matriz cristalina do SnO_2 . Após a simulação dos pares de defeito em quatro configurações distintas, observamos que qualquer uma delas tem energia de formação menor que a de um hidrogênio isolado. Pela primeira vez foi mostrado, que pares de hidrogênio são energeticamente mais favoráveis do que impurezas isoladas de hidrogênio; *iv*) Pela primeira vez foi realizada uma análise mais completa do comportamento da impureza simples de hidrogênio no cristal de SnO_2 . A partir de várias configurações iniciais observou-se que a posição intersticial octaédrica é energeticamente mais favorável. Apesar disso, se uma vacância de oxigênio for introduzida próxima a um hidrogênio em sítio intersticial octaédrico, o par complexo é instável, pois o hidrogênio migra para o sítio vacante do oxigênio (H_O), desfazendo o par complexo; *v*) uma nova posição H_i , com energia de formação maior que H_O , foi discutida por nós mostrando que o hidrogênio poderia assumir outra posição intersticial, dentro de uma outra simetria, mesmo que energeticamente desfavorável, quando comparada com os sítios do tipo octaédrico e substitucional ao oxigênio. Observamos, em concordância com outros resultados teóricos [2, 16], que após a relaxação, os sistemas apresentam ligações O-H de comprimento médio de $\sim 1,0 \text{ \AA}$, 3% maior que a ligação molecular O-H.

G. Rahman *et al.* apresetaram um resultado surpreendente para a vacância de estanho em SnO_2 [201]. De acordo com estes autores a presença deste defeito é suficiente para causar o aparecimento de magnetismo na matriz de SnO_2 . Para o estado neutro pudemos observar os mesmos resultados, como o aparecimento de um momento mangnetico $\sim 4,0 \mu_B/\text{cel}$. Apesar disso, observamos que esta configuração

possui uma energia de formação muito alta comparada com outros defeitos nativos, tendo o estado de carga mais estável na região do gap o V_{Sn}^{4-} . Este resultado põe em discussão a real possibilidade da existência do estado ferromagnético para o SnO_2 ser atribuído a este defeito nativo. Apesar disso, este assunto merece maior análise uma vez que existem evidências experimentais de magnetismo em SnO_2 não intencionalmente dopado [202], que pode ser talvez proveniente de efeitos de superfície, ou de confinamento, ou até mesmo do substrado onde o SnO_2 é crescido.

É sabido que, infelizmente, a teoria do funcional da densidade não é capaz de descrever de forma correta os estados excitados de um sistema e portanto, não é possível prever bem a energia de gap. Para minimizar essa limitação foi aplicada para todos os cálculos de defeitos nativos e impureza de hidrogênio a abordagem L(S)DA+U, introduzindo correção *onsite* no orbital 4d do Sn. Foi observada uma melhora na descrição do gap, que mudou de valor de 0,6 eV para 1,5 eV, quando a correção U foi utilizada. Proporcionalmente, observou-se que os estados de transição de defeitos apresentam o mesmo comportamento nas duas abordagens, com uma única exceção. Para tanto, extrapolamos nossos resultados a fim de simular a posição real destes estados de transição levando em conta o valor do gap experimental, como proposto por Janotti *et al.* [46]. Como mostrado na tabela 4.11, para todos os casos analisados a tendência no comportamento das energias de transição seguiu inalterada. Este resultado fortalece o argumento de que apesar da banda de condução não ser bem descrita é possível tirar conclusões acertadas a respeito do comportamento de defeitos e impurezas no SnO_2 .

Mostramos também resultados promissores para o SnO_2 dopado com alguns metais de transição. Prevedemos o fenômeno de *spin-crossover*, quando ligas as DMSs ficam sujeitas à variações estruturais (modificação de volume). Foi observado que a vacância de oxigênio tem papel importante no aumento da quantidade de estados magnéticos HS acessíveis além de deslocar o estado fundamental do sistema para valores de momento magnético maiores. Podemos concluir que a presença da metaestabilidade nestes compostos os torna candidatos na construção de dispositivos como mecanismos de armazenamento de informações (*storage*) e memória, entre outros dispositivos magnéticos. Por fim, podemos afirmar que o sucesso de dispositivos que apresentam SCO está condicionado à capacidade de controle do estado

magnético, ou seja, a criação de mecanismos que possibilitem de forma reversível ir de um estado LS para um HS e vice-versa, a partir da variação de propriedades como temperatura, pressão ou incidência de radiação luminosa. Seguindo nesta linha de pesquisa pretendemos, em um futuro próximo, pesquisar o fenômeno de SCO em outros óxidos com características semelhantes a do SnO_2 , tais como TiO_2 , RuO_2 , ZnO , etc.

O nosso estudo de super-redes baseadas nos óxidos $\text{CrO}_2/\text{SnO}_2$ mostrou ser bastante promissora a possibilidade de sua utilização em tecnologias a base de spintrônica. Observou-se que este sistema é 100% spin-polarizado, o que o torna potencialmente importante para a construção de dispositivos spintrônicos. Mostramos que o estado ferromagnético é o mais estável nestas super-redes e que este comportamento é proveniente do dióxido de cromo que se torna estável quando crescido em SnO_2 . Pretendemos aprofundar esta linha de pesquisa, acrescentando camadas de metal de transição, como por exemplo o cobalto, além da inclusão de defeitos, para a simulação de estruturas com *design* para serem utilizadas no transporte de spin, como junções magnéticas de tunelamento ou ainda válvulas de spin.

Apêndice A

Energia de Formação

A concentração de equilíbrio de defeitos ou impurezas presentes em um dado sistema pode ser estudada a partir do comportamento da sua energia de formação. Valores altos para a energia de formação implica em baixa concentração de impurezas ou de defeitos. A expressão geral para a energia de formação de um dado defeito ou impureza X em um estado de carga q é dada por [203]:

$$E^f[X^q] = E_{\text{tot}}[X^q] - E_{\text{tot}}[\text{cristal}] - \sum_i n_i \mu_i + q[E_F + E_v + \Delta V] \quad (\text{A.1})$$

onde $E_{\text{tot}}[X^q]$ é a energia total calculada para uma supercélula com uma impureza ou defeito X , no estado de carga q . $E_{\text{tot}}[\text{cristal}]$ é a energia total para a supercélula do sistema puro, sem impurezas ou defeitos. O termo n_i indica o número de átomos do tipo i que tenha sido adicionado $n_i > 0$ ou removido $n_i < 0$ da supercélula, quando o defeito ou a impureza é criada e μ_i é o potencial químico da espécie i . Este potencial representa a energia do reservatório com o qual os átomos estão sendo trocados. E_v é a energia no topo da banda de valência do sistema puro, a qual é transladada para o zero de energia, e E_F é a energia de Fermi, associada com a energia de um reservatório de onde são retiradas ou transferidas as cargas eletrônicas q , com $E_v \leq E_F \leq E_g$, onde E_g é a largura do gap do material. ΔV é uma correção efetuada para alinhar o potencial de referência na supercélula com defeito com o potencial na supercélula que descreve o cristal perfeito. A necessidade desta correção está relacionada com a natureza de longo alcance do potencial coulombiano e com as condições periódicas de contorno na supercélula. Quando um defeito é introduzido,

o valor do potencial sofre uma variação. A forma mais usual de corrigir este problema é alinhar o potencial eletrostático da supercélula, em um sítio distante daquele em que foi colocada a impureza, com sua posição no cristal puro. Observamos que a diferença ΔV poderia também ser avaliada através do deslocamento de certos níveis de energia ao se passar do cristal puro para o com defeito. A escolha deste nível de referência é feita a partir do seu caráter e do grau de perturbação deste nível com a presença do defeito. Uma boa escolha corresponde em comparar níveis, do sistema puro com o modificado, que sofreram pouca perturbação.

A.1 Potencial Químico

De acordo com argumentos termodinâmicos, o potencial químico μ é a medida de quanto varia a energia livre do sistema se adicionamos ou removemos um número dn_i de partículas da espécie i , enquanto mantemos constante o número das outras partículas, assim como a temperatura e o volume do sistema. Em um sistema que possua partículas de diferentes espécies, existe um potencial químico diferente associado a cada espécie de partícula. Ele é definido como sendo a variação na energia total quando um número de partículas da espécie é aumentado ou diminuído de uma unidade. O potencial químico por átomo (molécula) é então a energia livre de Gibbs por átomo (molécula). Quando o sistema tiver vários tipos de partículas, teremos

$$G = G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_i, n_j, \dots, n_n) \Rightarrow \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T, V, n'_j} \quad (\text{A.2})$$

O potencial químico do estado de referência de uma espécie é o seu estado mais estável a uma determinada temperatura e à pressão de 1 bar (10^5 Pa) e será sempre designado por μ^* .

A variação dos potenciais químicos está sujeita à limites rigorosos que podem, diretamente, estar relacionados com as condições experimentais. No caso do cristal de SnO_2 , levando em conta o aparecimento de defeitos nativos ou ainda de átomos de impureza, como por exemplo o hidrogênio, os potenciais químicos do estanho, do oxigênio ou ainda do hidrogênio dependem das condições experimentais de crescimento do SnO_2 , podendo variar desde um meio rico em estanho até um meio rico

em oxigênio. No dióxido de SnO₂ os potenciais químicos do Sn e do O não são independentes entre si. Se considerarmos que ambas as espécies estão em equilíbrio térmico com o cristal de SnO₂, seus potenciais químicos, a T=0K, devem obedecer a relação

$$\mu_{\text{SnO}_2}^* = \mu_{\text{Sn}} + 2\mu_{\text{O}}, \quad (\text{A.3})$$

onde $\mu_{\text{SnO}_2}^*$ é a energia total por unidade de fórmula do SnO₂, calculada teoricamente para a estrutura otimizada. Neste caso, a condição expressa pela equação A.3 irá determinar, univocamente, os valores dos potenciais químicos. Com isso, uma vez fixado o valor do potencial químico de uma das espécies de átomo do SnO₂, o potencial químico da outra estará automaticamente determinado.

Os potenciais químicos evidenciam a perda de estequiometria de um sistema e dependem de diferentes parâmetros, tais como pressões parciais e condições de crescimento do material. Os potenciais químicos do Sn e do O no SnO₂ possuem intervalos de variação bem definidos. O valor máximo do potencial químico do Sn está limitado pelo seu valor μ_{Sn}^* na fase cristalina mais estável, que a T=0K é na estrutura do diamante, chamado de α -Sn. Portanto, o potencial químico do estanho é dado por

$$\mu_{\text{Sn}} \leq \mu_{\text{Sn}}^* = \frac{E_{\text{T}}(\alpha\text{-Sn})}{2}, \quad (\text{A.4})$$

onde $E_{\text{T}}(\alpha\text{-Sn})$ é a energia total do cristal α -Sn, calculada com uma célula primitiva cúbica de face centrada com dois átomos de Sn na base. Da mesma forma, o valor máximo para o potencial químico do átomo de oxigênio está limitado ao seu valor na fase de referência, ou seja, a molécula de O₂, dado por

$$\mu_{\text{O}} \leq \mu_{\text{O}}^* = \frac{E_{\text{T}}(\text{O}_2)}{2} \quad (\text{A.5})$$

De forma análoga, o valor máximo do potencial químico de um átomo de impureza X está limitado pelo seu valor máximo

$$\mu_{\text{X}}^* = \frac{E_{\text{T}}(\text{X})}{n}, \quad (\text{A.6})$$

onde $E_{\text{T}}(\text{X})$ é a energia total do cristal, com n átomos por célula primitiva, calculada na estrutura da sua fase mais estável, ou da molécula com n átomos. Do ponto de vista termodinâmico, o valor máximo atribuído ao potencial químico de referência

(μ^*) indica que energeticamente é possível a formação de outros sistemas. Por exemplo, as condições impostas pelas equações A.4 e A.5 justificam a formação do cristal de SnO_2 a partir de reservatórios contendo estanho e oxigênio, ao invés da formação de estanho metálico ($\alpha\text{-Sn}$) e moléculas de oxigênio (O_2).

Para uma análise mais completa das limitações impostas aos potenciais químicos das espécies estudadas, foi utilizado o conceito da **entalpia de formação** de um composto: $\Delta_f H$. Ela é definida como a variação da entalpia na reação, onde um mol de um determinado composto é formado a partir dos elementos contituíntes em seus estados de referência, sendo negativa para compostos estáveis. Para o SnO_2 ela é dada por,

$$\Delta_f H_{\text{SnO}_2} = \mu_{\text{SnO}_2}^* - \mu_{\text{Sn}}^* - 2\mu_{\text{O}}^*. \quad (\text{A.7})$$

A partir da combinação das expressões A.4, A.5 e A.7, podemos obter os intervalos para as variações dos potenciais químicos do Sn e do O no SnO_2 , em termos de sua entalpia de formação:

$$\mu_{\text{Sn}}^* + \Delta_f H_{\text{SnO}_2} \leq \mu_{\text{Sn}} \leq \mu_{\text{Sn}}^*; \quad (\text{A.8})$$

$$\mu_{\text{O}}^* + \Delta_f H_{\text{SnO}_2} \leq \mu_{\text{O}} \leq \mu_{\text{O}}^*. \quad (\text{A.9})$$

Se introduzirmos um parâmetro γ , tal que $0 \leq \gamma \leq 1$, estes intervalos de variação podem ser re-escritos como

$$\mu_{\text{Sn}} = \mu_{\text{Sn}}^* + (1 - \gamma) \Delta_f H_{\text{SnO}_2}; \quad (\text{A.10})$$

$$\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{O}}^* + \frac{\gamma}{2} \Delta_f H_{\text{SnO}_2}, \quad (\text{A.11})$$

onde, para $\gamma = 1$, temos $\mu_{\text{Sn}} = \mu_{\text{Sn}}^*$ e a vizinhança do sistema é dita ser rica em estanho. Por outro lado, para $\gamma = 0$ temos $\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{O}}^*$ e a vizinhança do sistema é dita ser rica em oxigênio.

A.2 Energia de Coesão

A energia de coesão E_C é definida como a diferença entre a energia total do sistema e as energias dos átomos constituintes isolados [204, 205]. No caso do sistema ser uma molécula, esta energia é chamada energia de ligação, se a energia de ponto zero

da molécula for desprezada. A energia de coesão de um cristal é expressa por

$$E_C = E_T(\text{cristal}) - \sum E_T(\text{átomo}). \quad (\text{A.12})$$

No caso do SnO_2 , temos que

$$E_C(\text{SnO}_2) = E_T(\text{SnO}_2) - E_T(\text{Sn}) - 2E_T(\text{O}) \quad (\text{A.13})$$

A tabela 1 mostra os valores obtidos para as energias totais (E_T) e as energias de coesão (E_C) dos sistemas estudados, assim como para a entalpia de formação ($\Delta_f H$) do cristal SnO_2 . Os valores das energias totais dos átomos de O e Sn e das moléculas isoladas H_2 e O_2 , foram obtidas dentro do mesmo formalismo adotado para a descrição dos sistemas cristalinos estudados neste trabalho. Desse modo, a simulação dos átomos e moléculas foi feita dentro do modelo do átomo ou da molécula na caixa, onde uma célula primitiva cúbica simples ou ortorrômbica simples, contendo o átomo ou a molécula como base, é utilizada. Os valores dos parâmetros de rede desta célula são escolhidos de forma que não haja interações entre os sistemas e suas imagens em células vizinhas, de acordo com as condições de contorno impostas no cálculo.

Tabela 1: Energias totais E_T (eV), energias de coesão E_C (eV), potenciais químicos (μ^*) de referência e entalpia de formação ($\Delta_f H$).

Sistema	$-E_T$	$-E_C$	$-\Delta_f H$	$-\mu^*$	átomo/cel.
r-SnO ₂	39,36 ¹	15,06 ^{§,1}	5,81 ^{b,1}	19,68 ¹	6
	37,72 ²	14,24 ^{§,2}	5,00 ^{b,2}	18,86 ²	
	37,875 [†]	16,17 [†]	5,98 [◇] , 6,02 [♣] (exp.)		
		15,5 [‡]	5,21 (GGA) [◇]		
		14,4 [‡] (exp)	6,03 (GGA+U) [◇] 6,29 (LDA) [♣]		
α -Sn ^(*)	8,01	3,17	0	4,01	2
	—	3,14 [♠]			
β -Sn ^(**)	7,93	3,12	-0,09	3,97	2
H ₂	6,73	2,26	0	3,37	2
		2,25 [♠]			
O ₂	9,86	3,04	0	4,93	2
		2,60 [♠]			
H _{átomo}	1,11	—	—	—	1
O _{átomo}	1,89	—	—	—	1
Sn _{átomo}	0,84	—	—	—	1

(1) GGA+U_{Sn}; (2) GGA; † [206]; ‡ [207]; ♣ [1]; ◇ [2] ♠ (exp.) [205,208] pg. 78;

§ $E_C(\text{SnO}_2) = E_T(\text{SnO}_2) - E_T(\text{Sn}) - 2E_T(\text{O})$

^b $\Delta_f H_{\text{SnO}_2} = \mu_{\text{SnO}_2}^* - \mu_{\text{Sn}}^* - 2\mu_{\text{O}}^*$, com $\mu_{\text{SnO}_2}^* = E_T(\text{SnO}_2)/2$; $\mu_{\text{Sn}}^* = E_T(\alpha\text{-Sn})/2$; $\mu_{\text{O}}^* = E_T(\text{O}_2)/2$

(*) Estrutura cristalina cúbica - Fd $\bar{3}m$ #227; (**) Estrutura cristalina tetragonal - I4₁/amd #141.

Apêndice B

CrO₂

O dióxido de cromo (CrO₂) é um sistema bastante estudado [209–227]. Neste apêndice são mostrados alguns resultados de propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas obtidos a partir de cálculos de primeiros princípios.

B.1 Propriedades Estruturais

O CrO₂ se cristaliza na fase rutila, semelhantemente ao SnO₂. A tabela 2 mostra os parâmetros estruturais calculados, além de dados experimentais para comparação [210,217]. Observa-se boa concordância entre os resultados teóricos e experimentais, com diferenças menores que 1% para os parâmetros de rede, 1,8 % para o volume, 3% para o *bulk modulus* e 15 % para sua derivada (B'_0). A figura 1 (a) mostra o comportamento da energia total do sistema em função do volume. Para volume em torno de 58,0 Å³, observa-se que o CrO₂ apresenta momento magnético igual a 2 μ_B /Cr como mostra a figura 1 (b). Este resultado concorda com medidas experimentais [198,228]. Curiosamente, quando sob efeito de pressão a magnetização vai a zero quando o volume sofre uma redução de $\approx 30\%$. Resultado similar também foi obtido por Srivastava *et al.* [216] para este sistema.

Tabela 2: Parâmetros estruturais para o r-CrO₂, onde a e c são os parâmetros de rede e u o parâmetro interno, B_0 é o *bulk modulus* e $B'_0 = dB/dP$.

	Teórico	Exp. [210, 217]
a (Å)	4,455	4,421
c (Å)	2,926	2,916
c/a	0,6569	0,6596
u	0,304	0,301
V_0 (Å ³)	58,0	57,0
B_0 (GPa)	232	$239 \pm 2 - 242 \pm 2$
B'_0	5,25	4,40 - 4,47

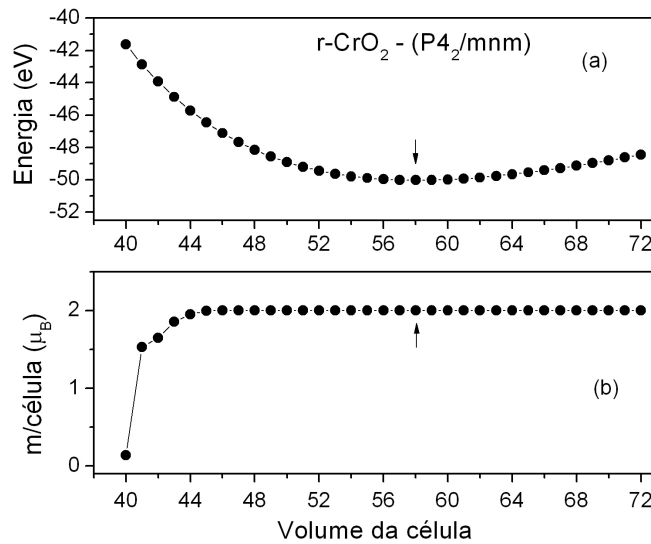


Figura 1: (a) Energia e (b) momento magnético total *versus* volume da célula unitária (Å³) para o r-CrO₂.

B.2 Propriedades Eletrônicas

O comportamento meio metálico (*half-metallic*) presente no CrO₂ [222] pode ser observado a partir do cálculo de estrutura eletrônica, como mostra a densidade total de estados total (TDOS) na figura 2. Observamos que o CrO₂ possui característica metálica para os spins majoritários e semicondutora para os spins minoritários, com energia de gap igual a 1,5 eV, separando os níveis preenchidos com caráter O(p) dos níveis desocupados com caráter Cr(d), de acordo com trabalhos teóricos [209,228].

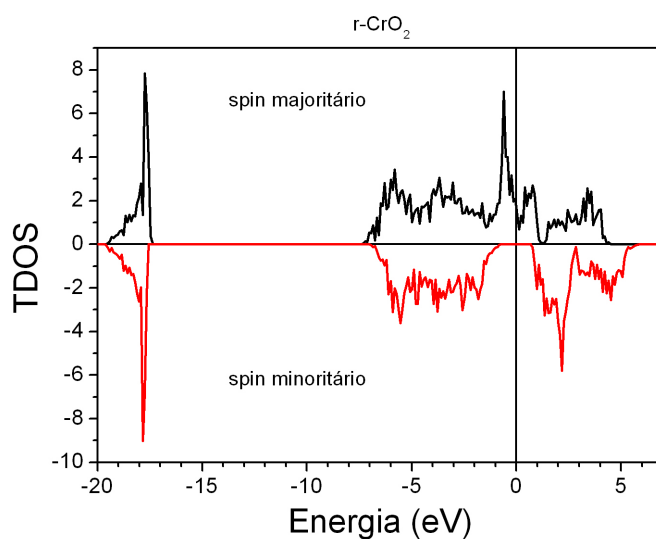


Figura 2: TDOS para r-CrO₂, com o nível de Fermi no zero de energia.

Apêndice C

Teoria do Campo Cristalino

Os estados derivados do orbital d (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , d_{x^2} e $d_{x^2-y^2}$) de um átomo de metal de transição livre (isolado) são degenerados em energia. Ao colocar este átomo em um campo esférico os níveis de energia saltam para valores maiores, permanecendo degenerados. Ao inserir o metal de transição em um outro tipo de campo cristalino, como por exemplo: octaédrico, tetraédrico, trigonal, etc, observaremos uma separação energética desses orbitais (desdobramentos ou *splitting*). Um metal de transição, substitucional ao estanho, em SnO_2 fica sujeito a um campo octaédrico, com 6 oxigênios como primeiros vizinhos. Assim, o orbital d se desdobra de Δ nos estados t_{2g} e e_g , sendo o último energeticamente mais alto que o primeiro e $(3/5)\Delta$ acima do nível dado pelo campo esférico. Já o estado t_{2g} está $(2/5)\Delta$ abaixo do nível do campo esférico, como mostra o diagrama na figura 3.

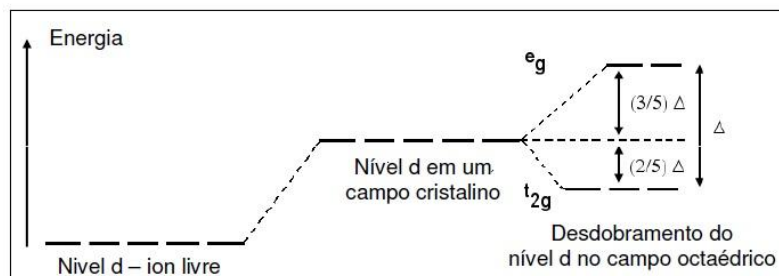


Figura 3: Diagrama de desdobramento do nível d em um campo octaédrico.

Além do desdobramento devido ao campo cristalino, em um cálculo com pola-

rização de *spin* (*up* e *down*) outro desdobramento denominado de troca (*exchange* - Δ_{exc}) deve também ser considerado. Quando $\Delta > \Delta_{exc}$ o conjunto de níveis t_{2g} *up* e *down* são completamente preenchidos antes do conjunto de níveis e_g , *up* e *down*, mais altos em energia. Este estado é denominado de configuração de baixo *spin* (*low spin* - LS). Quando $\Delta < \Delta_{exc}$, o conjunto de níveis t_{2g} e e_g *up* são completamente preenchidos antes do conjunto de níveis t_{2g} e e_g *down*. Este estado é chamado de configuração de alto *spin* (*high spin* - HS). A figura 4 ilustra as duas situações.

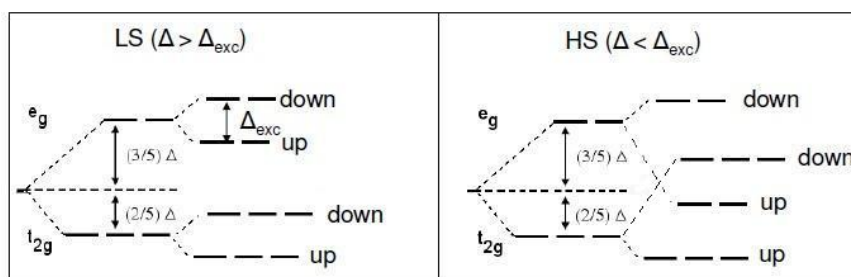


Figura 4: Desdobramento de *exchange* (Δ_{exc}) conjugado com o desdobramento de campo cristalino (Δ) produzindo os estados de *low spin* (LS) e *high spin* (HS).

Bibliografia

- [1] Kiliç, C. e Zunger, A. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 095501 (2002).
- [2] Singh, A. K., Janotti, A., Scheffler, M., e de Walle, C. G. V. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 055502 (2008).
- [3] Jarzebski, Z. M. e Marton, J. P. *J. Electrochem. Soc.* **123**, 199c (1976).
- [4] Stjerna, B., Granqvist, C. G., Seidel, A., e Häggström, L. *J. Appl. Phys.* **68**, 6241 (1990).
- [5] Li-Zi, Y., Zhi-Tong, S., e Chan-Zheng, W. *J. Sol. Stat. Chem.* **113**, 221 (1994).
- [6] Godinho, K. G., Walsh, A., e Watson, G. W. *J. Phys. Chem. C* **113**, 439 (2009).
- [7] Nola, P. D., Morazzoni, F., e Narducci, R. S. D. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89**, 3711 (1993).
- [8] Kamp, B., Merkle, R., Lauck, R., e Maier, J. *J. Sol. Stat. Chem.* **178**, 3027 (2005).
- [9] Dogil, B., Froissart, F., e Horodecki, A. J. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **12**, 919 (1979).
- [10] Bogdanov, K. P., Dimitrov, D. T., Lutskaya, O. F., e Tairov, Y. M. *Semiconductors* **32**, 1033 (1998).
- [11] Samson, S. e Fonstad, C. G. *J. Appl. Phys.* **44**, 4618 (1973).
- [12] Nieminen, R. M. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **17**, 084001 (2009).

- [13] Hines, R. I., Allan, N. L., e Flavell, W. R. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92**, 2057 (1996).
- [14] Freeman, C. e Catlow, C. *J. Sol. Stat. Chem.* **85**, 65 (1990).
- [15] Robertson, J. *Phys. Rev. B* **30**, 3520 (1984).
- [16] Kiliç, C. e Zunger, A. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 73 (2002).
- [17] Zutic, I., Fabian, J., e Sarma, S. D. **76**, 323 (2004).
- [18] Wolf, S., Awschalom, D., Buhrman, R., Daughton, J., von Molnár, S., Roukes, M., Chtchelkanova, A., e Treger, D. *Science* **294**, 1488 (2001).
- [19] von Molnar, S. e Read, D. *Proc. IEEE* **91**, 715 (2003).
- [20] Malajovich, I., Berry, J., Samarth, N., e Awschalom, D. *Nature* **411**, 770 (2001).
- [21] Ohno, H. *Science* **281**, 951 (1998).
- [22] Dietl, T. *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 377 (2002).
- [23] Koshihara, S., Oiwa, A., Hirasawa, M., Katsumoto, S., Iye, Y., Urano, C., Takagi, H., e Munekata, H. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4617 (1997).
- [24] Fitzgerald, C. B., Venkatesa, M., Dorneles, L. S., Gunning, R., Stamenov, P., e Coey, J. M. D. *Phys. Rev. B* **74**, 115307 (2006).
- [25] Sato, K. e Katayama-Yoshida, H. *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 367 (2002).
- [26] Ogale, S. B., Choudhary, R. J., Buban, J. P., Lofland, S. E., Shinde, S. R., Kale, S. N., Kulkarni, V. N., Higgins, J., Lanci, C., Simpson, J. R., Browning, N. D., Sarma, S. D., Drew, H. D., Greene, R. L., e Venkatesan, T. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 077205 (2003).
- [27] Hohenberg, P. e Kohn, W. *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [28] Kohn, W. *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1253 (1999).

- [29] Kohn, W. e Sham, L. J. *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [30] Perdew, J. P., Burke, K., e Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [31] Perdew, J. P. e Wang, Y. *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [32] Wang, Y. e Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **43**, 8911 (1991).
- [33] Levy, M. e Perdew, J. P. *Phys. Rev. A* **31**, 2010 (1985).
- [34] Oliver, G. L. e Perdew, J. P. *Phys. Rev. A* **20**, 397 (1979).
- [35] Bowen, C., Sugiyama, G., e Alder, B. *Phys. Rev. B* **50**, 14838 (1994).
- [36] Anderson, P. W. *Phys. Rev.* **124**, 41 (1961).
- [37] Hubbard, J. *Proc. R. Soc. London Ser. A* **277**, 237 (1964).
- [38] Anisimov, V. I., Zaanen, J., e Andersen, O. K. *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
- [39] Solovyev, I. V., Dederichs, P. H., e Anisimov, V. I. *Phys. Rev. B* **50**, 16861 (1994).
- [40] Lichtenstein, A. I., Anisimov, V. I., e Zaanen, J. *Phys. Rev. B* **52**, R5467 (1995).
- [41] Anisimov, V. I., Aryasetiawan, F., e Lichtenstein, A. I. *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 767 (1997).
- [42] Dudarev, S. L., Botton, G. A., Savrasov, S. Y., Humphreys, C. J., e Sutton, A. P. *Phys. Rev. B* **57**, 1505 (1998).
- [43] Kresse, G. e Furthmüller, J. *VASP the GUIDE*. Institut für Materialphysik, Universität Wien, Sensengasse 8, A-1130 Wien, Austria, (2007).
- [44] Persson, C. e Zunger, A. *Phys. Rev. B* **68**, 073205 (2003).
- [45] Janotti, A., Segev, D., e de Walle, C. G. V. *Phys. Rev. B* **74**, 045202 (2006).
- [46] Janotti, A. e de Walle, C. G. V. *Phys. Rev. B* **76**, 165202 (2007).

- [47] Madsen, G. K. H., , e Novák, P. *Euro. Lett.* **69**, 777 (2005).
- [48] Kohanoff, J. *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules. Theory and Computational Methods*. Cambridge University Press, New York, (2006).
- [49] Loucks, T. L. *Phys. Rev.* **139**, A1181–A1188 (1965).
- [50] Loucks, T. L. *The Augmented Plane Wave Method*. Benjamin, New York, (1967).
- [51] Andersen, O. *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [52] Blöchl, P. *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [53] Hamann, D., Schlüter, M., e Chiang, C. *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [54] Kerker, G. P. *J. Phys. C* **13**, L189–L194 (1980).
- [55] Rappe, A. M., Kaxiras, M., e Joannopoulos, J. D. *Phys. Rev. B* **41**, 1227 (1990).
- [56] Troullier, N. e Martins, J. L. *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [57] Lin, J. S., Qteish, A., Payne, M. C., e Heine, V. *Phys. Rev. B* **47**, 4174 (1993).
- [58] Vanderbilt, D. *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- [59] Laasonen, K., Pasquarello, A., Car, R., Lee, C., e Vanderbilt, D. *Phys. Rev. B* **47**, 10142 (1993).
- [60] Kresse, G. e Joubert, D. *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [61] Kresse, G. e Furthmüller, J. *Comput. Mat. Sci.* **6**, 15 (1996).
- [62] Pulay, P. *Chem. Phys. Lett.* **73**, 393 (1980).
- [63] Monkhorst, H. e Pack, J. *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [64] Fazzio, A. e Watari, K. *Introdução à Teoria de Grupos aplicada em moléculas e sólidos*. Editora UFSM, Santa Maria, (2009).

- [65] Debrotvorskii, A. M. e Evarestov, R. A. *Phys. Stat. Sol. (b)* **66**, 83 (1974).
- [66] Evarestov, R. A., Petrashem, M. I., e Levedoskaya, E. M. *Phys. Stat. Sol. (b)* **68**, 453 (1975).
- [67] Birch, F. *Phys. Rev.* **71**, 809 (1947).
- [68] Murnaghan, F. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **30**, 244 (1944).
- [69] Jarzebski, Z. M. e Marton, J. P. *J. Electrochem. Soc.* **123**, 333c (1976).
- [70] Taverner, A. E., Rayden, C., Warren, S., Gulino, A., Cox, P. A., e Egdell, R. G. *Phys. Rev. B* **51**, 6833 (1995).
- [71] Shieh, S. R., Kubo, A., Duffy, T., Prakapenka, V., e Shen, G. *Phys. Rev. B* **73**, 014105 (2006).
- [72] Wyckoff, R. *Crystal Structures Vol. 1. 2nd. ed.* John Wiley & Sons, New York, London, (1963).
- [73] Haines, J. e Leger, J. M. *Phys. Rev. B* **55**, 11144 (1997).
- [74] Hazen, R. M. e Finger, L. W. *J. Phys. Chem. Sol.* **42**, 143 (1981).
- [75] Landolt-Börnstein. *Springer Materials* ,
<http://www.springermaterials.com/navigation/index.html>.
- [76] Chang, E. e Graham, E. K. *J. Geophys. Res.* **80**, 2595 (1975).
- [77] Werner, W. e Khan, A. *Acta Cryst. B* **27**, 2133 (1971).
- [78] Hazen, R. M. e Finger, L. W. *J. Phys. Chem. Sol.* **42**, 143 (1981).
- [79] Borges, P. D., Scolfaro, L. M. R., Alves, H. W. L., e da Silva Jr, E. F. *Theor. Chem. Acc.* **126**, 39 (2010).
- [80] Themlin, J.-M., Chtaïb, M., Henrard, L., Lambin, P., Darville, J., e Gilles, J.-M. *Phys. Rev. B* **46**, 2460 (1992).
- [81] McGuinness, C., Stagaescu, C., Ryan, P., Downes, J., Fu, D., e Smith, K. *Phys. Rev. B* **68**, 165104 (2003).

- [82] Nagata, T., Bierwagen, O., White, M. E., Tsai, M.-Y., e Speck, J. S. *J. Appl. Phys.* **107**, 033707 (2010).
- [83] Schleife, A., Fuchs, F., Furthmüller, J., e Bechstedt, F. *Phys. Rev. B* **73**, 245212 (2006).
- [84] Assali, L. V. C., Machado, W. V. M., e Justo, J. F. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 072102 (2006).
- [85] Wagman, D. D., Evans, W. H., Parker, V. B., Schumm, R. H., Halow, I., Bailey, S. M., Churney, K. L., e Nuttall, R. L. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **11**, (Suppl. 2) 116 (1982).
- [86] Button, K. J., Fonstad, C. G., e Dreybrodt, W. *Phys. Rev. B* **4**, 4539 (1971).
- [87] Rakhshani, A. E., Makdisi, Y., e Ramazaniyan, H. A. *J. Appl. Phys.* **83**, 1049 (1998).
- [88] Jarzebski, Z. M. e Marton, J. P. *J. Electrochem. Soc.* **123**, 299c (1976).
- [89] Gajdoš, M., Hummer, K., Kresse, G., Furthmüller, J., e Bechstedt, F. *Phys. Rev. B* **73**, 045112 (2006).
- [90] Ambrosch-Draxl, C. e Sofo, J. O. *Comput. Phys. Commun.* **175**, 1 (2006).
- [91] Yubero, F., Jiménez, V. M., e González-Elipe, A. R. *Surf. Sci.* **400**, 116 (1998).
- [92] Mi, Y., Odaka, H., e Iwata, S. *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 3453 (1999).
- [93] Chatelon, J. P., Terrier, C., e Roger, J. *Semicond. Sci. Technol.* **14**, 642 (1999).
- [94] Gonze, X., Beuken, J.-M., Caracas, R., Detraux, F., Fuchs, M., Rignanese, G.-M., G-M, L. S., Verstraete, M., Zerah, G., Jollet, F., Torrent, M., Roy, A., Mikami, M., Ghosez, P., Raty, J.-Y., e Allan, D. C. *Comput. Mat. Sci.* **25**, 478 (2002).
- [95] van Daal, H. J. *J. Appl. Phys.* **39**, 4467 (1968).

- [96] Works, C. N. *J. Appl. Phys.* **18**, 605 (1947).
- [97] Vlasenko, L. S. e g. D. Watkins. *Phys. Rev. B* **71**, 125210 (2005).
- [98] Huber, K. P. e Herzberg, G. *Molecular Spectra and Structures, Vol. IV*. Van Nostrand Reinhold, New York, (1979).
- [99] Zhang, S. B., Wei, S.-H., e Zunger, A. *Phys. Rev. B* **63**, 075205 (2001).
- [100] Zhang, S. B., Wei, S.-H., e Zunger, A. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1232 (2000).
- [101] Xiong, K., Robertson, J., e Clark, S. J. *J. Appl. Phys.* **102**, 083710 (2007).
- [102] King, P. D. C., Lichti, R. L., Celebi, Y. G., Gil, J. M., ao, R. C. V., Alberto, H. V., Duarte, J. P., Payne, D. J., Egdell, R. G., McKenzie, I., McConville, C. F., Cox, S. F. J., e Veal, T. D. *Phys. Rev. B* **80**, 081201(R) (2009).
- [103] Peacock, P. W. e Robertson, J. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2025 (2003).
- [104] Robertson, J., Xiong, K., e Clark, S. *Thin Solid Films* **496**, 1 (2006).
- [105] Bennett, C. e DiVincenzo, D. *Nature* **404**, 247 (2000).
- [106] Furdyna, J. K. *J. Appl. Phys.* **64**, R29 (1998).
- [107] Timm, C. *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, R1865 (2003).
- [108] Pearton, S. J., Abernathy, C. R., Overberg, M. E., Thaler, G. T., Norton, D. P., Theodoropoulou, N., Hebard, A. F., Park, Y. D., Ren, F., Kim, J., e Boatner, L. A. *J. Appl. Phys.* **93**, 1 (2003).
- [109] Coey, J., Douvalis, A. P., Fitzgerald, C. B., e Venkatesan, M. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1332 (2004).
- [110] Punnoose, A., Hays, J., Thurber, A., Engelhard, M. H., Kukkadapu, R. K., Wang, C., Shutthanandan, V., e Thevuthasan, S. *Phys. Rev. B* **72**, 054402 (2005).
- [111] Komen, C. V., Thurber, A., Reddy, K. M., Hays, J., e Punnoose, A. *J. Appl. Phys.* **103**, 07D141 (2008).

- [112] Hong, N. H., Sakai, J., Prellier, W., e Hassini, A. *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 1697 (2005).
- [113] Hong, N. H. e Sakai, J. *Physica B* **358**, 265 (2005).
- [114] Hong, N. H., Sakai, J., Huong, N. T., Poirot, N., e Ruyter, A. *Phys. Rev. B* **72**, 045336 (2005).
- [115] Ueda, K., Tabata, H., e Kawai, T. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 988 (2001).
- [116] Hong, N. H., Sakai, J., Prellier, W., Hassini, A., Ruyter, A., e Gervais, F. *Phys. Rev. B* **70**, 195204 (2004).
- [117] Hong, N. H., Sakai, J., Huong, N. T., Poirot, N., e Ruyter, A. *Phys. Rev. B* **72**, 045336 (2005).
- [118] Coey, J. M. D., Venkatesan, M., e Fitzgerald, C. B. *Nat. Mat.* **4**, 173 (2005).
- [119] Hays, J., Punnoose, A., Baldner, R., Engelhard, M. H., Peloquin, J., e Reddy, K. M. *Phys. Rev. B* **72**, 075203 (2005).
- [120] Misra, S. K., Andronenko, S. I., Rao, S., Bhat, S. V., Komen, C. V., e Punnoose, A. *J. Appl. Phys.* **105**, 07C514 (2009).
- [121] Fouchet, A., Prellier, W., Padhan, P., Simon, C., Mercey, B., Kulkarnib, V. N., e Venkatesan, T. *J. Appl. Phys.* **95**, 7187 (2004).
- [122] Martinez, B., Sandiumenge, F., Balcells, L., Fontcuberta, J., Sibieude, F., e Monty, C. *J. Magn. Magn. Mater.* **290-291**, 168 (2005).
- [123] Zainullina, V. *Physica B* **403**, 4020 (2008).
- [124] Wang, X. L., Dai, Z. X., e Zeng, Z. *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 045214 (2008).
- [125] Zhang, L., Ge, S., Zuo, Y., Zhou, X., Xiao, Y., Yan, S., Han, X., e Wen, Z. *J. Appl. Phys.* **104**, 123909 (2008).
- [126] Zhang, J., Skomski, R., Lu, Y. F., e Sellmyer, D. J. *Phys. Rev. B* **75**, 214417 (2007).

- [127] Wang, W., Wang, Z., Hong, Y., Tang, J., e Yu, M. *J. Appl. Phys.* **99**, 08M115 (2006).
- [128] Heo, Y. W., Kelly, J., Norton, D. P., Hebard, A. F., Pearton, S. J., Zavada, J. M., e Boatner, L. A. *Elec. and Solid-State Letters* **7**, G309 (2004).
- [129] Gopinadhan, K., Kashyap, S. C., Pandya, D. K., e Chaudhary, S. *J. Appl. Phys.* **102**, 113513 (2007).
- [130] Xiao, Y. e et al. *Appl. Surf. Sci.* **254**, 7459 (2008).
- [131] Fitzgerald, C. B., Venkatesan, M., Douvalis, A. P., Huber, S., Coey, J. M. D., e Bakas, T. *J. Appl. Phys.* **95**, 7390 (2004).
- [132] Nomura, K., Barrero, C., Sakuma, J., e Takeda, M. *Czech. J. Phys.* **56**, E75 (2006).
- [133] Beltran, J. J., Sánchez, L. C., Osorio, J., Tirado, L., Baggio-Saitovitch, E. M., e Barrero, C. A. *J. Mat. Sci.* **45**, 5002 (2010).
- [134] Xue-Yun, Z., Shi-Hui, G., Xiu-Feng, H., Ya-Lu, Z., Yu-Hua, X., Zhen-Chao, W., Li, Z., e Ming-Jie, L. *Chin. Phys. B* **18**, 4025 (2009).
- [135] Kim, H.-S., Bi, L., Dionne, G. F., Ross, C. A., e Paik, H.-J. *Phys. Rev. B* **77**, 214436 (2008).
- [136] Punnoose, A. e Hays, J. *J. Appl. Phys.* **97**, 10D321 (2005).
- [137] Gopinadhan, K., Pandya, D. K., Kashyap, S. C., e Chaudhary, S. *J. Appl. Phys.* **99**, 126106 (2006).
- [138] Liu, X. F. e Yu, R. H. *J. Appl. Phys.* **102**, 083917 (2007).
- [139] Liu, X. F., Sun, Y., e Yu, R. H. *J. Appl. Phys.* **101**, 123907 (2007).
- [140] Sharma, A., Singh, A. P., Thakur, P., Brookes, N. B., Kumar, S., Lee, C. G., Choudhary, R. J., Verma, K. D., e Kumar, R. *J. Appl. Phys.* **107**, 093918 (2010).

- [141] Yan, L., Pan, J., e Ong, C. *Mater. Sci. Engin. B* **128**, 34 (2006).
- [142] Cui, X. Y., Delley, B., Freeman, A. J., e Stampfl, C. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 016402 (2006).
- [143] Moruzzi, V. L. *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2211 (1986).
- [144] Castano, F. J., Ross, C. A., Frandsen, C., Eilez, A., Gil, D., Smith, H. I., Redjidal, M., e Humphrey, F. B. *Phys. Rev. B* **67**, 184425 (2003).
- [145] Himpsel, F. J., Ortega, J. E., Mankey, G. J., e Willis, R. F. *Adv. Phys.* **47**, 511 (1998).
- [146] Stamm, C., Marty, F., Vaterlaus, A., Weich, V., Egger, S., Maier, U., Ramsperger, U., Fuhrmann, H., e Pescia, D. *Science* **282**, 449 (1998).
- [147] Decurtins, S., Gütlich, P., Köhler, C., Spiering, H., e Hauser, A. *Chem. Phys. Lett.* **105**, 1 (1984).
- [148] Hauser, H. *Chem. Phys. Lett.* **124**, 543 (1986).
- [149] Coey, J. M. D. e Venkatesan, M. *J. Appl. Phys.* **91**, 8345 (2002).
- [150] Li, W. W., Zhu, J. J., Wu, J. D., Sun, J., Zhu, M., Hu, Z. G., e Chu., J. H. *Appl. Mat. & Interf.* **2**, 2325 (2010).
- [151] Gu, F., Wang, S. F., Lu, M. K., Zhou, G. J., Xu, D., e Yuan, D. R. *J. Phys. Chem. B* **108**, 8119 (2004).
- [152] Park, Y. R. e Kim, K. J. *J. Appl. Phys.* **94**, 6401 (2003).
- [153] Chen, Y. e Jiao, J. *Int. J. Mod. Phys. B* **23**, 1904 (2009).
- [154] Brahma, R., Krishna, M., e Bhatnagar, A. *Bull. Mater. Sci.* **29**, 317 (2006).
- [155] Joseph, J., Mathew, V., e Abraham, K. E. *Chin. J. Phys.* **45**, 84 (2007).
- [156] Kimura, H., Fukumura, T., Koinuma, H., e Kawasaki, M. *Physica E* **10**, 265 (2001).

- [157] Kimura, H., Fukumura, T., Kawasaki, M., Inaba, K., Hasegawa, T., e Koinuma, H. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 94 (2002).
- [158] Tian, Z., Yuan, S., He, J., Li, P., Zhang, S., Wang, C., Wang, Y., Yin, S., e Liu, L. *J. of Alloys and Compounds* **466**, 26 (2008).
- [159] Espinosa, A., García-Hernández, M., Menéndez, N., Prieto, C., e de Andrés, A. *Phys. Rev. B* **81**, 064419 (2010).
- [160] Depero, L. E., Levrangi, P., e Sberveglieri, G. *J. Sol. Stat. Chem.* **116**, 256 (1995).
- [161] Gu, F., Wang, S. F., Lu, M. K., Qi, Y. X., Zhou, G. J., Xu, D., e Yuan, D. R. *Inorg. Chem. Com.* **6**, 882 (2003).
- [162] Torres, C. R., Errico, L., Golmar, F., Navarro, A. M., Cabrera, A., Duhalde, S., Sánchez, F., e Weissmann, M. *J. Magn. Magn. Mater.* **316**, e219 (2007).
- [163] Coey, J. M. D. *Solid State Sciences* **7**, 660 (2005).
- [164] Lu, B. e C. Wang, Y. Z. *Appl. Phys. Lett.* **70**, 717 (1997).
- [165] Sakuma, J., Nomura, K., Barrero, C., e Takeda, M. *Thin Solid Films* **515**, 8653 (2007).
- [166] Galatsis, K., Cukrov, L., Wlodarski, W., McCormick, P., Kalantar-zadeh, K., Cominic, E., e Sberveglieri, G. *Sensors and Actuators B* **93**, 562 (2003).
- [167] Ponce, M. A., Parra, R., Castro, M. S., e Aldao, C. M. *J. Mater Sci: Mater Electron* **18**, 1171 (2007).
- [168] Hu, S., Yan, S., Yao, X., Chen, Y., Liu, G., e Mei, L. *Phys. Rev. B* **75**, 094412 (2007).
- [169] Wang, X. L., Zeng, Z., Zheng, X. H., e Lin, H. Q. *J. Appl. Phys.* **101**, 09H104 (2007).
- [170] Batzill, M., Burst, J. M., e Diebold, U. *Thin Solid Films* **484**, 132 (2005).

- [171] Srinivas, K., Vithal, M., Sreedhar, B., Raja, M. M., e Reddy, P. V. *J. Phys. Chem. C* **113**, 3543 (2009).
- [172] Liu, C. M., Zu, X. T., e Zhou, W. L. *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 6001 (2006).
- [173] Fang, L. M., Zu, X. T., Li, Z. J., Zhu, S., Liu, C. M., Wang, L. M., e Gao, F. *J. Mater Sci: Mater Electron* **19**, 868 (2008).
- [174] Misra, S. K., Andronenko, S. I., Reddy, K. M., Hays, J., e Punnoose, A. *J. Appl. Phys.* **99**, 08M106 (2006).
- [175] Liu, X., Chen, S., Li, M., e Wang, X. *Thin Solid Films* **515**, 6744 (2007).
- [176] Wang, H., Yan, Y., Mohammed, Y., Du, X., Li, K., e Jin, H. *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 337 (2009).
- [177] Zhang, C. e Yan, S. *J. Appl. Phys.* **106**, 063709 (2009).
- [178] Akimov, B. A., Gaskov, A. M., Podguzova, S. E., Rumyantseva, M. N., Ryabova, L. I., Labeau, M., e Tadeev, A. *Semiconductors* **33**, 175 (1999).
- [179] Jain, K., Pant, R., e Lakshmikumar, S. *Sensors and Actuators B* **113**, 823 (2006).
- [180] Falla, M. P. H., Peres, H. E. M., e Ramirez-Fernandez, F. J. *Phys. Stat. Sol. (c)* **1**, S112 (2004).
- [181] Bajpai, D. e Tyagi, V. K. *J. Oil Sci.* **55**, 487 (2006).
- [182] Zhou, G., Ni, S., Sun, X., Wang, X., Wang, Q., e He, D. *J. Mater Sci: Mater Electron* **22**, 174 (2011).
- [183] S.Ahmed, A., Muhamed, S. M., M.L.Singla, Tabassum, S., H.Naqvi, A., e AmeerAzam. *J. of Lumin.* **article in press**.
- [184] Azam, A., Ahmed, A. S., Ansari, M. S., M, M. S., e Naqvi, A. H. *J. of Alloys and Compounds* **506**, 237 (2010).

- [185] Chun-Ming, L., Li-Mei, F., Xiao-Tao, Z., e ZhouWei-Lie. *Chem. Phys.* **16**, 95 (2007).
- [186] Liu, C. M., Fang, L. M., Zu, X. T., e Zhou, W. L. *Phys. Scr.* **80**, 065703 (2009).
- [187] Wang, H., Yan, Y., Du, X., Liu, X., Li, K., e Jin, H. *J. Appl. Phys.* **107**, 103923 (2010).
- [188] Sangaletti, L., Depero, L. E., Allieri, B., Pioselli, F., Angelucci, R., Poggi, A., Taglianib, A., e Nicoletti, S. *J. Euro. Ceram. Soc.* **19**, 2073 (1999).
- [189] Ningthoujam, R., Lahiri, D., Sudarsan, V., Poswal, H., Kulshreshtha, S., Sharma, S. M., Bhushan, B., e Sastry, M. *Mat. Res. Bull* **42**, 1293 (2007).
- [190] Murphy, D. M., Farley, R. D., Marshall, J., e Willock, D. J. *Chem. Phys. Lett.* **391**, 1 (2004).
- [191] Han, S.-D., Yang, H., Wang, L., e Kim, J.-W. *Sensors and Actuators B* **66**, 112 (2000).
- [192] Yang, H., Song, X., Zhang, X., Ao, W., e Qiu, G. *Mat. Lett.* **57**, 3124 (2003).
- [193] Borges, P. D., Scolfaro, L. M. R., Alves, H. W. L., da Silva Jr., E. F., e Assali, L. V. C. *Mater. Sci. Engin. B in press* (2011).
- [194] Zaoui, A., Ferhat, M., e Ahuja, R. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 102102 (2009).
- [195] Miao, G., LeClair, P., Gupta, A., Ziao, G., Varela, M., e Pennycook, S. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 022511 (2006).
- [196] Doucette, L., Christensen, T., DeSisto, W., e Lad, R. *J. Crys. Grow.* **290**, 653 (2006).
- [197] Zabel, H. e Bader, S. D. *Magnetic Heterostructures: Advances and Perspectives in Spinstructures and Spintransport*. Springer, (2007).
- [198] Brand, E., Kellett, D., Enever, M. D., Fellows, J. T., e Egdell, R. G. *J. Mat. Chem.* **15**, 1141 (2005).

- [199] Anguelouch, A., Gupta, A., Xiao, G., Abraham, D. W., Ji, Y., Ingvarsson, S., e Chien, C. L. *Phys. Rev. B* **64**, 180408(R) (2001).
- [200] Borges, P. D., Scolfaro, L. M. R., Alves, H. W. L., da Silva Jr, E. F., e Assali, L. V. C. *Nano. Res. Lett.* **6**, 146 (2011).
- [201] Rahman, G., Suárez, V. G., e Hong, S. C. *Phys. Rev. B* **78**, 184404 (2008).
- [202] Hong, N. H., Poirot, N., e Sakai, J. *Phys. Rev. B* **77**, 033205 (2008).
- [203] de Walle, C. G. V. e Neugebauer, J. *J. Appl. Phys.* **95**, 3851 (2004).
- [204] Ashcroft, N. W. e Mermin, N. D. *Solid State Physics*. Thomson Learning, Inc., College Edition, (1976).
- [205] Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley and Sons, Inc., Seventh Edition, (1996).
- [206] Duan, Y. *Phys. Rev. B* **77**, 045332 (2008).
- [207] Meyer, M., Onida, G., Palummo, M., e Reining, L. *Phys. Rev. B* **64**, 045119 (2001).
- [208] Kotz, J. C. e Purcell, K. F. *Chemistry and Chemical Reactivity*. Saunders College Publishing, Second Edition, (1991).
- [209] Schwarz, K. *J. Phys. F: Met. Phys.* **16**, L211 (1986).
- [210] Cloud, W. H., Schreiber, D. S., e Babcock, K. R. *J. Appl. Phys.* **33**, 1193 (1962).
- [211] Korotin, M. A., Anisimov, V. I., Khomskii, D. I., e Sawatzky, G. A. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4305 (1998).
- [212] Singley, E. J., Weber, C. P., Basov, D. N., Barry, A., e Coey, J. M. D. *Phys. Rev. B* **60**, 4126 (1999).
- [213] Kanchana, V., Vaitheeswaran, G., e Alouani, M. *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 5155 (2006).

- [214] Fu, C. M., Lai, C. J., Hsu, H. S., Chao, Y. C., Huang, J. C. A., Wu, C. C., , e Shyu, S. G. *J. Appl. Phys.* **91**, 7143 (2002).
- [215] Zhang, Q., Nurmikko, A. V., Anguelouch, A., Xiao, G., e Gupta, A. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 177402 (2002).
- [216] Srivastava, V. e *et al.* *Ind. J. of Pure & Appl. Phys.* **46**, 397 (2008).
- [217] Maddox, B. R., Yoo, C. S., Kasinathan, D., Pickett, W. E., e Scalettar, R. T. *Phys. Rev. B* **73**, 144111 (2006).
- [218] Brändle, H. e *et al.* *Phys. Rev. B* **46**, 13889 (1992).
- [219] Coey, J. M. D., Berkowitz, A. E., Balcells, L., Putris, F. F., e Barry, A. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3815 (1998).
- [220] Biswas, S. e Ram, S. *Chem. Phys.* **306**, 163 (2004).
- [221] Singh, G. P. e Ram, S. *Modern Physics Letters B* **22**, 1423 (2008).
- [222] Groot, R. A. e *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024 (1983).
- [223] Chase, L. L. *Phys. Rev. B* **10**, 2226 (1974).
- [224] Dissanayake, M. A. K. L. e Chase, L. L. *Phys. Rev. B* **18**, 6872 (1978).
- [225] Dissanayake, M. A. K. L. e Chase, L. L. *Phys. Rev. B* **23**, 6254 (1981).
- [226] Belevtseva, B. e *et al.* *J. of Alloys and Compounds* **479**, 11 (2009).
- [227] Mazin, I. I. e *et al.* *Phys. Rev. B* **59**, 411 (1999).
- [228] Lewis, S. P., Allen, P. B., e Sasaki, T. *Phys. Rev. B* **55**, 10253 (1997).

Atividades Científicas

a) Artigos Publicados

1. **Electronic and magnetic properties of SnO₂/CrO₂ thin superlattices.**
P. D. Borges, L. M. R. Scolfaro, H. W. Leite Alves, E. F. da Silva Jr, L. V. C. Assali. Nanoscale Research Letters (Online), v. 6, p. 146, 2011.
2. **Magnetic and electronic properties of Sn_{1-x}Cr_xO₂ diluted alloys.**
P. D. Borges, L. M. R. Scolfaro, H. W. Leite Alves, E. F. da Silva Jr, L. V. C. Assali. Materials Science & Engineering. B, Solid-State Materials for Advanced Technology, (in press), 2011.
3. **DFT study of the electronic, vibrational, and optical properties of SnO₂.**
P. D. Borges, L. M. R. Scolfaro, H. W. Leite Alves, E. F. da Silva Jr. Theoretical Chemistry Accounts, v. 126, p. 39-44, 2010.
4. **Electronic structure and dielectric properties calculations of pure tin dioxide and of vacancies in tin dioxide.**
P. D. Borges, L. M. R. Scolfaro, H. W. Leite Alves, E. F. da Silva Jr. AIP Conference Proceedings, v. 1199, p. 124-125, 2010.
5. **Electronic, vibrational and related properties of group IV metal oxides by ab initio calculations.**
H W Leite Alves, C.C.Silva, A. T. Lino, P. D. Borges, L. M. R. Scolfaro, E. F. da Silva Jr. Applied Surface Science, v. 255, p. 752-754, 2008.

6. **Optical Properties and Carrier Effective Masses of Rutile SnO₂ as Obtained from Full Relativistic Ab Initio Calculations.** A. T. Lino ; P. D. Borges, L. M. R. Scolfaro, S. C. P. Rodrigues, E. F. da Silva Jr. American Institute of Physics Conference (AIP), v. 893, p. 259-260, 2007.

b) Participação com apresentação de trabalho em reuniões científicas

1. Borges, P. D. ; L. M. R. Scolfaro ; H.W.L.Alves ; E. F. da Silva Jr ; L.V.C.Assali. **Isolated native defects and hydrogen impurities in SnO₂.** Gordon Research Conferences on Defects in Semiconductors, New London, NH, EUA, 2010.
2. Borges, P. D. ; L. M. R. Scolfaro ; H.W.L.Alves ; E. F. da Silva Jr ; L.V.C.Assali . **Behavior of the native defects and hydrogen impurities in SnO₂.** 11th International Conference on Advanced Materials - ICAM. Rio de Janeiro, 2009.
3. Borges, P. D. ; L. M. R. Scolfaro ; H.W.L.Alves ; E. F. da Silva Jr ; L.V.C.Assali . **First principles study of the electronic and magnetic properties of SnO₂/CrO₂ superlattices.** 11th International Conference on Advanced Materials ICAM. Rio de Janeiro, 2009.
4. Borges, P. D. ; L. M. R. Scolfaro ; H.W.L.Alves ; E. F. da Silva Jr . **Electronic structure and dielectric properties calculations of pure tin dioxide and of vacancies in tin dioxide.** 29th International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS). Rio de Janeiro, 2008.
5. Borges, P. D. ; L. M. R. Scolfaro ; H.W.L.Alves ; A. T. Lino ; E. F. da Silva Jr . **Electronic and optical properties of rutile SnO₂ from ab initio calculators.** XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada. Águas de Lindóia, 2008.

c) Apresentação de trabalho em reuniões científicas

1. Borges, P. D. ; L. M. R. Scolfaro ; H.W.L.Alves ; E. F. da Silva Jr ; L.V.C.Assali . **Magnetic and electronic properties of SnO₂/CrO₂ thin superlattices**. 12th International Conference of the Formation Semiconductor Interfaces (ICFSI), 2009, Weimar. *Trabalho apresentado por H.W.L.Alves.*
2. H.W.L.Alves; Borges, P. D.; L. M. R. Scolfaro; E. F. da Silva Jr. **First Principles Calculations of The Pressure Dependence of the Vibrational and Dielectric Properties of SnO₂**. 12th International Conference of the Formation Semiconductor Interfaces (ICFSI), 2009, Weimar. *Trabalho apresentado por H.W.L.Alves.*
3. Borges, P. D. ; L. M. R. Scolfaro ; C.C.Silva ; H.W.L.Alves . **High-k semiconductor oxides: optical and electronic properties**. JAPAN BRAZIL MEMORIAL SYMPOSIUM ON SCIENCE & TECHNOLOGY, 2008, São Paulo. *Trabalho apresentado por L. M. R. Scolfaro.*
4. Borges, P. D.; L. M. R. Scolfaro; H.W.L.Alves; ; A. T. Lino ; E. F. da Silva Jr . **Dielectric Properties of the high-k oxide SnO₂ obtained from electronic structure and phonon frequencies calculations**. Material Research Society (MRS) - Spring Meeting 2008, San Francisco, CA, EUA. *Trabalho apresentado por L. M. R. Scolfaro.*
5. L. M. R. Scolfaro; Borges, P. D.; H.W.L.Alves; ; J. L. Alves ; E. F. da Silva Jr . **First Principles calculations of the electronic structure and optical properties of indium- and antimony-doped SnO₂**. Material Research Society (MRS) - Fall Meeting 2008, Boston, MA, EUA. *Trabalho apresentado por L. M. R. Scolfaro.*