UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

FERNANDO PEREIRA SABINO

Estudo das propriedades estruturais,
eletrônicas e ópticas de óxidos
transparentes condutores na fase unária
e binária baseados em Al_2O_3 , Ga_2O_3 ,
 In_2O_3 , SnO_2 e ZnO

São Carlos, SP

2016

FERNANDO PEREIRA SABINO

Estudo das propriedades estruturais,
eletrônicas e ópticas de óxidos
transparentes condutores na fase unária
e binária baseados em Al_2O_3 , Ga_2O_3 ,
 In_2O_3 , SnO_2 e ZnO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do Título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Física Básica

Orientador: Prof. Dr. Juarez Lopes Ferreira da Silva

Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Nunes de Oliveira

Versão Corrigida

(Versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos, SP

2016

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica revisada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Sabino, Fernando Pereira

Estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas de óxidos transparentes condutores na fase unária e binária baseados em Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , SnO_2 e ZnO / Fernando Pereira Sabino; orientador Juarez Lopes Ferreira da Silva; co-orientador Luiz Nunes de Oliveira - versão corrigida -- São Carlos, 2016.

170 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Física Básica) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2016.

1. Teoria do funcional da densidade. 2. Óxidos transparentes condutores. 3. Disparidade entre banda proibida óptica e fundamental. I. Silva, Juarez Lopes Ferreira da, orient. II. Oliveira, Luiz Nunes de, co orient. III. Título.

Aos meus pais: Claudinei Sabino e Marinalva Pereira Sabino.

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer aos meus pais Claudinei Sabino e Marinalva Pereira Sabino, pelo apoio, ajuda e conselhos durante toda a minha vida. Mesmo a família passando por situações complicadas sempre tive onde me apoiar e obter força nas horas necessárias. Agradeço também a minha irmã Taís Pereira Sabino, juntamente com as demais pessoas da minha família (tios, avôs, primos) por sempre me apoiarem.

Agradeço aos meus amigos de longa data, de Regente Feijó, Anhumas e Presidente Prudente, por sempre me fornecer uma válvula de escape do estresse durante todo o período do doutorado, pelas partidas de futebol, partidas de vídeo game, conversas, churrascos, etc. Agradeço também aos meus amigos e colegas de laboratório, pelas descontrações, conversas filosóficas e políticas. Agradeço ao Paulo e ao Makoto, que me acolheram assim que eu cheguei em São Carlos.

Agradeço ao meu ex orientador de mestrado, Prof. Dr. Neri Alves, pela conversa que tivemos na praça dos tamarindos na Unesp de Presidente Prudente por volta de maio de 2012. Foi a partir dela que decidi continuar seguindo carreira acadêmica na área de física e não concluir o curso de bacharelado em ciência da computação, que havia iniciado naquele ano.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Juarez Lopes Ferreira da Silva, pela orientação durante todo o doutorado, pela sua preocupação na minha formação, fazendo eu progredir no conhecimento de ciências dos materiais de forma geral e na escrita científica. Além disso, agradeço a paciência e a infra estrutura proporcionada por ele.

Agradeço ao meu co-orientador Prof. Dr. Luiz Nunes de Oliveira, por todas as conversas e ensinamento de física, além de suas grandes contribuições para o desenvolvimento desta tese.

Agradeço ao Dr. Su-Huai Wei, Prof. Dr. Guilherme Sipahi, Prof. Dr. Victor Lopez Richard, aos alunos Carlos Maciel de Oliveira Bastos, Luís Antônio Cabral e Rafael Besse por todos os trabalhos em colaboração, que me ajudaram a ter um conhecimento mais amplo de outras áreas que não foram atacadas nesta tese.

Por fim, mas não menos importante, agradeço à Universidade de São Paulo, aos Instituto de Química e Física de São Carlos, aos funcionários, por sempre fornecerem uma boa condição de trabalho e pela competência em resolver os diversos problemas burocráticos. Agradeço às instituições de fomento, como a Capes, CNPq e Fapesp pelo apoio financeiro, o qual sem elas seria impossível realizar este doutoramento.

Resumo

SABINO, F. P. *Estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas de óxidos transparentes condutores na fase unária e binária baseados em Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , SnO_2 e ZnO* . 2016. 170 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

Óxidos transparentes condutores (OTC) são materiais que possuem simultaneamente uma condutividade elétrica, com uma transparência de aproximadamente 90% no espectro visível. Devido a estas características, existe um grande interesse da indústria na aplicação dos OTC em dispositivos eletrônicos como células solares, transistores transparentes, display eletrônico, entre outros. Os OTC podem ser sintetizados tanto na fase cristalina quanto amorfa, mas é conhecido que o tamanho do raio catiônico tem papel fundamental na determinação das estruturas corundum e bixbyite no sistemas M_2O_3 , que engloba o In_2O_3 , Ga_2O_3 e Al_2O_3 , materiais largamente utilizados. Embora estes óxidos tenham sido amplamente estudados, nesta tese que utiliza ferramentas teóricas baseadas na teoria do funcional da densidade, é mostrado que o raio pequeno (grandes) do Al (In) favorece a cristalização da estrutura corundum (bixbyite). Por outro lado, devido ao raio intermediário do Ga, a hibridização entre os estados d do Ga e s do O, que é favorecida pelos sítios com coordenação quatro na estrutura gallia, é a chave fundamental para fazer o Ga_2O_3 cristaliza em gallia e não em corundum ou bixbyite. A estrutura cristalina, juntamente com os átomos que compõem o sistema são fatores que determinam as propriedades eletrônicas e ópticas. Sabe-se que o In_2O_3 possui uma alta transparência devido a um número muito grande de transições proibidas entre os estados da banda de valência e condução, resultando em uma disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental. Nesta tese é mostrado que três fatores são fundamentais para gerar a disparidade entre as bandas: (i) simetria de inversão na célula cristalina; (ii) mínimo da banda de condução formada por estados s do cátion e do O; (iii) vizinhança do máximo da banda de valência com um alto acoplamento entre os estados d do cátion e p do O. Estas três características, que determinam um mecanismo de geração da disparidade entre as bandas, levam os estados da banda de valência e banda de condução à mesma paridade, sendo assim, transições por dipolo são sempre proibidas. Esta banda proibida óptica ainda pode depender de um outro fator: a intensidade luminosa. Sob a condição de alta iluminação, transições ópticas de pequena amplitude fora do ponto Γ , que poderiam ser desprezadas sob baixa iluminação, passam a ter uma importância muito maior. Uma consequência direta deste efeito é que sob forte (baixa) iluminação a banda proibida óptica "clara" ("escura") coincide (não necessariamente coincide) com a banda proibida fundamental. Tendo estes conhecimentos, é possível controlar as propriedades ópticas de um OTC através da composição catiônica de um multi composto, por exemplo. O acoplamento entre os estados p do O e d dos cátions é a principal característica eletrônica afetada de acordo com a composição estequiométrica

dos multi compostos, refletindo diretamente nas propriedades ópticas. De acordo com o modelo de geração de disparidade entre as bandas mencionado anteriormente, a mistura de M_2O_3 -ZnO é mais vantajosa para os OTC do que a mistura In_2O_3 - SnO_2 devido ao grande acoplamento dos estados d do Zn com os estados p do O nas proximidades do máximo da banda de valência.

Palavras-chave: Teoria do funcional da densidade. Óxidos transparentes condutores. Disparidade entre banda proibida óptica e fundamental.

Abstract

SABINO, F. P. *Study of the structural, electronic and optical properties of transparent conducting oxides in the unary and binary phase based on Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , SnO_2 and ZnO* . 2016. 170 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

Transparent conducting oxides (TCO) are materials that combine electrical conductivity, with transparency around 90% in visible spectrum. Due to these characteristics, there is strong industrial interest in applying TCO in electronic devices, such as solar cells, transparent transistors, electronic displays, etc. TCO can be synthesized in crystalline or amorphous phase, however it is known that the atomic radius plays an important role in the corundum and bixbyite crystal structures of M_2O_3 , associated with In_2O_3 , Ga_2O_3 and Al_2O_3 , which are materials widely used. Although these oxides were deeply studied, in this thesis which uses theoretical tools based on density functional theory, it is shown that the small (large) radii of Al (In) favor the crystal structure corundum (bixbyite). On the other hand, because of the intermediate radii of Ga, the hybridization between the d states of Ga and the s states of O, which is favored by the four fold site in the gallia structure, is the fundamental key to make Ga_2O_3 crystallize in gallia and not in corundum or bixbyite. The crystal structures with the atomic composition are facts that determine the electronic and optical properties. It is known that In_2O_3 has a high transparency because the large number of forbidden dipole transitions between the valence and conduction band states, resulting in a disparity between the optical and fundamental band gaps. In this thesis it is shown that three fundamental keys are necessary to generate the disparity between the gaps: (i) crystal structure with inversion symmetry; (ii) conduction band minimum formed by cations and O s states; (iii) high coupling between the cation d states and O p states in the vicinity of valence band maximum. These three characteristics, which determine a mechanism to generate the disparity between the gaps, leads the valence and conduction band states to the same parity, resulting in dipole forbidden optical transition. The optical band gap may depend on another effect: the light intensity. Under high illumination, optical transition with small amplitude out of Γ point, which are neglected under low illumination, became more important. A direct consequence of this effect is that under high (low) illumination the "bright" ("dark") optical band gap coincide (not necessarily coincide) with the fundamental band gap. Having this knowledge, it is possible to tune the optical properties of the TCO through the cation composition in the multi compounds, for example. The coupling between the O p and cations d states is the main electronic characteristic affected by the stoichiometric composition, reflecting directly in the optical properties. According to the band gap disparity mechanism, mentioned previously, the mixture of M_2O_3 -ZnO is more advantageous for TCO than the In_2O_3 - SnO_2 mixture due

to the high coupling between the Zn d states with the O p states in the vicinity of valence band maximum.

Keywords: Density functional theory. Transparent conducting oxides. Disparity between optical and fundamental band gap.

Lista de Figuras

- Figura 2.1 – Representação esquemática do método PAW, mostrando como a função de onda exata é obtida a partir da função de onda auxiliar, funções de onda parciais e função de onda cancelamento. 50
- Figura 3.1 – Estruturas cristalinas mais estáveis para Al_2O_3 (corundum), Ga_2O_3 (gallia), In_2O_3 (bixbyite), SnO_2 (rutile) e ZnO (wurtzita). Os grupos espaciais para cada um dos óxidos está indicado na parte inferior. As esferas vermelhas de menor raio indicam os átomos de O para todas as estruturas, enquanto as esferas azuis, verdes, roxas, amarelas e cinzas indicam os átomos de Al, Ga, In, Sn e Zn, respectivamente. . . 58
- Figura 3.2 – Estrutura de bandas para o Al_2O_3 corundum, Ga_2O_3 gallia, In_2O_3 bixbyite, SnO_2 rutile e ZnO wurtzita. A linha tracejada indica a posição do máximo da banda de valência. 62
- Figura 3.3 – Densidade de estados local por fórmula unitária em função da energia para Al_2O_3 corundum, Ga_2O_3 gallia, In_2O_3 bixbyite, SnO_2 rutile e ZnO wurtzita. A linha tracejada indica a posição do máximo da banda de valência. 64
- Figura 3.4 – Estruturas otimizadas com PBE para Al_2O_3 , Ga_2O_3 e In_2O_3 . O grupo espacial e a energia relativa por fórmula unitária ($\Delta E_{tot}^i = E_{tot}^i - E_{tot}^{bixbyite}$) são mostrados acima e abaixo, respectivamente. Os números entre (sem) parênteses são os resultados para os sistemas sem (com) os elétrons d na valência. O cátion é representados pelas esferas maiores, enquanto o O pelas esferas menores e vermelhas. A linha tracejada indica o limite da célula unitária. 68
- Figura 3.5 – (a) Energia total relativa para o Ga_2O_3 e In_2O_3 em função do parâmetro U_{ef} do modelo de Hubbard. (b) Energia total relativa em função do valor do raio médio do cátion ($d_m/2$) para o Al, Ga e In nas diferentes estruturas cristalinas. Os sistemas Al_2O_3 , Ga_2O_3 e In_2O_3 são representados por um único símbolo, linha contínua mais símbolo e linha tracejada mais símbolo, respectivamente. 69

- Figura 3.6 – (a) Densidade de estados local para as estruturas corundum, gallia e bixbyite para Al_2O_3 , Ga_2O_3 e In_2O_3 , respectivamente. (b) Densidade de estados local para O *s*, O *p*, e Ga *d* para Ga_2O_3 na estrutura gallia, para o valor indicado de U_{ef} . (c) Densidade de estados local para O *s* e Ga *s*, O *p* e Ga *p*, Ga *d* para Ga_2O_3 na estrutura gallia com diferentes projetores PAW para o Ga, ou seja, com (linhas vermelha e preta) e sem (linha azul e verde) os elétrons *d* na valência. 72
- Figura 4.1 – Estrutura de banda para o SnO_2 rutilo para duas linhas da zona de Brillouin passando pelo ponto Γ . A representação irredutível para cada banda no ponto Γ esta indicada na figura. As bandas nas cores vermelha e verde representam a primeira transição proibida e permitida, respectivamente. A banda de condução, neste caso, foi deslocada 2,95 eV para cima para representar a banda proibida fundamental experimental. 76
- Figura 4.2 – Densidade de carga para o SnO_2 na estrutura rutilo para o ponto Γ em diferentes estados. (a) Indica a densidade de carga para o mínimo da banda de condução (banda 27); (b) Máximo da Banda de valência (banda 26); (c) e (d) Estado da banda de valência com destaque na contribuição de estados Sn *d* e *p*, respectivamente, no centro da célula; (e) e (f) isosuperfícies destacando a presença dos pontos nodais (pontos com densidade de carga nula). 77
- Figura 4.3 – Coeficientes de absorção em função da energia do fóton para todos os óxidos unários aqui estudados, ou seja, Al_2O_3 corundum, Ga_2O_3 gallia, In_2O_3 bixbyite, SnO_2 rutilo e ZnO wurtzita. A linha tracejada indica o valor teórico de cada banda proibida fundamental. Nos sistemas Al_2O_3 corundum, SnO_2 rutilo e ZnO as polarizações *X* e *Y* estão sobrepostas, enquanto o mesmo acontece para todas as polarizações do In_2O_3 bixbyite. 81
- Figura 4.4 – Estrutura de banda para o Al_2O_3 , Ga_2O_3 e In_2O_3 nas estruturas corundum, gallia e bixbyite respectivamente. Apenas duas linhas passando pelo ponto Γ são mostradas, ilustrando a parabolicidade do máximo da banda de valência e mínimo da banda de condução. A banda indicada pela cor vermelha representa o primeiro estado que contribui efetivamente para a transição óptica do sistema. 83

Figura 4.5 –	Densidade de estados local para Al_2O_3 , Ga_2O_3 e In_2O_3 nas estruturas corundum, gallia e bixbyite. Para todos os sistemas, a banda de valência é composta principalmente por estados p do O, enquanto o mínimo da banda de condução é formado por estados s do cátion e do O. É mostrado que os estados d para os sistemas onde $M = \text{Ga}$ são mais profundos quando comparados aos sistemas com $M = \text{In}$	85
Figura 4.6 –	Disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental em função de U_{ef} para os sistemas In_2O_3 e Ga_2O_3 na estrutura bixbyite.	88
Figura 4.7 –	Coeficientes de absorção em função da energia do fóton, $E - E_g^F$, medida a partir da banda proibida fundamental no In_2O_3 bixbyite e SnO_2 rutilo. As linhas sólidas vermelha e verde representam o coeficiente de absorção nas direções perpendicular e paralela ao vetor c_0 , respectivamente, da estrutura rutilo. O painel inferior expande a absorção na vizinhança da banda proibida fundamental.	91
Figura 4.8 –	Região do espaço dos pontos $\vec{k}$ no qual as transições entre a banda de valência e condução são permitidas (esquema). A linha sólida preta, azul e vermelha representam a primeira banda de condução, a banda de valência mais alta e uma banda de valência com energia mais baixa, com energias no ponto Γ E_C , $E_V = 0$, e E_{es} , respectivamente. A linha verde pontilhada é a banda de condução deslocada para baixo por $E_C - E_{es}$. Como ilustrado pela setas verticais laranjas, transições do segmento mais grosso da linha azul requer energia dos fótons entre a banda proibida fundamental $E_g^F = E_C - E_V$ e a banda proibida óptica escura $E_g^D = E_C - E_{es}$	92
Figura 5.1 –	Estruturas cristalinas esquemáticas da mistura $\text{M}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ para a espinela, espinela inversa, modelo IZO, nas composições estequiométricas de 1-1, modelo IZO para 1-2, modelo IZO e AZO para 1-3 e modelo GZO para 1-6. A esfera azul escuro, cinza e vermelha representam os átomos M (Al, Ga, In), Zn e O, respectivamente.	96
Figura 5.2 –	Estrutura de bandas para a composição de $1\text{M}_2\text{O}_3\text{-1ZnO}$ nas estruturas cristalinas espinela, espinela inversa e modelo IZO. A linha tracejada indica o máximo da banda de valência, e as bandas na cor vermelha representam os estados que contribuem para a primeira transição óptica com alta intensidade no ponto Γ	108

Figura 5.3 –	Densidade de estados local em função da energia para a composição de $1\text{M}_2\text{O}_3\text{-1ZnO}$ nas estruturas cristalinas espinela, espinela inversa e modelo IZO. Na legenda, os estados referentes ao cátion M são os do Al, Ga e In, indicados conforme cada uma das linhas. O máximo da banda de valência está indicado pela linha tracejada na posição de 0 eV.	112
Figura 5.4 –	Densidade de estados local em função da energia para a composição de $1\text{M}_2\text{O}_3\text{-2ZnO}$ e $1\text{M}_2\text{O}_3\text{-6ZnO}$ nas estruturas cristalinas do modelo IZO e modelo GZO, respectivamente. Na legenda, os estados referentes ao cátion M são os do Al, Ga e In, indicados conforme cada uma das linhas. O máximo da banda de valência está indicado pela linha tracejada na posição de 0 eV.	113
Figura 5.5 –	Densidade de estados local em função da energia para a composição de $1\text{M}_2\text{O}_3\text{-3ZnO}$ nas estruturas cristalinas modelo IZO e modelo AZO. Na legenda, os estados referentes ao cátion M são os do Al, Ga e In, indicados conforme cada uma das linhas. O máximo da banda de valência está indicado pela linha tracejada na posição de 0 eV. . . .	114
Figura 5.6 –	Coeficientes de absorção em função da energia do fóton para as estruturas cristalinas espinela, espinela inversa e monoclinica $\text{I}_1\text{Z}_1\text{O}$, ortorrômbica $\text{I}_1\text{Z}_2\text{O}$, monoclinica $\text{I}_1\text{Z}_3\text{O}$, monoclinica $\text{A}_1\text{Z}_3\text{O}$ e ortorrômbica $\text{G}_1\text{Z}_6\text{O}$ para as todos os sistemas. A linha tracejada indica a posição da banda proibida fundamental para cada um dos casos.	122
Figura 6.1 –	Estruturas cristalinas romboédricas para $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}$ $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}_i$ para a composição $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$. As esferas roxas, amarelas e vermelhas representam o In, Sn e O, respectivamente.	127
Figura 6.2 –	Estrutura de bandas para os $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ nas estruturas romboédricas $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}$ e $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}_i$. A linha tracejada indica o máximo da banda de valência, enquanto as bandas na cor vermelha indicam o primeiro estado relevante, que determina a banda proibida óptica no ponto Γ	130
Figura 6.3 –	Densidade de estados local em função da energia para o $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ nas estruturas romboédricas $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}$ (superior) e $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}_i$ (inferior). A linha tracejada indica o máximo da banda de valência.	131
Figura 6.4 –	Coeficientes de absorção em função da energia do fóton para o $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ nas estruturas romboédricas $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}$ (esquerda) e $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}_i$ (direita) para as polarizações da luz X, Y e Z. A linha tracejada indica a posição da banda proibida fundamental.	135

Figura A.1 – Teste de convergência para o parâmetro de rede a_0 e energia total E_{Tot} em função da energia de corte dos projetores de onda do método PAW para o In_2O_3 bixbyite. A energia de corte máxima sugerida pelo VASP está indicado pela linha vertical vermelha, em ambas as figuras, e é referente ao átomo de O. O valor escolhido para a energia de corte é indicado pela linha vertical verde, e corresponde a 1,5 vezes a energia máxima fornecida pelo VASP para o átomo de O (casos onde o tensor de estresse é calculado), e 1,125 vezes a energia máxima para as demais situações. Tanto a_0^{Max} quanto $E_{\text{Tot}}^{\text{Max}}$ são referentes ao valor para cada um dos parâmetros obtidos com a maior energia de corte utilizada no teste. 153

Figura A.2 – Teste de convergência para o parâmetro de rede a_0 e energia total E_{Tot} em função da malha de pontos $\vec{k}$ utilizado para fazer a integração da zona de Brillouin no In_2O_3 bixbyite. A malha de pontos $\vec{k}$ escolhida é indicada pela linha vertical verde. Tanto a_0^{Max} quanto $E_{\text{Tot}}^{\text{Max}}$ são referentes ao valor para cada um dos parâmetros obtidos com a maior malha de pontos $\vec{k}$. A malha escolhida resulta em uma boa convergência tanto para a energia total quanto para o parâmetro de rede. Para os demais óxidos, unários e multi compostos, uma densidade de pontos $\vec{k}$ semelhante a gerada pela malha $3 \times 3 \times 3$ foi utilizada. 154

Figura C.1 – Primeira Zona de Brillouin com os pontos de alta simetria para a zona irreduzível para o Al_2O_3 romboédrico corundum, Ga_2O_3 monoclinico gallia, In_2O_3 cúbica de corpo centrada bixbyite, SnO_2 tetragonal rutilo e ZnO hexagonal wurtzita. 163

Figura C.2 – Primeira Zona de Brillouin com os pontos de alta simetria da zona irreduzível para a composição $\text{M}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$. As primeiras zonas de Brillouin para as estruturas espinela e espinela inversa, da composição M_2ZnO_4 , são iguais, pois são derivadas de uma estrutura cúbica de face centrada. O mesmo é válido para as zonas de Brillouin da estrutura monoclinica $\text{I}_1\text{Z}_1\text{O M}_2\text{ZnO}_4$ e monoclinica $\text{A}_1\text{Z}_3\text{O M}_2\text{Zn}_3\text{O}_6$. Além disso, as zonas de Brillouin para as estruturas ortorrômbricas $\text{I}_1\text{Z}_3\text{O M}_2\text{Zn}_2\text{O}_5$ e $\text{G}_1\text{Z}_6\text{O M}_2\text{Zn}_6\text{O}_9$, também são iguais. Entretanto, embora a monoclinica $\text{I}_1\text{Z}_3\text{O}$ da composição $\text{M}_2\text{Zn}_3\text{O}_6$ também pertença a mesma rede de Bravais de algumas estruturas acima, a sua base é hexagonal, fazendo com que a zona de Brillouin seja diferente. . . . 164

- Figura C.3 – Primeira Zona de Brillouin com os pontos de alta simetria da zona irreduzível para a composição $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$. Para ambas as estruturas romboédricas $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}$ e $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}_i$, as zonas de Brillouin são as mesmas. . 165
- Figura D.1 – Estrutura de bandas para o sistema $\text{M}_2\text{Zn}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) na estrutura cristalina ortorrômbica $\text{I}_1\text{Z}_2\text{O}$. A linha tracejada indica a posição do máximo da banda de valência, e a banda na cor vermelha representa o estado que contribui para a primeira transição óptica significativa no ponto Γ 167
- Figura D.2 – Estrutura de bandas para o sistema $\text{M}_2\text{Zn}_3\text{O}_6$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) na estrutura cristalina monoclinica $\text{I}_1\text{Z}_3\text{O}$. A linha tracejada indica a posição do máximo da banda de valência, e a banda na cor vermelha representa o estado que contribui para a primeira transição óptica significativa no ponto Γ 168
- Figura D.3 – Estrutura de bandas para o sistema $\text{M}_2\text{Zn}_3\text{O}_6$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) na estrutura cristalina monoclinica $\text{A}_1\text{Z}_3\text{O}$. A linha tracejada indica a posição do máximo da banda de valência, e a banda na cor vermelha representa o estado que contribui para a primeira transição óptica significativa no ponto Γ 169
- Figura D.4 – Estrutura de bandas para o sistema $\text{M}_2\text{Zn}_6\text{O}_9$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) na estrutura cristalina ortorrômbica $\text{G}_1\text{Z}_6\text{O}$. A linha tracejada indica a posição do máximo da banda de valência, e a banda na cor vermelha representa o estado que contribui para a primeira transição óptica significativa no ponto Γ 170

Lista de Tabelas

- Tabela 2.1 – Elementos químicos utilizados nesta tese, juntamente com os respectivos tipos de projetores (fornecidos pelo software VASP), elétrons de valência e a energia de corte máxima (ENMAX) informada pelo VASP. Os projetores com os índices $_{GW}$ são mais modernos e fornecidos mais recentemente. 54
- Tabela 3.1 – Parâmetros de rede a_0 , b_0 , c_0 , β otimizados, juntamente com o desvio dos resultados experimentais (mostrados entre parênteses), número de coordenação efetivo (NCE) para os átomos de Al, Ga, In, Sn e Zn, e comprimento de ligação médio d_m separando os átomos de Al, Ga, In, Sn e Zn do O mais próximo para todos os sítios não equivalentes. Os dados experimentais para cada uma das estruturas são mostrados também entre parênteses. (23–25) 59
- Tabela 3.2 – Parâmetros de rede a_0 , b_0 , c_0 , β otimizados, número de coordenação efetivo (NCE) para os átomos de Al, Ga e In, e comprimento de ligação médio d_m separando os átomos de Al, Ga e In do O mais próximo para todos os sítios não equivalentes. Os estados fundamentais para cada estrutura são mostrados em negrito e seus respectivos valores experimentais em parênteses. (23–25) A última coluna indica a energia relativa de cada uma das estruturas com relação a estrutura bixbyite para os dois projetores de onda distintos, com os elétrons d na valência e sem os elétrons d na valência (mostrado entre parênteses). 67
- Tabela 4.1 – Representação de simetria para o mínimo da banda de condução no ponto Γ e alguns estados da banda de valência que estão relacionados às primeiras transições ópticas de cada sistema. A energia para cada banda está calculada tendo como referência ao máximo da banda de valência no ponto Γ (adotada como 0), assim valores negativos e positivos indicam estados na banda de valência e condução respectivamente. A ocupação e a amplitude das transições são dadas apenas para uma única banda. 79

Tabela 4.2 – Banda proibida fundamental e óptica para Al_2O_3 , Ga_2O_3 e In_2O_3 nas estruturas corundum, gallia e bixbyite, variando U_{ef} do modelo de Hubbard. A natureza da banda proibida (I - indireta e D - direta) é indicado em parenteses e a diferença entre a banda proibida fundamental e óptica (ΔE_g^{OF}) apenas para o ponto Γ . Quando $\Delta E_g^{\text{OF}} \neq 0$, isso significa que existe transições proibidas que afetam o valor da banda proibida, e este valor não é necessariamente igual a diferença entre E_g^{F} e E_g^{O} devido a natureza da banda proibida (indireta ou direta).	84
Tabela 4.3 – Representação de simetria para o mínimo da banda de condução no ponto Γ e alguns estados da banda de valência que estão relacionados às primeiras transições ópticas de cada sistema. A energia para cada banda esta calculada tendo como referência ao máximo da banda de valência no ponto Γ (adotada como 0), assim valores negativos e positivos indicam estados na banda de valência e condução respectivamente. A ocupação e a amplitude das transições são dadas apenas para uma única banda.	87
Tabela 5.1 – Parâmetros de rede a_0 , b_0 , c_0 , β otimizados, número de coordenação efetivo (NCE) para os cátions e comprimento de ligação médio d_m para os óxidos unários, utilizando o funcional de troca e correlação PBE e HSE06, juntamente com diferentes projetores de onda, POTCAR e POTCAR _{GW}	100
Tabela 5.2 – Parâmetros de rede a_0 , b_0 , c_0 , β otimizados com o respectivo número de coordenação efetivo (NCE) para os átomos de Al, Ga, In, e Zn, e comprimento de ligação médio d_m separando os átomos de Al, Ga, In e Zn do O mais próximos.	101
Tabela 5.3 – Energia de formação por fórmula unitária ($\Delta H_f = E^{\text{estru.}} - m * E^{\text{M}_2\text{O}_3} - n * E^{\text{ZnO}}$) calculada apenas para os multi compostos, juntamente com a energia da banda proibida para o ponto Γ de todos os sistemas otimizados com o funcional de troca e correlação PBE e HSE06 (para os casos possíveis).	105
Tabela 5.4 – Amplitude dos elementos de matriz de transição para as primeiras transições entre a banda de valência e o mínimo banda de condução no ponto Γ para o multi compósito com posição $1\text{M}_2\text{O}_3\text{-}1\text{ZnO}$ ($\text{M} = \text{Al, Ga, In}$). A energia para cada banda está calculada tendo como referência o máximo da banda de valência no ponto Γ (adotada como 0 eV), assim valores negativos e positivos indicam estados da banda de valência e condução, respectivamente.	117

Tabela 5.5 – Amplitude dos elementos de matriz de transição para as primeiras transições entre a banda de valência e o mínimo da banda de condução no ponto Γ para o multi composto com posição $1M_2O_3-2ZnO$ ($M = Al, Ga, In$). A energia para cada banda está calculada tendo como referência o máximo da banda de valência no ponto Γ (adotada como 0 eV), assim valores negativos e positivos indicam estados da banda de valência e condução, respectivamente.	118
Tabela 5.6 – Amplitude dos elementos de matriz de transição para as primeiras transições entre a banda de valência e o mínimo da banda de condução no ponto Γ para o multi composto com posição $1M_2O_3-3ZnO$ ($M = Al, Ga, In$). A energia para cada banda está calculada tendo como referência o máximo da banda de valência no ponto Γ (adotada como 0 eV), assim valores negativos e positivos indicam estados da banda de valência e condução, respectivamente.	119
Tabela 5.7 – Amplitude dos elementos de matriz de transição para as primeiras transições entre a banda de valência e o mínimo da banda de condução no ponto Γ para o multi composto com posição $1M_2O_3-6ZnO$ ($M = Al, Ga, In$). A energia para cada banda está calculada tendo como referência o máximo da banda de valência no ponto Γ (adotada como 0 eV), assim valores negativos e positivos indicam estados da banda de valência e condução, respectivamente.	120
Tabela 6.1 – Parâmetros de rede no equilíbrio, número de coordenação efetivo (NCE) médio, (85) comprimento de ligação médio (d_m) para o multi composto $In_4Sn_3O_{12}$ nas estruturas romboédrica I_2S_3O , romboédrica $I_2S_3O_i$. Os resultados experimentais são mostrados destacados em negrito. . . .	128
Tabela 6.2 – Representação irreduzível no ponto Γ para o mínimo da banda de condução, e estados próximos ao máximo da banda de valência para o multi composto $In_4Sn_3O_{12}$ nas estruturas romboédricas I_2S_3O e $I_2S_3O_i$, respectivamente. A simetria para as bandas é identificada para sistemas sem distorções e, o tipo de transição (permitida ou proibida) é determinado a partir da análise de simetria ou da amplitude dos elementos de matriz de transição (unidades arbitrárias). A energia do ponto Γ tem como referência o máximo da banda de valência, assim valores negativos (positivos) indicam estados ocupados (desocupados). Para as bandas degeneradas, a ocupação e a amplitude de cada transição está associada com um único estado.	134

Sumário

1	Introdução	23
1.1	Motivação e justificativa	23
1.2	Óxidos transparentes condutores	25
1.3	Objetivos	29
2	Metodologia	31
2.1	Problema de muitos corpos	31
2.2	Teoria do funcional da densidade	33
2.2.1	Formalismo de Hohenberg-Kohn	33
2.2.2	Formalismo de Kohn-Sham	35
2.2.3	Funcional de troca e correlação	37
2.3	Condições periódicas de contorno	44
2.4	Função base	46
2.4.1	Método dos projetores de onda aumentado	48
2.5	Propriedades ópticas	50
2.6	Parâmetros computacionais	52
3	Propriedades estruturais e eletrônicas de óxidos unários	57
3.1	Configurações cristalinas dos óxidos unários	57
3.2	Propriedades eletrônicas: estrutura de bandas e densidade de estados	61
3.3	O papel do raio atômico nas estruturas cristalinas dos óxidos	65
3.3.1	Estabilidade relativa	66
3.3.2	Efeito do U_{ef} nas estruturas cristalinas	69
3.3.3	Densidade de estados	71
3.4	Conclusão	73
4	Propriedades ópticas de óxidos unários	75
4.1	Determinação das representações irredutíveis das bandas	75
4.2	Simetria das bandas, elementos de matriz de transição e coeficientes de absorção	78
4.3	Controle da disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental	82
4.3.1	Efeitos da posição dos estados d na banda proibida óptica	84

4.4	A dependência da banda proibida óptica com a intensidade de luz .	89
4.4.1	Banda proibida óptica clara e escura	90
4.5	Conclusão	94
5	Multi compostos baseados em M_2O_3 -ZnO ($M = Al, Ga, In$)	95
5.1	Propriedades estruturas dos multi compostos	96
5.1.1	Configuração cristalina	96
5.1.2	Parâmetro de rede e ambiente químico local	99
5.1.3	Propriedades estruturais: PBE vs. HSE06	103
5.1.4	Estabilidade relativa	104
5.2	Propriedades eletrônicas	107
5.2.1	Estrutura de bandas	107
5.2.2	Banda proibida: PBE vs. HSE06	109
5.2.3	Densidade de estados	112
5.3	Propriedades ópticas	115
5.3.1	Simetria e elementos de matriz de transição	115
5.3.2	Coeficientes de absorção dos multi compostos	121
5.4	Conclusão	123
6	Controle da banda proibida óptica através da composição catiônica dos OTC: caso do In_2O_3 -ZnO e In_2O_3 -SnO ₂	125
6.1	Configuração cristalina da composição In_2O_3 -SnO ₂	126
6.2	Controle da banda d com a composição catiônica do multi composto	129
6.3	Determinação da simetria dos estados e coeficientes de absorção . .	132
6.4	Conclusão	137
7	Conclusões	139
7.1	Considerações finais	139
7.2	Outros trabalhos	142
	Referências	145
Apêndice A	Teste de convergência	153
Apêndice B	Propriedades ópticas: equações	155
B.1	Matriz dielétrica microscópica e macroscópica	155
B.2	Propriedades ópticas	159
Apêndice C	Zonas de Brillouin	163
Apêndice D	Estrutura de bandas M_2O_3 -ZnO	167

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação e justificativa

Óxidos transparentes condutores (OTC) formam uma classe única de materiais, pois combinam propriedades de condutividade elétrica juntamente com uma alta transparência no espectro visível ($\approx 90\%$). (1–2) As características básicas dos OTC são incomuns na natureza, uma vez que a alta condutividade elétrica é uma propriedade associada principalmente aos metais, que são opacos, enquanto a transparência está relacionada à materiais isolantes por possuírem uma larga banda proibida (normalmente $> 3,10\text{ eV}$). Deste modo, intrinsecamente os OTC são isolantes e a alta condutividade elétrica tem origem em processos de dopagem, geração de defeitos ou vacâncias de O nas estruturas. (2–3)

A primeira vez que este tipo de material foi sintetizado ocorreu no início do século XX quando Badeker, ao utilizar técnicas de oxidação térmica obteve o CdO. Este material, devido ao processo de síntese, apresentava aproximadamente a condutividade elétrica do Cd metálico ao mesmo tempo que tinha uma alta transparência. (4) A partir de então, o interesse nos estudos de OTC se intensificaram a ponto de serem utilizados em escala industrial já durante a segunda guerra mundial. Neste contexto, os OTC eram utilizados para cobrir os para-brisas de aeronaves e, através do efeito Joule, evitavam o congelamento dos mesmos. Durante a década de 50, novos OTC foram propostos e, dentre eles, pode-se destacar o In_2O_3 dopado com Sn (comumente denominado de ITO - *Indium Tin Oxide*), (2) que até os dias de hoje é considerado o melhor OTC devido à sua alta condutividade elétrica e alta transparência. No entanto, a escassez de In no planeta, juntamente com seu alto interesse comercial, faz com que a produção de ITO seja muito cara, fato que motivou pesquisadores de todo o mundo a buscarem alternativas mais baratas, levando a um número muito grande de novos OTC ao longo dos anos, dos quais pode-se citar: SnO_2 dopado com F, Cl, Sb, As, Nb, Ta; TiO_2 dopado com Nb; ZnO dopado com Al, Ga, B, In, Y, Sc, F, V, S, Ge, Ti, Zr, Hf; CdO dopado com In, Sn; Ga_2O_3 ; $(\text{RMO}_3)_m(\text{ZnO})_n$ (R , $M = \text{Al, Ga, In}$ e $n, m = \text{inteiros}$); CdIn_2O_4 ; Cd_2SnO_4 e CdSnO_3 ; Zn_2SnO_4 e ZnSnO_3 ; $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$; $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$; CdIn_2O_4 – Cd_2SnO_4 , etc. (2)

Atualmente, a condutividade elétrica dos OTC é alta quando comparada aos semicondutores em geral, entretanto, nos melhores casos, ainda é cerca de 10 a 60 vezes menor que dos metais. Devido a estas condições, a aplicação tecnológica dessa classe de material e a demanda dependem de fatores cruciais como custo, transparência, condutividade elétrica, estabilidade (mecânica ou térmica), toxicidade, entre outros. (5) Das possíveis aplicações mais recentes, pode-se mencionar: aquecimento de vidros para automóveis, aeronaves e veículos marinhos; (5–6) dispositivos fotocondutores para telas de televisão, celulares, câmeras; (5) eletrodos de células solares e diodos emissores de luz (orgânicos ou inorgânicos); (5, 7–9) transistores transparentes; (10–11) refletores de luz infravermelho em janelas; (5–6) telas sensíveis ao toque; (5–6) escudos eletromagnéticos; (5–6) coberturas abrasivas e resistentes a corrosão; (5–6) sensores de gás. (12)

Dentre estas aplicações, destacam-se os dispositivos eletrônicos como os diodos emissores de luz (*Light Emitting Diode* - LED), juntamente com os transistores transparentes. Os LEDs, ou a versão orgânica (OLED), vêm sendo utilizados com uma frequência cada vez maior devido ao alto rendimento na geração de luz, podendo ser empregados em telas para geração de imagens, ou até mesmo em iluminação pública e residencial. A utilização de OTC é de extrema importância para os LEDs, pois funcionam como injetores de carga e possibilitam a passagem da luz para fora do dispositivo. Por outro lado, a utilização dos OTCs na construção de transistores transparentes (5, 8–9) tem o objetivo de proporcionar uma eletrônica completamente transparente, tornando acessórios tecnológicos mais modernos e com novas funcionalidades. Como exemplos, pode-se citar os mostradores transparentes produzidos pela empresa OZIBADGE (13) que já são comercializados, e algumas telas de computadores que estão em fase de protótipos da empresa SAMSUNG. (14) O principal impasse da melhoria da eletrônica transparente está associada à ainda baixa mobilidade dos portadores de carga nos OTC. A mobilidade determina o tempo de resposta dos dispositivos a um campo elétrico, e está diretamente associado à condutividade elétrica. Desta forma, a melhoria tanto da condutividade elétrica quanto da transparência dos OTCs irá afetar diretamente na eficiência e produtividade de novas tecnologias. Uma vez que haja transistores transparentes com uma maior mobilidade e condutividade elétrica, circuitos integrados poderão ser desenvolvidos, permitindo o design de aparelhos eletrônicos, como computadores, relógios, mostradores, entre outros, completamente transparentes.

Uma segunda área de aplicação de OTC com alta relevância são as células solares. (7) O aumento gradativo no consumo de energia mundial requer um apelo muito grande no investimento de fontes de energias renováveis e limpas, como a energia solar. A célula solar é o principal meio de conversão de energia solar em elétrica, e hoje o rendimento dos dispositivos mais eficientes chegam a 46% tendo potencial para superar os 50%. (15) Neste tipo de dispositivo, o OTC funciona como contato elétrico responsável por coletar as cargas geradas na camada ativa da célula solar. Além disso, o OTC também tem a funcionalidade de janela, permitindo a entrada dos raios solares no espectro visível e bloqueando parte do

espectro indesejado. Logo, pode-se notar que tanto a transparência quanto a condutividade elétrica dos OTCs são fatores fundamentais para alterar a eficiência das células solares.

Portanto, em virtude destas inúmeras possíveis aplicações, os óxidos transparentes condutores vêm ganhando importância no cenário mundial tanto em setores industriais quanto para a geração de energia limpa, ou até mesmo conforto humano. Sendo assim, é necessário investir tempo e dinheiro nas pesquisas para o aperfeiçoamento desta classe única de materiais, maximizando suas características de condutividade elétrica e transparência no espectro visível. Devido a estes argumentos, e também todo o cenário apresentado, o estudo de OTC pode ser focado na melhoria da condutividade elétrica, da transparência ou de ambos. No caso desta tese de doutorado, o estudo é direcionado principalmente para o entendimento das propriedades ópticas, mas o conhecimento tanto da parte estrutural quanto da parte eletrônica também são necessárias. Na seção seguinte, é realizado um levantamento bibliográfico dos principais óxidos utilizados neste trabalho.

1.2 Óxidos transparentes condutores

Os óxidos transparentes condutores podem ser sintetizados utilizando várias técnicas, como *sputtering*, *sputtering* magnético, deposição química a vapor, evaporação ativada por raios de elétrons (*activated electron beam evaporation*), crescimento hidrotermal, métodos sol-gel, entre outros, (2, 5) onde, tanto a fase cristalina quanto a amorfa podem ser obtidas. As principais vantagens da fase amorfa são a deposição em grandes áreas e em baixas temperaturas. (2) Entretanto, as propriedades físico-químicas são complicadas de serem controladas, e a figura de mérito do OTC, ou seja, a condutividade elétrica e a transparência, na maioria dos casos, são inferiores à da fase cristalina. (2) Nos materiais cristalinos existe um maior controle do ambiente químico em que os átomos estão alocados, além de possuírem uma maior uniformidade. Diante destas características, e também pela razão do tratamento da fase cristalina ser mais simples, sendo a base para o estudo de sistema amorfo, esta tese de doutorado tem o enfoque apenas nos OTC na fase cristalina e, portanto, o conhecimento das estruturas é de fundamental importância.

Sabe-se que o raio atômico é fundamental para determinar o tipo de estrutura cristalina nos materiais de uma forma geral, mas, em específico, baseado em um grande número de dados experimentais envolvendo óxidos, foi observado que o tamanho do raio atômico do cátion é de extrema importância na determinação das estruturas cristalinas dos sistemas com composição M_2O_3 , onde M é um metal com estado de oxidação 3+. (16) Este tipo de composição engloba o In_2O_3 , que é o OTC mais utilizado, pois a partir dele é possível sintetizar o $In_2O_3:Sn$, que apresenta baixa resistividade elétrica ($1,5 - 2,0 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$) e alta transparência. Além disso, o In_2O_3 também pode ser dopado com Fe ou Ni, modificando completamente a estrutura eletrônica, levando a sistemas com características ferromagnéticas. (17–18) Também a composição M_2O_3 engloba o Al_2O_3 e Ga_2O_3 , que são

materiais utilizados em dispositivos eletrônicos, (2) em multi compostos ou em engenharia de bandas proibidas. (19–22)

Através de medidas experimentais, observou-se que o Al_2O_3 , Ga_2O_3 e In_2O_3 , cristalizam nas estruturas romboédricas corundum, (23) monoclinica fase β gallia (24) e cúbica de corpo centrado bixbyite, (25) respectivamente. Os estudos mencionados anteriormente sugerem que óxidos com raios catiônicos pequenos ($r_c < 0,62 - 0,69 \text{ \AA}$) cristalizam na estrutura corundum, enquanto os com raios médios ($0,62 - 0,69 \text{ \AA} < r_c < 0,98 - 1,00 \text{ \AA}$) cristalizam na estrutura bixbyite, e com raios grandes ($r_c > 0,98 - 1,00 \text{ \AA}$) cristalizam em tipo- La_2O_3 . (16) Sendo assim, conhecendo os raios do Al ($0,50 \text{ \AA}$), Ga ($0,62 \text{ \AA}$) e In ($0,81 \text{ \AA}$), (26) isto leva a prever a estrutura corundum para o Al_2O_3 , e bixbyite para o In_2O_3 . De fato, estes resultados concordam com os dados experimentais. (23, 25) Entretanto, o raio do Ga, que ocupa uma posição intermediária entre o Al e In, sugere que o Ga_2O_3 cristalice na estrutura corundum ou bixbyite, fato não observado experimentalmente, pois a estrutura gallia (24) é a mais estável para este óxido. Portanto, uma questão que surge é: por que Ga_2O_3 cristaliza na estrutura gallia e não na estrutura corundum ou bixbyite? Esta é uma das questões que é abordada nesta tese, mas existem outras relacionadas à parte eletrônica e óptica.

A estrutura cristalina, juntamente com as espécies químicas que compõem o sistema, são responsáveis por determinar todas as propriedades do material. No caso do In_2O_3 , embora seja conhecido desde a década de 50, somente em 2008 a sua alta transparência foi completamente explicada. Uma pequena absorção existente a cerca de $1,00 \text{ eV}$ abaixo do valor esperado da suposta banda proibida, levou teóricos e experimentais a diversas explicações. (27–28) Em particular, foi proposto que efeitos de superfície poderiam explicar esta pequena absorção, ou também uma possível natureza indireta da banda proibida. Entretanto, estes resultados eram inconclusivos e nunca foram comprovados teoricamente. Este problema foi solucionado por A. Walsh et al. (28) utilizando cálculos de primeiros princípios. Foi demonstrado que uma disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental de cerca de $0,80 \text{ eV}$ surgia devido a um número muito grande de transições proibidas entre os estados da banda de valência e condução, reduzindo a absorção óptica nesta região de energia *. Com este resultado, pode-se concluir que a banda proibida fundamental e óptica do In_2O_3 são $2,80 \text{ eV}$ e $3,60 \text{ eV}$, respectivamente, explicando assim a alta transparência do ITO. (28)

Embora a disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental esteja diretamente relacionada à paridade da função de onda dos elétrons da banda de valência e de condução, † não existe uma explicação da razão pela qual os estados do In_2O_3 bixbyite apresentam esta determinada paridade. Sendo assim, o fenômeno da disparidade entre as bandas ainda é

* Nesta tese a banda proibida fundamental se refere a diferença de energia entre o último estado ocupado e o primeiro estado desocupado. Por outro lado, a banda proibida óptica se refere a diferença de energia da primeira transição óptica com alta amplitude para um determinado sistema.

† Transições por dipolo de dois estados com a mesma paridade sempre é proibida.

pouco estudado, e o aprofundamento neste tópico pode ser essencial para o desenvolvimento e design de novos OTC devido à possibilidade de controlar a transparência desses materiais. Além disso, outros sistemas como o Al_2O_3 corundum e Ga_2O_3 gallia, apresentam a banda proibida óptica idêntica à fundamental, mesmo possuindo cátions (Al e Ga) com o mesmo estado de oxidação do In. A principal diferença entre estes materiais é a estrutura cristalina, então aqui surge mais uma questão: qual a importância da estrutura cristalina na geração da disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental no sistema $M_2\text{O}_3$?

O SnO_2 é outro OTC que possui grande relevância para a indústria, sendo que o $\text{SnO}_2\text{:F}$ se destaca como a forma mais utilizada. Embora tenha resistividade em torno de $2,5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, o que é maior que do ITO, o $\text{SnO}_2\text{:F}$ possui baixo custo de produção, baixa toxicidade, melhor estabilidade térmica e melhor durabilidade química e mecânica dentre todos os OTC conhecidos. (5) As propriedades ópticas do SnO_2 rutilo foram largamente estudadas tanto experimentalmente quanto teoricamente. (29–34) Diversas medidas da banda proibida óptica foram realizadas, obtendo-se um valor de 3,60 eV, (29–33) entrando em acordo com resultados teóricos obtidos com teoria do funcional da densidade (DFT) GW. (34–35) Semelhantemente ao In_2O_3 bixbyite, o SnO_2 rutilo possui transições proibidas entre os estados da banda de valência e banda de condução, uma consequência da mesma paridade de ambos os estados. (29–30) No entanto, nunca nenhuma disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental foi reportada, levando a um grande enigma: por que o In_2O_3 bixbyite possui disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental enquanto o SnO_2 rutilo não, uma vez que ambos os óxidos possuem transições proibidas entre os estados de valência e condução?

Outro óxido muito utilizado é o ZnO wurtzita, (36) pois o Zn é abundante na crosta terrestre; fato que contribui para tornar o ZnO um potencial candidato de baixo custo para aplicações tecnológicas. Dentro da classe ZnO-base, o F é o dopante mais comum e mais utilizado pela indústria, resultando em um material mais transparente, com baixa toxicidade (junto com o $\text{SnO}_2\text{:F}$), e também com baixa função trabalho, o que facilita a utilização em contatos elétricos. (2) O ZnO wurtzita é um material que possui uma banda proibida da ordem de 3,44 eV, (37) sendo um pouco superior ao do In_2O_3 bixbyite, largamente inferior aos dos Al_2O_3 corundum e Ga_2O_3 gallia, e da ordem do SnO_2 rutilo. Logo, ao julgar apenas a energia da banda proibida fundamental, a transparência do ZnO wurtzita está muito mais próxima do In_2O_3 bixbyite e SnO_2 rutilo. Entretanto, as transições proibidas entre os estados próximos ao máximo da banda de valência e a banda de condução, que são observada para o In_2O_3 bixbyite e SnO_2 rutilo, não são encontradas no ZnO wurtzita, e por consequência, nunca foi reportado nenhuma disparidade entre as bandas proibidas. Este fato reforça a questão já apresentada acima, onde deve existir uma dependência da disparidade entre as bandas com a estrutura cristalina do óxido.

Devido as características singulares do In_2O_3 , e também do $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$, propriedades similares a estes materiais são altamente desejadas. Entretanto, o In é um recurso escasso

na natureza e, por consequência, a fabricação de dispositivos baseados neste elemento químico é cara. A alternativa mais simples para contornar este problema é procurar outros óxidos, com propriedades físicas semelhantes, mas que tenham uma pequena, ou nula, concentração de In. Neste contexto, os multi compostos se tornam uma alternativa viável, e a pesquisa desta linha de OTC vem crescendo desde a metade da década de 90. Os principais óxidos escolhidos para compor os multi compostos são o In_2O_3 , Ga_2O_3 , Al_2O_3 , SnO_2 , ZnO e CdO , sendo que a maioria deles já foram sintetizados tanto na fase amorfa (38–39) quanto na cristalina. (40–45)

Contudo, mesmo a fase cristalina sendo determinada, nem sempre é possível fazer um refinamento experimental e encontrar, por exemplo, as posições dos átomos na rede. A diferença de apenas uma unidade atômica entre o Zn e Ga e também entre o In e Sn, dificulta a determinação da espécie química por técnicas experimentais. Neste contexto, a utilização de ferramentas teóricas como a DFT pode não apenas solucionar este problema, mas também prever novas estruturas, como realizado por Da Silva et al. (44) nos sistemas $(\text{In}_2\text{O}_3)_m(\text{ZnO})_n$ ($n, m = \text{inteiros}$).

A estrutura cristalina de muitos outros multi compostos de OTC também já foram largamente estudadas de um ponto de vista teórico, onde pode-se destacar: Al_2ZnO_4 , (46) $\text{Al}_2\text{Zn}_3\text{O}_6$, (22) Ga_2ZnO_4 , (46) $\text{Ga}_2\text{Zn}_6\text{O}_9$, (45) $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$, (47) $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, (48) In_2SnO_5 . (49) Uma vez conhecido a parte estrutural, a parte eletrônica e óptica destes materiais pode ser amplamente explorada, entretanto isto ainda não acontece. Além disso, a junção de dois ou mais óxidos não necessariamente leva a um composto com propriedades eletrônicas ou ópticas similares às das fases dos óxidos unários. Como exemplo, pode-se citar o $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_n$ ($n = 1, 2, 3$) onde a disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental (observada no In_2O_3) desaparece completamente, resultando em uma banda proibida óptica inferior ao ZnO e In_2O_3 . (50) Um segundo exemplo é o $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$, que é a fase mais encontrada da mistura de In_2O_3 – SnO_2 , onde as transições entre a banda de valência e a banda de condução são permitidas, mas mesmo assim é encontrado uma diferença de 0,60 eV entre a banda proibida óptica e fundamental. (47)

Portanto dois problemas em aberto precisam ser resolvidos para o desenvolvimento da classe dos multi compostos de OTC: 1) existe mudança nas características do ambiente químico local dos átomos no multi composto quando comparados à fase do óxido unário? Caso exista, como este fenômeno altera a estabilidade da estrutura cristalina? 2) A disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental também pode ser observada nos multi compostos entretanto, como as propriedades ópticas variam de um sistema unário para o multi composto?

Mediante a todas estas questões em aberto, e para fins de saná-las, para esta tese foi escolhido um número fixo de óxidos unários e também de multi compostos, os quais são: Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , SnO_2 e ZnO e também $M_2\text{O}_3$ – ZnO ($M = \text{Al, Ga, In}$) e In_2O_3 – SnO_2 . As propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas para cada um deles são

apresentadas de maneira geral, criando um embasamento para poder atacar cada um dos problemas especificamente.

1.3 Objetivos

O objetivo geral desta tese é estudar as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas de óxidos transparentes condutores nas fases unárias e binárias, utilizando como metodologia a teoria do funcional da densidade (DFT). Apenas os óxidos mais utilizados e de maior importância tecnológica são investigados e abordados, sendo eles: Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , $(\text{RMO}_3)_m(\text{ZnO})_n$ $R, M = \text{In, Ga, e Al}$ ($n, m = \text{inteiros}$) e $\text{In}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$.

Abaixo, listam-se os objetivos específicos deste trabalho:

- Apresentar as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dos óxidos unários $M_2\text{O}_3$ ($M = \text{Al, Ga, In}$), SnO_2 e ZnO . Atacar problemas relacionados à diferença entre as estruturas corundum, gallia e bixbyite do sistema $M_2\text{O}_3$ ($M = \text{Al, Ga, In}$).
- Determinar o mecanismo que leva à disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental de óxidos transparentes condutores na fase unária, explicando a origem do comportamento óptico comum no In_2O_3 e SnO_2 . Além disso, apresentar as principais características ópticas dos OTC unários.
- Compreender as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dos multi compostos de óxidos transparentes condutores baseados na mistura $M_2\text{O}_3\text{--ZnO}$ ($M = \text{Al, Ga, In}$) utilizando um funcional de troca e correlação híbrido para uma melhor descrição da banda proibida.
- Estudar o mecanismo de controle da banda proibida óptica em diversos multi compostos de óxidos transparentes condutores como $M_2\text{O}_3\text{--ZnO}$ ($M = \text{Al, Ga, In}$) e $\text{In}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$, comparando os resultados com os obtidos dos óxidos unários e entender como as propriedades ópticas variam de um sistema para outro.

Capítulo 2

Metodologia

2.1 Problema de muitos corpos

As características físicas da matéria podem ser descritas utilizando formalismo clássico ou quântico. No caso das propriedades ópticas, por exemplo, a função de onda do elétron no estado inicial e excitado são fundamentais para descrever as transições ópticas, sendo assim necessário a utilização do formalismo da mecânica quântica. Além disso, outras características, como a estrutura eletrônica e até mesmo as propriedades estruturais podem ser determinadas quanticamente. Assim, todos esses tratamentos se caracterizam como um problema de muitos corpos. Deste modo, as interações de um sistema com M núcleos e N elétrons, com coordenadas $\{\vec{R}_\alpha\} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$ e $\{\vec{r}_i\} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$, respectivamente, pode ser descrito pelo operador Hamiltoniano ($\hat{H}$) não-relativístico:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}. \quad (2.1)$$

Os termos $\hat{T}_n$ e $\hat{T}_e$ representam a energia cinética dos núcleos e elétrons, respectivamente, dadas por[†]:

$$\hat{T}_n = \sum_{\alpha=1}^M -\frac{1}{2M_\alpha} \nabla_{\vec{R}_\alpha}^2, \quad \hat{T}_e = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_i}^2, \quad (2.2)$$

onde, M_α é a massa do α -ésimo núcleo. As interações Coulombianas entre núcleo-núcleo ($\hat{V}_{nn}$), núcleo-elétron ($\hat{V}_{ne}$) e elétron-elétron ($\hat{V}_{ee}$) são dadas por:

$$\hat{V}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha=1 \\ \alpha \neq \beta}}^M \sum_{\beta=1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}, \quad \hat{V}_{ne} = \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N -\frac{Z_\alpha}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|}, \quad \hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (2.3)$$

com Z_α e Z_β o número atômico dos núcleos, $\vec{R}_\alpha$ e $\vec{r}_i$ as posições dos núcleos e elétrons respectivamente.

Quando o Hamiltoniano da Eq. 2.1 é utilizado na equação de Schrödinger independente

[†] Nesta tese são utilizadas unidades atômicas, onde $m_e = \hbar = e = 1$, sendo m_e e e a massa e a carga do elétron respectivamente; além disso, faz-se também $4\pi\epsilon_0 = 1$ com ϵ_0 a constante dielétrica do vácuo.

do tempo ($\hat{H}\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) = E\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\})$), as interações do sistema impedem que a função de onda possa ser desacoplada em uma parte com dependência eletrônica e outra nuclear. Um meio de contornar este problema, permitindo o desacoplamento é utilizar a aproximação de Born-Oppenheimer (BO). (51) Nesta aproximação, a velocidade dos núcleos é considerada muito menor que a velocidade dos elétrons, uma consequência direta da massa dos prótons ser muito maior que a massa dos elétrons ($m_p/m_e \approx 1800$). Sendo assim, o movimento eletrônico se torna praticamente instantâneo perante ao movimento nuclear, permitindo o desacoplamento:

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) = \psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}'_\alpha\})\psi_n(\{\vec{R}_\alpha\}) \quad (2.4)$$

onde, $\vec{R}'_\alpha$ indica a dependência paramétrica da função de onda com relação à posição dos núcleos. Após o desacoplamento e aplicação na equação de Schrödinger, é possível escrever um novo Hamiltoniano que relaciona apenas a parte eletrônica do sistema:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}'_\alpha\}) + \hat{V}_{ee}(\{\vec{r}_i\}). \quad (2.5)$$

Uma vez que a velocidade dos elétrons é muito maior que a velocidade dos núcleos, pode-se considerar que os núcleos estão fixos e os elétrons se movem sob um potencial gerado pelos núcleos V_{ne} , logo o termo de interação dos núcleos V_{nn} , que pode ser considerado constante, é omitido na Eq. 2.5. Desta forma, tem-se uma nova equação de Schrödinger a ser resolvida:

$$\hat{H}_e\psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}'_\alpha\}) = E_e\psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}'_\alpha\}). \quad (2.6)$$

Uma vez que a parte eletrônica é solucionada, a parte nuclear, que considera a energia cinética dos núcleos pode ser resolvida, onde se considera que os núcleos ficam sob ação de potencial efetivo gerado pelos elétrons. A solução para este hamiltoniano, que não é apresentada aqui, envolve todo tipo de energia cinética dos núcleos, ou seja, os movimentos translacionais, rotacionais e vibracionais. Quando a velocidade dos núcleos for comparável à velocidade dos elétrons, o desacoplamento realizado na Eq. 2.4 deixa de ser válido, e consequentemente a aproximação de BO falha. Esta situação é encontrada em sistemas onde estados vibracionais acoplam com os estados eletrônicos.

Embora a equação de Schrödinger da parte eletrônica (Eq. 2.6) seja mais simples, a sua solução analítica ainda não é possível, e até mesmo a solução numérica é pouco viável devido à grande quantidade de variáveis (3 espaciais para cada elétron, além do spin). Ao longo dos anos, alguns métodos foram propostos para reduzir o custo deste tipo de cálculo e obter as informações do sistema de um ponto de vista atomístico. Dentre eles o método Hartree (1928) e o Hartree-Fock (1930) se destacam, os quais são baseados na determinação da função de onda dos elétrons. Embora o método Hartree tenha grande importância para a história da física quântica, ele não leva em consideração a natureza

antissimétrica da função de onda do elétron. Para contornar esse problema, o método Hartree-Fock utiliza de um determinante de Slater para expressar a função de onda e garantir a antissimetização da função de onda:

$$\psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}'_\alpha\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{r}_1) & \chi_2(\vec{r}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{r}_1) \\ \chi_1(\vec{r}_2) & \chi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \chi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{r}_N) & \chi_2(\vec{r}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.7)$$

onde, $\chi_i(\vec{r}_i) = \varphi_i(\vec{r}_i)\alpha(\sigma)$, com $\alpha(\sigma)$ representando a parte da função de onda que descreve o spin. Quando o Hamiltoniano da Eq. 2.5 é aplicado na função de onda da Eq 2.7, a solução da equação de Schrödinger da parte eletrônica (Eq. 2.6) resulta em uma energia:

$$E_e = \sum_{i=1}^N T_e^i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N K_{ij} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N J_{ij} \quad (2.8)$$

onde, T_e^i é a energia cinética do i -ésimo elétron

$$T_e^i = \int \varphi_i(\vec{r}_1) \left(\frac{-\nabla^2}{2} \right) \varphi_i^*(\vec{r}_1) d^3 r_i, \quad (2.9)$$

K_{ij} é a energia da interação Coulombiana dos elétrons i e j

$$K_{ij} = \int \int \varphi_i(\vec{r}_1)^* \varphi_j(\vec{r}_2)^* \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_i(\vec{r}_1) \varphi_j(\vec{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2, \quad (2.10)$$

e o termo J_{ij} é o termo de troca (não possui análogo clássico) que aparece devido a natureza antissimétrica da função de onda do elétron, gerada pelo determinante de Slater. J_{ij} é definido por:

$$J_{ij} = \int \int \varphi_i(\vec{r}_1)^* \varphi_i(\vec{r}_2)^* \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \varphi_j(\vec{r}_1) \varphi_j(\vec{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2. \quad (2.11)$$

Embora a Eq. 2.8 utilize os índices i e j variando até o número total de elétrons, a restrição da auto interação, caso onde $i = j$, não precisa ser imposta uma vez que existe um cancelamento automático entre o termo da repulsão Coulombiana e o termo de troca ($K_{ii} = J_{ii}$).

2.2 Teoria do funcional da densidade

2.2.1 Formalismo de Hohenberg-Kohn

A descrição da parte eletrônica de um sistema pode ser realizada utilizando o formalismo da manipulação da função de onda, através da solução da equação de Hartree-Fock (não

mostrada aqui), por exemplo. A principal desvantagem desta abordagem é que o tempo computacional para este tipo de solução escala com o número de partículas no sistema, uma vez que a função de onda para um único elétron depende de três variáveis espaciais mais uma de spin. Sendo assim, a solução para sistemas com uma grande quantidade de elétrons requer um custo computacional elevado, demandando um tempo muito grande.

Uma segunda abordagem para solucionar a equação Eq. 2.6 é tratar a densidade eletrônica como variável fundamental, e desta forma, o número de variáveis do sistema, fica em função de apenas de três coordenadas espaciais, mais a variável de spin, ou seja, é independente do número de elétrons do sistema. Este tratamento teve início com Thomas (1926) e Fermi (1928), (52) onde o sistema é aproximado para um modelo de gás de elétrons não interagentes, sendo que a energia cinética poderia ser calculada ($T_e[n(\vec{r})] = \frac{3}{10}(2\pi)^{2/3} \int (n(\vec{r}))^{5/3} d^3r$), mas os termos como a troca (obtida no modelo de HF) e a correlação* não possuíam nenhuma formulação e, portanto, eram desprezados. Somente anos depois, em 1964, a energia total foi completamente proposta (relacionando as interações clássicas e quânticas) e expressa em termos da densidade eletrônica. Com os teoremas de Hohenberg e Kohn (52) foi possível mostrar que as propriedades do estado fundamental de um sistema podem ser expressas em termos da densidade de elétrons, criando a base da teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory* - DFT). A seguir são apresentados os dois teoremas de Hohenberg e Kohn, (52) fundamentais para a DFT.

Teorema 1: Para cada densidade eletrônica há somente um único potencial externo, V_{ne} , associado, ou seja, o potencial externo é uma função única da densidade eletrônica.

Teorema 2: Um funcional universal para a energia $E[n(\vec{r})]$ pode ser definido em termos da densidade eletrônica. A densidade do estado fundamental é o mínimo global deste funcional.

Do primeiro teorema, o número de elétrons que é fixado a priori, está relacionado com a densidade eletrônica através de

$$N = \int n(\vec{r}) d^3r. \quad (2.12)$$

Além disso, conhecendo-se o potencial externo, os termos do Hamiltoniano estarão fixos assim como a densidade eletrônica, conseqüentemente todas as propriedades observáveis de um sistema quântico podem ser determinadas. Dentre elas está a energia total eletrônica, dependente da densidade, que pode ser expressa por

$$E_e[n(\vec{r})] = T_e[n(\vec{r})] + V_{ne}[n(\vec{r})] + V_{ee}[n(\vec{r})], \quad (2.13)$$

onde $V_{ee}[n(\vec{r})]$ relaciona todas as interações entre os elétrons.

* A correlação é o termo que quantifica o quanto o movimento de um elétron é influenciado pela presença de todos os elétrons.

Hohenberg e Kohn agruparam todos os funcionais da Eq. 2.13 que dependiam diretamente do potencial externo em um único termo chamado de funcional de Hohenberg e Kohn, $F_{HK}[n(\vec{r})]$, sendo assim a energia total eletrônica pode ser reescrita como:

$$E_e[n(\vec{r})] = V_{ne}[n(\vec{r})] + F_{HK}[n(\vec{r})]. \quad (2.14)$$

Vale ressaltar que o funcional de Hohenberg e Kohn é um funcional universal, porque a densidade determina $V_{ne}[n(\vec{r})]$ e $E_e[n(\vec{r})]$.

Do segundo teorema e pelo princípio variacional, tem-se que quando o Hamiltoniano é aplicado a uma densidade eletrônica, que não seja a do estado fundamental, a energia do sistema sempre será maior que a energia do estado fundamental $E'_e[n(\vec{r}')] > E_e[n(\vec{r})]$. Para encontrar a densidade eletrônica do estado fundamental, utiliza-se o método dos multiplicadores de Lagrange, fazendo $\delta E_e[n(\vec{r})] = 0$ com a condição de que a integral da densidade eletrônica sobre todo o espaço seja igual ao número de elétrons do sistema, ou seja, Eq. 2.12. Ao realizar este procedimento, obtém-se o multiplicador de Lagrange no ponto de mínimo:

$$\lambda = \frac{\delta E_e[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \hat{V}_{ne}(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HK}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})}, \quad (2.15)$$

a terceira parte da igualdade, que são escritos em função do potencial externo, recebe o nome de equação de Euler-Lagrange, sendo uma base do DFT. Entretanto, o funcional de Hohenberg e Kohn é complicado de ser determinado. Este problema foi contornado por Kohn e Sham (KS) e descrito na próxima subseção.

2.2.2 Formalismo de Kohn-Sham

Uma das dificuldades em descrever o funcional de Hohenberg e Kohn está em determinar a energia cinética do sistema em função da densidade eletrônica. Como já mencionado, o modelo de Thomas-Fermi consegue calcular a energia cinética em função da densidade, entretanto levando em consideração um gás de elétrons não interagentes. Por outro lado, sabe-se também, que ao conhecer a função de onda do sistema, a determinação de T torna-se um processo bem mais simples. Diante destas características, Kohn e Sham (KS) propuseram um modelo de união da densidade eletrônica com a função de onda, onde a energia total do sistema pôde ser reescrita como: (53)

$$E_e[n(\vec{r})] = T_0[n(\vec{r})] + V_{ne}[n(\vec{r})] + V_H[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})], \quad (2.16)$$

onde $T_0[n(\vec{r})]$ representa a energia cinética de um gás de elétrons não interagentes, tendo uma densidade igual ao do sistema real. Embora a premissa de utilizar um gás de elétrons não interagente seja a mesma tanto no modelo de Thomas-Fermi quanto no de KS, a determinação da energia cinética é bem distinta, sendo que a característica antissimétrica da função de onda é levada em consideração apenas no modelo de KS. Assim, a função

de onda do sistema é descrita através da representação de um determinante de Slater de orbitais uma partícula auxiliar, chamados de orbitais de Kohn-Sham ($\phi_i^{KS}(\vec{r})$). Através destes orbitais, a energia cinética do sistema pode ser calculada pela equação:

$$T_0[n(\vec{r})] = \sum_i^N \int \phi_i^{*KS}(\vec{r}) \left(\frac{-\nabla^2}{2} \right) \phi_i^{KS}(\vec{r}) d^3r, \quad (2.17)$$

assim, a energia cinética depende implicitamente da densidade eletrônica, uma vez que a densidade determina inequivocamente os orbitais de Kohn-Sham. Dos outros termos da Eq. 2.16, o potencial de interação núcleo-elétron, V_{ne} , é dado por

$$V_{ne} = \int \hat{V}_{ne} n(\vec{r}) d^3r = - \sum_{\alpha=1}^M \int \frac{Z_{\alpha} n(\vec{r})}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}|} d^3r, \quad (2.18)$$

e V_H é a interação de Hartree calculada por

$$V_H = \frac{1}{2} \int \hat{V}_H n(\vec{r}) d^3r = \int \int \frac{n(\vec{r}') n(\vec{r})}{|\vec{r}' - \vec{r}|} d^3r d^3r'. \quad (2.19)$$

Vale ressaltar que a interação de Hartree é diferente da interação elétron-elétron apresentado no formalismo HK da Eq. 2.13, pois $V_{ee} = V_H + (\text{termos não clássicos})$. O termo E_{xc} ganha o nome de energia de troca e correlação, e é composto por quatro diferentes contribuições: 1) termo de troca; 2) termo de correlação; 3) termo de correção da energia cinética (necessário, uma vez que $T_0[n(\vec{r})]$ determina a energia cinética de um gás de elétrons não interagentes); 4) termo de correção da auto-interação dos elétrons.

Para se obter a densidade eletrônica do estado fundamental, é necessário minimizar a energia, dada pela Eq. 2.16, em função da densidade eletrônica utilizando o método de multiplicadores de Lagrange, tendo como vínculo que a integral da densidade eletrônica sobre todo o espaço seja igual ao número de elétrons do sistema (esta condição é equivalente a considerar a ortonormalidade dos orbitais de Kohn-Sham $\int \phi_i^{*KS}(\vec{r}) \phi_j^{KS}(\vec{r}) d^3r = \delta_{ij}$). Matematicamente, esta ideia é representada por

$$\delta \{ E[n(\vec{r})] - \mu \left[\int n(\vec{r}) d^3r - N \right] \} = 0, \quad (2.20)$$

onde, μ é o multiplicador de Lagrange, e possuem o sentido físico do potencial químico do sistema. Assim a solução da equação de Euler-Lagrange, Eq. 2.20, leva à equação denominada de equação de Kohn-Sham

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_r^2 + \hat{V}_{ef}(\vec{r}) \right] \phi_i^{KS}(\vec{r}) = \epsilon_i^{KS} \phi_i^{KS}(\vec{r}), \quad (2.21)$$

sendo o termo $\hat{V}_{ef}(\vec{r})$ o potencial efetivo de KS e definido por $\hat{V}_{ef}(\vec{r}) = \hat{V}_{ne}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) +$

$\hat{V}_{xc}(\vec{r})$, com $\hat{V}_{xc}(\vec{r})$ o potencial de troca e correlação dado por:

$$\hat{V}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})}. \quad (2.22)$$

Vale ressaltar que o potencial efetivo depende diretamente da densidade eletrônica, e indiretamente dos orbitais de KS.

Para resolver a Eq. 2.21, uma vez que o potencial efetivo de KS depende da densidade eletrônica, que por sua vez depende dos orbitais de KS, o método auto-consistente é utilizado. A ideia principal é fornecer um valor inicial para a densidade eletrônica, $n^{(1)}(\vec{r})$, a qual permite obter-se o potencial efetivo inicial, $V_{ef}^{(1)}$, e resolver a equação de KS. A partir deste instante, uma nova densidade eletrônica, $n^{(2)}(\vec{r})$, pode ser calculada utilizando os novos orbitais de KS, e conseqüentemente, um novo potencial efetivo, $V_{ef}^{(2)}$, pode ser determinado. Este procedimento é aplicado repetidamente até que uma condição mínima de diferença das densidades eletrônicas seja encontrada, ou que outra condição de convergência adotada seja satisfeita, como por exemplo a variação da energia total.

Uma vez que a densidade eletrônica do estado fundamental é encontrada, a energia eletrônica total do sistema pode ser calculada utilizando os autovalores da equação de KS, através de:

$$E_e = \sum_{i=1}^N \epsilon_i^{KS} - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' - \int \hat{V}_{xc}(\vec{r})n(\vec{r})d^3r + E_{xc}[n(\vec{r})], \quad (2.23)$$

onde i é válido somente para os orbitais ocupados. Para obter-se a energia total do sistema, basta acrescentar a energia Coulombiana constante gerada pela repulsão entre os núcleos

$$E = E_e + \hat{V}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha=1 \\ \alpha \neq \beta}}^M \sum_{\beta=1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}. \quad (2.24)$$

Vale ressaltar que o cálculo da energia total é válido para um sistema com spin não polarizado, entretanto a energia total para sistemas com spin polarizado existe, seguindo o mesmo formalismo apresentado aqui, mas não demonstrado nesta tese.

2.2.3 Funcional de troca e correlação

Para resolver a equação de KS (Eq. 2.21) é necessário conhecer o funcional de troca e correlação. Por vários anos os pesquisadores vem procurando um funcional ideal, onde seria possível obter de forma exata todas as propriedades observáveis de um sistema quântico, entretanto, infelizmente, este funcional está longe de ser determinado. Desta forma, os funcionais conhecidos são baseados em aproximações, que tentam minimizar os erros da descrição da energia de troca e correlação, assim como corrigir a energia cinética

de um sistema não interagente e a auto-interação. As propriedades físicas obtidas pelos funcionais depende diretamente do tipo de aproximação, como é mostrado mais abaixo. Nesta seção, portanto, são apresentados os principais funcionais de troca e correlação, partindo do funcional de aproximação local, considerado a base de todos os funcionais, até funcionais mais modernos, como os híbridos. Embora nem todos sejam utilizados nesta tese, eles formam uma base para a discussão de uma maneira geral.

Aproximação de densidade local

O primeiro funcional de troca e correlação construído, e considerado a base para o desenvolvimento dos demais, é a Aproximação de Densidade Local (*Local Density Approximation* - LDA), onde a energia de troca e correlação pode ser escrita como:

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{unif}}[n(\vec{r})] d^3r \quad (2.25)$$

sendo $\varepsilon_{xc}^{\text{unif}}[n(\vec{r})]$ a energia de troca e correlação por elétron para um gás uniforme de elétrons. As primeiras aproximações para $\varepsilon_{xc}^{\text{unif}}[n(\vec{r})]$ foram dadas já no artigo original da teoria do funcional da densidade por KS, (53) onde eles propuseram a densidade de carga é uniforme em um determinado ponto $\vec{r}$, e a energia de troca e correlação poderiam ser separadas como uma soma independente entre os termos de troca e correlação para um gás uniforme de elétrons ($E_{xc}[n(\vec{r})] = \int \varepsilon_x^{\text{unif}}[n(\vec{r})] d^3r + \int \varepsilon_c^{\text{unif}}[n(\vec{r})] d^3r$). Sendo assim, o termo de troca pode ser facilmente obtido substituindo a função de onda que descreve um sistema de gás de elétrons não interagente na Eq. 2.11, resultando em

$$\varepsilon_x^{\text{unif}}[n(\vec{r})] = \frac{-3e^2 k_F}{4\pi}; \quad n(\vec{r}) = \frac{3}{4\pi r_s^3} = \frac{k_F^3}{3\pi^2}, \quad (2.26)$$

onde, r_s é o raio de Seitz. O problema deste funcional está em determinar o valor correto para a parte de correlação ($\varepsilon_c^{\text{unif}}[n(\vec{r})] d^3r$), que é calculado baseado em métodos de Monte Carlo quântico (não mostrados aqui). (53)

Embora a elaboração deste funcional seja bem simples, varias condições importantes para um funcional de troca e correlação são satisfeitas, dentre elas estão: 1) a troca e correlação dos buracos satisfaz a regra da soma - Devido a conservação do número de elétrons, o princípio de exclusão de Pauli, e a repulsão de Coulomb, cada elétron cria um buraco em torno de si mesmo, onde a densidade de troca e correlação dos buracos satisfaz $\int n_{xc}^\alpha(\vec{r}, \vec{r}') d^3r' = -1$. Isto faz com que um elétron que esteja na posição $\vec{r}$ não ocupe simultaneamente a posição $\vec{r}'$. 2) A troca respeita a relação exata *spin-scaling* - Para um sistema com spin não polarizado, a energia de troca do sistema é igual a metade da soma entre a energia de troca para todos os elétrons com spin up e todos elétrons

com spin down ($E_x[n_\uparrow, n_\downarrow] = (E_x[2n_\uparrow] + E_x[2n_\downarrow])/2$) (54). 3) A aproximação LDA satisfaz a ligação mínima de Lieb-Oxford - $E_x[n(\vec{r})] \geq E_{xc}[n(\vec{r})] \geq -1,679 \int n^{4/3}(\vec{r})d^3r$; (55) 4) LDA descreve bem desde reações lineares de um gás uniforme de elétrons até pequenas perturbações estáticas no potencial. 5) A LDA é uma aproximação melhor para o termo de troca e correlação analisados juntamente ($E_x[n(\vec{r})] + E_c[n(\vec{r})]$) do que os termos de troca e correlação separadamente, ou seja, existe um erro no termo de troca e outro erro no termo de correlação, mas que quando somados (troca mais correlação), acontece um cancelamento parcial.

Aproximação de gradiente generalizado

Embora o funcional LDA descreva relativamente bem algumas propriedades físicas, como por exemplo, as frequências vibracionais, geometria molecular; ele superestima fortemente as energias de ligação, subestima a energia total das superfícies metálicas, subestima a energia de troca da ordem de 15–20 %, superestima a energia de correlação em 100 %, entre outros problemas quantitativos. Além disso, qualitativamente, o funcional LDA descreve as propriedades físicas do estado fundamental incorretamente para alguns sistemas, como no caso do Fe. Desta forma, para melhorar a descrição dos sistemas, foi proposto o funcional de gradiente generalizado (*Generalized gradient approximation* - GGA), o qual leva em consideração não apenas a densidade em uma posição, mas também o gradiente da densidade em torno deste ponto. Consequentemente, o funcional GGA passa a ter um caráter semi local proveniente da utilização de $\vec{\nabla}n(\vec{r})$. No funcional GGA, a energia de troca e correlação é escrita como:

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = \int f[n(\vec{r}), \vec{\nabla}n(\vec{r})]d^3r. \quad (2.27)$$

Várias descrições para a função f do GGA foram propostas, dentre elas pode-se destacar o funcional desenvolvido por Perdew e Wang, o qual recebeu nome de PW91 (56) e foi o primeiro funcional GGA utilizado em grande escala. O PW91 foi desenvolvido para satisfazer várias condições exatas de funcionais de troca e correlação, incorporar a não homogeneidade do sistema e ao mesmo tempo manter as boas características do funcional LDA. Entretanto, vários problemas como a super-parametrização, a forma complicada de E_{xc} , a má descrição de sistemas próximos de um gás uniforme de elétrons, fizeram com que novos funcionais GGA fossem propostos. O funcional GGA desenvolvido por J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof (PBE) (57) foi o mais eficiente apresentado, pois ele é uma simplificação do funcional PW91, onde apenas as condições energeticamente mais favoráveis satisfeitas do PW91 são mantidas no PBE.

No funcional GGA-PBE, a energia de correlação é escrita como:

$$E_c^{\text{PBE}}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})[\varepsilon_c^{\text{unif}}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)]d^3r, \quad (2.28)$$

onde r_s é o raio de Seitz, $\zeta = (n_\uparrow - n_\downarrow)/n$ é a polarização relativa de spin e $t = |\vec{\nabla}n|/2\phi k_s n$ é o gradiente da densidade adimensional. Aqui $\phi(\zeta) = [(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}]/2$ é o fator de spin-scaling, e $k_s = \sqrt{4k_F/\pi a_0}$ é o número de onda blindado de Thomas-Fermi ($a_0 = \hbar^2/mc^2$).

A função H da Eq. 2.28 é construída sob três condições:

1. Limite de baixa variação ($t \rightarrow 0$) - Esta é uma condição onde a densidade de carga do sistema é muito alta, quando isto é válido

$$H \rightarrow \frac{e^2}{a_0} \beta \phi^3 t^2; \quad (2.29)$$

2. Limite de rápida variação ($t \rightarrow \infty$) - Nesta condição a densidade de carga do sistema tende a zero, logo a correlação também deve tender a zero. Para que isto seja satisfeito na Eq. 2.28, tem-se:

$$H \rightarrow -\varepsilon_c^{\text{unif}}; \quad (2.30)$$

3. Sob escala uniforme até limite de alta densidade:

$$H \rightarrow \frac{e^2}{a_0} \gamma \phi^3 \ln t^2, \quad (2.31)$$

com $\gamma = (1 - \ln 2)/\pi^2$.

As condições 1, 2 e 3 são satisfeitas por uma função simples:

$$H = \frac{e^2}{a_0} \gamma \phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At + A^2 t^4} \right] \right\}, \quad (2.32)$$

onde

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp \left\{ -\frac{\varepsilon_c^{\text{unif}}}{\gamma \phi^3 e^2 / a_0} \right\} - 1 \right]^{-1}. \quad (2.33)$$

A Eq. 2.32 é a que descreve a parte da correlação, e vale ressaltar que quando a condição $t = 0$ ($|\nabla n| = 0$) é satisfeita, o valor da correlação do sistema volta à correlação de um gás uniforme de elétrons. Diante disto, o funcional PBE retorna à LDA, fato que não acontecia com o PW91.

Para descrever o funcional PBE completamente, mais 4 condições, além das apresentadas nesta parte de correlação, devem ser satisfeitas, e que são referentes à parte de troca:

1. sob escala uniforme (mesma condição apresentada no item 3 da correlação), e para um sistema de spin não polarizado ($\zeta = 0$) a energia de troca pode ser escrita como:

$$E_x^{\text{PBE}} = \int n(\vec{r}) \varepsilon_x^{\text{unif}} F_x(s) d^3r, \quad (2.34)$$

onde $s = |\nabla n|/2k_F n$, e $\varepsilon_x^{\text{unif}} = -3e^2 k_F/4\pi$. Vale ressaltar que quando $|\nabla n| = 0$, o funcional PBE deve retornar ao LDA, consequentemente $F(0) = 1$ sob esta condição, fazendo com que a energia de troca seja a mesma de um gás uniforme de elétrons.

2. Deve ser satisfeito a relação de *spin-scaling*, apresentada no item 2 na LDA.
3. A condição de ligação mínima de Lieb-Oxford deve ser satisfeita (item 3 mostrado na LDA).
4. Para pequenas variações na densidade eletrônica de um sistema com spin não polarizado, o funcional LDA fornece ótimos resultados, portanto, quando $s \rightarrow 0$

$$F_x(s) \rightarrow 1 + \mu s^2, \quad \mu = \beta(\pi^2/3) \simeq 0,21951. \quad (2.35)$$

Esta condição não interfere na relação apresentada naquela do item 1 do termo de troca. Uma função simples para $F(s)$, que satisfaça todas as condições da troca é:

$$F_x^{\text{PBE}} = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}}, \quad (2.36)$$

com $\kappa = 0.804$. Para retratar a não localidade do funcional GGA-PBE, foi proposto um fator de intensificação F_{xc} sobre a troca local

$$E_x^{\text{PBE}} = \int n(\vec{r}) \varepsilon_x^{\text{unif}} F_{xc}(r_s, \zeta, s) d^3r, \quad (2.37)$$

Deste modo, a Eq. 2.36 é um caso particular da Eq. 2.37, onde $\zeta = 0$, ou seja, spin não polarizado (condição deste trabalho), além de que, quando $s = 0$ o funcional PBE ainda retorna para o funcional LDA.

Aproximação de densidade local com adição do modelo de Hubbard

Devido ao tipo de construção dos funcionais de troca e correlação, onde são baseados em um sistema de gás uniforme de elétrons (LDA), ou com a adição do gradiente da densidade eletrônica (GGA), muitas propriedades de sistemas com elétrons com alto nível de localização (elétrons altamente correlacionados) não são bem descritas. Uma das principais razões deste problema está relacionado com o termo de auto-interação dos

funcionais de troca e correlação causado pela repulsão de Coulomb da Eq. 2.19. Uma vez que existe uma deficiência na correção da auto-interação, os elétrons começam a repelir eles mesmos, fazendo a função de onda tornar-se delocalizada.

A ideia do funcional LDA+U é baseada em descrever os estados eletrônicos altamente correlacionados, como por exemplo os orbitais d ou f , utilizando o modelo de Hubbard, (58) e onde os demais elétrons de valência são tratados normalmente pela DFT. Sendo assim, a energia total com a utilização do funcional LDA+U pode ser dada por:

$$E_{\text{LDA+U}}[n(\vec{r})] = E_{\text{LDA}}[n(\vec{r})] + E_{\text{Hub}}[\{o_{mm'}^{l\sigma}\}] - E_{\text{dc}}[\{o^{l\sigma}\}], \quad (2.38)$$

onde $E_{\text{LDA}}[n(\vec{r})]$ é a energia obtida pela DFT utilizando um funcional de troca e correlação LDA, $E_{\text{Hub}}[\{o_{mm'}^{l\sigma}\}]$ é o termo que contém o Hamiltoniano de Hubbard, que é aplicado aos orbitais com número de ocupação $o_{mm'}^{l\sigma}$, momento angular l , momento magnético m e spin σ . O ultimo termo, $E_{\text{dc}}[\{o^{l\sigma}\}]$, é acrescentado para eliminar a dupla contagem (dc) realizada pela DFT e pelo modelo de Hubbard. Entretanto, não existe uma única formulação para o termo de dc, onde pode-se destacar as duas aproximações mais utilizadas: “*around mean field*” (AMF) (59) e “*fully localized limit*” (FLL). (60) AMF é mais adequado para aplicações com sistemas com características quase homogêneas de distribuição eletrônica, como por exemplo sistemas metálicos e com fraca correlação. O FLL por sua vez, é utilizado para descrever elétrons que estejam fortemente localizados em um orbital específico. Dentre estas duas aproximações, a mais adequada para este trabalho é a FLL, pois esta tese se baseia em materiais não metálicos com uma banda proibida maior que zero. Dentro da FLL, é abordada a aproximação desenvolvida por S. L. Dudarev et al. (61)

O modelo de Dudarev apresenta uma formulação simples, com característica invariante por rotação, ou seja, sob a mudança da base dos orbitais atômicos por uma rotação, o número da ocupação dos orbitais $o_{mm'}^{l\sigma}$ não se altera. Além disso, esta aproximação implica dizer que o número de ocupação torna-se independente do momento magnético m , podendo escrever $o_{mm'}^{l\sigma}$ como simplesmente $o^{l\sigma}$. A energia total para esta aproximação é dada por:

$$\begin{aligned} E_{\text{LDA+U}}[n(\vec{r})] &= E_{\text{LDA}}[n(\vec{r})] + \sum_l \frac{U^l - J^l}{2} [(o^l)^2 - \sum_{\sigma} \text{tr}[(\mathbf{n}^{l\sigma})^2]] - \sum_l \frac{U^l - J^l}{2} o^l(o^l - 1) \\ &= E_{\text{LDA}}[n(\vec{r})] + \sum_l \sum_{\sigma} \frac{U^l - J^l}{2} \text{tr}[\mathbf{n}^{l\sigma}(1 - \mathbf{n}^{l\sigma})], \end{aligned} \quad (2.39)$$

onde $\mathbf{n}^{n\sigma}$ é a matriz densidade de carga, U^l e J^l são o potencial de Coulomb e o termo de troca acrescentado no sistema, respectivamente. Devido à dependência da diferença do potencial de Coulomb com o termo de troca, renomeia-se esse termo como potencial efetivo $U_{\text{ef}} = U - J$, e o índice e o somatório sobre o momento angular l podem desaparecer, desde que a Eq. 2.39 seja aplicada a apenas um único orbital, como por exemplo os orbitais d onde $l = 2$ (como é feito nesta tese). A Eq. 2.39 é desenvolvida para o funcional LDA,

entretanto, é possível também ser aplicada a outros funcionais, como o PBE, alterando apenas a energia $E_{\text{LDA}}[n(\vec{r})]$ para $E_{\text{PBE}}[n(\vec{r})]$

Funcional híbrido de troca e correlação

Os funcionais híbridos, chamados assim por conter uma parte adicional de energia de troca exata, foram criados para melhorar a descrição das propriedades físicas de um sistema como o comprimento de ligação, energia de ionização, frequências vibracionais, entre outros. Além disso, outro parâmetro de extrema importância na caracterização de semicondutores e isolantes, que é a energia da banda proibida, sofre uma melhora considerável. Funcionais como o LDA e o PBE tendem a subestimar fortemente a energia da banda proibida em aproximadamente metade ou até valores superiores quando comparados aos dados experimental. Desta forma, como esta tese envolve principalmente materiais intrinsecamente isolantes, o funcional híbrido é utilizado para melhor descrever o valor da energia da banda proibida. Dentre as diversas formulações de funcionais híbridos, foi escolhido o funcional desenvolvido por Heyd, Scuseria e Ernzenhof, conhecido como HSE06. (62–63)

O funcional HSE06 foi construído a partir do funcional híbrido PBE0, que é definido pela equação:

$$E_{xc}^{PBE0} = \frac{1}{4}E_x^{HF} + \frac{3}{4}E_x^{PBE} + E_c^{PBE}, \quad (2.40)$$

onde E_x^{HF} é a energia de troca exata definida pela Eq. 2.11, e E_x^{PBE} e E_c^{PBE} são a energia de troca e correlação do funcional PBE dados pelas Eqs. 2.34 e 2.28, respectivamente. A quantidade definida para cada um dos termos de troca se baseia em cálculos envolvendo teoria de perturbação no qual fornece a melhor configuração para a energia de átomos e moléculas. (64) Embora o PBE0 melhore a descrição do sistema de maneira geral, o tempo computacional para relizar este tipo de cálculo é muito superior a de um cálculo comum utilizando o PBE, por exemplo. Além disso, alguns testes indicam que para valores grandes de r na Eq. 2.11, o termo exato de troca fica muito próximo dos valores obtidos com o funcional PBE. Desta forma, Heyd, Scuseria e Ernzenhof propuseram separar a parte de troca exata em um termo de curto alcance e um de longo alcance através da função:

$$\frac{1}{r} = \frac{\text{erfc}(\omega r)}{r} + \frac{\text{erf}(\omega r)}{r}, \quad (2.41)$$

onde $\text{erf}(\omega r)$ é a função erro, e $\text{erfc}(\omega r) = 1 - \text{erf}(\omega r)$, sendo que o primeiro termo se refere à parte de longo alcance (LA) e o segundo ao curto alcance (CA). Assim, o valor de ω delimita a interface entre os termos CA e LA, fazendo com que a equação de troca e

correlação do funcional HSE06 possa ser escrita:

$$E_{xc}^{\omega PBE} = aE_x^{HF,CA}(\omega) + (1 - a)E_x^{PBE,LA}(\omega) + E_x^{PBE,LA}(\omega) + E_c^{PBE}, \quad (2.42)$$

onde $a = 1/4$ (valor convencional mostrado acima).

Uma vez que ω pode ser variável na Eq. 2.42, quando se tem a condição $\omega = 0$ o funcional HSE06 retorna ao funcional PBE0, por outro lado, quando $\omega \rightarrow \infty$ o funcional HSE06 tende ao funcional PBE. Vários testes foram realizados por Heyd, Scuseria e Ernzenhof (62–63) alterando o valor de ω , observando-se que o melhor valor possível, que atende a um bom resultado juntamente com um menor custo computacional, é $\omega = 0,11 \text{born}^{-1} = 0,206 \text{Å}^{-1}$. (62–63)

Embora o funcional híbrido HSE06 melhore drasticamente a descrição da energia da banda proibida, não necessariamente os valores chegam a ser comparáveis aos dos experimentais. O valor de a e ω na Eq. 2.42 são obtidos para um conjunto de átomos, moléculas e sólidos, (62–63) e portanto não corrige completamente as propriedades de todos os sistemas, o qual inclui os óxidos transparentes condutores. No entanto, ao conhecer o valor experimental da banda proibida, é possível fazer um ajuste linear, para se obter o valor mais adequado de a para cada sistema, como já realizado em alguns trabalhos, (65) corrigindo por completo o problema da banda proibida. Entretanto, este tipo de ajuste só é possível se o valor da banda proibida for determinada experimentalmente, ou seja, não é possível prever o melhor valor de a para um sistema desconhecido.

2.3 Condições periódicas de contorno

Sólidos cristalinos possuem dimensões macroscópicas e finitas, onde o potencial eletrostático, a distribuição atômica e de carga eletrônica são diferentes nas regiões próximas à superfície e no interior do cristal. Entretanto, devido à natureza macroscópica, o número de átomos perturbados pelos efeitos de superfície é uma pequena fração da quantidade total de átomos. Sendo assim, espera-se que no interior do cristal, propriedades como distribuição de carga, energia por átomo, frequências vibracionais etc, sejam independentes dos efeitos gerados pela superfície, podendo ser tratados como casos à parte.

Para tratar este tipo de sistema, admitiu-se, então, que o interior do cristal é composto por um “cristal infinito”, onde existe um grupo de átomos que se repete infinitamente, recebendo o nome de base, que por sua vez está associada a um conjunto de pontos matemáticos que recebe o nome de rede cristalina. Deste modo, um cristal infinito é definido como a junção de uma rede cristalina e uma base de átomos.

Uma rede cristalina tridimensional é definida por três vetores de translação $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$, (não necessariamente ortogonais), tal que um grupo de átomos associado a um ponto $\vec{R}$

seja o mesmo de um ponto $\vec{R}'$ transladado por um múltiplo inteiro dos vetores $\vec{a}_i$, ou seja:

$$\vec{R}' = \vec{R} + \vec{T} = \vec{R} + u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3, \quad (2.43)$$

onde $\vec{T}$ é o vetor de translação, e u_i são números inteiros.

A célula de menor volume possível, associada a uma base com a menor quantidade de átomos é chamada de célula primitiva, e esta se repete infinitamente dentro da rede cristalina. Para se determinar a célula primitiva de qualquer cristal, basta determinar a célula de Wigner-Seitz (equivalente a célula primitiva) pelo seguinte procedimento: 1) Ao escolher um ponto da rede, ligue todos os pontos vizinhos por um seguimento de reta; 2) Trace um plano perpendicular, passando pelo ponto médio, em cada um dos seguimentos de reta; o volume gerado pelo encontro dos planos é o volume da célula unitária. (26) Para sistemas tridimensionais, é mais conveniente representar uma determinada rede periódica por uma rede de Bravais, que não é necessariamente primitiva. Existem 14 redes de Bravais e são agrupados em sete sistemas: triclínico, monoclínico, romboédrico, ortorrômbico, tetragonal, hexagonal e cúbico.

O potencial gerado pelos núcleos de um determinado sistema também vai possuir a mesma periodicidade das redes de Bravais à qual está associado. Entretanto, a função de onda dos elétrons não segue, necessariamente, esta mesma periodicidade devido à uma mudança de fase. Mesmo assim, é possível descrever a função de onda do elétron para uma rede periódica utilizando o teorema de Bloch

$$\psi(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad (2.44)$$

onde $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ é uma função periódica, com a mesma periodicidade do potencial dos núcleos e $\vec{k}$ são os vetores associados ao momento do cristal.

Devido à periodicidade do sistema, pode-se utilizar a transformada de Fourier para qualquer função $f(\vec{r})$ que descreva uma propriedade física e que possua a mesma periodicidade da rede

$$f(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}}, \quad (2.45)$$

sendo Ω o volume da célula e $\vec{G}$ o vetor de onda no espaço de Fourier ou espaço recíproco. Esta transformada torna a função $f(\vec{r})$ invariante sob qualquer operação de translação $\vec{T}$, fazendo com que todas as propriedades físicas periódicas sejam estudadas unicamente na célula de Bravais.

O vetor $\vec{k}$ apresentado na Eq. 2.44 também pertence ao espaço recíproco e está associado a uma periodicidade do vetor de translação $\vec{G}$ por:

$$\vec{k} = \vec{k}' + \vec{G} = \vec{k}' + v_1\vec{b}_1 + v_2\vec{b}_2 + v_3\vec{b}_3 \quad (2.46)$$

onde v_i são números inteiros e $\vec{b}_i$ são os vetores primitivos no espaço recíproco. Os vetores do espaço real ($\vec{a}_i$) e do espaço recíproco ($\vec{b}_i$) são relacionados através da expressão:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = \delta_{ij} \quad (2.47)$$

onde $\delta_{ij} = 0$ para $i \neq j$ e $\delta_{ij} = 1$ para $i = j$. Assim como no espaço real existe uma célula primitiva associada ao menor volume, e que se repete infinitamente na rede, o espaço recíproco possui uma célula análoga, chamada de primeira zona de Brillouin.

2.4 Função base

Para se resolver a equação de Kohn-Sham (Eq. 2.21) é necessário ter conhecimento do potencial de troca e correlação (já descrito anteriormente), e também da função base que é utilizada para expandir os orbitais de KS. A função base, assim como o termo de troca e correlação, possui varias formulações que vão determinar a eficiência, o custo computacional e também a aplicabilidade em determinados materiais.

A escolha mais direta para a expansão dos orbitais de KS são as funções do tipo hidrogenoides, entretanto as integrações que correlacionam esse tipo de orbital não são analíticas, implicando em um alto custo computacional, restringindo a sua aplicação. Por outro lado, a expansão dos orbitais de KS em funções gaussianas corrige o problema da integração, pois esta possui solução analítica, fazendo com que este tipo de função base seja bastante utilizado, como nos códigos GAUSSIAN, CRYSTAL, QUEST. Orbitais atômicos numéricos é uma outra formulação mais moderna para a expansão dos orbitais de KS, sendo bastante eficiente, embora necessitando um esforço muito grande na pesquisa para se obter um conjunto base que funcione adequadamente. Atualmente, os orbitais atômicos numéricos são empregados em uma grande quantidade de códigos, como FHI-AIMS, OpenMX, SIESTA. Devido a simplicidade em expressar uma função matemática de onda plana, este tipo de função pode ser utilizado também na expansão dos orbitais de KS. Em específico, este tipo de orbital consegue representar sistemas periódicos com uma alta eficiência, como realizados nos códigos VASP, Quantum Espresso, CASTEP, CPMD, entre outros. Desta forma, como esta tese envolve sistemas periódicos, e a maioria dos códigos utilizam ondas planas para expandir os orbitais de KS, aqui é feita uma discussão mais detalhada deste tipo de orbital.

Ondas planas formam um conjunto completo de funções base ortogonais e normalizadas, além de ser uma escolha natural de função base para sistemas periódicos devido ao teorema de Bloch (apresentado na Eq. 2.44). Para esta condição, o termo função de onda que possui a mesma periodicidade da rede cristalina, $u_{\vec{k}}(\vec{r})$, pode ser expandido através das ondas planas por:

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{G}} c_j(\vec{G}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}, \quad (2.48)$$

onde, Ω é o volume da célula unitária e o índice c_j são números complexos. A soma é realizada em todos os vetores $\vec{G}$, que é definido na Eq. 2.46. Desta maneira, ao aplicar a Eq. 2.48 no teorema de Bloch (Eq. 2.44) para os orbitais de KS ($\phi_j^{KS}(\vec{r})$), tem-se:

$$\phi_j^{KS}(\vec{r}, \vec{k}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{G}} c_j(\vec{G}, \vec{k}) e^{i(\vec{G} + \vec{k}) \cdot \vec{r}}, \quad (2.49)$$

onde, os coeficientes c_j tem uma dependência de $\vec{G}$ e $\vec{k}$, pois agora os orbitais de KS são dependentes tanto da mudança de fase gerada pelo vetor $\vec{k}$ quanto da expansão realizada na Eq. 2.48. Portanto, a solução da equação de KS pode ser resumida em encontrar o valor adequado de cada um dos coeficientes c_j para cada um dos pontos $\vec{k}$ do sistema.

Em princípio, a soma da Eq. 2.49 deveria ser realizada para infinitos vetores $\vec{G}$, o que é impossível. Na prática, entretanto, a convergência do potencial efetivo de KS acontece rapidamente com o aumento dos vetores $\vec{G}$, permitindo uma truncagem dos mesmos. Logo, a energia de corte do sistema é dependente apenas da energia cinética, e que para cada ponto $\vec{k}$ deve satisfazer

$$E_c > \frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}|^2, \quad (2.50)$$

ou seja, apenas a função de onda dos elétrons com energia inferior à uma energia de corte que são descritas por ondas planas. Desta maneira, a quantidade de ondas planas no sistema é dependente da célula cristalina, uma vez que E_c depende de $\vec{G}$, e também do número de pontos $\vec{k}$ usados para descrever o sistema.

Por outro lado, o número de pontos $\vec{k}$ do sistema também deveria ser infinito, pois as propriedades físicas observáveis dependem diretamente da integração da zona de Brillouin. Entretanto, a quantidade de pontos $\vec{k}$ também pode ser reformulada, onde a integrada da zona de Brillouin ($\int_{ZB} d^3k$) pode ser rescrita como uma soma de pontos $\vec{k}$ especiais ponderada ($\sum_{\vec{k}} w_{\vec{k}}$), onde $w_{\vec{k}}$ indica o peso de cada um dos pontos $\vec{k}$.

Desta forma, as ondas planas se mostram um conjunto de função base muito importante e de extrema aplicabilidade, entretanto alguns pontos ainda dificultam esse processo. Devido a alta energia cinética dos elétrons próximos a região do núcleo, a função de onda que os descrevem possuem rápidas oscilações no espaço, o que requer uma gigantesca quantidade de ondas planas para descrever esta região. Além disso, esta região é praticamente não afetada pelas ligações químicas do sistema, fazendo com que as funções de ondas não sofram alterações. Por outro lado, a região de valência, ou seja, a região que participa efetivamente das ligações químicas, possuem as funções de ondas mais suaves devido a baixa energia cinética dos elétrons, requerendo uma quantidade não muito grande de ondas planas para descrevê-la. Assim, o empecilho na utilização das ondas planas está em descrever a região próxima ao núcleo.

Para contornar este problema, alguns métodos podem ser utilizados,* dentre eles

* Os métodos descritos são alternativas para descrever a região próxima ao núcleo e os estados de valência,

está o método pseudopotenciais (PP). Neste tipo de método o potencial real próximo ao núcleo atômico é substituído por um pseudopotencial, de natureza mais suave, até um determinado raio de corte, que delimita a região de caroço e de valência. Desta maneira, toda a função base pode ser expressa por ondas planas, utilizando uma quantidade não muito grande para poder descrever o sistema. Entretanto, a mudança do potencial real por um pseudopotencial faz com que as informações da região próxima ao núcleo atômico sejam perdidas, o que caracteriza a principal desvantagem deste método.

Uma segunda alternativa é utilizar o método de ondas planas linearizadas aumentadas (*linearized augmented plane wave* - LAPW). Este método se constitui em separar e tratar diferentemente as regiões próximas aos núcleos (região atômica) e as regiões de ligações (região intersticial). Nas regiões próximas aos núcleos, um raio de corte delimita uma esfera em torno de cada núcleo, sendo chamadas de esferas de aumento. As funções base para descrever esta região são funções atômicas multiplicadas por harmônicos esféricos. Em contraste, a função base para descrever a região fora das esferas de aumento, chamadas de função envelope, pode ser as ondas planas. As soluções parciais para cada uma das regiões são combinadas na interface entre a região atômica e intersticial.

Além desses métodos, também se destaca o método dos projetores de onda aumentada (*Projected Augmented Waves* - PAW) o qual é utilizado nesta tese e é discutido com mais detalhes na subseção seguinte.

2.4.1 Método dos projetores de onda aumentado

O método dos projetores de onda aumentado (*Projected Augmented Waves* - PAW), desenvolvido por Blöchl em 1994, (66) combina as características do método pseudopotencial (PP) com o método LAPW. Deste modo, existe uma distinção na descrição dos elétrons que ocupam posições próximas aos núcleos e elétrons que participam efetivamente de ligações químicas. Em torno de cada núcleo a no sistema, uma esfera de raio R_c^a delimita a interface entre a região de aumento ($r < R_c^a$) e uma região de interstício ($r > R_c^a$) no qual a função de onda para cada uma das regiões recebe um tratamento diferente. Embora este procedimento seja aplicado, todos os elétrons são levados em consideração no método PAW, portanto caracterizando um cálculo do tipo *all electron* - AE.

A função de onda para um único elétron (ψ_n) de um sistema pode ser escrita através da aplicação de uma transformação linear (τ) em uma função de onda auxiliar ($\tilde{\psi}_n$).*

$$|\psi_n\rangle = \tau|\tilde{\psi}_n\rangle. \quad (2.51)$$

entretanto não quer dizer que são aplicados exclusivamente em sistemas onde as ondas planas são tratadas como função base.

* Nas próximas seções será utilizada a notação de braknet.

O operador τ modifica apenas as funções de onda que estão próximas ao núcleo, tendo então a forma $\tau = 1 + \sum_a \tau^a$, onde τ^a é uma transformação centrada nos núcleos dos átomos, válida somente para a região de aumento.

A função de onda auxiliar, que neste método é descrita por uma combinação linear de ondas planas, é válida tanto para a região dentro das esferas de aumento quanto para a região intersticial. Entretanto, como já mencionado, é necessário utilizar-se uma grande quantidade de ondas planas para descrever a região próxima dos núcleos atômicos. Desta forma para contornar este problema, o método PAW utiliza uma nova função de onda chamada de função de onda parcial, que dentro das esferas de aumento é definida por:

$$|\psi_n\rangle = \tau|\tilde{\psi}_n\rangle = \sum_i c_i^a |\phi_i^a\rangle, \quad (2.52)$$

onde, a escolha natural para ϕ_i^a é a solução da equação radial de Schrödinger multiplicada pelos harmônicos esféricos, para átomos isolados. Uma vez que a região dentro das esferas de aumento está sendo descrita por ondas planas através da Eq. 2.51 e também pela solução numérica do átomo livre, Eq. 2.52, é necessário utilizar uma terceira função de onda para corrigir essa dupla descrição. Sendo assim, é possível também fazer uma mudança na pseudo função de onda, que é utilizada para tal finalidade, escrevendo uma pseudo função de onda auxiliar (dentro das esferas de aumento):

$$|\tilde{\psi}_n\rangle = \sum_i c_i^a |\tilde{\phi}_i^a\rangle. \quad (2.53)$$

Utilizando as equações 2.51, 2.52 e 2.53, obtém-se:

$$|\psi_n\rangle = |\tilde{\psi}_n\rangle - \sum_i c_i^a |\tilde{\phi}_i^a\rangle + \sum_i c_i^a |\phi_i^a\rangle. \quad (2.54)$$

Os coeficientes c_i^a podem ser encontrados utilizando uma função projetora, $\tilde{p}_i^a$, de tal modo que $c_i^a = \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi} \rangle$. Este projetores, devem satisfazer duas condições: (1) $\sum_i^a |\tilde{\phi}_i^a\rangle \langle \tilde{p}_i^a| = 1$; e (2) $\langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\phi}_j^a \rangle = \delta_{ij}$, além de serem nulos para a região fora da esfera de aumento. Utilizando estas condições na Eq. 2.54 obtém-se a equação para descrever a função de onda do método PAW:

$$|\psi_n\rangle = |\tilde{\psi}_n\rangle + \sum_a \sum_i (|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle) \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi} \rangle. \quad (2.55)$$

Sendo assim, a função de onda exata pode ser escrita como uma combinação de uma função de onda auxiliar (ondas planas), adicionando termos referentes à descrição da função de onda próximas aos núcleos (funções de ondas parciais) e subtraindo o termo adicionado pelas ondas planas nesta mesma região (pseudo função de onda auxiliar, ou função de onda cancelamento). Uma representação esquemática da Eq. 2.55 é mostrada na Figura 2.1. Vale ressaltar que fora das esferas de aumento, a pseudo função auxiliar é

Figura 2.1 – Representação esquemática do método PAW, mostrando como a função de onda exata é obtida a partir da função de onda auxiliar, funções de onda parciais e função de onda cancelamento.

Fonte: Elaborada pelo autor.

igual a função auxiliar, resultando que a região de interstício é descrita apenas por uma combinação linear de ondas planas, como mostrados pela Eq. 2.49, sob todas as condições discutidas na seção 2.4.

2.5 Propriedades ópticas

Como mencionado no Capítulo 1, para se melhorar as propriedades dos óxidos transparentes condutores, duas linhas podem ser atacadas, a primeira delas está relacionada à condutividade elétrica, e a segunda à transparência no espectro visível. Além disso, como também comentado, esta tese tem o foco direcionado para o segundo ponto levantado, logo o entendimento das propriedades ópticas de um ponto de vista da mecânica quântica é necessário. Sendo assim, nesta seção é feito uma discussão das principais equações que são utilizadas para descrever as características ópticas da matéria. Um detalhamento mais técnico, tendo as equações derivadas com um refinamento maior são apresentadas no Apêndice B.

Partindo da formulação da matriz dielétrica microscópica na aproximação da fase aleatória (*random phase approximation* - RPA) esta pode ser expressa por (67)

$$\varepsilon_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{q},\omega) = \delta_{\vec{G}\vec{G}'} - \frac{4\pi e^2}{|\vec{G} + \vec{q}||\vec{G}' + \vec{q}|} \chi_{\vec{G}\vec{G}'}^0(\vec{q},\omega), \quad (2.56)$$

onde $\vec{G}$ e $\vec{G}'$ são os vetores da rede recíproca e $\vec{q}$ é o vetor de Bloch da onda incidente. A matriz $\chi_{\vec{G},\vec{G}'}^0(\vec{q},\omega)$ é a matriz susceptibilidade elétrica irreduzível para um sistema de partícula independente, obtida por Adler (68) e Wiser (69) e dada por

$$\chi_{\vec{G}\vec{G}'}^0(\vec{q},\omega) = \frac{1}{\Omega} \sum_{n,n',\vec{k}} 2w_{\vec{k}}(f_{n'\vec{k}+\vec{q}} - f_{n\vec{k}}) \frac{\langle \psi_{n'\vec{k}+\vec{q}} | e^{i(\vec{q}+\vec{G})\cdot\vec{r}} | \psi_{n\vec{k}} \rangle \langle \psi_{n\vec{k}} | e^{-i(\vec{q}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} | \psi_{n'\vec{k}+\vec{q}} \rangle}{\epsilon_{n'\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{n\vec{k}} - \omega - i\eta}, \quad (2.57)$$

onde η é um número infinitesimal, Ω é o volume da célula unitária, $w_{\vec{k}}$ são os pesos dos pontos $\vec{k}$, f é o peso da função de Fermi-Dirac, ou seja, $f = 1$ para estados ocupados

enquanto $f = 0$ para estados desocupados. O fator 2 antes do termo $w_{\vec{k}}$ indica que a equação representa um sistema com degenerescência de spin. O autovalor do n -ésimo estado com vetor de Bloch $\vec{k}$ ($\vec{k} + \vec{q}$) é dado por $\epsilon_{n\vec{k}}$ ($\epsilon_{n'\vec{k}+\vec{q}}$). Vale ressaltar aqui que ω tem dimensão de energia.

É possível reescrever a função de onda da Eq. 2.57 utilizando a função de onda com a periodicidade do sistema através do teorema de Bloch, sendo assim

$$\langle \psi_{n'\vec{k}+\vec{q}} | e^{i(\vec{q}+\vec{G})\cdot\vec{r}} | \psi_{n\vec{k}} \rangle = \langle u_{n'\vec{k}+\vec{q}} | e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} | u_{n\vec{k}} \rangle. \quad (2.58)$$

Para se obter a matriz dielétrica macroscópica, ou seja, a grandeza física que realmente pode ser medida, toma-se o inverso da matriz dielétrica microscópica sob a condição de que o vetor de Bloch da onda incidente, $\vec{q}$, seja zero. Com esta aproximação, o comprimento da onda do fóton incidente se torna muito maior que as dimensões da célula unitária, fazendo com que os átomos da célula fiquem sob ação de um campo elétrico praticamente constante (aproximação por dipolo). Assim

$$\frac{1}{\epsilon_{mac}(\hat{q}, \omega)} = \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} \epsilon_{00}^{-1}(\vec{q}, \omega). \quad (2.59)$$

Na Eq. 2.59 os efeitos de campo local, que estão associados a fenômenos não homogêneos da matéria sob ação de um campo elétrico, são levados em consideração, e a parte que representa este efeito na matriz dielétrica são os termos fora da diagonal principal. Entretanto, para a maioria das aplicações, e inclusive desta tese, o efeitos de campo local é desprezado, e sob esta condição pode-se reescrever a Eq. 2.59 como

$$\epsilon_{mac}(\hat{q}, \omega) \approx \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} \epsilon_{00}(\vec{q}, \omega). \quad (2.60)$$

Com estas simplificações, juntamente com a mudança da função de onda da Eq. 2.58, é possível reescrever a parte imaginária da matriz dielétrica macroscópica (Eq. 2.56 e Eq. 2.57) como sendo

$$\epsilon_{mac}^{(2)}(\hat{q}, \omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} \frac{1}{|\vec{q}|^2} \sum_{c,v,\vec{k}} 2w_{\vec{k}} \delta(\epsilon_{c\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{v\vec{k}} - \omega) |\langle u_{c\vec{k}+\vec{q}} | u_{v\vec{k}} \rangle|^2, \quad (2.61)$$

onde os índices v e c indicam se um determinado estado está na banda de valência ou condução. A função delta de Kronecker indica que $\epsilon^{(2)}(\hat{q}, \omega)$ é diferente de 0 somente se a diferença entre a energia de um estados da banda de valência e um estado da banda de condução for idêntica à energia do fóton incidente (ω). Embora o limite de $\vec{q}$ tenda a zero na Eq. 2.61, a matriz dielétrica macroscópica ainda é dependente da direção do vetor $\hat{q}$, e como a matriz dielétrica macroscópica é um tensor, é possível reescrever esta variável em

função das direções

$$\varepsilon_{mac}(\hat{q}, \omega) = \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} \varepsilon_{mac}(\vec{q}, \omega) = \sum_{\alpha, \beta} \hat{q}_\alpha \varepsilon_{\alpha\beta}(\omega) \hat{q}_\beta, \quad (2.62)$$

onde, α e β indicam as direções onde o vetor $\vec{q}$ está sendo projetado. Logo, a matriz dielétrica imaginária macroscópica pode ser rescrita utilizando a notação tensorial, obtendo-se

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} \frac{1}{q^2} \sum_{c,v,\vec{k}} 2w_{\vec{k}} \delta(\epsilon_{c\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{v\vec{k}} - \omega) \langle u_{c\vec{k}+\vec{e}_{\alpha q}} | u_{v\vec{k}} \rangle \langle u_{c\vec{k}+\vec{e}_{\beta q}} | u_{v\vec{k}} \rangle^*. \quad (2.63)$$

Os vetores $\vec{e}_\alpha$ são os vetores unitários das direções cartesianas. Uma vez conhecido a parte imaginária da constante dielétrica é simples determinar a parte real através da transformação de Kramers-Kronig

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^{(1)}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega') \omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (2.64)$$

Além disso, é possível restringir os vetores $\vec{k}$ da Eq. 2.63 para apenas a primeira zona de Brillouin, reduzindo o custo computacional.

Portanto, conhecendo a constante dielétrica real e imaginária, é possível calcular os coeficientes de absorção óptica pela relação (70)

$$A_{\alpha\beta} = \frac{\omega \sqrt{2[|\varepsilon_{\alpha\beta}(\omega)| - \Re \varepsilon_{\alpha\beta}(\omega)]}}{c}. \quad (2.65)$$

Vale ressaltar, que em algumas situações (especialmente nos óxidos transparentes condutores), a identificação do valor preciso da banda proibida óptica não é tão trivial utilizando apenas o coeficiente de absorção óptico. Para auxiliar neste problema, é preciso também analisar os elementos de matriz de transição, que são os termos envolvidos apenas no produto das funções de onda da Eq. 2.63.

2.6 Parâmetros computacionais

Os cálculos realizados neste trabalho de doutorado são baseados na teoria do funcional da densidade, utilizando o funcional de troca e correlação desenvolvidos por Perdew-Burke-Ernzerhof PBE, (57) apresentado na seção 2.2.3. Além disso, para algumas situações, claramente enunciadas ao longo do texto, utilizo-se também o modelo de Hubbard proposto por Dudarev (61) para artificialmente modificar a posição do orbital d de alguns elementos químicos. A equação de Kohn-Sham (52–53) foi resolvida através do método de projetores de onda aumentado (PAW), (66, 71) que está descrito na seção 2.4.1. Este método foi implementado no código Vienna *ab-initio* simulation package - VASP. (72–73) o qual foi

escolhido para o desenvolvimento desta tese.

Como descrito também na seção 2.4.1, para se resolver a equação de KS através do método de projetores de ondas aumentadas, é necessário ter conhecimento dos projetores de onda. Estes projetores, que não obrigatoriamente são únicos para cada elemento químico, já são fornecidos juntamente com o software VASP. Sob esta condição, alguns projetores distintos foram utilizados ao longo desta tese de doutorado, sendo que nos dois últimos Capítulos de resultados, a formulação mais moderna do projetor é utilizada. Estes projetores mais modernos conseguem descrever melhor os estados não ocupados muito acima do nível de Fermi, fazendo com que algumas propriedades eletrônicas, como a banda proibida seja melhor descrita. Nos sistemas discutidos nesta tese, a melhora da energia da banda proibida, com apenas a alteração do projetor de onda, pode chegar a até 4,12 % (situação do In_2O_3 bixbyite). Por outro lado, os parâmetros de rede são pouco afetados, mas ainda sofre uma melhora de em torno de 0,30 %. Desta forma, estas mudanças nas propriedades eletrônicas justificam a alteração dos projetores de onda para sua formulação mais moderna.

Além disso, dentro da mesma formulação dos projetores de onda, a quantidade de elétrons para um determinado elemento químico pode ser alterada, onde por exemplo, elétrons d podem estar na região de valência, participando efetivamente das ligações químicas, ou na região de caroço. Para algumas das situações, que está bem definida ao longo do texto, a alteração do número de elétrons de valência via projetores é realizada. De forma resumida, os diferentes projetores são mostrados na Tabela 2.1, juntamente com a distribuição eletrônica dos elétrons de valência e a energia de corte máxima fornecida pelo VASP. Vale ressaltar que a formulação mais moderna recebe o índice GW .

Para se determinar o volume da célula unitária, e por consequência os parâmetros de rede de cada um dos sistemas, o tensor de estresse (74–76) e as forças em cada um dos átomos ($< 0,010 \text{ eV } \text{\AA}^{-1}$) foram minimizados. Devido à baixa convergência do tensor de estresse com o número de ondas planas, foi necessário utilizar um valor de energia de corte equivalente a 1,5 vezes a energia de corte máxima dos estados do O ou O_{GW} fornecidos pelo VASP, e que são mostradas na última coluna da Tabela 2.1.* Este valor da energia de corte, assim como um malha de $3 \times 3 \times 3$ pontos $\vec{k}$ para o In_2O_3 bixbyite, e a mesma densidade para os demais sistemas, são necessários para garantir a convergência dos parâmetros estruturais conforme mostrado no Apêndice A.

Para descrever as propriedades eletrônicas, como a densidade de estados e estrutura de bandas, assim como as propriedades ópticas, não é necessário mais utilizar um alto valor de energia de corte, uma vez o tensor de estresse não é mais calculado. Desta forma, é possível garantir a convergência dos cálculos ao mesmo tempo com uma redução do custo computacional, fazendo a energia de corte ser igual a 1,125 vezes a energia de corte

* A energia de corte do O é a maior dentro todos os átomos utilizando o mesmo tipo de projetor, ou seja, projetores com e sem o índice GW .

Tabela 2.1 – Elementos químicos utilizados nesta tese, juntamente com os respectivos tipos de projetores (fornecidos pelo software VASP), elétrons de valência e a energia de corte máxima (ENMAX) informada pelo VASP. Os projetores com os índices $_{GW}$ são mais modernos e fornecidos mais recentemente.

Elemento	POTCAR	Valência	ENMAX (eV)
O	POTCAR-O	$2s^2 2p^4$	400,000
O	POTCAR-O _{GW}	$2s^2 2p^4$	414,635
Al	POTCAR-Al	$3s^2 3p^1$	240,300
Al	POTCAR-Al _{GW}	$3s^2 3p^1$	240,300
Zn	POTCAR-Zn _d	$3d^{10} 4s^2$	276,723
Zn	POTCAR-Zn _d -GW	$3d^{10} 4s^2$	328,191
Ga	POTCAR-Ga	$4s^2 4p^1$	134,678
Ga	POTCAR-Ga _d	$3d^{10} 4s^2 4p^1$	282,691
Ga	POTCAR-Ga _d -GW	$3d^{10} 4s^2 4p^1$	404,602
In	POTCAR-In	$5s^2 5p^1$	95,934
In	POTCAR-In _d	$4d^{10} 5s^2 5p^1$	239,211
In	POTCAR-In _d -GW	$4d^{10} 5s^2 5p^1$	278,624
Sn	POTCAR-Sn _d	$4d^{10} 5s^2 5p^2$	241,083
Sn	POTCAR-Sn _d -GW	$4d^{10} 5s^2 5p^2$	260,066

Fonte: Elaborada pelo autor.

máxima fornecida pelo VASP. Além disso, para uma melhor descrição da zona de Brillouin, a densidade de pontos $\vec{k}$ é dobrada para cada um dos sistemas, e isto equivale a uma malha de $4 \times 4 \times 4$ pontos $\vec{k}$ para o In₂O₃ bixbyite.

Dentre todos os problemas propostos a serem tratados durante o doutorado, o software VASP foi a escolha mais adequada, uma vez que é desenvolvido para sistemas periódicos. Além disso, este software vem se destacando devido aos ótimos resultados alcançados juntamente com uma boa eficiência na paralelização computacional dos cálculos. Entretanto, mesmo com as boas características do VASP, foi necessário realizar algumas alterações no código para obter informações não fornecidas diretamente. Dentre elas está a modificação do tensor de deformação, para fins de forçar a estrutura cristalina não sofrer alteração bruscas, mantendo a simetria original da célula. Também, o código foi alterado para se ter acesso aos elementos de matriz de transição, que são fundamentais para o estudo das propriedades ópticas. Além disso, uma correção de um *bug* relacionado ao parâmetro *CSHIF*, que é responsável pela suavização da matriz dielétrica, foi reportada ao Dr. Kresse Georg, criador do VASP, que será implementados nas novas versões do código. Neste *bug*, valores muito pequenos do *CSHIF* faziam a amplitude da matriz dielétrica imaginária assumir valores muito maiores dos que os valores reais, criando uma inconsistência em todas as análises das propriedades ópticas.

Todos os cálculos foram realizados no *cluster* computacional do Grupo de Teoria Quântica de Nanomateriais (QTNano), que está hospedado no Instituto de Ciências Matemáticas e Computação (ICMC) da Universidade de São Paulo (USP), campus de São Carlos, e também no *cluster* AGUÍÁ do Laboratório de Computação Científica Avançada

(LCCA) da USP, campus de São Paulo.

Capítulo 3

Propriedades estruturais e eletrônicas de óxidos unários

Como mencionado no Capítulo 1, as estruturas cristalinas tem um papel fundamental na determinação das propriedades físicas e químicas de um material. Desta forma, neste Capítulo é apresentado as principais características estruturais, descrevendo as configurações cristalinas, comparando-as com os dados experimentais, dos óxidos unários: Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , SnO_2 e ZnO . Juntamente, as propriedades eletrônicas, como a estrutura de banda e densidade de estados são apresentadas para cada um dos sistemas mencionados. Além disso, neste Capítulo é determinado o mecanismo que leva a estrutura gallia ser mais estável que as estruturas corundum e bixbyite para o Ga_2O_3 , resolvendo um dos problemas discutidos no Capítulo 1.

3.1 Configurações cristalinas dos óxidos unários

Em temperatura e pressão ambiente, o Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , SnO_2 e ZnO são encontrados nas estruturas cristalinas romboédrica corundum ($R\bar{3}c$, $Z = 2$), (23) monoclinica gallia ($C2/m$, $Z = 2$), (24) cúbica de corpo centrada bixbyite ($Ia\bar{3}$, $Z = 8$), (25) tetragonal rutilo ($P4_2/mnm$, $Z = 2$) (77) e hexagonal wurtzita ($P6_3mc$, $Z = 2$) (36) respectivamente, onde o grupo espacial e o número de fórmulas unitárias estão indicados entre parênteses. Essas estruturas são mostradas na Figura 3.1 [†].

A estrutura corundum é composta por um único sítio não equivalente de Al, sendo que estes átomos estão ligados a seis átomos de O formando um octaedro distorcido. Por outro lado, cada O se liga a quatro Al, formando sítios tetraédricos distorcidos. A estrutura bixbyite é derivada da estrutura fluorita com 25 % de vacâncias de O ordenadas. (25). O ambiente químico local desta estrutura, é similar à da estrutura corundum, pois apenas sítios octaédricos de In e tetraédricos de O são observados. No entanto, nos sítios catiônicos, existe uma composição de 75 – 25 % de octaedros distorcidos e perfeitos, [‡] respectivamente,

[†] Todas as figuras relacionadas as estruturas cristalinas, nesta tese, foram geradas utilizando o *software Visualization for Electronic and STructural Analysis* - VESTA.

[‡] Octaedros perfeitos significam que os seis átomos de O estão distribuídos equidistantes do cátion.

Figura 3.1 – Estruturas cristalinas mais estáveis para Al_2O_3 (corundum), Ga_2O_3 (gallia), In_2O_3 (bixbyite), SnO_2 (rutile) e ZnO (wurtzita). Os grupos espaciais para cada um dos óxidos está indicado na parte inferior. As esferas vermelhas de menor raio indicam os átomos de O para todas as estruturas, enquanto as esferas azuis, verdes, roxas, amarelas e cinzas indicam os átomos de Al, Ga, In, Sn e Zn, respectivamente.

Fonte: Elaborada pelo autor.

uma consequência das vacâncias ordenadas de O. Diferentemente das estruturas corundum e bixbyite, a estrutura gallia do Ga_2O_3 possui dois sítios catiônicos distintos. Em um deles, o Ga está rodeado por quatro O, formando um tetraedro ideal, enquanto no outro sítio as ligações entre Ga e O formam octaedros distorcidos. Esta diferença do número de vizinhos mais próximos para cada Ga também influencia diretamente na coordenação dos O, uma vez que a regra do octeto deve ser sempre satisfeita. Desta forma, para satisfazer esta condição, dois sítios distintos de O são observados, onde em um deles o O se liga a quatro Ga formando um tetraedro distorcido, e no outro o O se liga a apenas três Ga por ligações trigonais.

A estrutura rutile do SnO_2 e wurtzita do ZnO são muito mais simples que as apresentadas anteriormente, devido a uma quantidade menor de átomos por célula unitária. No caso da estrutura cristalina tetragonal rutile, existe um único sítio não equivalente de Sn, sendo que este átomo é ligado a seis O, formando um octaedro perfeito. Em contraste, o O neste sistema se liga a apenas três átomos de Sn em uma ligação trigonal planar quase perfeita devido a uma hibridização do tipo sp^2 . Embora as três ligações estejam no mesmo plano, o ângulo formado entre elas difere um pouco do valor ideal de 120° , causando uma leve distorção. A estrutura wurtzita do ZnO também é composta apenas por um único sítio catiônico, onde estes átomos se ligam aos O formando tetraedros perfeitos. Este tipo de estrutura, dentre os sistemas estudados nesta tese, é único que possui a coordenação do O igual ao do cátion, portanto, cada O também liga-se a quatro Zn formando tetraedros perfeitos.

Uma vez conhecida cada uma das estruturas cristalinas mais estáveis do Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , SnO_2 e ZnO , estas foram otimizadas utilizando a DFT com o funcional de troca e correlação PBE, onde o tensor de estresse e também as forças em cada um dos átomos foi minimizada. Os resultados teóricos para os parâmetros de rede de cada um dos sistemas, juntamente com os seus respectivos valores experimentais, são mostrados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Parâmetros de rede a_0 , b_0 , c_0 , β otimizados, juntamente com o desvio dos resultados experimentais (mostrados entre parênteses), número de coordenação efetivo (NCE) para os átomos de Al, Ga, In, Sn e Zn, e comprimento de ligação médio d_m separando os átomos de Al, Ga, In, Sn e Zn do O mais próximo para todos os sítios não equivalentes. Os dados experimentais para cada uma das estruturas são mostrados também entre parênteses. (23–25)

Sistema	Estrutura	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	β (graus)	NCE	d_m (Å)
Al ₂ O ₃	$R\bar{3}c$	4,81 (1,05%)		13,12 (1,00%)		5,82	1,92
	$R\bar{3}c$ (23)	(4,76)		(12,99)		(5,76)	(1,86)
Ga ₂ O ₃	$C2/m$	12,46 (1,88%)	3,09 (1,64%)	5,88 (1,38%)	103,70	3,99, 5,81	1,87, 2,02
	$C2/m$ (24)	(12,23)	(3,04)	(5,80)	(103,70)	(3,99), (5,81)	(1,84), (1,98)
In ₂ O ₃	$Ia\bar{3}$	10,30 (1,78%)				5,94, 6,00	2,21, 2,21
	$Ia\bar{3}$ (25)	(10,12)				(5,94), (6,00)	(2,17), (2,19)
SnO ₂	$P4_2/mnm$	4,83 (1,90%)		3,24 (1,57%)		6,00	2,10
	$P4_2/mnm$ (77)	(4,74)		(3,19)		(6,00)	(2,05)
ZnO	$P6_3mc$	3,28 (0,92%)		5,30 (1,92%)		4,00	2,00
	$P6_3mc$ (36)	(3,25)		(5,20)		(4,00)	(1,98)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para o In₂O₃ bixbyite (considerando-o como referência), o dado do parâmetro de rede a_0 encontrado nesta tese para o funcional PBE é 10,30 Å, o que concorda com resultados anteriores da literatura para o mesmo funcional, onde se obtiveram 10,31 Å. (78–79) Por outro lado, outros funcionais como a LDA ou HSE06 resultam em parâmetro de rede inferiores ao do PBE, sendo que para o caso da LDA obtêm-se em torno de 10,08 Å (78, 80) enquanto para o híbrido HSE06 10,23 Å, (81). Neste contexto, ao comparar os resultados desta tese, e os da literatura, com o valor experimental ($a_0 = 10,12$ Å) (25), observa-se que o funcional PBE tende a superestimar o valor de a_0 , enquanto a LDA de subestimar. De fato, este comportamento já é esperado dos funcionais LDA e PBE, embora não seja sempre válido. (82) O funcional híbrido HSE06, como discutido no Capítulo 2, utiliza parte das energias do funcional PBE (energia completa de correlação e parte da de troca) com a adição uma energia troca exata não local. Uma vez que o funcional PBE tende a superestimar a energia de troca, o procedimento realizado pelo funcional híbrido melhora a descrição deste termo, reduzindo assim o valor do comprimento de ligação e, por consequência o parâmetro de rede. Desta forma, é esperado também que o parâmetro de rede dos dados com funcional híbrido sejam menores que os do PBE.

Embora a discussão anterior tenha se restringido ao In₂O₃ bixbyite, existe uma consistência dos parâmetros de rede obtidos para os demais sistemas desta tese, quando comparadas aos dados da literatura, ou com relação a mudança dos funcionais LDA e híbridos. (35, 45, 83–84) Sendo assim, os resultados encontrados aqui estão em comum acordo com os dados da literatura.

Ao comparar todos os resultados teóricos dos parâmetros de rede com os respectivos valores experimentais, observa-se uma alta consistência dos dados. O maior e menor desvio acontece para o c_0 e a_0 do ZnO wurtzita (não está sendo considerado o valor do ângulo β da gallia Ga₂O₃) com superestimação de 1,92 % e 0,92 %, respectivamente.

Portanto, além dos parâmetros de rede de todos os óxidos aqui apresentados estarem coerentes com resultados anteriores da literatura, eles também estão coerentes com os dados experimentais, tendo uma superestimação pequena.

A discussão anterior se atentava unicamente para os parâmetros de rede de cada um dos sistemas, no entanto, as informações do ambiente químico local também são de extrema importância, não apenas para as características estruturais, mas também para as propriedades eletrônicas e ópticas. Sendo assim, para se analisar este tipo de informação, o conceito de coordenação e de coordenação efetiva precisa ser introduzido.

Na definição usual de número de coordenação (NC), considera-se que o átomo i se liga ao átomo j , desde que a distância de ligação d_{ij} seja menor que um dado valor admitido como comprimento de corte (d_{cort}). Desta forma, todos os átomos dentro da esfera determinada por d_{cort} serão os vizinhos mais próximos de i , e o peso de cada ligação d_{ij} é considerada o mesmo. Esse modelo funciona muito bem para sistemas nos quais os átomos j estão igualmente espaçados em torno do átomo i , como nos metais em estruturas cúbicas de corpo centrado, hexagonais compactas, etc., entretanto isso não se aplica à estruturas mais complexas como as apresentadas nesta tese. Para contornar esse problema, o conceito de número de coordenação efetiva (NCE) é aplicada, (85) permitindo uma melhor descrição principalmente de poliedros (octaedros, tetraedros, entre outros) distorcidos, que representam o ambiente químico dos cátions e ânions. No conceito de NCE, o peso de cada ligação entre o átomo i e j varia conforme a distância d_{ij} , tal que, átomos mais próximos ao átomo i possuem um peso maior (ligação química mais forte), enquanto átomos mais distantes possuem pesos menores (ligação química mais fraca). O valor do NCE é definido como a soma dos pesos de cada uma das ligações e, portanto, não é necessariamente um número inteiro.

Devido a relação do NCE com o peso das ligações, a função escolhida para obter tais pesos influencia diretamente nos resultados. Para esta tese, foi utilizado uma função exponencial como as suas componentes elevados a sexta potência, o qual também foi utilizado por Da Silva et al. (85) e testado cuidadosamente para boa parte das redes de Bravais. Sendo assim, o NCE utilizado é determinado pela equação:

$$NCE = \sum_j \exp[1 - (\frac{d_{ij}}{d_m^i})^6], \quad (3.1)$$

onde d_{ij} é a distância entre o átomo i e j , e d_m^i é o comprimento de ligação médio em torno do átomo i , definido por:

$$d_m^i = \frac{\sum_j d_{ij} \exp[1 - (\frac{d_{ij}}{d_m^i})^6]}{\sum_j \exp[1 - (\frac{d_{ij}}{d_m^i})^6]}. \quad (3.2)$$

Desta forma, o valor de d_m^i é obtido auto consistentemente, (85) uma vez que d_m^i depende

dele mesmo. Estas equações foram aplicadas às estruturas teóricas e experimentais e os resultados também estão indicados na Tabela 3.1.

Em estruturas cristalinas que são compostas por ligações entre o cátions e O formando octaedros distorcidos, como o Al_2O_3 corundum, Ga_2O_3 gallia e In_2O_3 bixbyite, é possível identificar esta distorção pelo valor não inteiro do NCE, e próximo de seis. Este resultado indica que os átomos de O não estão equidistantes do cátion, resultando portanto em um poliedro distorcido. Por outro lado, os cátions dos octaedros perfeitos da estrutura bixbyite e rutilo possuem NCE igual a seis, consequentemente todos os O estão equidistantes do cátion. * A mesma ideia é válida para os sítios tetraédricos, sendo que estes poliedros, tanto no Ga_2O_3 gallia quanto no ZnO wurtzita, são perfeitos. Ao se comparar o NCE dos resultados teóricos, com os dados experimentais, verifica-se que o funcional PBE além de descrever bem os parâmetros de rede, também consegue reproduzir o ambiente químico local dos óxidos. O maior erro acontece para o Al_2O_3 corundum, sendo que os dados teóricos preveem uma estrutura cristalina 1,04 % mais compacta, uma vez que o NCE teórico é superior ao experimental.

Uma vez que o ambiente químico local teórico e experimental são praticamente idênticos, a superestimação do parâmetro de rede teórico só pode estar vinculado à também superestimação do comprimento de ligação entre o cátion e o O. De fato, esta ideia é comprovada pelos valores do comprimento médio de ligação mostrados na Tabela 3.1. Diferentemente do parâmetro de rede, o comprimento médio de ligação possui um erro teórico superior, variando entre 0,91 – 3,23 % para o In_2O_3 bixbyite (sítio octaédrico perfeito) e Al_2O_3 corundum, respectivamente.

Portanto, de uma maneira geral, pode-se dizer que os valores teóricos encontrados nesta tese estão em comum acordo com os dados da literatura e também com os resultados experimentais. Tanto o parâmetro de rede quanto o ambiente químico local são bem descritos pelo funcional PBE.

3.2 Propriedades eletrônicas: estrutura de bandas e densidade de estados

Na Figura 3.2 são mostradas as estruturas de bandas para o Al_2O_3 corundum, Ga_2O_3 gallia, In_2O_3 bixbyite, SnO_2 rutilo e ZnO wurtzita, respectivamente. As primeiras zonas de Brillouin para cada um dos sistemas, juntamente com as linhas utilizadas para gerar as Figuras 3.2 são mostradas apenas no Apêndice C. Pode-se observar que para todos os sistemas a banda de condução em torno do ponto Γ possui um comportamento parabólico bem pronunciado, sendo que o mínimo da banda de condução (MBC) é isotrópico e localizado no ponto Γ . Além disso, a segunda banda de condução está localizada distante

* Vale ressaltar que o NCE leva em consideração apenas a distância entre os vizinhos mais próximos, ou seja, a distribuição angular dos átomos mais próximos não é considerada.

do MBC, o que aumenta a transparência dos OTC uma vez que esta característica reduz as possíveis transições ópticas internas da própria banda de condução.

Figura 3.2 – Estrutura de bandas para o Al_2O_3 corundum, Ga_2O_3 gallia, In_2O_3 bixbyite, SnO_2 rutile e ZnO wurtzita. A linha tracejada indica a posição do máximo da banda de valência.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A banda de valência, por sua vez, depende muito do óxido. Por exemplo, no sistema M_2O_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$), a banda de valência mais alta é praticamente plana, sendo este comportamento mais pronunciado no In_2O_3 bixbyite. Por outro lado, no SnO_2 rutile e ZnO wurtzita, a banda de valência mais alta possui uma parabolicidade quase comparável à da banda de condução de cada um dos sistemas. Nota-se também que o máximo da banda de valência (MBV) está localizado no ponto Γ para todos os sistemas, com exceção do Ga_2O_3 gallia onde o MBV está 0,03 eV acima da energia do ponto Γ e localizado na linha LM . Através da curvatura das bandas é possível determinar a massa efetiva dos elétrons, que vai estar diretamente relacionado com a mobilidade dos portadores de carga e, conseqüentemente, com a condutividade elétrica. Qualitativamente, em todos os casos discutidos, a massa efetiva dos elétrons é menor do que a massa efetiva dos buracos no ponto Γ , pois a banda de condução possui uma maior parabolicidade que a banda de valência. Sendo assim, estes óxidos, quando dopados, vão possuir uma eficiência condutiva muito maior ao ter os elétrons como portadores de carga do que os buracos, caracterizando-se em óxidos transparente condutores do tipo n .

Devido ao mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência estarem localizados no ponto Γ a natureza da banda proibida é direta, com exceção do Ga_2O_3 gallia, onde a banda proibida é levemente indireta devido ao MBV estar localizado na linha LM . Além disso, o número de bandas é proporcional ao número de elétrons de cada átomo e em cada célula unitária, logo é esperado que exista uma grande quantidade de

bandas (linhas) no In_2O_3 bixbyite, como mostrado na Figura 3.2, e por outro lado, uma pequena quantidade no ZnO wurtzita.

Como discutido no Capítulo 2, o funcional de troca e correlação PBE, ou mesmo o LDA subestimam fortemente o valor da banda proibida para qualquer sólido cristalino ou amorfo, (86) podendo fazer até um comportamento metálico inexistente aparecer em sistemas semicondutores. De fato, este comportamento também acontece nos sistemas apresentados aqui. Em todos os óxidos mostrados na Figura 3.2, pode-se observar que existe uma banda proibida, sendo que os valores teóricos, juntamente com os respectivos experimentais (mostrados entre parênteses) são: 5,88 (9,25 eV (87)) para Al_2O_3 corundum; 2,00 (4,90 eV (88)) para Ga_2O_3 gallia; 0,93 (2,80 eV (28)) para o In_2O_3 bixbyite; 0,65 (3,60 eV (29–30)) para o SnO_2 rutilo; e 0,72 (3,44 eV (37)) para ZnO wurtzite.

O erro de subestimação entre a banda proibida fundamental e teórica varia em um intervalo 36,43 – 81,96 % para o Al_2O_3 corundum e SnO_2 rutilo, respectivamente. Este resultado mostra que, embora o funcional PBE descreva muito bem as propriedades estruturais, a energia da banda proibida é drasticamente afetada, o que poderia comprometer toda a análise das propriedades ópticas e eletrônicas, uma vez que as características físicas dessas propriedades dependem fortemente da banda proibida. Entretanto, apesar do erro da descrição da banda proibida, o formato da estrutura de banda, ou seja, a dispersividade de cada uma das bandas é bem descrita, com apenas uma pequena mudança na parabolicidade. (34, 65) Portanto, devido a esta característica fundamental, todas as análises das propriedades ópticas e eletrônicas podem ser realizadas, desde que se leve em consideração que existe um erro na descrição da energia da banda proibida. Além disso, os resultados obtidos com o PBE para, por exemplo, coeficiente de absorção, densidade de estados, entre outros, devem ser similares aos dos funcionais mais modernos como híbridos ou mesmo cálculos GW, a menos de um erro na banda proibida fundamental.

Para entender a contribuição de cada orbital em cada uma das bandas, a densidade de estados local em função da energia foi calculada e é mostrada na Figura 3.3 para o Al_2O_3 corundum, Ga_2O_3 gallia, In_2O_3 bixbyite, SnO_2 rutilo e ZnO wurtzita, respectivamente. Para todos os sistemas tem-se que a banda de valência é dominada principalmente por estados delocalizados p do O, enquanto a banda de condução é formada principalmente pela combinação dos estados s do cátion (Al, Ga, In, Sn e Zn) e estados p do O. Entretanto, o mínimo da banda de condução é constituído de estados s do cátion e do O. As posições dos estados d do cátion são de extrema importância para a explicação da diferença entre as estruturas cristalinas, como é mostrado mais abaixo neste capítulo, e também das propriedades ópticas que são abordadas nos capítulos seguintes.

No sistema M_2O_3 , observa-se que no Al_2O_3 corundum não existe nenhum estado d proveniente do Al, uma vez que este elemento químico possui apenas 13 elétrons não atingindo, em seu estado fundamental, os níveis dos orbitais d . Por outro lado, os estados d

Figura 3.3 – Densidade de estados local por fórmula unitária em função da energia para Al_2O_3 corundum, Ga_2O_3 gallia, In_2O_3 bixbyite, SnO_2 rutilo e ZnO wurtzita. A linha tracejada indica a posição do máximo da banda de valência.

Fonte: Elaborada pelo autor.

do Ga e In nas estruturas gallia e bixbyite, respectivamente, estão localizados entre regiões com predominância de estados p e s do O, como mostrado na Figura 3.3. A principal diferença entre estes dois sistemas é que o estado d do In (estado $5d$) está mais próximo do máximo da banda de valência do que os estados d do Ga (estado $4d$), devido a blindagem eletrostática realizada pelo aumento do número de elétrons quando o elemento químico varia do Ga para o In. Além disso, existe uma pequena distribuição de estados d próximo à vizinhança do máximo da banda de valência, que vai ser um fator determinante para as propriedades ópticas discutida no capítulo seguinte.

Nos sistemas SnO_2 rutilo e ZnO wurtzita, a posição dos estados d são bem distintas. Por exemplo, no ZnO wurtzita os estados d estão distribuídos na banda de valência em toda região próxima ao MBV, competindo em magnitude com os estados p do O. Em contraste, no SnO_2 rutilo, a maior contribuição dos estados d estão quase em uma posição de caroço, estando mais profundos que os estados s do O. Essa alta discrepância entre a

posição dos estados d está associado principalmente à diferença entre o número atômico de cada espécie química e a blindagem eletrostática no sistema. Além do mais, no SnO_2 rutilo existe uma pequena contribuição de estados d , inicializando aproximadamente 0,70 eV abaixo do MBV. Juntamente com as ausências de estados p e s do Sn e s do O, o MBV é composto exclusivamente de estados p do O no SnO_2 rutilo. Este resultado também confirma o tipo de hibridização sp^2 que acontece no SnO_2 rutilo, onde um estado com contribuição exclusiva dos orbitais p , provenientes do O, está mais próximo do máximo da banda de valência do que o estado hibridizado.

Portanto, a partir do conjunto de óxidos avaliados, pode-se observar uma grande semelhança entre os principais estados tanto da banda de condução quanto da banda de valência. No entanto, a maior diferença está relacionada, principalmente, à variação da posição dos estados d do cátion. Pode-se dizer também que é possível controlar o acoplamento entre os estados p do O e d do cátion. No caso dos sistemas com Al, esse acoplamento é nulo, devido à ausência de estados Al d , por outro lado é possível aumentar ou reduzir o acoplamento em óxidos baseados em Zn ou Sn, respectivamente, sendo que óxidos baseados em In ou Ga possuem uma magnitude de acoplamento intermediária.

3.3 O papel do raio atômico nas estruturas cristalinas dos óxidos

Como descrito no Capítulo 1, estudos experimentais anteriores propuseram que o raio atômico tem papel fundamental na determinação das estruturas cristalinas dos óxidos no sistema M_2O_3 . Raios catiônicos pequenos ($r_c < 0,62 - 0,69 \text{ \AA}$) favorecem a cristalização da estrutura corundum, enquanto os raios médios ($0,62 - 0,69 \text{ \AA} < r_c < 0,98 - 1,00 \text{ \AA}$) da estrutura bixbyite, e raios grandes ($r_c > 0,98 - 1,00 \text{ \AA}$) da estrutura tipo- La_2O_3 . (16) Baseado nos raios do Al (0,50 $\text{\AA}$), Ga (0,62 $\text{\AA}$) e In (0,81 $\text{\AA}$), (26) isto leva a prever as estruturas corundum para o Al_2O_3 e bixbyite para o In_2O_3 , fato que concorda com os dados experimentais. Por outro lado, o valor do raio do Ga leva a prever a estrutura corundum ou bixbyite, não concordando com os dados experimentais, uma vez que a estrutura gallia é a mais estável para este óxido. Sendo assim, a questão que surge é: por que Ga_2O_3 cristaliza na estrutura gallia e não na estrutura corundum ou bixbyite?

Para responder a esta questão, utilizou-se dois tipos de projetores de ondas do método PAW para os elementos Ga e In, que são mencionados ao longo da discussão. Em um destes projetores, os últimos elétrons pertencentes a camada d estão congelados no caroço, não participando das ligações de valência. O outro projetor, por sua vez, considera todos estes elétrons d como pertencentes aos estados de valência. Devido a ausência de elétrons na camada d do Al, este procedimento de alteração de projetores não foi aplicado para este átomo. Além disso, aplicou-se o modelo de Hubbard com um potencial de Coulomb U_{ef} nos estados d para artificialmente controlar a posição dos estados d dentro da estrutura de banda de cada sistema. Para um melhor entendimento da estabilidade relativa

entre as estruturas, considerou-se mais três estruturas alternativas além da corundum, gallia e bixbyite (já foram discutidas na seção 3.1 para Al_2O_3 , Ga_2O_3 e In_2O_3), que são: isoestrutura do InFeO_3 (hexagonal, $P6_3/mmc$, $Z = 2$); (89) La_2O_3 (hexagonal, $P\bar{3}m1$, $Z = 1$); (90) e $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (ortorrômbica, $Pna2_1$, $Z = 8$), (91), o grupo espacial e o número de fórmulas unitárias estão indicados entre parênteses.

Esse conjunto extra de estruturas permite uma maior variação da coordenação dos sítios dos cátions e dos O. Por exemplo, a estrutura tipo- InFeO_3 pode ser descrita como uma sequência de octaedros perfeitos de InO_2 formando camadas, que são separadas por uma outra camada trigonal bipiramidal de FeO (Fe possui coordenação 5) *. Já na estrutura tipo- La_2O_3 , os cátions estão rodeados por sete oxigênios, sendo que seis destes oxigênios estão mais próximos dos cátions, possuindo um comprimento de ligação cátion-ânion menor que o comprimento de ligação com o sétimo oxigênio. A estrutura tipo- $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$, por sua vez, é similar à estrutura gallia, com relação a combinação de sítios tetraédricos e octaédricos para o Ga. Entretanto, a existência de uma proporção de 4:1 de sítios octaédricos em relação aos tetraédricos torna a estrutura tipo- $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ distinta da gallia.

Portanto, todas as estruturas descritas (corundum, gallia e bixbyite na seção 3.1; tipo- InFeO_3 , tipo- La_2O_3 e tipo- $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$) foram otimizadas para Al_2O_3 , Ga_2O_3 e In_2O_3 seguindo os critérios de minimização de força e deformação, como descritos no Capítulo 2 e são mostradas na Figura 3.4. Por sua vez, os parâmetros de rede teóricos para cada sistema são novamente mostrados na Tabela 3.2.

3.3.1 Estabilidade relativa

Na Figura 3.4 e também na última coluna da Tabela 3.2 são mostrados os valores das energias totais relativas ($\Delta E_{tot}^i = E_{tot}^i - E_{tot}^{bixbyite}$) por fórmula unitária, tomando a estrutura bixbyite como referência. Sendo assim, quando $\Delta E_{tot}^i < 0$ ($\Delta E_{tot}^i > 0$), a i -ésima estrutura é mais (menos) estável que a estrutura bixbyite. Vale ressaltar que para os elementos Ga e In, os cálculos foram realizados utilizando dois projetores distintos, fornecidos pelo VASP, onde em um deles os elétrons d está congelado no caroço (estes resultados estão mostrados em parênteses na Figura 3.4 e Tabela 3.2), enquanto no outro o estado d faz parte dos elétrons de valência (resultados sem parênteses na Figura 3.4 e Tabela 3.2).

Para a situação em que os elétrons d do cátion estão localizados na valência, obtêm-se resultados consistentes com os dados experimentais, ou seja, a estrutura mais estável obtida para o Al_2O_3 , Ga_2O_3 e In_2O_3 são respectivamente a corundum, a gallia e a bixbyite. Entretanto, a magnitude da energia total relativa (por fórmula unitária) não é tão expressiva. Por exemplo, a energia da estrutura corundum do Al_2O_3 é apenas 0,15,

* Aqui a descrição da estrutura é realizada para o sistema original, ou seja, InFeO_3 e portanto os sítios de InO_2 e FeO estão associados a qualquer sítio MO_2 e MO, respectivamente, onde $M = \text{Al, Ga, In}$.

Tabela 3.2 – Parâmetros de rede a_0 , b_0 , c_0 , β otimizados, número de coordenação efetivo (NCE) para os átomos de Al, Ga e In, e comprimento de ligação médio d_m separando os átomos de Al, Ga e In do O mais próximo para todos os sítios não equivalentes. Os estados fundamentais para cada estrutura são mostrados em negrito e seus respectivos valores experimentais em parênteses. (23–25) A última coluna indica a energia relativa de cada uma das estruturas com relação a estrutura bixbyite para os dois projetores de onda distintos, com os elétrons d na valência e sem os elétrons d na valência (mostrado entre parênteses).

Sistema	Estrutura	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	β (graus)	NCE	d_m (Å)	ΔE_{tot} eV
Al ₂ O ₃	$R\bar{3}c$	4,81	4,81	13,12		5,82	1,92	-0,15
	$R\bar{3}c$ (23)	(4,76)	(4,76)	(12,99)		(5,76)	(1,86)	-
	$Ia\bar{3}$	8,97	8,97	8,97		5,86, 6,00	1,93, 1,93	0,00
	$C2/m$	11,92	2,94	5,67	104,04	3,99, 5,82	1,78, 1,93	-0,10
	$P6_3/mmc$	3,04	3,04	11,62		4,52, 6,00	1,80, 1,99	0,28
	$P\bar{3}m1$	2,89	2,89	7,18		4,25	1,86	0,79
	$Pna2_1$	4,88	8,39	9,02		3,99-5,85	1,78-2,05	-0,06
Ga ₂ O ₃	$R\bar{3}c$	5,06	5,06	13,63		5,71	2,01	0,01 (0,00)
	$Ia\bar{3}$	9,41	9,41	9,41		5,87, 6,00	2,02, 2,02	0,00 (0,00)
	$C2/m$	12,46	3,09	5,88	103,70	3,99, 5,81	1,87, 2,02	-0,15 (0,03)
	$C2/m$ (24)	(12,23)	(3,04)	(5,80)	(103,70)	(3,99), (5,81)	(1,84), (1,98)	-
	$P6_3/mmc$	3,19	3,19	12,06		4,59, 6,00	1,89, 2,09	0,21 (0,35)
	$P\bar{3}m1$	3,03	3,03	7,19		4,47	1,97	0,61 (0,71)
	$Pna2_1$	5,13	8,80	9,42		3,99-5,82	1,87-2,13	-0,05 (0,08)
In ₂ O ₃	$R\bar{3}c$	5,58	5,58	14,76		5,83	2,21	0,15 0,15
	$Ia\bar{3}$	10,30	10,30	10,30		5,94, 6,00	2,21, 2,21	0,00 (0,00)
	$Ia\bar{3}$ (25)	(10,12)	(10,12)	(10,12)		(5,94), (6,00)	(2,17), (2,19)	-
	$C2/m$	12,32	3,36	6,91	106,13	4,47, 5,71	2,14, 2,21	0,42 (0,50)
	$P6_3/mmc$	3,56	3,56	12,71		4,85, 6,01	2,10, 2,28	0,41 (0,54)
	$P\bar{3}m1$	3,45	3,45	6,30		4,97	2,20	0,84 (0,89)
	$Pna2_1$	5,68	9,64	10,28		3,99-5,83	2,08-2,35	0,37 (0,50)

Fonte: Elaborada pelo autor.

0,05 e 0,09 eV menor que as energias da bixbyite, gallia e tipo- ϵ -Ga₂O₃, respectivamente. Simultaneamente, pequenas diferenças na energia total relativa são observadas para o sistema Ga₂O₃, em contraste com o In₂O₃, onde esta diferença é um pouco maior.

Quando os elétrons d do cátion são considerados estados do caroço, existe uma alteração na estabilidade relativa do sistema Ga₂O₃, sendo que $E_{tot}^i > 0$ para gallia, tipo-InFeO₃, -La₂O₃ e - ϵ -Ga₂O₃, enquanto a estrutura corundum e bixbyite podem ser consideradas quase degeneradas ($E_{tot}^i = 0$). Por outro lado, para o caso do sistema In₂O₃, quando os elétrons d do In são colocados no caroço, tanto a estabilidade relativa quanto a magnitude da variação da energia total não se alteram significativamente. Portanto, pode-se dizer que os elétrons d , por consequência, os estados d , possuem alta relevância na estabilidade da estrutura gallia no Ga₂O₃.

Devido a esta dependência dos estados d e também à pequena diferença de energia entre as estruturas corundum, gallia e bixbyite (mesmo com os elétrons d na valência), é de se esperar que a energia total relativa tenha fortes dependências com a posição energética dos estados d do cátion. Sendo assim, como mencionado no Capítulo 2 (subseção 2.2.3) é possível alterar a posição dos estados d com a aplicação de um potencial efetivo U_{ef} , através da utilização do $PBE + U$ desenvolvido por Dudarev et al. (61) Estes resultados são mostrados na Figura 3.5 (a) para os sistemas Ga₂O₃ e In₂O₃. Vale ressaltar que o sistema Al₂O₃ não está incluso, uma vez que o átomo de Al não possui elétrons d .

Pode-se observar que, embora a gallia para o Ga₂O₃ e a bixbyite para o In₂O₃ sejam

Figura 3.4 – Estruturas otimizadas com PBE para Al₂O₃, Ga₂O₃ e In₂O₃. O grupo espacial e a energia relativa por fórmula unitária ($\Delta E_{tot}^i = E_{tot}^i - E_{tot}^{bixbyite}$) são mostrados acima e abaixo, respectivamente. Os números entre (sem) parênteses são os resultados para os sistemas sem (com) os elétrons d na valência. O cátion é representado pelas esferas maiores, enquanto o O pelas esferas menores e vermelhas. A linha tracejada indica o limite da célula unitária.

Fonte: Elaborada pelo autor.

as estruturas mais estáveis para todo o intervalo $-20 \text{ eV} \leq U_{ef} \leq 10 \text{ eV}$, a energia relativa está distante de não possuir relação com U_{ef} . No sistema Ga₂O₃, as estruturas gallia e bixbyite são praticamente degeneradas para $U_{ef} = -20 \text{ eV}$, ($\Delta E_{tot} = -20 \text{ meV}$). A medida que U_{ef} aumenta, esta separação energética aumenta até alcançar $\Delta E_{tot} = 0,43 \text{ eV}$ com $U_{ef} = 10 \text{ eV}$. Além disso, para $U_{ef} = 10 \text{ eV}$, observa-se que as estruturas corundum e tipo- ϵ -Ga₂O₃ também se tornam mais estáveis que a estrutura bixbyite. Por outro lado, no sistema In₂O₃, a dependência da energia relativa com U_{ef} é mais fraca, com exceção da estrutura tipo-La₂O₃.

Estes resultados mostram que a estabilidade relativa da estrutura gallia quando comparada às estruturas corundum e bixbyite para o sistema Ga₂O₃ apresentam uma forte dependência da posição dos estados d . Portanto, além da importância do tamanho

do raio atômico do cátion e do ânion, a posição do estado d também se torna relevante para a explicação da estabilidade da estrutura gallia.

Figura 3.5 – (a) Energia total relativa para o Ga₂O₃ e In₂O₃ em função do parâmetro U_{ef} do modelo de Hubbard. (b) Energia total relativa em função do valor do raio médio do cátion ($d_m/2$) para o Al, Ga e In nas diferentes estruturas cristalinas. Os sistemas Al₂O₃, Ga₂O₃ e In₂O₃ são representados por um único símbolo, linha contínua mais símbolo e linha tracejada mais símbolo, respectivamente.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.3.2 Efeito do U_{ef} nas estruturas cristalinas

Como já mencionado, os valores dos parâmetros de rede otimizados com PBE estão mostrados na Tabela 3.2, e os dados para as estruturas de menor energia, juntamente com a comparações com os dados experimentais, já foram discutidas anteriormente na seção 3.1. Portanto, nesta seção são comparadas as propriedades estruturais de todas as estruturas cristalinas para todos os sistemas, sendo completamente distinta das análises da seção 3.1.

A variação do volume da célula unitária está diretamente relacionada com a variação dos parâmetros de rede de cada um dos sistemas. Logo a mudança no raio do cátion devido a diferença nas espécies químicas vai alterar diretamente o volume da célula. Por exemplo o Al₂O₃, Ga₂O₃ e In₂O₃ na estrutura corundum, onde os raios catiônicos são: Al 0,50 Å, Ga 0,62 Å e In 0,81 Å faz com que o volume da célula unitária, e por consequência os parâmetros de rede, aumentem conforme o aumento do raio. Este mesmo tipo de comportamento é válido para qualquer outra estrutura cristalina da Tabela 3.2.

Mais informações sobre o ambiente químico e a estabilidade da estrutura podem ser

obtidas analisando o número de coordenação efetivo (NCE) e o comprimento-médio das ligações, d_m . (85) Esses resultados também são mostrados na Tabela 3.2 para os sítios de cátion não equivalentes. Na estrutura bixbyite, encontra-se dois sítios catiônicos não equivalentes, onde um deles forma um octaedro perfeito com $NCE = 6$, e outro formando um octaedro distorcido, sendo esta distorção aumentada para sistemas com cátions de raio atômico menor. Então, para a estrutura Al_2O_3 bixbyite tem-se $NCE = 5,86$, enquanto para o In_2O_3 $NCE = 5,94$, mais próximo de um octaedro perfeito. Para a estrutura gallia, também observa-se dois sítios catiônicos distintos, onde um deles forma um tetraedro e o outro um octaedro. É possível observar que a coordenação efetiva do tetraedro é aumentada para o sistema In_2O_3 devido à maximização da coordenação gerada pelo tamanho do raio do In, fazendo com que o $NCE = 3,99$ para o Al e Ga passe a ser $NCE = 4,47$ para o In. Em contraste com as estruturas bixbyite e gallia, a estrutura corundum possui apenas um único sítio catiônico não equivalente formando octaedros distorcidos para os três sistemas, com $NCE = 5,82$, $5,71$ e $5,83$ para Al, Ga e In, respectivamente. Dessa forma, é possível observar que existe uma tendência do In maximizar a coordenação dos sítios, quando comparado a átomos (cátions) com raios menores.

Utilizando o valor do comprimento médio de ligação (também mostrado na Tabela 3.2), é possível estimar o valor do raio atômico por $d_m/2$, através do modelo de aproximação de esfera-rígida (*hard-sphere model approximation*). Este modelo foi escolhido por impor um raio fixo para cada elemento, uma vez que o raio do O iria variar de sítio para sítio. Desse modo, os raios encontrados para Al, Ga e In nas estruturas mais estáveis (corundum, gallia e bixbyite) são $0,96$, $0,97$ e $1,11\text{\AA}$, respectivamente, sendo maiores que os valores dos raios iônicos, mas tendo o mesmo comportamento, isto é, o raio do In é maior que do Ga que por sua vez é maior que do Al. Para o caso de estruturas otimizadas com os elétrons d congelados no caroço, obtêm-se $0,98$ e $1,11\text{\AA}$ para Ga_2O_3 gallia e In_2O_3 bixbyite respectivamente, indicando uma variação muito pequena quando comparada aos resultados com os elétrons d na valência. Isso reforça o argumento de que a mudança da estabilidade de gallia para bixbyite (condição com e sem os elétrons d) no sistema Ga_2O_3 está relacionado apenas com efeitos eletrônicos do sistema, e não às mudanças do raio atômico.

Quando o U_{ef} é aplicado ao sistema, o volume da célula sofre uma modificação devido a otimização do estresse, fazendo com que o volume da célula unitária e, conseqüentemente, o raio atômico, diminua com o aumento de U_{ef} . Desse modo, foi possível calcular o raio atômico para cada valor de U_{ef} , e este resultado é mostrado na Figura 3.5(b). Vale ressaltar que cada símbolo representa uma estrutura diferente, enquanto a variação na linha (contínua ou tracejada) indica um tipo de sistema, além disso, os raios para o sistema Al_2O_3 (não varia com U_{ef} devido a ausência dos elétrons d) são indicados por símbolos preenchidos. Pode-se observar que existe praticamente uma continuidade da curva que representa às estruturas corundum e bixbyite; por outro lado, uma descontinuidade aparece

nas curvas para as demais estruturas, quando o sistema muda de Ga_2O_3 para In_2O_3 . Esses resultados podem ser explicados por (i) o raio do cátion é o principal parâmetro que governa a estabilidade das estruturas corundum e bixbyite. Ambas estruturas possuem sítios com coordenação seis, além de que a estabilidade relativa não é afetada pela adição dos estados d na valência do Ga ou In. Os cálculos com os elétrons d no caroço reforçam este argumento. (ii) A descontinuidade da estrutura gallia e das demais, pode ser explicada pela hibridização dos estados do cátion com o oxigênio, que afeta com maior eficiência os sítios de baixa coordenação, para o sistema Ga_2O_3 em particular. Na sequência, a densidade de estados vai apontar a fonte desta dependência.

3.3.3 Densidade de estados

Na Figura 3.6(a) é mostrado a densidade de estados local (*Local Density of States* - LDOS) para a estrutura corundum, gallia e bixbyite para o Al_2O_3 , Ga_2O_3 e In_2O_3 , respectivamente. Vale ressaltar que, para todas essas estruturas, o topo da banda de valência é formado principalmente por estados p delocalizados de oxigênio, enquanto o MBC é formado principalmente de estados s do cátion e do O. Os estados d para o Ga e In, assim como os estados s do O (provenientes dos estados O $2s$), possuem um caráter mais localizado e ocupam uma posição próxima ao fundo da banda de valência, sendo o estado O s mais profundo que o estado d do cátion. O valor da banda proibida no ponto Γ é 5,88 eV para Al_2O_3 , 2,00 eV para Ga_2O_3 e 0,93 eV para In_2O_3 . Como esperado e já discutido, o funcional de troca e correlação PBE subestima fortemente o valor da banda proibida: os valores experimentais são 9,25 eV, (87) 4,90 eV (88) e 2,90 eV, (28) respectivamente.

Na Figura 3.6(b) é mostrado a densidade de estados local para o Ga_2O_3 gallia, utilizando o $PBE + U$. Como esperado, no modelo de Hubbard o potencial efetivo modifica o centro de gravidade da banda d , afetando os estados s e p do O. A medida que U_{ef} diminui, a banda d é deslocada na direção do máximo da banda de valência, afastando-se dos estados O s e aproximando-se dos estados O p . A linha roxa associada ao $U_{ef} = 10$ eV, na Figura 3.6(b) superior, mostra uma pequena estrutura em -15 eV, que se torna menos pronunciada, ao mesmo tempo que segue a posição do pico do estado d do Ga (mostrado na Figura 3.6(b) no quadro inferior), à medida que U_{ef} diminui. Da mesma maneira, a curva com $U_{ef} = 10$ eV na Figura 3.6(b) no quadro do meio mostra uma pequena estrutura em torno de -17 eV que segue o pico do estado d do Ga, tornando-se mais saliente à medida que U_{ef} diminui. Esse resultado indica que a hibridização entre os estados d do Ga como o estado s do O (O $2s$) se torna mais forte (fraco) à medida que U_{ef} diminui (aumenta). Como discutido na Figura 3.5 (a), à medida que U_{ef} aumenta, a estrutura gallia se torna cada vez mais estável para o Ga_2O_3 , sendo assim, pode-se inferir que a hibridização entre os estados do d do Ga com o O s é um parâmetro importante na estabilização da estrutura gallia do Ga_2O_3 .

Figura 3.6 – (a) Densidade de estados local para as estruturas corundum, gallia e bixbyite para Al_2O_3 , Ga_2O_3 e In_2O_3 , respectivamente. (b) Densidade de estados local para O s, O p, e Ga d para Ga_2O_3 na estrutura gallia, para o valor indicado de U_{eff} . (c) Densidade de estados local para O s e Ga s, O p e Ga p, Ga d para Ga_2O_3 na estrutura gallia com diferentes projetores PAW para o Ga, ou seja, com (linhas vermelha e preta) e sem (linha azul e verde) os elétrons d na valência.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para fazer uma verificação, é mostrado na Figura 3.6(c) a densidade de estados local para o $\text{Ga}^* s$ (o símbolo * nesta subseção indica o caso onde utilizou-se o projetor sem os elétrons d na valência) e O s; $\text{Ga}^* p$ e O p; e $\text{Ga}^* d$ com Ga d na estrutura gallia. A linha vermelha (O para $\text{Ga}: 3d^{10} 4s^2 4p^1$) ilustra a pequena estrutura discutida no parágrafo anterior, entretanto, a mesma estrutura não pode ser vista para a linha azul (O para $\text{Ga}: 4s^2 4p^1$). Isso confirma que o pequeno pico assimétrico em -13 eV e, também, o maior pico em -18 eV no quadro superior refletem a hibridização dos estados do Ga d e O s. Na ausência dos elétrons d na valência, a hibridização desaparece, e leva a esperar que a estrutura bixbyite se torne mais estável.

Caso as bandas do Ga d e O s fossem parcialmente preenchidas, a hibridização resultaria em uma ganho muito grande de energia, devido a otimização da energia cinética e potencial do sistema, levando ao abaixamento (elevação) dos estados ligados (anti-ligado). Entretanto, uma vez que os estados d do Ga e O s estão completamente preenchidos a hibridização afeta apenas as interações, ou seja, a interação de Hartree, troca e correlação devido a redistribuição da densidade de carga do estado fundamental. Assim, o ganho de energia do sistema é relativamente pequeno, entretanto, o suficiente para alterar a estabilidade relativa da estrutura gallia, fornecendo $0,18\text{ eV/f.u.}$ para a estrutura gallia e

tornando-a mais estável que a bixbyite.

A densidade de estados local para o In_2O_3 gallia, não mostrado aqui, segue o mesmo comportamento dos resultados apresentados para o Ga_2O_3 . A hibridização entre os estados In d e O s também fornecem uma redução da energia da estrutura gallia. Entretanto, esta redução é insuficiente para compensar o custo de energia para fazer o átomo de In preferir sítios com menor coordenação na estrutura gallia. Como discutido na seção 3.3.2 a separação da linha tracejada da contínua na Figura 3.5 (b), resultando que a estrutura bixbyite é mais estável para o In_2O_3 .

3.4 Conclusão

Neste capítulo foram apresentadas as principais características estruturais e eletrônicas (estrutura de bandas e densidade de estados) dos óxidos unários Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , SnO_2 e ZnO , os quais são importantes para o desenvolvimento desta tese. Apesar da variação do ambiente químico tanto do cátion quanto do O, algumas propriedades eletrônicas, como a composição da banda de condução ou banda de valência são comuns dentre esses óxidos. Além do mais, a parabolicidade encontrada na banda de condução é maior quando comparada à da banda de valência dos respectivos óxidos, dando as características de um OTC do tipo n .

Além disso, foi estudado a estabilidade das estruturas corundum, gallia e bixbyite para Al_2O_3 , Ga_2O_3 e In_2O_3 . Para um controle da posição relativa dos estados d , o modelo de Hubbard foi utilizado, sendo que o valor do potencial efetivo, U_{ef} , afeta diretamente o parâmetro de rede no equilíbrio. Quantitativamente, foi mostrado que pequenos (grandes) valores do raio atômico do cátion favorecem a estrutura corundum (bixbyite). Sendo assim, isto explica o fato do Al_2O_3 e In_2O_3 cristalizarem nas estruturas corundum e bixbyite, respectivamente, sendo consistente com os resultados experimentais.

Por outro lado, baseado no conjunto de dados experimentais e em modelos semi-empíricos, era de se esperar que Ga_2O_3 cristalizasse em corundum ou bixbyite devido ao tamanho do raio atômico do Ga. Entretanto, em consistência com os resultados experimentais, foi encontrado a estrutura gallia para Ga_2O_3 como sendo a mais estável. Baseados nos cálculos sem elétrons d na valência e nas mudanças da posição relativa dos estados d , pode-se explicar a razão pela qual o Ga_2O_3 cristaliza na estrutura gallia. A estabilidade da gallia aumenta conforme a hibridização entre os estados Ga d e O s aumenta, enquanto ocorre uma abertura entre os estados $p-d$, que é maximizada pela presença de sítios com coordenação quatro. Portanto, a presença dos tetraedros na gallia é a chave para aumentar a estabilidade da estrutura gallia relativa às estruturas corundum e bixbyite (que possuem apenas coordenação seis) para o Ga_2O_3 .

Capítulo 4

Propriedades ópticas de óxidos unários

A banda proibida fundamental nesta tese está associado a diferença de energia entre o último estado ocupado e o primeiro estado desocupado, podendo ter natureza direta ou indireta. Além disso, nem sempre a banda proibida fundamental é idêntica à banda proibida óptica, pois podem existir transições proibidas, fazendo com que esta seja maior que a banda proibida fundamental. O estudo da banda proibida óptica nos óxidos transparentes condutores é de extrema importância, pois esta propriedade determina a transparência do material, e consequentemente a figura de mérito, como já discutido anteriormente no Capítulo 1. Sendo assim, este Capítulo é dividido em quatro seções. A primeira delas detalha como a simetria de cada estado na estrutura de banda é obtido, sendo uma característica geral, e portanto não única dos óxidos unários. A segunda parte mostra os resultados das propriedades ópticas para os óxidos unários como Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , SnO_2 e ZnO . Na terceira parte é discutido a origem e como controlar a disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental. E por fim, na quarta parte, é estudado a variação da disparidade entre as bandas com relação à intensidade da luz.

4.1 Determinação das representações irredutíveis das bandas

Para entender o comportamento das propriedades ópticas de materiais cristalinos, a teoria de grupo se mostra uma ótima metodologia uma vez que as análises qualitativas podem ser feitas com um grande nível de detalhes. Sendo assim, é necessário determinar as simetrias de cada estado que contribuem efetivamente para as transições ópticas dos sistemas. Devido à baixa magnitude das transições na vizinhança do ponto Γ , característica comum entre os OTC, a análise de simetria pode ser restrita apenas às bandas no ponto Γ sem perder a generalização. Outro fator que contribui fortemente para a restrição das análises ao ponto Γ é a natureza da banda proibida. Como mostrado no Capítulo 3, todos os sistemas estudados aqui possuem uma banda proibida direta ou levemente indireta, sendo que esta condição obriga que as primeiras transições que acontecem nestes óxidos ocorram sempre próximas ao ponto Γ . Vale ressaltar que dentre as transições permitidas, algumas delas possuem baixa amplitude, podendo ser desprezadas, no entanto existe

Figura 4.1 – Estrutura de banda para o SnO_2 rutilo para duas linhas da zona de Brillouin passando pelo ponto Γ . A representação irreduzível para cada banda no ponto Γ está indicada na figura. As bandas nas cores vermelha e verde representam a primeira transição proibida e permitida, respectivamente. A banda de condução, neste caso, foi deslocada 2,95 eV para cima para representar a banda proibida fundamental experimental.

Fonte: Elaborada pelo autor.

situações específicas onde este tipo de transição vai contribuir significativamente sendo discutida mais detalhadamente apenas no final deste capítulo.

Embora no software VASP seja possível realizar diversos tipos de cálculos, como estrutura de bandas, densidade de estados, constantes dielétricas, coeficientes de absorção, cargas de Bader, entre outros, a simetria da função de onda para cada banda não é fornecida diretamente. Ao ter acesso apenas à densidade de carga, a determinação da representação irreduzível para cada estado nas bandas torna-se uma tarefa árdua. Para contornar este problema, então, nesta tese é proposto um esquema sequencial para poder se obter as representações irreduzíveis de cada estado. Para isso, ao discutir este esquema, foi utilizado como exemplo o SnO_2 rutilo, pois é um material com uma estrutura cristalina simples, onde existe uma pequena quantidade de átomos na célula, e além disso algumas das simetrias das bandas já são conhecidas da literatura. É importante lembrar que a estrutura rutilo pertence ao grupo espacial $P4_2/mnm$, que está relacionado ao grupo D_{4h} das tabelas de caracteres que determina todas as operações de simetria do sistema. Portanto, com esta discussão o objetivo é obter a representação irreduzível para cada um dos estados no ponto Γ (mostrados na Figura 4.1 apenas para o SnO_2 rutilo) para todos os óxidos aqui estudados.

Primeiramente, é necessário determinar a simetria do mínimo da banda de condução. Como mencionado no Capítulo anterior, a segunda banda de condução está localizada

Figura 4.2 – Densidade de carga para o SnO_2 na estrutura rutilo para o ponto Γ em diferentes estados. (a) Indica a densidade de carga para o mínimo da banda de condução (banda 27); (b) Máximo da Banda de valência (banda 26); (c) e (d) Estado da banda de valência com destaque na contribuição de estados Sn d e p , respectivamente, no centro da célula; (e) e (f) isosuperfícies destacando a presença dos pontos nodais (pontos com densidade de carga nula).

Fonte: Elaborada pelo autor.

distante da primeira, fazendo com que o MBC se torne o único estado final para as possíveis primeiras transições de todos os óxidos estudados aqui. Uma vez que o MBC é composto principalmente de estados s do cátion e do O, como discutidos na Seção 3.2, e onde a densidade de carga é mostrada na Figura 4.2a), a representação deste estado deve ser invariante perante qualquer operação de simetria do sistema, devido às características dos orbitais do tipo s . Desta forma, pode-se dizer que a MBC em estruturas cristalinas com centro de inversão vai possuir simetria A_g ou A_{1g} , enquanto estruturas sem centro de inversão, A ou A_1 .

A determinação da representação irredutível dos estados da banda de valência é um procedimento mais complexo que o do MBC. Devido às diversas possibilidades de composições dos estados, simetria da célula cristalina e posição interna dos átomos, a análise para estes estados de valência são divididos em algumas etapas:

(i) A primeira condição a ser verificada é a existência de átomos localizados sobre o centro de inversão. Caso haja, os tipos de orbitais deste átomo que forma o estado determinam diretamente a paridade da função de onda. Por exemplo, no caso do estado referente à banda 22 do SnO_2 rutilo mostrado na Figura 4.2d), a componente principal do átomo de Sn localizado no centro da célula são os orbitais do tipo d , logo, este estado possui uma característica par. Esta mesma paridade iria se repetir caso o estado fosse composto por orbitais s do Sn, por outro lado, o estado teria característica ímpar caso fosse composto por orbitais p (Figura 4.2c)) ou f . Uma terceira situação também pode acontecer, onde um determinado estado não possui nenhuma contribuição dos átomos localizados sobre o centro de inversão, e neste caso não se pode afirmar nada sobre a

paridade da função de onda, como mostrado na Figura 4.2b).

(ii) A segunda condição a ser verificada é a degenerescência dos estados. Este simples procedimento permite excluir várias possibilidades, permitindo, em alguns casos, obter a representação irredutível. Nesta tese, é utilizado a nomenclatura de Mulliken, e portanto estados duplamente degenerados possuem representações nomeadas com a letra E e triplamente degeneradas com a letra T .

(iii) O terceiro passo é a verificação dos elementos de matriz de transição. Através da magnitude dos elementos de matriz de transição é possível determinar se a transição é permitida ou proibida. Além disso, uma vez conhecendo a representação irredutível da banda de condução e dos operadores de dipolo, é possível aplicar a regra de seleção da teoria de grupo e obter a representação irredutível de um estado da valência. Por exemplo, sabendo que uma determinada transição no SnO_2 rutilo é permitida e acontece na direção Z , e também que a simetria do MBC é A_{1g} , logo, ao aplicar a regra de seleção, isso leva diretamente à representação A_{2u} para o estado da BV.

(iv) O último passo, e também o mais complicado, é a aplicação das operações de simetria na densidade de carga de cada estado ($\text{OP}\Psi = \Psi'$). Caso não seja possível determinar as representações irredutíveis com os três passos acima, a última alternativa é aplicar todas as operações de simetria referentes ao grupo, para cada uma das bandas. Vale ressaltar que o sinal da função de onda é de extrema importância na determinação das representações irredutíveis, e isso é perdido quando tem-se acesso somente à densidade de carga. Uma maneira para minimizar os problemas é tentar encontrar pontos nodais da função de onda, ou seja, pontos onde a densidade de carga é nula. Este fator é crucial para a identificação de cada representação como mostrado na Figura 4.2e) e f), onde indicam a condição de estados com e sem ponto nodal na superfície frontal, respectivamente.

Vale ressaltar que todas estas etapas para obtenção da representação irredutível somente são possíveis, porque a representação do MBC é conhecida. Além disso, a condição i) é exclusiva para sistemas com centro de inversão e átomos localizados nesta posição, diferentemente das condições ii), iii) e iv) que são gerais (sistemas com e sem simetria de inversão).

4.2 Simetria das bandas, elementos de matriz de transição e coeficientes de absorção

Para determinar a banda proibida óptica, calculou-se os elementos de matriz de transição dielétrica (conforme descrita no Capítulo 2) e analisou-se a simetria pertinente a cada estado inicial e final, utilizando o procedimento descrito na seção anterior. Por definição, a banda proibida óptica, E_g^O , é a menor diferença energética associada com a transição de estados da banda de valência para a banda de condução, onde a amplitude da matriz de transição dielétrica é relevante. Sendo os elementos da matriz de transição

Tabela 4.1 – Representação de simetria para o mínimo da banda de condução no ponto Γ e alguns estados da banda de valência que estão relacionados às primeiras transições ópticas de cada sistema. A energia para cada banda está calculada tendo como referência ao máximo da banda de valência no ponto Γ (adotada como 0), assim valores negativos e positivos indicam estados na banda de valência e condução respectivamente. A ocupação e a amplitude das transições são dadas apenas para uma única banda.

Sistema	Estrutura	Banda	Energia (eV)	Ocupação	Simetria	Transição	Tipo de transição	Amplitude u. a.
Al_2O_3	Corundum	25	5,88	0,00	A_{1g}			
		24	0,00	2,00	A_{2u}	$A_{2u} \rightarrow A_{1g}$	Permitida	8,85
		22, 23	-0,03	2,00	E_u	$E_u \rightarrow A_{1g}$	Permitida	8,40
		20, 21	-0,46	2,00	E_g	$E_g \rightarrow A_{1g}$	Proibida	0,00
		18, 19	-1,24	2,00	E_g	$E_g \rightarrow A_{1g}$	Proibida	0,00
Ga_2O_3	Gallia	45	2,01	0,00	A_g			
		44	0,00	2,00	B_u	$B_u \rightarrow A_g$	Permitida	28,61
		43	-0,26	2,00	B_u	$B_u \rightarrow A_g$	Permitida	28,07
		42	-0,44	2,00	A_g	$A_g \rightarrow A_g$	Proibida	0,00
		41	-0,64	2,00	A_u	$A_u \rightarrow A_g$	Permitida	5,76
In_2O_3	Bixbyite	177	0,93	0,00	A_g			
		174, 175, 176	0,00	2,00	T_g	$T_g \rightarrow A_g$	Proibida	0,00
		171, 172, 173	-0,22	2,00	T_u	$T_u \rightarrow A_g$	Permitida	0,37
		170	-0,23	2,00	A_g	$A_g \rightarrow A_g$	Proibida	0,00
		168, 169	-0,26	2,00	E_g	$E_g \rightarrow A_g$	Proibida	0,00
		165, 166, 167	-0,32	2,00	T_g	$T_g \rightarrow A_g$	Proibida	0,00
		162, 163, 164	-0,42	2,00	T_u	$T_u \rightarrow A_g$	Permitida	0,25
		159, 160, 161	-0,71	2,00	T_u	$T_u \rightarrow A_g$	Permitida	13,12
		156, 157, 158	-0,72	2,00	T_g	$T_g \rightarrow A_g$	Proibida	0,00
SnO_2	Rutilo	27	0,65	0,00	A_{1g}			
		26	0,00	2,00	B_{1g}	$B_{1g} \rightarrow A_{1g}$	Proibida	0,00
		24, 25	-0,74	2,00	E_u	$E_u \rightarrow A_{1g}$	Permitida	97,40
		22, 23	-1,26	2,00	E_g	$E_g \rightarrow A_{1g}$	Proibida	0,00
		21	-1,97	2,00	A_{2u}	$A_{2u} \rightarrow A_{1g}$	Permitida	68,89
		20	-1,98	2,00	A_{1g}	$A_{1g} \rightarrow A_{1g}$	Proibida	0,00
ZnO	Wurtzita	19	0,72	0,00	A_1			
		17, 18	0,00	2,00	E_1	$E_1 \rightarrow A_1$	Permitida	375,13
		16	-0,08	2,00	A_1	$A_1 \rightarrow A_1$	Permitida	340,36
		14, 15	-0,75	2,00	E_2	$E_2 \rightarrow A_1$	Proibida	0,00

Fonte: Elaborada pelo autor.

contínuos, um único ponto no espaço recíproco é suficiente, e é possível adotar a diferença $\Delta E_g^{OF} = E_g^O - E_g^F$ entre as bandas proibidas óptica e fundamental apenas no ponto Γ . Desta forma, como já mencionado, a discussão se restringe apenas ao ponto Γ .

Os resultados para ΔE_g^{OF} , mostrados na Tabela 4.1, indicam que a disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental aparacem exclusivamente para o In_2O_3 bixbyite e SnO_2 rutilo. Para o caso do In_2O_3 bixbyite, como já discutido na literatura, (28) observa-se que a transição do MBV, que está associado às bandas 174, 175 e 176 com simetria T_g , para a MBC é proibida. A primeira transição forte para o MBC acontece nas bandas numeradas entre 159-161, de um estado triplamente degenerado com simetria T_u e 0,71 eV abaixo do MBV. Transições por dipolo também são permitidas das bandas 171-173 e 162-164, com 0,22 eV e 0,42 eV abaixo do MBV, respectivamente, no entanto, as amplitudes destas transições são muito menores quando comparadas às das bandas 159-161. Portanto, pode-se dizer que $\Delta E_g^{OF} = 0,71$ eV para o In_2O_3 bixbyite, concordando com os dados da literatura. (28)

Similarmente, nota-se que a transição por dipolo da banda 26 do SnO_2 rutilo, que

possui representação irredutível B_{1g} também é proibida. A primeira transição com alta amplitude permitida acontece apenas 0,74 eV abaixo do MBV em um estado duplamente degenerado com representação E_u . Embora a transição proibida entre o MBV e MBC seja mencionada por vários autores na literatura, (29–34) devido ao comportamento similar ao do In_2O_3 bixbyite, desse resultado concluiria-se que há disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental, fato que até o momento não foi confirmado experimentalmente. Este problema em aberto vai ser discutido mais especificamente em algumas seções abaixo.

Sistemas como o Al_2O_3 corundum, Ga_2O_3 gallia e ZnO wurtzita possuem a banda proibida óptica igual à banda proibida fundamental, pois as transições ópticas por dipolo, com uma maior amplitude, acontecem já no MBV. Além disso, vale destacar que, embora o Al, Ga e In possuam o mesmo estado de oxidação (3+), a disparidade entre as bandas proibidas é exclusiva do In_2O_3 bixbyite. Isso mostra que a estrutura cristalina pode ter um papel fundamental na criação da diferença entre a banda proibida óptica e fundamental. Este problema também é destacado mais abaixo.

Na Figura 4.3 são mostrados os coeficientes de absorção em função da energia do fóton para a fase mais estável de cada óxido unário, ou seja, Al_2O_3 corundum, Ga_2O_3 gallia, In_2O_3 bixbyite, SnO_2 rutilo e ZnO wurtzita, levando em consideração a polarização da luz em diferentes direções. Nestes casos, a polarização pode ou não coincidir com os eixos das estruturas cristalinas, onde, por exemplo, no sistema cúbico bixbyite e tetragonal rutilo a polarização X , Y e Z são paralelas aos vetores a_0 , b_0 e c_0 , respectivamente. Por outro lado, nos sistemas romboédricos corundum e hexagonal wurtzita (monoclínico gallia) as polarizações X e Z (X e Y) ainda coincidem com os vetores a_0 e c_0 (a_0 e b_0), entretanto a polarização na direção Y (Z) é perpendicular ao plano xz (xy), e portanto não coincide com o vetor b_0 (c_0).

Devido à simetria de cada uma das estruturas cristalinas, é esperado uma anisotropia óptica como se pode observar na Figura 4.3. Nos sistemas cúbicos, dentre eles a estrutura bixbyite, a absorção óptica possui a mesma intensidade e comportamento independente do tipo de polarização utilizado aqui neste trabalho. Além disso, na estrutura bixbyite, é possível observar que a curva de absorção óptica começa a ser mais relevante para a condição onde os fótons superam a energia da banda proibida fundamental por 0,70 eV. Este resultado, também indica a existência da disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental, concordando com as análises de simetria e elementos de matriz de transição realizados na seção anterior.

Para o SnO_2 rutilo, a quebra de simetria na direção do vetor c_0 devido à simetria tetragonal da rede de Bravais, gera uma anisotropia óptica, que neste caso é bem pronunciada e pode ser explicada utilizando a análise de simetria e os elementos de matriz de transição destacados na seção anterior. Vale ressaltar que a primeira transição no SnO_2 rutilo acontece para um estado com dupla degenerescência 0,74 eV abaixo do MBV. Neste caso, estas transições são permitidas apenas para as polarizações X e Y

Figura 4.3 – Coeficientes de absorção em função da energia do fóton para todos os óxidos unários aqui estudados, ou seja, Al_2O_3 corundum, Ga_2O_3 gallia, In_2O_3 bixbyite, SnO_2 rutilo e ZnO wurtzita. A linha tracejada indica o valor teórico de cada banda proibida fundamental. Nos sistemas Al_2O_3 corundum, SnO_2 rutilo e ZnO as polarizações X e Y estão sobrepostas, enquanto o mesmo acontece para todas as polarizações do In_2O_3 bixbyite.

Fonte: Elaborada pelo autor.

devido à simetria do operador de dipolo nestas direções. Além disso, a grande diferença de energia entre o MBV e a primeira banda que contribui fortemente para a transição resulta no fato da absorção óptica inicializar-se em torno dos 0,80 eV. Por outro lado, a primeira transição permitida na direção de polarização Z , no ponto Γ , acontece apenas na banda 21, 1,97 eV abaixo do MBV, como mostrado na Tabela 4.1. No entanto, observa-se que a curva de absorção começa a se tornar relevante a partir dos 1,80 eV acima da banda proibida fundamental. Este comportamento acontece pois, uma vez que a primeira transição permitida no ponto Γ está muito profunda, a quantidade de transições laterais, que até então eram tidas como desprezíveis devido à pequena amplitude, aumenta largamente, resultando em um grande número de transições que não podem ser mais desprezadas. Desta forma, a curva de absorção para polarização na direção Z aumenta em torno de 0,17 eV antes da transição máxima que acontece para esta direção.

Em outros sistemas, como por exemplo o Al_2O_3 corundum e ZnO wurtzita, a primeira transição permitida por dipolo acontece em um estado não degenerado, e em um estado duplamente degenerado com simetrias A_{2u} e E_1 , respectivamente, que estão associadas às polarizações X e Y para o Al_2O_3 e Z para o ZnO . Este resultado indica que a curva de absorção começa a crescer exatamente após o valor da energia do fóton superar a banda proibida fundamental, como observado na Figura 4.3. Além disso, em ambos os sistemas, a segunda transição permitida por dipolo está muito próxima da primeira, tendo uma diferença menor de 80 meV, e estando associados às polarizações opostas da primeira transição. Sendo assim, isto resulta em uma pequena anisotropia para a banda proibida óptica, conforme a polarização da luz.

Devido à menor simetria da célula monoclinica, a anisotropia óptica do Ga_2O_3 é fortemente dependente da direção de polarização da luz. No caso da primeira transição permitida por dipolo, que acontece no MBV, possuindo representação irredutível B_u , apenas as polarizações de luz nas direções X e Z são permitidas, entretanto, por causa dos diferentes caminhos ópticos nestas direções, a absorção resultante é diferente. A primeira transição relevante na direção de polarização Y acontece apenas para fótons que superam a energia da banda proibida no ponto Γ (o Ga_2O_3 é um material com uma banda proibida fundamental levemente indireta) por 0,64 eV, conforme mostrado na Figura 4.3. Embora a anisotropia óptica seja grande neste tipo de material, a disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental é nula, concordando também com as análises de simetria e elementos de matriz de transição da seção anterior.

4.3 Controle da disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental

A causa da alta transparência do In_2O_3 bixbyite está completamente relacionada à larga disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental. Além disso, o pequeno valor da banda proibida fundamental facilita o processo de dopagem sem interferir drasticamente nas propriedades ópticas. Esta combinação de fatores é o que faz o In_2O_3 dopado com Sn (ITO), o material referência na classe de óxidos transparentes condutores, e portanto largamente utilizado pela indústria. Entretanto, como também já mencionado, em sistemas similares como o Al_2O_3 ou Ga_2O_3 , onde os cátions possuem o mesmo estado de oxidação do In (3+), a banda proibida fundamental coincide com a banda proibida óptica. Portanto, estas condições fazem com que surjam algumas questões: Qual é a origem da disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental no In_2O_3 ? É possível controlar o valor de ΔE_g^{OF} para outros OTC, permitindo o design de materiais com figura de mérito* desejado?

Para responder a estas perguntas, foram otimizado os óxidos M_2O_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) nas estruturas cristalinas corundum, gallia e bixbyite, totalizando nove sistemas distintos. O modelo de Hubbard também foi utilizando para alterar artificialmente a posição da banda d dentro da estrutura de bandas. Em virtude das propriedades estruturais já terem sido discutidas no Capítulo anterior, nas Sec. 3.1 e Sec. 3.2, elas não são abordadas aqui, mas quando necessário é feita uma referência. Além disso, algumas propriedades eletrônicas são novamente discutidas (devido ao maior número de estruturas cristalinas em diferentes sistemas), tomando um outro foco.

São mostradas na Figura 4.4 as estruturas de bandas para Al_2O_3 , Ga_2O_3 e In_2O_3 nas estruturas corundum, gallia e bixbyite, respectivamente, apenas para duas linhas passando pelo ponto Γ . Vale destacar novamente que a banda de valência mais alta (mais próxima do nível de Fermi) é praticamente plana para todos os sistemas M_2O_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$),

* Figura de mérito é relação entre a condutividade elétrica e a transparência.

Figura 4.4 – Estrutura de banda para o Al_2O_3 , Ga_2O_3 e In_2O_3 nas estruturas corundum, gallia e bixbyite respectivamente. Apenas duas linhas passando pelo ponto Γ são mostradas, ilustrando a parabolicidade do máximo da banda de valência e mínimo da banda de condução. A banda indicada pela cor vermelha representa o primeiro estado que contribui efetivamente para a transição óptica do sistema.

Fonte: Elaborada pelo autor.

sendo que a dispersão é menos pronunciada na In_2O_3 bixbyite. Nota-se também que o Al_2O_3 corundum e In_2O_3 bixbyite possuem o máximo da banda de valência (MBV) localizado no ponto Γ , enquanto no Ga_2O_3 gallia o MBV está apenas 0,03 eV acima da energia do ponto Γ e localizado na linha LM . Em compensação, a banda de condução tem um formato mais parabólico, sendo que o mínimo da banda de condução (MBC) é isotrópico para todos os sistemas e localizado no ponto Γ . A segunda banda de condução está distante do MBC, fazendo com que as transições ópticas internas à banda de condução sejam evitadas.

As estruturas de bandas para as demais combinações entre as estruturas cristalinas e os óxidos não são apresentadas aqui, devido à similaridade da parabolicidade, e ao formato das bandas. A principal diferença encontrada se relaciona com a natureza da banda proibida, sendo que esta informação é mostrada com mais detalhes na Tabela 4.2.

A densidade de estados local para as nove estruturas é mostrada na Figura 4.5. Vale ressaltar mais uma vez que o topo da banda de valência e sua vizinhança é composta principalmente por estados p provenientes do O, enquanto o mínimo da banda de condução é formado pela combinação dos estados s do cátion e do O. A posição dos estados d depende muito da espécie química do cátion e do tipo da estrutura cristalina. Por exemplo, o estado d mais profundo (distante do nível de Fermi) aparece na estrutura gallia, quando comparados elementos químicos diferentes, isto porque este tipo de estrutura possui um sítio com menor coordenação (4), aumentando o acoplamento entre os estados O p e cátion d . Além disso, uma vez que o nível In $4d$ é mais raso que o nível Ga $3d$, os estados d nas estruturas com $M = \text{In}$ sempre estarão mais próximos ao MBV quando comparados com a

Tabela 4.2 – Banda proibida fundamental e óptica para Al_2O_3 , Ga_2O_3 e In_2O_3 nas estruturas corundum, gallia e bixbyite, variando U_{ef} do modelo de Hubbard. A natureza da banda proibida (I - indireta e D - direta) é indicado em parenteses e a diferença entre a banda proibida fundamental e óptica (ΔE_g^{OF}) apenas para o ponto Γ . Quando $\Delta E_g^{OF} \neq 0$, isso significa que existe transições proibidas que afetam o valor da banda proibida, e este valor não é necessariamente igual a diferença entre E_g^F e E_g^O devido a natureza da banda proibida (indireta ou direta).

Sistema	Estrutura	U_{ef} (eV)	E_g^F (eV)	E_g^O (eV)	$\Delta E_g^{OF} (\Gamma)$ (eV)
Al_2O_3	Corundum	0	5,88 (D)	5,88	0,00
	Gallia	0	4,48 (I)	4,75	0,00
	Bixbyite	0	5,23 (I)	5,27	0,00
Ga_2O_3	Corundum	-10			0,00
		0	2,39 (I)	2,58	0,00
		10			0,00
	Gallia	-10			0,00
		0	1,98 (I)	2,01	0,00
		10			0,00
	Bixbyite	-10			0,96
		0	2,22 (I)	2,88	0,56
		10			0,39
In_2O_3	Corundum	-10			0,37
		0	0,95 (I)	1,19	0,16
		10			0,00
	Gallia	-10			0,00
		0	0,74 (I)	0,76	0,00
		10			0,00
	Bixbyite	-10			1,07
		0	0,93 (D)	1,64	0,71
		10			0,14

Fonte: Elaborada pelo autor.

mesma estrutura com $M = \text{Ga}$.

4.3.1 Efeitos da posição dos estados d na banda proibida óptica

Para determinar a banda proibida óptica dos nove sistemas, utilizou-se o mesmo procedimento apresentado no início deste capítulo, ou seja, analisou-se os elementos de matriz de transição e a simetria de cada estado importante para as primeiras transições ópticas. Novamente, estas análises foram restritas apenas ao ponto Γ , devido a baixa amplitude das transições nos pontos $\vec{k}$ da vizinhança do ponto Γ , e foi possível adotar a diferença $\Delta E_g^{OF} = E_g^O - E_g^F$ como a disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental.

Os resultados pra ΔE_g^{OF} , mostrados na Tabela 4.2, indicam uma dependência da simetria cristalina e espécie do cátion. Para o Al_2O_3 nas estruturas corundum, gallia e

Figura 4.5 – Densidade de estados local para Al_2O_3 , Ga_2O_3 e In_2O_3 nas estruturas corundum, gallia e bixbyite. Para todos os sistemas, a banda de valência é composta principalmente por estados p do O, enquanto o mínimo da banda de condução é formado por estados s do cátion e do O. É mostrado que os estados d para os sistemas onde $M = \text{Ga}$ são mais profundos quando comparados aos sistemas com $M = \text{In}$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

bixbyite têm-se $\Delta E_g^{OF} = 0$. Para Ga_2O_3 ΔE_g^{OF} também é nulo nas estruturas corundum e gallia, mas na estrutura bixbyite $\Delta E_g^{OF} = 0,56 \text{ eV}$. Concordando com os resultados da

literatura, (28) encontrou-se $\Delta E_g^{OF} = 0,71 \text{ eV}$ para o In_2O_3 bixbyite. Também, observou-se que o In_2O_3 apresenta uma diferença entre as bandas proibidas óptica e fundamental de $\Delta E_g^{OF} = 0,16 \text{ eV}$ para a estrutura corundum, embora $\Delta E_g^{OF} = 0,00 \text{ eV}$ para a estrutura gallia. Além disso, a representação dos primeiros estados da banda de valência, juntamente com a natureza da transição (proibida ou permitida), está sendo mostrada na Tabela 4.3.

Ao observar a Tabela 4.3, vale ressaltar também a existência da dependência da diferença entre a banda proibida óptica e fundamental conforme a espécie do cátion se altera. Por exemplo, na estrutura corundum do Al_2O_3 , a primeira e a segunda banda de valência mais alta pertencem a representação A_{2u} e E_u , resultando em uma transição permitida para o MBC. Quando o cátion (Al) é alterado para Ga ou In, estas bandas se tornam mais profundas, fazendo com que, em particular para o In_2O_3 , a banda E_g torne-se o estado mais alto ocupado, resultando no aparecimento de um $\Delta E_g^{OF} = 0,16 \text{ eV}$. O estado d do cátion faz com que a banda associada a representação E_g seja puxada para próximo do nível de Fermi, gerando um valor positivo para ΔE_g^{OF} . A energia do Ga d no Ga_2O_3 é mais negativa que a energia do In d , assim o acoplamento entre os estados O p e Ga d é mais fraco pra o Ga_2O_3 , fazendo com que os estados associados a E_g não sejam puxados consideravelmente (como no caso do In_2O_3), causando $\Delta E_g^{OF} = 0$ para corundum Ga_2O_3 .

Devido ao ambiente tetraédrico da estrutura gallia, o MBV sempre pertencerá a representação B_u , independentemente do cátion. Consequentemente, $\Delta E_g^{OF} = 0$ para gallia M_2O_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$). Ao longo da sequência Al_2O_3 , Ga_2O_3 e In_2O_3 , o acoplamento entre p - d se torna mais forte na estrutura tetraédrica, fazendo com que a estrutura de banda se torne mais direta, ou seja, reduzindo a energia entre o MBV no ponto Γ e o estado mais alto ocupado (*Highest Occupaied Molecular Orbital* - HOMO) de 0,27 eV, 0,03 eV e 0,01 eV respectivamente.

A disparidade entre as bandas proibidas na estrutura bixbyite seguem o mesmo comportamento da estrutura corundum. ΔE_g^{OF} aumenta de 0, para o Al_2O_3 , para 0,56 eV, para Ga_2O_3 , que por sua vez aumenta para 0,71 eV, para In_2O_3 , a medida que o acoplamento entre os estados do cátion d e oxigênio p é fortalecido. Ao determinar o valor de ΔE_g^{OF} neste caso, algumas transições, cujas amplitudes são menores que 23,1 % e 2,8 % (tomando como referência as maiores amplitudes de transições) para o Ga_2O_3 e In_2O_3 respectivamente, foram desprezadas. Estas transições permitidas e com baixa amplitude tem origem devido a alguns estados projetados para o ponto Γ , resultantes da grande célula unitária bixbyite. Estas transições, juntamente com as outras associadas aos pontos $\vec{k}$ na vizinhança do ponto Γ , contribuem com um pequeno ombro nas curvas de absorção óptica, reportadas nos resultados experimentais de In_2O_3 . (28) Para o Ga_2O_3 bixbyite, onde a amplitude desprezada é um pouco maior, o ombro da transição seria mais pronunciado, entretanto ainda não indicaria o início das transições ópticas.

Para demonstrar que o acoplamento p - d controla a diferença entre a banda proibida

Tabela 4.3 – Representação de simetria para o mínimo da banda de condução no ponto Γ e alguns estados da banda de valência que estão relacionados às primeiras transições ópticas de cada sistema. A energia para cada banda esta calculada tendo como referência ao máximo da banda de valência no ponto Γ (adotada como 0), assim valores negativos e positivos indicam estados na banda de valência e condução respectivamente. A ocupação e a amplitude das transições são dadas apenas para uma única banda.

Sistema	Estrutura	Banda	Energia (eV)	Ocupação	Simetria	Transição	Tipo de transição	Amplitude u. a.
Al_2O_3	Corundum	25	5,88	0,00	A_{1g}			
		24	0,00	2,00	A_{2u}	$A_{2u} \rightarrow A_{1g}$	Permitida	8,85
		22, 23	-0,03	2,00	E_u	$E_u \rightarrow A_{1g}$	Permitida	8,40
		20, 21	-0,46	2,00	E_g	$E_g \rightarrow A_{1g}$	Proibida	0,00
		18, 19	-1,24	2,00	E_g	$E_g \rightarrow A_{1g}$	Proibida	0,00
	Gallia	25	4,75	0,00	A_g			
		24	0,00	2,00	B_u	$B_u \rightarrow A_g$	Permitida	7,58
		23	-0,24	2,00	B_u	$B_u \rightarrow A_g$	Permitida	8,17
		22	-0,32	2,00	A_g	$A_g \rightarrow A_g$	Proibida	0,00
		21	-0,71	2,00	A_u	$A_u \rightarrow A_g$	Permitida	7,96
	Bixbyite	97	1,33	0,00	A_g			
		94, 95, 96	0,00	2,00	T_u	$T_u \rightarrow A_g$	Permitida	1,67
		91, 92, 93	-0,33	2,00	T_g	$T_g \rightarrow A_g$	Proibida	0,00
		88, 89, 90	-0,36	2,00	T_u	$T_u \rightarrow A_g$	Permitida	0,14
		87	-0,40	2,00	A_g	$A_g \rightarrow A_g$	Proibida	0,00
Ga_2O_3	Corundum	45	2,58	0,00	A_{1g}			
		43, 44	0,00	2,00	E_u	$E_u \rightarrow A_{1g}$	Permitida	18,61
		42	-0,07	2,00	A_{2u}	$A_{2u} \rightarrow A_{1g}$	Permitida	34,81
		40, 41	-0,09	2,00	E_g	$E_g \rightarrow A_{1g}$	Proibida	0,00
		38, 39	-0,28	2,00	E_g	$E_g \rightarrow A_{1g}$	Proibida	0,00
	Gallia	45	2,01	0,00	A_g			
		44	0,00	2,00	B_u	$B_u \rightarrow A_g$	Permitida	28,61
		43	-0,26	2,00	B_u	$B_u \rightarrow A_g$	Permitida	28,07
		42	-0,44	2,00	A_g	$A_g \rightarrow A_g$	Proibida	0,00
		41	-0,64	2,00	A_u	$A_u \rightarrow A_g$	Permitida	5,76
	Bixbyite	177	2,32	0,00	A_g			
		174, 175, 176	0,00	2,00	T_g	$T_g \rightarrow A_g$	Proibida	0,00
		171, 172, 173	-0,19	2,00	T_u	$T_u \rightarrow A_g$	Permitida	0,20
		170	-0,19	2,00	A_g	$A_g \rightarrow A_g$	Proibida	0,00
		168, 169	-0,25	2,00	E_g	$E_g \rightarrow A_g$	Proibida	0,00
		165, 166, 167	-0,35	2,00	T_u	$T_u \rightarrow A_g$	Permitida	1,35
		162, 163, 164	-0,35	2,00	T_g	$T_g \rightarrow A_g$	Proibida	0,00
		159, 160, 161	-0,56	2,00	T_u	$T_u \rightarrow A_g$	Permitida	5,84
		156, 157, 158	-0,87	2,00	T_g	$T_g \rightarrow A_g$	Proibida	0,00
In_2O_3	Corundum	45	1,03	0,00	A_{1g}			
		43, 44	0,00	2,00	E_g	$E_g \rightarrow A_{1g}$	Proibida	0,00
		41, 42	-0,16	2,00	E_u	$E_u \rightarrow A_{1g}$	Permitida	20,25
		39, 40	-0,27	2,00	E_g	$E_g \rightarrow A_{1g}$	Proibida	0,00
		38	-0,38	2,00	A_{2u}	$A_{2u} \rightarrow A_{1g}$	Permitida	77,08
	Gallia	45	0,76	0,00	A_g			
		44	0,00	2,00	B_u	$B_u \rightarrow A_g$	Permitida	118,00
		43	-0,16	2,00	A_g	$A_g \rightarrow A_g$	Proibida	0,00
		42	-0,35	2,00	B_g	$B_g \rightarrow A_g$	Proibida	0,00
		41	-0,42	2,00	A_u	$A_u \rightarrow A_g$	Permitida	9,68
	Bixbyite	177	0,93	0,00	A_g			
		174, 175, 176	0,00	2,00	T_g	$T_g \rightarrow A_g$	Proibida	0,00
		171, 172, 173	-0,22	2,00	T_u	$T_u \rightarrow A_g$	Permitida	0,37
		170	-0,23	2,00	A_g	$A_g \rightarrow A_g$	Proibida	0,00
		168, 169	-0,26	2,00	E_g	$E_g \rightarrow A_g$	Proibida	0,00
		165, 166, 167	-0,32	2,00	T_g	$T_g \rightarrow A_g$	Proibida	0,00
		162, 163, 164	-0,42	2,00	T_u	$T_u \rightarrow A_g$	Permitida	0,25
		159, 160, 161	-0,71	2,00	T_u	$T_u \rightarrow A_g$	Permitida	13,12
		156, 157, 158	-0,72	2,00	T_g	$T_g \rightarrow A_g$	Proibida	0,00

Fonte: Elaborada pelo autor.

óptica e fundamental, novamente o modelo de Hubbard é aplicado para artificialmente controlar a posição dos estados d . Vale ressaltar, como mostrado na Figura 3.6 (b) da seção 3.3.3 que a aplicação de um U_{ef} positivo (negativo) faz com que os estados d do

cátion se movam para longe (perto) dos estados p do O, fazendo com que o acoplamento $p-d$ na banda de valência seja cada vez mais fraco (forte). Consequentemente, o valor de U_{ef} controla a magnitude da hibridização $p-d$ e a posição das bandas. O valor de ΔE_g^{OF} em função do U_{ef} é mostrado na Figura 4.6 para o Ga_2O_3 e In_2O_3 na estrutura bixbyite. Escolheu-se apenas estes dois casos, uma vez que a variação do ΔE_g^{OF} é mais pronunciada.

Figura 4.6 – Disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental em função de U_{ef} para os sistemas In_2O_3 e Ga_2O_3 na estrutura bixbyite.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para $U_{ef} = -10\text{eV}$ a banda proibida óptica no Ga_2O_3 e In_2O_3 bixbyite é definida pela transição do estado mais baixo T_u mostrado na Tabela 4.3, para o estado A_g , que corresponde o MBC. Para deixar mais claro, foi definida a banda proibida óptica como sendo a diferença de energia entre os estados T_u (terceiro) e A_g para todo valor de U_{ef} no o Ga_2O_3 e In_2O_3 bixbyite, mesmo que a amplitude da transição de outro estado T_u (com energia maior) se torne mais significativa a medida que U_{ef} varie.

Para ambos os sistemas da Figura 4.6, o acoplamento $p-d$ se torna mais fraco à medida que U_{ef} aumenta. Simultaneamente, o valor de ΔE_g^{OF} tende a decrescer, exceto para U_{ef} no intervalo de 8 eV a 10 eV no Ga_2O_3 bixbyite. O aumento do U_{ef} é análogo à substituição de Ga ou In por Al no sistema M_2O_3 . A medida com que U_{ef} aumenta, o acoplamento $p-d$ se torna mais fraco, fazendo com que o estado T_g (transição proibida) no MBV seja puxada para baixo, aumentando a banda proibida fundamental mais rapidamente que a óptica. Assim ΔE_g^{OF} reduz. Para um valor suficientemente grande para U_{ef} ($U_{ef} = 8\text{eV}$ para Ga_2O_3 bixbyite), o estado T_g é puxado para baixo do estado T_u na banda de valência, se tornando posteriormente o MBV. O valor da banda proibida fundamental agora é a diferença de energia entre o estado mais alto T_u e o MBC, enquanto a banda proibida óptica é a diferença entre o estado T_u referência e o MBC, fazendo com que ΔE_g^{OF} aumente com U_{ef} . O comportamento diferente da disparidade entre 8 eV a 10 eV no Ga_2O_3 bixbyite

está associado à interação do terceiro estado T_u com os estados T_u superiores. Estados com simetrias diferentes pode sofrer cruzamento, no entanto, estados com mesma simetria não se cruzam, e quando estão próximos começam a repelir um ao outro, aumentando a distância energética entre eles.

As notáveis mudanças do ΔE_g^{OF} na Figura 4.6 mostram que a disparidade entre as bandas proibidas está fortemente relacionadas ao acoplamento entre os estados d do cátion e p do O. Mais geral, para compostos com (i) simetria de inversão e (ii) MBC pertencentes aos estados A_g ou A_{1g} , a hibridização $p-d$ controla as transições proibidas em óxidos transparentes condutores. Da mesma forma, é de se esperar que sistemas com forte acoplamento $s-d$ na banda de valência tenham o mesmo comportamento, devido a mesma paridade dos estados. Portanto, com este resultado é possível prever e controlar a banda proibida óptica em óxidos transparentes condutores, aumentando a figura de mérito. Como um exemplo, tem-se a substituição de alguns átomos de Ga por In na estrutura bixbyite ou a substituição de átomos de Al por In na estrutura corundum. Outros exemplos mais comuns, envolvendo multi compostos são discutidos nos próximos capítulos.

Para resumir, pode-se dizer que existe um mecanismo para a geração da disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental, que é dependente de três fatores: (i) estrutura cristalina com simetria de inversão; (ii) MBC composto por estados s do cátion e do O; e (iii) alto acoplamento entre os estados do cátion d e O p nas proximidades da banda de valência máxima. Estas condições fazem com que os estados da banda de valência tenham a mesma paridade do MBC, resultando sempre em transições proibidas por dipolo.

4.4 A dependência da banda proibida óptica com a intensidade de luz

O modelo desenvolvido anterior não se restringe à apenas os óxidos M_2O_3 ($M = Al, Ga, In$), mas também pode ser aplicado, por exemplo, ao Tl_2O_3 na estrutura bixbyite e também aos ZnO wurtzita e SnO_2 rutilo. Para o caso do Tl_2O_3 , uma vez que os estados d do Tl estão mais próximos ao nível de Fermi, ou seja, o acoplamento $p-d$ é mais pronunciado, observa-se uma disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental de 1,20 eV, (92) que é maior quando comparada à do In_2O_3 bixbyite. Por outro lado, uma vez que a estrutura wurtzita do ZnO não possui simetria de inversão, a primeira condição do modelo é quebrada, e logo a banda proibida óptica coincide com a fundamental. Isto explica o fato da absorção óptica na Figura 4.3 começar a crescer exatamente após a energia do fóton ser maior que a energia da banda proibida fundamental.

O caso do SnO_2 rutilo é um pouco mais complexo. Apesar do modelo desenvolvido anteriormente, juntamente com os resultados dos coeficientes de absorção e análise de simetria levar à interpretação do surgimento da disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental, devido à semelhança dos resultados com o In_2O_3 bixbyite, este fator nunca

foi observado experimentalmente. Sabe-se que as propriedades ópticas do SnO_2 rutilo foram largamente estudadas ao longo dos anos, tanto de um ponto de vista teórico, quanto experimental, e em ambas as situações a banda proibida encontrada é da ordem de 3,60 eV. Sendo assim, o problema que surge aqui é: se o comportamento óptico do SnO_2 rutilo é similar ao do In_2O_3 bixbyite, por que disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental é observada e medida apenas para o In_2O_3 ?

Para responder à esta pergunta, uma comparação entre as propriedades ópticas do In_2O_3 bixbyite e SnO_2 rutilo é feita. Além disso, para evitar "transições espúrias" resultantes do processo de suavização das curvas dos coeficientes de absorção, no parâmetro CSHIFT* do VASP é utilizado $5 \times 10^{-4} \text{ eV}^2$, com uma malha de pontos $\vec{k}$ de $21 \times 21 \times 21$ ($31 \times 31 \times 46$) para o In_2O_3 bixbyite (SnO_2 rutilo).

4.4.1 Banda proibida óptica clara e escura

Antes de iniciar a discussão das propriedades ópticas do In_2O_3 bixbyite e SnO_2 rutilo, vale ressaltar que o modelo apresentado anteriormente é geral, e pode ser aplicado para qualquer sistema, uma vez que ele relaciona apenas a paridade das funções de onda nos estados de condução e valência. Entretanto, como discutido anteriormente, o SnO_2 rutilo não apresenta um alto acoplamento p - d na vizinhança da banda de valência, pois os estados d inicializam aproximadamente 0,70 eV e 1,26 eV abaixo do MBV para os pontos $\vec{k}$ em torno do ponto Γ , e no ponto Γ , respectivamente. Por outro lado, os estados do MBV também não possuem nenhuma contribuição dos orbitais p do Sn. A presença dos orbitais p dos cátions nos estados do MBV contribuem para tornar a paridade do estado ímpar, resultando em uma transição permitida (uma vez que o MBC é sempre par). Sendo assim, apenas os estados p do O determinam a representação irredutível B_{1u} e paridade par para a MBV. Em uma situação hipotética, onde existisse estados d do Sn no MBV, a representação irredutível poderia ser alterada, no entanto a paridade não, levando ao mesmo tipo de transição proibida por dipolo. Portanto, este argumento mostra que embora exista transição proibida entre o MBV e MBC no SnO_2 rutilo, tendo este óxido um baixo acoplamento p - d , o mecanismo proposto na seção anterior não é quebrado.

Na Figura 4.7 são mostrados os coeficientes de absorção para o In_2O_3 bixbyite e SnO_2 rutilo, mas utilizando a densidade de pontos $\vec{k}$ maior, como discutido anteriormente. Novamente, pode-se observar que a simetria dos estados que contribuem efetivamente para as transições ópticas faz com que apareça uma anisotropia óptica para as direções paralelas e perpendiculares ao vetor c_0 da estrutura rutilo. Para ambos os óxidos (In_2O_3 e SnO_2), a energia dos fótons é medida a partir da banda proibida fundamental ($E - E_g^F$). Na Figura 4.7, superior, as curvas azul e vermelha começam a crescer a partir do limiar de absorção de aproximadamente 0,80 eV, valor que é próximo à disparidade da banda proibida

* O parâmetro CSHIFT está associado à uma suavização do tipo Lorentzian aplicado na equação de Kramers-Kronig.

Figura 4.7 – Coeficientes de absorção em função da energia do fóton, $E - E_g^F$, medida a partir da banda proibida fundamental no In_2O_3 bixbyite e SnO_2 rutilo. As linhas sólidas vermelha e verde representam o coeficiente de absorção nas direções perpendicular e paralela ao vetor c_0 , respectivamente, da estrutura rutilo. O painel inferior expande a absorção na vizinhança da banda proibida fundamental.

Fonte: Elaborada pelo autor.

óptica e fundamental de 0,71 eV para o In_2O_3 e 0,74 eV para a direção perpendicular a c_0 no SnO_2 . Para a polarização de luz paralela à c_0 , este limiar aumenta para 1,80 eV, valor um pouco menor que a disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental nesta direção (1,97 eV, mostrado na Tabela 4.1). Esta diferença de aproximadamente 10 % está relacionada, como já discutido na seção 4.2, às contribuições dos pontos $\vec{k}$ na vizinhança do ponto Γ . Todas as medidas feitas para a absorção óptica com a ordem de $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ podem ser feitas com uma baixa intensidade de luz. Portanto, o limiar de absorção define a banda proibida óptica *escura*.

A parte inferior da Figura 4.7 destaca a absorção na vizinhança da banda proibida fundamental, revelando absorções não mostradas na condição de banda proibida escura, e entrando em acordo com medidas experimentais. Absorções ópticas para baixas amplitudes foram observadas em um monocristal de In_2O_3 bixbyite por Weiher et al. (27) o qual interpretou-as como transições indiretas. Walsh et al. (28) no entanto, provou que a estrutura de bandas do In_2O_3 bixbyite era incompatível com a natureza da banda proibida fundamental indireta. Para o caso do SnO_2 rutilo, a banda proibida óptica de 3,60 eV, (29–30) que é extraída de medidas em baixas amplitudes de absorções ópticas, coincide com a banda proibida fundamental.

O espectro de absorção óptica em baixas energias no In_2O_3 bixbyite é parcialmente explicado pelas transições mais fracas no ponto Γ , referentes às bandas 162-164 e 171-173,

na Tabela 4.1, 0,44 eV e 0,22 eV abaixo do MBV, respectivamente. Em particular, a transição associada às bandas 171-173 contribuem significativamente para o crescimento agudo da curva azul em $E - E_g^F = 0,22$ eV. No entanto os coeficientes de absorção não são nulos para $E - E_g^F < 0,22$ eV, que está relacionado à um intervalo de energia onde as transições no ponto Γ são nulas, como se pode observar na Tabela 4.1. Para o SnO_2 , as curvas vermelha e verde também possuem o mesmo comportamento, coeficientes de absorção não nulos para uma região inferior à primeira transição permitida que acontece 0,74 eV abaixo do MBV. Para ambos os casos, então, estes tipos de transições só podem estar associados a uma região fora do ponto Γ , como ilustrados na Figura 4.8.

Figura 4.8 – Região do espaço dos pontos $\vec{k}$ no qual as transições entre a banda de valência e condução são permitidas (esquema). A linha sólida preta, azul e vermelha representam a primeira banda de condução, a banda de valência mais alta e uma banda de valência com energia mais baixa, com energias no ponto Γ E_C , $E_V = 0$, e E_{es} , respectivamente. A linha verde pontilhada é a banda de condução deslocada para baixo por $E_C - E_{es}$. Como ilustrado pela setas verticais laranjas, transições do segmento mais grosso da linha azul requer energia dos fótons entre a banda proibida fundamental $E_g^F = E_C - E_V$ e a banda proibida óptica escura $E_g^{es} = E_C - E_{es}$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Uma vez que as funções de onda no MBC (energia E_c na figura) e o MBV (energia $E_v \equiv 0$) são ambos pares sob inversão, as transições através da banda proibida fundamental, E_g^F , são proibidas, e a primeira excitação permitida no ponto Γ promove o elétron do topo da banda de valência vermelha, em $E = E_{es}$, para o MBC, em $E = E_c$, definindo a banda óptica escura $E_g^{es} = E_c - E_{es}$.

Para descrever as transições em baixas energias, a linha verde tracejada traz para baixo a banda de condução por um valor de E_g^{es} , isto é, coincidindo com o topo da banda de valência vermelha, com energia E_{es} . A intersecção entre a linha tracejada e a banda de valência azul, delimitada pelo arco com a linha mais grossa, define uma região na banda de valência separada da banda de condução com energia entre a banda escura $E_g^{es} = E_c - E_{es}$ e a banda proibida fundamental $E_g^F = E_c - E_v$. Esta região envolve o ponto Γ , que possui transição proibida para o MBC por simetria.

A função de onda para os outros pontos $\vec{k}$, no entanto, tem uma paridade indefinida. Excitações como as indicadas pela seta laranja vertical são, portanto, permitidas e contribuem para os coeficientes de absorção para energias entre E_g^F e E_g^{es} . Estas transições possuem amplitudes bem mais baixas que às transições permitidas no ponto Γ , sendo assim os coeficientes de absorção são substancialmente menores do que aqueles observados na parte superior da Figura 4.7, podendo ser mensuradas apenas em baixas magnitudes como na parte inferior da Figura 4.7.

Experimentalmente, transições fracas se tornam visíveis sob forte iluminação, dando acesso ao intervalo de fótons $E_g^F < \omega < E_g^{es}$. Neste intervalo, o volume do espaço dos $\vec{k}$ delimita as transições permitidas em torno do ponto Γ e assim os coeficientes de absorção desaparecem a medida que ω se aproxima de E_g^F . A extrapolação dos coeficientes para zero, um procedimento que define a banda proibida óptica *clara*, consequentemente determina a banda proibida fundamental. Na prática, portanto, em contraste com a larga banda escura, a banda clara é uma expressão óptica da banda proibida fundamental.

Vale ressaltar novamente que as transições fora do ponto Γ explicam a pequena diferença entre o limiar dos coeficientes de absorção na direção paralela na estrutura rutilo do SnO_2 . Com o momento de dipolo paralelo ao vetor c_0 , a amplitude para a excitação $E_u \rightarrow A_{1g}$ desaparece, e a transição $A_{2u} \rightarrow A_{1g}$ da banda 21 não degenerada na Tabela 4.1, 1,97 eV abaixo do MBV, é a primeira excitação permitida no ponto Γ . Transições paralelas e semelhantes à da seta laranja vertical, na Figura 4.8, são permitidas, novamente por causa da perda de paridade definida na região fora do ponto Γ . Comparada às transições no ponto Γ , as transições na vizinhança do ponto Γ possuem baixa amplitude, mas o grande número de transições associados ao largo valor de energia entre a banda 21 e o MBV, praticamente compensa a baixa amplitude dos coeficientes de absorção. Por essa razão a anisotropia no espectro de absorção do SnO_2 rutilo é menos pronunciada na direção paralela ao vetor c_0 do que seria esperado apenas analisando os elementos de matriz de transição e a simetria dos estados.

O espectro de absorção calculado para o In_2O_3 bixbyite e SnO_2 rutilo indica que a banda proibida óptica clara coincide com a banda proibida fundamental em ambos os casos. Apenas em alta intensidade de luz este fenômeno é observado, entretanto, uma vez que os coeficientes de absorção decaem rapidamente com a energia do fóton, se torna menor que a banda proibida escura. Sob baixa iluminação apenas a banda proibida escura é observada, que é substancialmente maior que a banda proibida fundamental. No caso do In_2O_3 dopado com Sn, o deslocamento Burstein-Moss (93) amplia ainda mais o valor da banda proibida escura, fazendo o material ainda mais transparente. Da mesma forma, a banda proibida óptica no SnO_2 rutilo aumenta de $E_g^F = 3,60$ eV para $E_g^{es} = 4,34$ eV, isto é, da banda proibida clara para a escura, sob baixa iluminação. Este mesmo efeito contribui substancialmente para alargar a banda proibida óptica de outros óxidos na estrutura rutilo, como o PbO_2 (94) e TiO_2 . (95–96)

4.5 Conclusão

Através destes resultados, foi possível determinar um mecanismo geral para prever e explicar a disparidade entre as bandas, que depende de três etapas: (1) estrutura cristalina com simetria de inversão global ou local; (2) MBC composto principalmente por estados s do cátion e O, levando a uma representação A_g ou A_{1g} ; (3) forte acoplamento entre os estados d do cátion e p do oxigênio próximo ao nível de Fermi. Estas condições levam o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência (no ponto Γ) à mesma paridade, resultando em transições por dipolo sempre proibidas. O In_2O_3 bixbyite assim como o SnO_2 rutilo satisfazem estas três condições e portanto possuem uma disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental. Por outro lado, o sistema ZnO wurtzita não possui simetria de inversão, e tanto o Al_2O_3 corundum quanto o Ga_2O_3 gallia não possuem um alto acoplamento p - d , logo a banda proibida fundamental coincide com a banda proibida óptica.

Além do mais, observou-se que a intensidade da luz tem um papel fundamental na determinação da banda proibida óptica nos sistemas onde existem transições proibidas do máximo da banda de valência para o mínimo da banda de condução. Medidas realizadas sob alta intensidade de luz faz com que a banda proibida óptica (clara) coincida com a banda proibida fundamental, uma vez que as transições de pontos $\vec{k}$ na vizinhança do ponto Γ são permitidas para os estados na vizinhança da banda de condução. Em contraste, sob baixa intensidade de luz, apenas às transições mais intensas contribuem efetivamente para os coeficientes de absorção, fazendo com que a banda proibida óptica (escura) seja determinada a partir da maior transição que aconteça no ponto Γ . Estes resultados explicam as medidas observadas anteriormente em um monocristal de In_2O_3 bixbyite, além das medidas da banda proibida óptica do SnO_2 rutilo. Com estes resultados, também pode-se prever um aumento da banda proibida óptica de 3,60 eV para 4,34 eV para o SnO_2 rutilo sob baixa iluminação.

Capítulo 5

Multi compostos baseados em M_2O_3 -ZnO ($M = \text{Al, Ga, In}$)

Como mencionado anteriormente, o $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) é muito utilizado pela indústria devido à grande figura de mérito associada à este material. Entretanto, o ITO é um material caro, uma vez que existe uma escassez de In na natureza e por ser largamente utilizado. Ao longo dos anos pesquisadores vem tentando encontrar substitutos a altura de qualidade do ITO, onde os multi compostos de OTC vêm se mostrando uma alternativa viável. Dentre os multi compostos, pode-se destacar a mistura de M_2O_3 ($M = \text{Al, Ga, In}$) com ZnO, que apresentam qualidades muito boas e, além disso, uma redução no preço de produção uma vez que o Zn é um material com alta abundancia na natureza.

O multi compósito M_2O_3 -ZnO já é estudado tanto de um ponto de vista teórico (22, 44–45) quando experimental, (19–21, 40–41) entretanto, muitos desses estudos não comparam a estabilidade entre as estruturas cristalinas em diversas composições estequiométricas, e com variação do cátion M. Além disso, muitos dos estudos teóricos, baseados na teoria do funcional da densidade são realizados utilizando o funcional de troca e correlação local ou semi-local, que são conhecidos por subestimarem a banda proibida fundamental. Assim, ao desejar compreender a aplicabilidade de um multi compósito é necessário conhecer o valor da banda proibida fundamental, para poder classificar a qualidade e a figura de mérito destes novos OTC.

Sendo assim, neste capítulo é proposto fazer um estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas para multi compostos de óxidos transparentes condutores baseados na mistura M_2O_3 -ZnO ($M = \text{Al, Ga, In}$), com composição estequiométrica 1-1, 1-2, 1-3 e 1-6. Estas composições foram escolhidas baseados nos principais resultados experimentais, onde a composição 1-1 é observada para os sistemas Al_2ZnO_4 e Ga_2ZnO_4 , (19) a composições 1-2 e 1-3 para o $\text{In}_2\text{Zn}_2\text{O}_5$ e $\text{In}_2\text{Zn}_3\text{O}_6$, (40–41) e a composição 1-6 para o $\text{Ga}_2\text{Zn}_6\text{O}_9$. (21) Diversos modelos estruturais, como espinela, espinela inversa, e outros modelos teóricos propostos ou observados experimentalmente, mencionados mais detalhadamente na próxima seção, são utilizados para identificar as regras que levam a estabilidade dos multi compostos. Para contornar o problema da má descrição da banda proibida pelo

funcional PBE, o funcional híbrido HSE06 é usado para os sistemas com menor quantidade de átomos por célula unitária, devido ao alto custo computacional deste tipo de cálculo.

Além disso, uma análise densa das propriedades ópticas é feita, identificando as principais mudanças e comportamentos dos multi compostos de OTC, quando comparados aos óxidos unários.

5.1 Propriedades estruturas dos multi compostos

5.1.1 Configuração cristalina

Devido à dificuldade de se determinar a estrutura cristalina de algumas composições estequiométricas, dados experimentais, ou mesmo modelos teóricos baseados em experimentos foram utilizados para compor todas as estruturas cristalinas no estudo da composição M_2O_3 -ZnO ($M = Al, Ga, In$). Sendo assim, abaixo é descrito detalhadamente todas as estruturas cristalinas dos multi compostos utilizados nesta tese e, uma vez que as estruturas dos óxidos unários já foram apresentadas no Capítulo 3, estas não são mais discutidas.

Figura 5.1 – Estruturas cristalinas esquemáticas da mistura M_2O_3 -ZnO para a espinela, espinela inversa, modelo IZO, nas composições estequiométricas de 1-1, modelo IZO para 1-2, modelo IZO e AZO para 1-3 e modelo GZO para 1-6. A esfera azul escuro, cinza e vermelha representam os átomos M (Al, Ga, In), Zn e O, respectivamente.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para a composição estequiométrica de $1M_2O_3$ - $1ZnO$, três estruturas cristalinas distintas foram otimizadas, os quais são: espinela, espinela inversa e monoclinica I_1Z_1O *. Estes três

* Nesta tese, as estruturas do modelo I_xZ_yO referem-se às estruturas obtidas teoricamente por Da Silva et

modelos são utilizados, pois fornecem uma variação grande dos ambientes químicos locais, tanto para o cátion quanto para o O, possibilitando uma varredura maior de preferências de coordenação, utilizados para explicar a estabilidade relativa entre os multi compostos.

A estrutura cúbica de face centrada espinela, possui grupo espacial $Fd\bar{3}m$ tendo duas formulas unitárias de M_2ZnO_4 por célula primitiva, $Z = 2$. Esta estrutura pode ser expressa pela fórmula química AB_2O_4 , sendo que cada sítio do cátion A, que é 100 % ocupado por átomos de Zn, está ligado à quatro O, formando um tetraedro. Por outro lado, o sítio B, que é 100 % ocupado por cátion do tipo M ($M = Al, Ga, In$), liga-se à seis O, formando um octaedro perfeito, como mostrado na estrutura cristalina esquemática da Figura 5.1.

Similarmente à estrutura espinela, a estrutura espinela inversa (EI) também pode ser representada pela fórmula AB_2O_4 , no entanto, a ocupação de cada um dos sítios A e B difere. No caso dos sítios A, apenas cátion do tipo M são encontrados, enquanto nos sítios B existe uma combinação de 50%-50% de cátion M e átomos de Zn. Em uma estrutura ideal do tipo EI, a distribuição de cátions no sítio B é aleatória, o que requer uma grande célula unitária para representá-la. Sendo assim, do ponto de vista computacional, essa representação é muito custosa, entretanto, ainda é possível representar a estrutura EI utilizando o modelo “estrutura especial quase-aleatória” (do inglês: “special quasirandom structure”), o qual considera apenas a célula primitiva da estrutura espinela com a nova distribuição dos cátions. Este modelo leva à uma representação com boas qualidades da estrutura cristalina, e pode ser aplicada como já feito em artigos anteriores na literatura. (46) Entretanto, ao utilizar este modelo e relizar a otimização de volume através do tensor de estresse, uma pequena distorção pode ser gerada na célula devido à não uniformidade da distribuição dos cátions no sítio B. Estas distorções, no entanto, são inferiores a 1 % do parâmetro de rede.

As estruturas cristalinas propostas por Da Silva et al. para as composições $In_2O_3(ZnO)_n$ (44) explicam os resultados experimentais obtidos para $n = 2 - 5, 7$, (40–41) identificando diversas condições que este tipo de estrutura obedece. Embora haja dados experimentais para estas estruturas, a célula unitária, bem como a posição dos átomos nunca foi completamente determinada, justificando as análises teóricas para tentar explicar este tipo de composição. Dentre as condições mencionadas estão a regra octaédrica para a camada de In_2O , inversão do limite de domínio, regra do octeto e o comportamento ziguezague, (44) os quais são explicados mais detalhadamente abaixo. Ao utilizar estas condições a estrutura para $n = 1$ pode ser prevista, e embora este modelo se aplique melhor ao caso de $M = In$, este tipo de estrutura também foi otimizada para $M = Al$ e Ga . Além disso, para esta tese, foram escolhidas apenas as composições onde $n = 1, 2, 3$, referentes as estruturas monoclinica I_1Z_1O , ortorrômbica I_1Z_2O e monoclinica I_1Z_3O , respectivamente,

al. (44) e são tratadas como monoclinica I_1Z_1O , ortorrômbica I_1Z_2O e monoclinica I_1Z_3O , que estão relacionadas às composições 1-1, 1-2 e 1-3, respectivamente.

pois são sistemas com células cristalinas menores e com uma menor quantidade de átomos, sendo possível realizar os cálculos com o recurso computacional disponível.

Utilizando as condições mencionadas acima e baseando em dados experimentais, todas as estruturas cristalinas monoclinica I_1Z_1O , ortorrômbica I_1Z_2O e monoclinica I_1Z_3O podem ser descritas por camadas de In_2O formando octaedros, que são separadas de uma região formada por átomos de In em uma coordenação trigonal bipiramidal, e átomos de Zn em tetraedros, como ilustrado na Figura 5.1. A condição que altera a rede cristalina deste sistema é a composição de Zn, identificada pelo valor de n . Conforme o próprio nome dado a cada uma das estruturas, para o caso de $n = 1$, ou 3, o sistema se cristaliza na estrutura monoclinica, e monoclinica de base hexagonal (triclínica), respectivamente. Diferentemente, para a condição de $n = 2$, onde o sistema se cristaliza em uma célula ortorrômbica.

Em todas estas estruturas o átomo de In deve ocupar a camada octaédrica de In_2O , uma vez que existe uma preferência dos átomos de In (Zn) ocuparem sítios com alta (baixa) coordenação, como na estrutura bixbyite (wurtzita). A inversão do limite de domínio é responsável por reduzir a polaridade do sistema, sendo assim, esta condição favorece uma melhor distribuição de carga em toda a célula unitária, sendo que estas inversões de domínio podem acontecer na mudança de orientação dos sítios tetraédricos de Zn ou nos sítios trigonais bipiramidais do In. A modulação zigzag que é observada experimentalmente tem o papel de reduzir a deformação local dos ambientes químicos do In ou Zn, resultando em um aumento da estabilidade da estrutura cristalina. Além disso, ao satisfazer a regra do octeto na célula como um todo, o comprimento de ligação entre os cátions e O tendem a ser uniforme para os mesmos ambientes químicos, por exemplo, em diferentes sítios trigonais bipiramidais o comprimento de ligação quase não difere, fato que reduz a distorção local e aumenta a estabilidade do cristal. Portanto, este modelo que possui uma alta formulação é levado em consideração no estudo de todos os M_2O_3 -ZnO, com composições estequiométricas de 1-1, 1-2 e 1-3.

Uma outra estrutura com composição estequiométrica de 1-3 também utilizada nesta tese é a desenvolvida por Rijpstra et al. (22) o qual é denominada de monoclinica A_1Z_3O , por ser reportada para o $Al_2Zn_3O_6$. Esta estrutura foi determinada a partir de algoritmos evolucionários combinados com a teoria do funcional da densidade, onde a partir de estruturas iniciais aleatórias um processo de “sobrevivência” é aplicado no sistema resultando na estrutura final, que é a “mais adaptada” e consequentemente a mais estável. Ao fim deste processo, Rijpstra et al. (22) mostraram que a estrutura monoclinica com grupo espacial Pm é a estrutura de mais baixa energia para o $Al_2Zn_3O_6$. Esta estrutura permite uma dispersão em linhas dos átomos de Al e Zn, mostrando uma heterogeneidade maior do que as estruturas anteriormente estudadas para o $Al_2Zn_3O_6$. Embora esta estrutura seja a de mais baixa energia encontrada até então, o sítio de Al possui coordenação cinco, fato não comum, pois na estrutura corundum o Al ocupa apenas sítios com coordenação

seis. Por outro lado, os átomos de Zn se ligam ao O formando tetraedros, recaindo em uma condição similar à estrutura wurtzita.

A última estrutura aqui apresentada é a observada experimentalmente para o sistema $1\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}6\text{ZnO}$ por Michiue et al. (21) e analisada teoricamente por Da Silva et al. (45). Utilizando a nomenclatura acima, esta estrutura é chamada de ortorrômbica G_1Z_6O . Através de técnicas de difração de raio X, determinou-se que a estrutura G_1Z_6O pertence à célula ortorrômbica com grupo espacial $Cmcm$. Esta célula é composta basicamente da combinação de sítios com coordenação cinco, formando uma estrutura trigonal bipiramidal, juntamente com sítios com coordenação quatro. A princípio, acreditava-se que os sítios com coordenação cinco fossem ocupados apenas por átomos de Ga, enquanto o restante por átomos de Zn. Entretanto, resultados teóricos, utilizando a DFT, mostram que existem algumas estruturas mais estáveis, que quebram a simetria do grupo espacial $Cmcm$, permitindo que átomos de Ga ocupem sítios tetraédricos na estrutura. Este resultado é possível, pois assim como na estrutura gallia do Ga_2O_3 , o átomo de Ga também pode ocupar sítios com coordenação menor que seis. Desta forma, à temperatura ambiente, o mais provável é que alguns átomos de Ga ocupem sítios aleatórios com coordenação quatro, competindo diretamente com os átomos de Zn, e por consequência da diferença de apenas uma unidade no número atômico entre o Ga e Zn, estes sítios ficam indistinguíveis e portanto é natural ainda observar a simetria $Cmcm$ na célula ortorrômbica.

5.1.2 Parâmetro de rede e ambiente químico local

Como mencionado no Capítulo 2, nos dois últimos capítulos de resultados é utilizado a formulação mais moderna do projetor de onda, denominado $\text{POTCAR}_{\text{GW}}$, que substitui o projetor convencional, POTCAR , usados nos Capítulos 3 e 4. Para comparar os resultados de ambos os projetores, e justificar a utilização do mais moderno nos multi compostos, a otimização dos óxidos unários foi realizada e está mostrada na Tabela 5.1 juntamente com o número de coordenação efetivo para os cátions e comprimento médio de ligação.

Como se pode observar, o projetor $\text{POTCAR}_{\text{GW}}$ melhora levemente a descrição dos parâmetros de rede de todos os sistemas, com exceção do ZnO wurtzita, onde os parâmetros de rede não sofrem alterações, e também do ângulo β da estrutura monoclinica gallia do Ga_2O_3 , onde o ângulo se desvia de $0,02^\circ$ do valor experimental. Contudo, no geral, os novos projetores $\text{POTCAR}_{\text{GW}}$ mostram uma melhora na descrição dos parâmetros de rede de em torno de 0,30 % quando comparadas aos resultados do projetor POTCAR . Com isso, os parâmetros de rede teóricos (do projetor $\text{POTCAR}_{\text{GW}}$), que ainda superestimam o valor experimental, desviam dos dados experimentais em um intervalo de 0,84 – 1,92 % para o a_0 do Al_2O_3 corundum e c_0 do ZnO wurtzita, respectivamente.

O ambiente químico local também sofre pequenas alterações. Uma vez que o parâmetro de rede com o projetor $\text{POTCAR}_{\text{GW}}$ é um pouco inferior aos do projetor POTCAR , é de se esperar também que o comprimento de ligação médio sofra uma redução e,

Tabela 5.1 – Parâmetros de rede a_0 , b_0 , c_0 , β otimizados, número de coordenação efetivo (NCE) para os cátions e comprimento de ligação médio d_m para os óxidos unários, utilizando o funcional de troca e correlação PBE e HSE06, juntamente com diferentes projetores de onda, POTCAR e POTCAR_{GW}.

Sistema	Funcional	Projetor	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	β (graus)	NCE cation	d_m cation (Å)
Al ₂ O ₃ (Corundum)	PBE	POTCAR	4,81		13,12		5,82	1,92
	PBE	POTCAR _{GW}	4,80		13,11		5,82	1,92
	HSE06	POTCAR _{GW}	4,74		12,96		5,84	1,90
	Exp. (23)		4,76		12,99		5,76	1,86
Ga ₂ O ₃ (Gallia)	PBE	POTCAR	12,46	3,09	5,88	103,70	3,99-5,81	1,87-2,02
	PBE	POTCAR _{GW}	12,42	3,08	5,87	103,72	3,99-5,81	1,86-2,01
	HSE06	POTCAR _{GW}	12,26	3,04	5,80	103,74	3,99-5,81	1,84-1,99
	Exp. (24)		12,23	3,04	5,80	103,70	3,99-5,81	1,84-1,98
In ₂ O ₃ (Bixbyite)	PBE	POTCAR	10,30				5,94-6,00	2,21-2,21
	PBE	POTCAR _{GW}	10,27				5,96-6,00	2,21-2,21
	HSE06	POTCAR _{GW}	10,12				5,94-6,00	2,18-2,18
	Exp. (25)		10,12				5,94-6,00	2,17-2,19
ZnO (Wurtzita)	PBE	POTCAR	3,28		5,30		4,00	2,00
	PBE	POTCAR _{GW}	3,28		5,30		4,00	2,00
	HSE06	POTCAR _{GW}	3,25		5,24		4,00	1,98
	Exp. (36)		3,25		5,20		4,00	1,98

Fonte: Elaborada pelo autor.

consequentemente, melhorando a descrição deste parâmetro. De fato, este resultado pode ser comprovado ao observar a última coluna da Tabela 5.1. Entretanto, embora o parâmetro de rede e o comprimento de ligação sejam mais bem descritos, a coordenação efetiva dos óxidos fica praticamente inalterada, com exceção do In₂O₃ bixbyite onde o projetor POTCAR_{GW} leva a uma maior compactação dos sítios octaédricos não perfeitos devido ao aumento no NCE.

Além desses parâmetros, o novo projetor POTCAR_{GW} também descreve melhor a banda proibida, como mencionado no Capítulo 2 e demonstrado em algumas seções seguintes. Portanto, devido a melhora de uma maneira geral na descrição das propriedades estruturais, e também eletrônicas, apenas o projetor POTCAR_{GW} foi utilizado na otimização dos multi compostos, e também nas análises da estrutura eletrônica e óptica.

Partindo das estruturas dos multi compostos descritas anteriormente, todos os sistemas M_2O_3 -ZnO ($M = Al, Ga, In$) foram otimizados, e os resultados para os parâmetros de rede, número de coordenação efetiva (NCE), comprimento de ligação médio (d_m) são mostrados na Tabela 5.2. Os dados experimentais para as estruturas existentes também estão indicadas. Para os sistemas baseadas na composição In₂O₃-ZnO, as estruturas cristalinas, apesar de observadas experimentalmente, não são determinadas, assim como as posições internas dos átomos e, portanto, não são mostradas na Tabela 5.2. Uma segunda situação semelhante acontece para a composição do Ga₂Zn₆O₉, onde os parâmetros de rede são determinados, mas as posições internas dos átomos não, desta maneira não sendo possível fazer uma descrição do ambiente químico local experimental através do NCE e comprimento médio de ligação para este sistema.

Ao comparar os resultados teóricos do funcional PBE com os dados experimentais

Tabela 5.2 – Parâmetros de rede a_0 , b_0 , c_0 , β otimizados com o respectivo número de coordenação efetivo (NCE) para os átomos de Al, Ga, In, e Zn, e comprimento de ligação médio d_m separando os átomos de Al, Ga, In e Zn do O mais próximos.

Sistema	Fun.	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	β (graus)	NCE M	NCE Zn	d_m M (Å)	d_m Zn (Å)
Al ₂ ZnO ₄ (Espinela)	PBE	8,17				6,00	4,00	1,93	1,97
	HSE06	8,07				6,00	4,00	1,91	1,95
	Exp. (19)	8,09							
(Espinela-inv.)	PBE	8,17				3,97-5,93	6,02	1,82-1,95	2,08
	HSE06	8,06				3,98-5,94	6,02	1,80-1,93	2,06
(Mono. I ₁ Z ₁ O)	PBE	5,26	6,13	9,84	80,73	3,91-5,90	3,73	1,76-1,99	1,93
	HSE06	5,20	6,07	9,72	80,72	3,90-5,91	3,72	1,74-1,97	1,91
Ga ₂ ZnO ₄ (Espinela)	PBE	8,44				6,00	4,00	2,02	2,00
	HSE06	8,33				6,00	4,00	1,99	1,98
	Exp. (19)	8,33							
(Espinela-inv.)	PBE	8,43				3,98-5,95	5,98	1,90-2,02	2,10
	HSE06	8,29				3,99-5,96	5,99	1,87-1,99	2,07
(Mono. I ₁ Z ₁ O)	PBE	5,46	6,33	9,53	79,35	3,89-5,95	3,87	1,86-2,07	1,95
	HSE06	5,44	6,32	9,15	79,15	3,89-5,95	3,85	1,83-2,04	1,93
In ₂ ZnO ₄ (Espinela)	PBE	9,02				6,00	4,00	2,20	2,05
	HSE06	8,91				6,00	4,00	2,17	2,03
(Espinela-inv.)	PBE	8,98				4,00-6,00	6,00	2,09-2,19	2,16
	HSE06	8,87				4,00-6,00	6,00	2,06-2,16	2,14
(Mono. I ₁ Z ₁ O)	PBE	5,95	6,87	9,41	77,78	4,70-6,00	3,98	2,12-2,24	2,00
	HSE06	5,87	6,80	9,29	77,57	4,71-5,99	3,98	2,09-2,11	1,97
Al ₂ Zn ₂ O ₅ (Orto. I ₁ Z ₂ O)	PBE	5,30	6,50	22,65		4,64-4,88	3,85-3,99	1,85-1,93	1,96-1,97
Ga ₂ Zn ₂ O ₅ (Orto. I ₁ Z ₂ O)	PBE	5,55	6,42	23,34		4,34-5,85	3,74-4,00	1,92-2,08	1,95-1,96
In ₂ Zn ₂ O ₅ (Orto. I ₁ Z ₂ O)	PBE	5,91	6,85	23,45		4,87-5,97	3,99-4,15	2,13-2,24	1,97-2,05
Al ₂ Zn ₃ O ₆ (Mono. A ₁ Z ₃ O)	PBE	7,64	5,44	3,24	109,71	4,14-4,88	3,87-3,98	1,82-1,86	1,99-2,00
	HSE06	7,57	5,39	3,21	109,68	4,16-4,89	3,89-3,98	1,80-1,84	1,97-1,98
(Mono. I ₁ Z ₃ O)	PBE	9,30	6,22	15,03	89,97	3,90-5,99	3,41-3,95	1,77-2,02	1,93-1,98
Ga ₂ Zn ₃ O ₆ (Mono. A ₁ Z ₃ O)	PBE	7,93	5,52	3,25	110,17	3,96-4,76	3,93-3,99	1,88-1,94	1,99-2,00
	HSE06	7,84	5,45	3,22	109,88	3,96-4,75	3,93-3,99	1,86-1,91	1,97-1,99
(Mono. I ₁ Z ₃ O)	PBE	9,56	6,40	14,91	83,76	3,91-6,00	3,27-3,99	1,86-2,09	1,93-1,98
In ₂ Zn ₃ O ₆ (Mono. A ₁ Z ₃ O)	PBE	8,17	5,72	3,44	110,66	4,17-4,86	3,86-3,94	2,10-2,12	2,01-2,04
	HSE06	8,09	5,63	3,41	110,54	4,10-4,85	3,87-3,94	2,06-2,09	1,99-2,02
(Mono. I ₁ Z ₃ O)	PBE	10,19	6,78	14,50	83,20	4,62-6,00	3,98-4,24	2,11-2,23	1,98-2,04
Al ₂ Zn ₆ O ₉ (Orto. G ₁ Z ₆ O)	PBE	3,23	19,39	25,17		3,68-4,92	3,88-4,17	1,79-1,88	1,98-2,01
Ga ₂ Zn ₆ O ₉ (Orto. G ₁ Z ₆ O)	PBE	3,27	19,73	25,38		3,67-4,82	3,92-4,16	1,87-1,95	1,98-2,01
	Exp. (21)	3,25	19,73	24,78					
In ₂ Zn ₆ O ₉ (Orto. G ₁ Z ₆ O)	PBE	3,39	20,32	26,00		3,86-4,86	3,92-4,06	2,07-2,11	2,00-2,04

Fonte: Elaborada pelo autor.

para os multi compostos, observa-se uma alta concordância como nos óxidos unários, e também, como já é esperado, uma superestimação dos parâmetros de rede. Nesta situação, o erro relativo varia entre 0,42 – 2,42 % para o parâmetro a_0 e c_0 da estrutura ortorrômbica G₁Z₆O, respectivamente, estando muito próximos do intervalo de erro relativo dos óxidos unários. Desta forma, devido a coerência dos resultados teóricos com os dados experimentais para os multi compostos que são observados, é de se esperar o mesmo nível de descrição para os sistemas que ainda não são experimentalmente determinados. Sendo assim, uma comparações entre diferentes estruturas cristalinas, e composições podem ser realizadas.

Para um sistema na mesma estrutura cristalina e também na mesma composição

estequiométrica, com diferentes cátion M , os parâmetros de rede aumentam conforme o M muda de Al para Ga, e de Ga para In. Este fator está diretamente relacionado ao aumento do raio dos cátions que cresce do Al (0,50 Å) para o Ga (0,62 Å) e para o In (0,81 Å), (26) resultando no aumento do volume da célula unitária. Além disso, a variação do raio catiônico também altera o valor do comprimento de ligação médio entre o cátion e o O, como indicado nas duas últimas colunas da Tabela 5.2.

Ao comparar uma mesma estrutura, por exemplo a espinela, têm-se que o número de coordenação efetiva é invariante sob a mudança do cátion, tendo sempre o átomo M localizado em um sítio octaédrico e o Zn em um tetraédrico. Por outro lado, existe uma mudança, mesmo que pequena, no ambiente químico local dos cátions na estrutura espinela inversa. Para o caso do Al_2ZnO_4 e Ga_2ZnO_4 , observa-se uma leve distorção nos octaedros e tetraedros formados pelos átomos M , juntamente com os tetraedros dos sítios do Zn. No caso do In_2ZnO_4 espinela inversa, esta distorção não é observada.

Nas estruturas propostas por Da Silva et al. uma mudança mais significativa pode ser observada quando o cátion M é alterado. Para o caso do In_2ZnO_4 , como descrito acima, os átomos de In estão distribuídos em sítios com coordenação cinco e seis, resultando em um NCE de 4,70 e 6,00, respectivamente (caso com funcional PBE). Além disso, os átomos de Zn ocupam apenas sítios tetraédricos resultando em um NCE 3,98. Nos casos do Al_2ZnO_4 e Ga_2ZnO_4 , os sítios com coordenação cinco praticamente desaparecem devido às distorções sofridas pela célula ao minimizar o tensor de estresse, resultando em sítios com coordenação próximos de quatro, ficando similares aos sítios do Zn. Em decorrência dessa mudança de coordenação, a regra do octeto, que era uniformemente obedecida em toda a célula unitária, é quebrada, resultando em uma distorção nas camadas octaédricas observadas pelo NCE 5,91 e 5,95 para os átomos de Al e Ga, respectivamente, e até mesmo nos tetraedros dos átomos de Zn. Este mesmo tipo de comportamento pode ser encontrado na estrutura ortorrômbica I_1Z_2O e monoclinica I_1Z_3O mas para composições estequiométricas de 1-2 e 1-3, ou seja, os átomos de Al e Ga tendem a não formarem cinco ligações com os átomos de O.

Para o caso da composição estequiométrica de 1-3 na monoclinica A_1Z_3O (Rijpstra et al. (22)) tem-se uma similaridade muito grande entre as estruturas, mesmo quando o cátion M é alterado. Embora todos os sítios dos átomos M tenham coordenação cinco, algumas distorções causadas em sítios não equivalentes, levam alguns átomos M a um NCE próximo de quatro. Esta distorção afeta juntamente o ambiente químico local dos átomos de Zn, reduzindo o NCE comum dos átomos de Zn (4,00) para 3,87, 3,93, 3,86 no Al, Ga e In, respectivamente.

Na ortorrômbica G_1Z_6O , para o sistema $M_2Zn_6O_9$, observa-se que o NCE dos sítios referentes aos átomos de M podem alterar entre valores um pouco menor que quatro até valores próximos de cinco, indicando a existência de átomos de M tanto em sítios tetraédricos como em trigonais bipiramidais, conforme os dados experimentais de Michiue

et al. (21) Além disso, vale ressaltar que este comportamento ocorre para todos os M, fato que difere diretamente das estruturas do tipo monoclinica I_1Z_1O , ortorrômica I_1Z_2O e monoclinica I_1Z_3O . Nestes casos, a distorção da célula leva sítios de coordenação cinco para próximos de quatro para os casos de $M = Al, Ga$, o que não é observado na estrutura ortorrômica G_1Z_6O . Com relação aos átomos de Zn, embora exista uma pequena variação no NCE, estes sítios ainda permanecem com número de coordenação quatro.

5.1.3 Propriedades estruturais: PBE vs. HSE06

O funcional híbrido HSE06 foi utilizado principalmente para melhorar a descrição da banda proibida dos óxidos transparentes condutores, tanto da fase unária quanto dos multi compostos. Entretanto, uma vez que a parte eletrônica do sistema sofre uma alteração, a parte estrutural também vai sofrer algumas consequências, e desta forma, as estruturas cristalinas de todos os óxidos unários, assim como dos multi compostos com uma pequena quantidade de átomos por célula unitária (estrutura espinela, espinela inversa, monoclinica I_1Z_1O e monoclinica A_1Z_3O), foram otimizados através dos mesmos parâmetros aplicados aos cálculos com PBE. Os resultados para os parâmetros de rede, e também para o ambiente químico local são mostrados na Tabelas 5.1 e 5.2 para os óxidos unários e binários, respectivamente.

A energia de troca é superestimada no funcional PBE, e uma das consequências da má descrição deste parâmetro é a superestimação do comprimento de ligação e por consequência, do parâmetro de rede. O funcional híbrido ao substituir parte da energia de troca do funcional PBE por uma energia de troca exata não local, melhora a descrição deste tipo de interação, fazendo com que o comprimento de ligação e o parâmetro de rede sejam melhores descritos. No caso dos óxidos unários, o erro do parâmetro de rede quando comparado ao valor experimental varia em um intervalo de $-0,42$ a $0,77\%$ para o a_0 do Al_2O_3 corundum e c_0 do ZnO wurtzita. Estes resultados indicam que para alguns sistemas, como o Al_2O_3 corundum, o parâmetro de rede agora é levemente subestimado. Por outro lado, os resultados do HSE06 para b_0 e c_0 da gallia Ga_2O_3 , a_0 do In_2O_3 bixbyite e a_0 do ZnO wurtzita batem com os resultados experimentais, considerando duas casas decimais de precisão.

Para os multi compostos com resultados experimentais, apenas a estrutura espinela é possível ser otimizada com o funcional HSE06 devido ao tamanho do sistema. No caso do Al_2ZnO_4 o resultado teórico subestima o valor experimental em $0,25\%$, enquanto para o Ga_2ZnO_4 o resultado teórico HSE06 coincide com o experimental ($a_0 = 8,33 \text{ \AA}$). Este comportamento segue algumas tendências dos óxidos unários, onde, por exemplo, sistemas compostos com $M = Al$ vão subestimar o parâmetro de rede. Por outro lado, como o funcional HSE06 consegue descrever muito bem o Ga_2O_3 gallia, esta tendência também acontece nos multi compostos. Esta análise individual para apenas o cátion M é possível ser feita uma vez que o funcional HSE06 descreve muito bem o parâmetro de rede do ZnO

wurtzita, que está presente em ambos multi compostos mencionados.

Com relação ao ambiente químico local, como o parâmetro de rede está diretamente relacionado ao valor do comprimento médio de ligação, e também como o funcional híbrido descreve melhor o parâmetro de rede, é de se esperar que o comprimento de ligação também sofra uma melhora. De fato, isto pode ser observado nas Tabelas 5.1 e 5.2. Para todos os sistemas, o valor do comprimento médio de ligação está muito mais próximo dos valores experimentais quando o funcional híbrido é utilizado, embora em todos os casos este valor ainda esteja levemente superestimado. No caso do Al_2O_3 corundum, o parâmetro de rede é subestimado, mas o comprimento de ligação médio é superestimado, sendo que esta diferença acontece devido à uma variação do número de coordenação efetivo.

O NCE do Al_2O_3 com o funcional híbrido é 5,84, enquanto para o PBE é 5,82 e para o dado experimental 5,74. Estes resultados indicam que o funcional PBE prevê uma estrutura onde a ligação entre o Al e O sejam mais equidistantes que o dado experimental. O funcional híbrido HSE06 prevê uma ligação Al-O ainda mais uniforme, e esta diferença entre os ambientes químicos locais que explica o fato do parâmetro de rede ser subestimado e o comprimento médio de ligação ser superestimado. Para os demais sistemas, o funcional HSE06 descreve o ambiente químico local, levando em consideração apenas duas casas decimais, idêntico aos dados experimentais.

Portanto, embora o funcional híbrido HSE06 tenha sido utilizado nesta tese para melhorar a descrição da energia da banda proibida, que é discutida mais adiante, ele também consegue melhorar a descrição dos parâmetros estruturais, quando comparado aos resultados do funcional PBE. Esta análise é válida tanto para os óxidos unários quanto para os multi compostos.

5.1.4 Estabilidade relativa

Após realizar a análise da parte estrutural de cada sistema cristalino e para cada composição, é possível também determinar a estabilidade relativa entre as estruturas. Para isso, utilizou-se a energia de formação que é definida pela equação:

$$\Delta H_f = E^{estru.} - m * E^{M_2O_3} - n * E^{ZnO} \quad (5.1)$$

onde $E^{estru.}$ é a energia total por fórmula unitária da estrutura do multi compósito, $E^{M_2O_3}$ e E^{ZnO} são as energias totais para os sistemas M_2O_3 e ZnO que se repete m e n vezes, respectivamente, no mesmo multi compósito. Sendo assim, quando $\Delta H_f < 0$ ($\Delta H_f > 0$) o multi compósito é mais (menos) estável que a fase separada de cada óxido unário. Os resultados para a energia de formação são mostrados na Tabela 5.3, tanto para o funcional PBE, quanto para o funcional HSE06 (casos em que foi possível calcular). Para o caso dos óxidos unários, esta energia não foi calculada.

Nos sistemas com composição estequiométrica de $1M_2O_3$ - $1ZnO$, é de se esperar que a

Tabela 5.3 – Energia de formação por fórmula unitária ($\Delta H_f = E^{estru.} - m * E^{M_2O_3} - n * E^{ZnO}$) calculada apenas para os multi compostos, juntamente com a energia da banda proibida para o ponto Γ de todos os sistemas otimizados com o funcional de troca e correlação PBE e HSE06 (para os casos possíveis).

Sistema	Estrutura	Funcional	Projektor	ΔH_f (eV)	Banda proibida (Γ) (eV)	Natureza banda
Al_2O_3	Corundum	PBE	POTCAR		5,88	Direta
		PBE	POTCAR _{GW}		5,91	Direta
		HSE06	POTCAR _{GW}		8,21	
		Exp. (87)			9,25	
Ga_2O_3	Gallia	PBE	POTCAR		2,00	Indireta (LM)
		PBE	POTCAR _{GW}		2,07	Indireta (LM)
		HSE06	POTCAR _{GW}		4,21	
		Exp. (88)			4,90	
In_2O_3	Bixbyite	PBE	POTCAR		0,93	Direta
		PBE	POTCAR _{GW}		0,97	Direta
		HSE06	POTCAR _{GW}		2,67	
ZnO	Wurtzita	Exp. (28)			2,80	
		PBE	POTCAR		0,72	Direta
		PBE	POTCAR _{GW}		0,74	Direta
		HSE06	POTCAR _{GW}		2,50	
Al_2ZnO_4	Espinela	Exp. (37)			3,44	
		PBE	POTCAR _{GW}	-0,44	3,88	Direta
		HSE06	POTCAR _{GW}	-0,48	6,01	
		Exp. (20)			3,80-3,90	
Ga_2ZnO_4	Espinela	PBE	POTCAR _{GW}	0,47	3,11	Direta
		HSE06	POTCAR _{GW}	0,45	5,28	
	Monoclínica I_1Z_1O	PBE	POTCAR _{GW}	0,44	3,15	Direta
		HSE06	POTCAR _{GW}	0,55	5,13	
In_2ZnO_4	Espinela	PBE	POTCAR _{GW}	-0,32	2,51	Indireta (ΓK)
		HSE06	POTCAR _{GW}	-0,34	4,59	
		Exp. (20)			4,10-4,30	
		PBE	POTCAR _{GW}	0,13	1,21	Direta
$Ga_2Zn_2O_5$	Espinela	HSE06	POTCAR _{GW}	0,07	3,78	
		PBE	POTCAR _{GW}	0,15	1,56	Direta
		HSE06	POTCAR _{GW}	0,22	3,52	
		PBE	POTCAR _{GW}	0,21	1,23	Direta
$In_2Zn_2O_5$	Espinela	HSE06	POTCAR _{GW}	0,19	3,01	
		PBE	POTCAR _{GW}	0,45	0,34	Direta
		HSE06	POTCAR _{GW}	0,43	2,18	
		PBE	POTCAR _{GW}	0,23	0,97	Indireta (XA)
$Al_2Zn_3O_6$	Monoclínica A_1Z_3O	HSE06	POTCAR _{GW}	0,26	2,75	
		PBE	POTCAR _{GW}	0,82	1,87	Direta
		PBE	POTCAR _{GW}	0,38	0,87	Direta
		PBE	POTCAR _{GW}	0,22	0,60	Direta
$Ga_2Zn_3O_6$	Monoclínica A_1Z_3O	PBE	POTCAR _{GW}	0,59	1,81	Indireta (C)
		HSE06	POTCAR _{GW}	0,66	3,71	
		PBE	POTCAR _{GW}	0,67	2,00	Indireta (Z Γ)
		PBE	POTCAR _{GW}	0,44	1,06	Indireta (C)
$In_2Zn_3O_6$	Monoclínica A_1Z_3O	HSE06	POTCAR _{GW}	0,48	2,96	
		PBE	POTCAR _{GW}	0,20	1,24	Direta
		PBE	POTCAR _{GW}	1,52	0,33	Indireta (X)
		HSE06	POTCAR _{GW}	1,67	2,06	
$Al_2Zn_6O_9$	Ortorrômbica G_1Z_6O	PBE	POTCAR _{GW}	0,26	0,85	Indireta (M)
		PBE	POTCAR _{GW}	0,59	1,36	Direta
		PBE	POTCAR _{GW}	0,25	0,89	Direta
		PBE	POTCAR _{GW}	1,20	0,43	Direta

Fonte: Elaborada pelo autor.

estrutura espinela seja a mais estável para todas as variações do cátion M. Isto acontece, pois este tipo de estrutura possui ambientes químicos muito próximos da fase dos óxidos unárias corundum, gallia e bixbyite e wurtzita, ou seja, o átomos de Al, Ga e In ocupando sítios octaédricos, enquanto o átomo de Zn tetraédricos. Uma vez que também existe uma

tendência dos átomos de Ga ocupar sítios tetraédricos, como observados na estrutura gallia, também é esperado, e verificado, que a estrutura espinela inversa seja mais estável para Ga_2ZnO_4 do que para Al_2ZnO_4 ou In_2ZnO_4 (ambos na mesma estrutura EI).

Para a estrutura monoclinica I_1Z_1O (Da Silva et al. (45)) observa-se que a estabilidade aumenta conforme a sequência: Ga_2ZnO_4 (0,15 eV), In_2ZnO_4 (0,23 eV) e Al_2ZnO_4 (0,44 eV). Conforme a análise das estruturas espinela e espinela inversa, observa-se que o átomo de Al tem uma tendência de ocupar sítios com coordenação mais alta. A estrutura monoclinica I_1Z_1O , que possui um sítio de baixa coordenação para o Al, conforme o NCE 3,91 mostrado na Tabela 5.2, tem assim uma alta energia de formação, sendo comparável à estrutura espinela inversa. Semelhantemente, a estrutura monoclinica I_1Z_1O para o Ga_2ZnO_4 , também possui o mesmo sítio com coordenação baixa para o Ga (NCE = 3,89), no entanto, como já mencionado, os átomos de Ga também possuem preferências para sítios tetraédricos, como na estrutura gallia do Ga_2O_3 . Desta forma, observa-se que a energia de formação da monoclinica I_1Z_1O Ga_2ZnO_4 é semelhante à estrutura espinela inversa, mas mais alta que da estrutura espinela.

No caso da estrutura monoclinica I_1Z_1O do In_2ZnO_4 , o aumento da coordenação dos sítios de In é crucial para a redução da energia de formação. Assim como o átomo de Al, o átomo de In também possui uma preferência de sítios com coordenação mais alta. O mesmo comportamento também já foi discutido nas estruturas de óxidos unários corundum, gallia e bixbyite. (97) Embora a coordenação do cátion M na estrutura monoclinica I_1Z_1O In_2ZnO_4 seja maior que das estruturas monoclinica I_1Z_1O Al_2ZnO_4 e Ga_2ZnO_4 , ela não supera a coordenação para este mesmo átomo na estrutura espinela, e portanto possui uma energia de formação 20 meV maior que a estrutura espinela.

Na situação das estruturas ortorrômbica I_1Z_2O e monoclinica I_1Z_3O , os átomos de Ga e Al reduzem a suas coordenações quando comparadas ao átomo de In. Como o Al não tem tendências de ocupar esta coordenação, a energia de formação aumenta, fato não observado para os sistemas com $M = Ga$, pois Ga também pode ocupar coordenações próximas de quatro sem reduzir a estabilidade do sistema.

Na estrutura monoclinica A_1Z_3O (Rijpstra et al. (22)) todos os sítios relacionados ao átomo M e Zn possuem coordenação cinco e quatro, respectivamente. Entretanto, devido às distorções, o NCE é reduzido para valores um pouco superiores à 4. Isto, mais uma vez, cria uma situação muito favorável ao sistema $Ga_2Zn_3O_6$, devido às preferências dos sítios dos átomos de Ga, fazendo com que a energia de formação para este sistema seja menor que a energia de formação do $Al_2Zn_3O_6$ ou $In_2Zn_3O_6$. Embora esta estrutura seja desenvolvida para o $Al_2Zn_3O_6$, o ambiente com baixa coordenação do Al não é muito favorável, fazendo com que a energia de formação seja muito superior à outras estruturas como a espinela e espinela inversa, mesmo com composição estequiométrica diferentes. No $In_2Zn_3O_6$ ainda existe um agravante para a redução da estabilidade, que é a deformação maior dos sítios tetraédricos dos átomos de Zn como indicado pelo NCE na Tabela 5.2.

Esta maior deformação está relacionada com o tamanho do átomo de In, que causa um maior estresse local no ambiente vizinho do Zn.

Nas estruturas ortorrômbricas G_1Z_6O , como mencionado, o átomo M pode ser encontrado tanto em sítios com coordenação cinco quanto quatro. Esta situação é extremamente favorável ao Ga, em compensação foi mostrado anteriormente que In (Al) não possuem tendências de ocupar sítios com coordenação quatro (quatro/cinco). Sendo assim, isso implica diretamente em observar a energia de formação do $Ga_2Zn_3O_6$ muito menor que do $Al_2Zn_3O_6$ e $In_2Zn_3O_6$.

A discussão acima foi baseada nos valores de energia de formação (ΔH_f) para o funcional PBE, contudo o mesmo comportamento é válido para o funcional híbrido. O funcional HSE06 tende a reduzir o valor da energia de formação para os sistemas espinela e espinela inversa, ou seja, tonando-as mais estáveis, para todos os cátions M. Para o caso da estrutura espinela, a variação da ΔH_f , tomando como referência o funcional híbrido, fica em um intervalo de 5,88–10,51 % para o Ga_2ZnO_4 e In_2ZnO_4 , respectivamente. Por outro lado, na estrutura espinela inversa para o Al_2ZnO_4 e In_2ZnO_4 a variação é inferior a 5 %, mas para o sistema Ga_2ZnO_4 , ΔH_f entre o funcional PBE e HSE06 chega a quase 86 %. Embora esta variação percentual seja muito alta, ela corresponde à apenas 60 meV, que em valores absolutos, é menor que a diferença de energia entre ΔH_f PBE e HSE06 para o In_2ZnO_4 espinela, correspondente a 70 meV.

Em ambas as estruturas monoclinicas, I_1Z_1O e A_1Z_3O , o funcional híbrido aumenta a energia de formação do sistema, implicando em uma menor estabilidade quando comparada ao funcional PBE. No caso da monoclinica I_1Z_1O , a variação do erro está entre 11,54–31,82 % para o In_2ZnO_4 e Ga_2ZnO_4 , respectivamente. Já para a monoclinica A_1Z_3O , o erro é um pouco menor, variando entre 8,33–10,61 % para o $Ga_2Zn_3O_6$ e $Al_2Zn_3O_6$, respectivamente.

Embora na maioria dos casos a energia de formação é maior que zero (exceção da estrutura espinela do Al_2ZnO_4 e Ga_2ZnO_4), indicando que a fase separada dos óxidos unária é mais estável que a fase do multi compósito, não quer dizer que a estrutura cristalina não possa ser obtida experimentalmente. Na maioria destes casos, o processo de fabricação do multi compósito é baseado em elevar à altas temperaturas a mistura de M_2O_3 -ZnO na composição estequiométrica desejada, em um processo chamado de reação química do estado sólido. Neste tipo de reação a energia de formação é alcançada pela elevada temperatura, dando origem à fase do multi compósito.

5.2 Propriedades eletrônicas

5.2.1 Estrutura de bandas

Os cálculos das estruturas de bandas para cada um dos sistemas da composição 1-1, nas estruturas cristalinas espinela, espinela inversa e monoclinica I_1Z_1O estão mostradas

na Figura 5.2. Para as demais composições estequiométricas, onde o número de elétrons é muito grande, e conseqüentemente há um grande número de linhas, são necessárias figuras maiores para não perder a resolução das linhas e, portanto, são mostradas apenas no Apêndice D. Vale ressaltar que as estruturas cristalinas dos óxidos unários já foram discutidas e não são apresentadas mais uma vez aqui.

Figura 5.2 – Estrutura de bandas para a composição de $1M_2O_3$ - $1ZnO$ nas estruturas cristalinas espinela, espinela inversa e modelo IZO. A linha tracejada indica o máximo da banda de valência, e as bandas na cor vermelha representam os estados que contribuem para a primeira transição óptica com alta intensidade no ponto Γ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como é possível observar, para todos os sistemas a banda de condução possui uma alta dispersão em torno do ponto Γ , sendo que este é o ponto onde o mínimo da banda de condução está localizado. A segunda banda de condução ainda se mantém distante da primeira banda de condução no ponto Γ , conservando as características dos óxidos unários Al_2O_3 corundum, Ga_2O_3 gallia, In_2O_3 bixbyite e ZnO wurtzita. Esta diferença entre as bandas, embora ainda alta, tem leve queda para os sistemas na estrutura ortorrômbica I_1Z_2O , não comprometendo, portanto, as análises das propriedades ópticas dos multi compostos.

A forma da banda de valência depende muito da composição estequiométrica e também da estrutura cristalina. No caso dos sistemas como, espinela, espinela inversa, ortorrômbica I_1Z_2O , monoclinica A_1Z_3O e ortorrômbica G_1Z_6O , a banda de valência possui uma dispersão considerável, mas menos pronunciada que da banda de condução, se assemelhando muito

mais à banda de valência do ZnO wurtizita, do que Al_2O_3 corundum, Ga_2O_3 gallia ou In_2O_3 bixbyite. Para os demais sistemas, ou seja, monoclinica $\text{I}_1\text{Z}_1\text{O}$ e $\text{I}_1\text{Z}_3\text{O}$, a banda de valência é bem localizada, tendo as bandas próximas ao máximo da banda de valência com características planas, o que diferencia muito dos outros multi compostos mencionados anteriormente. Embora o formato das bandas sejam um pouco distintos, a massa efetiva dos elétrons é sempre inferior à massa efetiva dos buracos, fazendo com que estes multi compostos tenham uma maior eficiência na condutividade elétrica (no estado dopado) quando os portadores de carga são os elétrons. Desta forma, assim como os óxidos unários, os multi compósitos estudados aqui podem ser classificados como óxidos transparentes condutores do tipo n .

Além do formato das bandas, a posição do máximo da banda de valência é fundamental para determinar a natureza da banda proibida. Os óxidos unários, utilizados aqui nesta tese, possuem banda proibida de natureza direta e localizada no ponto Γ , com exceção do Ga_2O_3 gallia, que possui uma natureza levemente indireta. Os multi compostos, embora envolvam a mistura de dois óxidos unários com banda proibida direta, não necessariamente resultam em um sistema com a mesma natureza de banda proibida. Todas os sistemas da estrutura monoclinica $\text{A}_1\text{Z}_3\text{O}$, por exemplo, possuem banda proibida indireta, e para todos os demais sistemas esta informação está mostrada na última coluna da Tabela 5.3. Entretanto, mesmo os multi compostos de OTC tendo uma banda proibida indireta, o máximo da banda de valência está a uma diferença energética inferior a 180 meV da banda de valência no ponto Γ , situação encontrada para o Ga_2ZnO_4 espinela, caracterizando sistemas levemente indiretos. Esta condição é fundamental para as análises das propriedades ópticas, sendo que é possível restringir a região de estudo à apenas a vizinhança do ponto Γ .

Um dos motivos para a escolha do projetor de onda mais moderno é a melhora na descrição da banda proibida fundamental. Como se pode observar para os óxidos unários na Tabela 5.3, os valores da banda proibida calculados com os projetores $\text{POTCAR}_{\text{GW}}$ sofrem uma leve melhora quando comparadas aos resultados do projetor POTCAR , pois estão mais próximos dos valores experimentais. Esta melhora varia em um intervalo de 0,51 – 4,12 %, situações referentes ao Al_2O_3 corundum e In_2O_3 bixbyite, respectivamente. Portanto devido a melhora na descrição das propriedades estruturais, e também das eletrônicas, isso justifica por completo a escolha dos projetores mais modernos ($\text{POTCAR}_{\text{GW}}$), que são utilizados no restante deste Capítulo e nos seguintes.

5.2.2 Banda proibida: PBE vs. HSE06

Como esperado, o funcional PBE subestima fortemente a energia da banda proibida, mesmo com a troca dos projetores por uma elaboração mais moderna. A descrição da banda proibida fundamental ainda está muito distante dos resultados experimentais, sendo que o sistema melhor descrito pelo PBE é o Al_2O_3 corundum com um erro superior a 36 %. O pior caso acontece para o ZnO wurtizita, onde a banda proibida teórica é subestimada

em 78,49 %. Desta maneira, para melhorar a descrição a banda proibida fundamental, que é uma característica essencial para os óxidos transparentes condutores, devido a relação deste parâmetro com a transparência, o funcional híbrido HSE06 foi utilizado.

Como mencionado no Capítulo 2, o funcional HSE06 utiliza 25 % de troca exata não local, que substitui parte da energia de troca do funcional PBE. No entanto estes 25 % de troca exata não necessariamente corrige por completo o problema da banda proibida fundamental, fazendo o valor teórico coincidir com os dados experimentais. Em trabalhos anteriores, (65) foi mostrado que a banda proibida fundamental teórica tem um comportamento praticamente linear com a porcentagem de troca exata não local. Sendo assim, conhecendo o valor experimental de cada um dos sistemas, é possível realizar uma extrapolação linear e encontrar a porcentagem ideal de troca exata que leva o valor teórico da banda proibida fundamental coincidir com o experimental. Para cada um dos óxidos unários, estes valores são: 36,30 % para Al_2O_3 corundum; 33,06 % para Ga_2O_3 gallia; 26,91 % para In_2O_3 bixbyite; e 38,35 % para ZnO wurtzita. Como se pode observar, esta extrapolação requer uma porcentagem de troca exata diferente para cada um dos óxidos unários, e devido a esta divergência de valores, foi escolhido então 25 % que é o valor que define o funcional HSE06. Outro ponto que favorece a escolha do HSE06, é que a banda proibida da maioria dos multi compostos não é conhecida e, portanto, não sendo possível realizar a extrapolação linear, logo, o valor padrão de 25 % de troca exata é a escolha natural para os primeiros estudos.

Para os óxidos unários, os valores obtidos para a banda proibida fundamental com o funcional híbrido HSE06 estão mostrados na Tabela 5.3, juntamente com os valores experimentais e para as duas situações do PBE (diferentes projetores). O funcional HSE06 melhora drasticamente a descrição da banda proibida fundamental, embora em todos os casos ainda subestime o valor experimental. Os erros ao comparar o HSE06 com os dados experimentais variam entre 4,64 – 27,32 % para o In_2O_3 bixbyite e ZnO wurtzita, respectivamente, onde o maior erro obtido está muito abaixo do menor erro do funcional PBE, que é 36,11 % para o Al_2O_3 corundum.

Embora o HSE06 descreva os parâmetros de rede quase perfeitamente para uma boa parte dos óxidos unários, como mostrado na seção 5.1.3, isso não implica diretamente em uma descrição excelente da banda proibida. Por exemplo, o parâmetro de rede a_0 do In_2O_3 bixbyite otimizado com o HSE06 coincide com os dados experimentais, além disso a banda proibida fundamental teórica praticamente coincide com a experimental (diferença de 130 meV). Por outro lado, o parâmetro de rede a_0 do ZnO wurtzita com o funcional híbrido coincide com o experimental, e o c_0 difere por apenas 0,04 Å, mas a banda proibida ainda é subestimada em quase 1,00 eV. Desta forma, mesmo os parâmetros de rede serem muito próximos dos experimentais, a banda proibida fundamental não vai possuir a mesma precisão, embora seja drasticamente melhor descrita quando comparada ao funcional PBE.

Para os multi compostos, a banda proibida fundamental experimental é determinada

apenas para as composições Al_2ZnO_4 e Ga_2ZnO_4 na estrutura espinela. (20) Estes resultados, juntamente com os demais teóricos também estão mostrados na Tabela 5.3. Uma vez que o funcional PBE e, até mesmo o HSE06, subestimam o valor da banda proibida dos óxidos unários, era de se esperar que este comportamento se mantivesse para a fase dos multi compostos também. Entretanto, para o caso do Al_2ZnO_4 , a banda proibida experimental (3,80–3,90 eV intervalo possível) é inferior aos valores obtidos até mesmo para o funcional PBE (3,88 eV), indicando, possivelmente, que os resultados experimentais não representem a banda proibida fundamental. Para o caso do Ga_2ZnO_4 , o PBE subestima drasticamente a energia da banda proibida, entre 38,78–41,63 %, e o funcional HSE06 superestima entre 6,94–11,95 %. Estes resultados são mais plausíveis, entretanto, uma vez que o funcional HSE06 subestima a banda de todos os óxidos unários, era de se esperar uma leve subestimação para os multi compostos também. Desta forma, este resultado também pode indicar que as medidas para o Ga_2ZnO_4 espinela não representem a banda proibida fundamental.

Um segundo indício que contribui para justificar os erros dos dados experimentais é o comportamento da variação da banda proibida com a modificação do cátion M. Pode-se notar que a medida que o raio do cátion M aumenta, o valor da banda proibida diminui. Sendo assim, sistemas compostos por Al, Ga e In possuem uma banda proibida larga, moderada e pequena, respectivamente. Este comportamento ocorre, pois quando se tem um pequeno parâmetro de rede (pequeno raio), a interação eletrônica dos átomos é um pouco maior, criando uma grande repulsão entre os estados ligados e anti-ligados, resultando na abertura da banda proibida. Portanto, era de se esperar que os dados experimentais para a banda proibida do Al_2ZnO_4 fossem maior que do Ga_2ZnO_4 .

Outro comportamento geral, que se pode observar (não relativo aos dados experimentais), é que dentro de um sistema com a mesma composição estequiométrica e mesmo cátion M, a estrutura cristalina mais estável, normalmente, apresenta o maior valor da banda proibida. Por exemplo, no sistema Al_2ZnO_4 , a ordem crescente de estabilidade das estruturas, para o funcional PBE, é espinela (–0,44 eV), monoclinica $\text{I}_1\text{Z}_1\text{O}$ (0,44 eV) e espinela inversa (0,47 eV), que acompanha o decréscimo da banda proibida 3,88 eV, 3,15 eV e 3,11 eV, respectivamente. O mesmo comportamento acontece para o funcional híbrido HSE06.

Portanto, o funcional híbrido melhora a descrição das propriedades estruturais, como o parâmetro de rede, e também das propriedades eletrônicas como a banda proibida, comprovado pelos resultados dos óxidos unários e dos multi compostos. O único problema encontrado foi a descrição da banda proibida do multi composto Al_2ZnO_4 espinela onde o HSE06 subestima fortemente este parâmetro. Contudo, baseado no comportamento geral dos sistemas teóricos, e nos dados experimentais dos óxidos unários, acredita-se que os resultados experimentais para o Al_2ZnO_4 espinela não são coerentes, e um outro efeito secundário possa estar mascarando o valor correto da banda proibida fundamental.

5.2.3 Densidade de estados

Figura 5.3 – Densidade de estados local em função da energia para a composição de $1M_2O_3$ - $1ZnO$ nas estruturas cristalinas espinela, espinela inversa e modelo IZO. Na legenda, os estados referentes ao cátion M são os do Al , Ga e In , indicados conforme cada uma das linhas. O máximo da banda de valência está indicado pela linha tracejada na posição de 0 eV .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 5.4 – Densidade de estados local em função da energia para a composição de $1M_2O_3-2ZnO$ e $1M_2O_3-6ZnO$ nas estruturas cristalinas do modelo IZO e modelo GZO, respectivamente. Na legenda, os estados referentes ao cátion M são os do Al, Ga e In, indicados conforme cada uma das linhas. O máximo da banda de valência está indicado pela linha tracejada na posição de 0 eV.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para obter a composição de cada banda com relação aos orbitais dos átomos da rede cristalina, a densidade de estado local foi calculada para todos os sistemas mencionados acima e são mostrados nas Figuras 5.3, 5.4 e 5.5. Novamente, a densidade local para os óxidos unários já foram discutidas no Capítulo 3, e portanto não são mais apresentadas aqui. Como se pode observar em todos os sistemas, a banda de valência possui predominância de estados *p* provenientes do O, enquanto a banda de condução é formada por estados *p* e *s* do O e cátion, respectivamente. No entanto, o mínimo da banda de condução é formado apenas por estados *s* do cátion e do O. Este tipo de composição dos estados é muito similar aos dos óxidos na fase unária, sendo uma das principais características dos óxidos transparentes condutores do tipo *n*.

Devido à presença de dois cátions nos multi compostos de OTC, M e Zn, existem duas regiões distintas com alta concentração de estados *d* provenientes dos cátions, com exceção dos sistemas com $M = Al$, sendo que as localizações destes estados variam

Figura 5.5 – Densidade de estados local em função da energia para a composição de $1M_2O_3$ - $3ZnO$ nas estruturas cristalinas modelo IZO e modelo AZO. Na legenda, os estados referentes ao cátion M são os do Al, Ga e In, indicados conforme cada uma das linhas. O máximo da banda de valência está indicado pela linha tracejada na posição de 0 eV.

Fonte: Elaborada pelo autor.

conforme o elemento químico M , composição estequiométrica e estrutura cristalina. Por exemplo, em todos os sistemas estudados, os estados d associados ao átomo de Zn possuem uma característica de baixa localização, estando espalhados sobre a banda de valência, resultando em um alto acoplamento $p-d$. Por outro lado, os estados d associados ao Ga ou In possuem alta localização, sendo encontrados entre as regiões com predominância de estados $O s$ e $O p$, como nos respectivos sistemas Ga_2O_3 gallia e In_2O_3 bixbyite. Além disso, uma vez que o átomo de Ga possui menos elétrons do que o átomo de In, os estados d dos sistemas com $M = \text{Ga}$ são mais profundos em energia, ou seja, mais distante do MBV, devido ao efeito de blindagem eletrostática. Estes resultados, que seguem o comportamento dos óxidos unários, indicam um alto (baixo) acoplamento $p-d$ para $M = \text{In}$ (Ga). Uma vez que não existe orbitais do tipo d ocupados no átomo de Al, sistemas com composição Al_2O_3 -ZnO possuem apenas estados d provenientes do Zn.

A amplitude de todos os estados associados ao átomo de Zn varia conforme a composição estequiométrica, pois as composições escolhidas alteram apenas a quantidade de Zn por fórmula unitária na célula primitiva. Sendo assim, observa-se que a amplitude dos estados do Zn para a composição 1-1, mostrado na Figura 5.3, é muito menor que às da composição 1-6, na Figura 5.4. Uma vez que a amplitude dos estados d do Zn aumenta, pode-se dizer também que o acoplamento $p-d$, consequentemente, aumenta.

Os estados que compõem a região próxima ao máximo da banda de valência são os mais importantes para a interpretação das propriedades ópticas utilizando a teoria de grupo e os elementos de matriz de transição. Esta região, contudo, é a que sofre mais alteração com a mudança da composição, estrutura cristalina e cátion M.

No caso da estrutura espinela, para o Al_2ZnO_4 , existe um alto acoplamento entre os estados p do M e Zn com o estados p do O e, devido à ausência dos estados d do Al, o único acoplamento $p-d$ está associado aos átomos de Zn. Similarmente, um alto acoplamento $p-p$ também é observado no Ga_2ZnO_4 espinela, entretanto, neste sistema existe um acoplamento $p-d$ adicional proveniente dos estados d do Ga. No caso dos In_2ZnO_4 , o acoplamento In d com o O p é superior ao do sistema Ga_2ZnO_4 , além disso, existe também uma redução do acoplamento $p-p$, o que favorece ainda mais a existência de estados pares próximos à banda de valência para as estruturas cristalinas com centro de inversão.

Por outro lado, na estrutura espinela inversa, o acoplamento $p-p$ e também o $p-d$ (d proveniente do M) na proximidade do máximo da banda de valência são reduzidos para todos os sistemas M_2ZnO_4 , quando comparadas aos resultados da estrutura espinela. Desta maneira, a principal contribuição de estados d próximos ao MBV provém dos átomos de Zn, embora o comportamento do acoplamento $p-d$ aumente para a variação dos cátions de Al para Ga, e de Ga para In. Esta mesma característica da variação do acoplamento é observada para todas as demais estruturas: monoclinica $\text{I}_1\text{Z}_1\text{O}$, ortorrômbica $\text{I}_1\text{Z}_2\text{O}$, monoclinica $\text{I}_1\text{Z}_3\text{O}$, monoclinica $\text{A}_1\text{Z}_3\text{O}$ e ortorrômbica $\text{G}_1\text{Z}_6\text{O}$.

Portanto, pode-se dizer que é possível variar o acoplamento $p-d$ nas proximidades do máximo da banda de valência conforme o cátion M, sendo que In (Al) resulta em sempre um acoplamento maior (menor). Além disso, a composição estequiométrica também pode alterar este parâmetro, sendo que quanto maior a concentração de Zn na célula unitária, maior é o acoplamento $p-d$ na vizinhança do máximo da banda de valência.

5.3 Propriedades ópticas

5.3.1 Simetria e elementos de matriz de transição

Nos OTC na fase unária, as propriedades ópticas foram discutidas utilizando a representação irreduzível para cada banda, elementos de matriz de transição e coeficientes de absorção. Aqui nos multi compostos, a quebra de simetria das estruturas monoclinica

I_1Z_1O , ortorrômbica I_1Z_2O , monoclinica I_1Z_3O e ortorrômbica G_1Z_6O , assim como a leve distorção encontrada na estrutura do tipo espinela inversa, não permite a obtenção correta das representações irredutíveis. Entretanto algumas operações de simetria, como a inversão na estrutura espinela inversa é facilmente identificada, como ilustra a Figura 5.1. Portanto, para todos os sistemas de multi compostos as propriedades ópticas são discutidas através da amplitude dos elementos de matriz de transição e coeficientes de absorção, com exceções das estruturas monoclinica A_1Z_3O e espinela, onde a simetria é bem definida e a análise de teoria de grupo pode ser empregada.

A disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental (ΔE_g^{OF}) pode ser calculada utilizando apenas a amplitude dos elementos de matriz de transição, sendo assim ΔE_g^{OF} vai ser definido como a diferença de energia entre um estado da banda de valência e o mínimo da banda de condução com transição com amplitude significativa. Vale mencionar que a análise para os óxidos unários não são repetidas neste capítulo, e além disso a disparidade está associada à apenas a banda proibida óptica escura, uma vez que a banda proibida óptica clara sempre coincide com a banda proibida fundamental, como mostrado no Capítulo 4.

Na Tabela 5.4 são mostradas as amplitudes dos elementos de matriz de transição para a composição $1M_2O_3-1ZnO$. Como mencionado na seção 5.2, existe uma alto acoplamento entre os orbitais d dos cátions e p do O, sendo que a maior contribuição dos estados d provem dos átomos de Zn. Logo, em sistemas com simetria de inversão, como a estrutura espinela e espinela inversa, e sistemas sem simetria de inversão, como a monoclinica I_1Z_1O , era de se esperar uma alta e baixa disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental, respectivamente, segundo o modelo proposto anteriormente no Capítulo 4. (98) Entretanto, a alta disparidade não é observada na estrutura cristalina espinela com $M = Al$ e Ga .

Diferentemente das estruturas cristalinas dos óxidos unários, utilizados para desenvolver o modelo para a explicação da disparidade entre as bandas proibidas do Capítulo anterior, a estrutura espinela possui um único sítio não equivalente para o átomo M, que está localizado sobre o centro de inversão da célula cristalina. Sob estas condições, e como discutido na seção 4.1, os orbitais dos átomos M vão ser extremamente importantes na determinação da paridade da função de onda, sendo que estados p (d ou s) do átomo M resultarão sempre em simetrias ímpares (pares). Logo, embora os átomos de Zn contribuam fortemente para um alto acoplamento $p-d$, estes não são tão relevantes para a estrutura espinela, pois quem vai definir a paridade da função de onda são os átomos sob o centro de inversão. Assim, uma vez que existe um alto acoplamento $p-p$ (p do M e O), nas proximidades do MBV nos sistemas Al_2ZnO_4 e $GaZnO_4$, a banda proibida óptica vai coincidir com a banda proibida fundamental, pois o MBV terá paridade ímpar, resultando em transições permitidas*. Diferentemente, o sistema In_2ZnO_4 possui um maior

*Uma vez que o mínimo da banda de condução é formado por estados s dos cátions e O, este estado é invariante sob qualquer operação de simetria, e nos casos de células cristalinas com centro de inversão,

Tabela 5.4 – Amplitude dos elementos de matriz de transição para as primeiras transições entre a banda de valência e o mínimo banda de condução no ponto Γ para o multi composto com posição $1M_2O_3$ - $1ZnO$ ($M = Al, Ga, In$). A energia para cada banda está calculada tendo como referência o máximo da banda de valência no ponto Γ (adotada como 0 eV), assim valores negativos e positivos indicam estados da banda de valência e condução, respectivamente.

Sistema	Estrutura	Banda	Energia (eV)	Ocupação	Tipo de transição	Amplitude u. a.
Al_2ZnO_4	Espinela	43	3,88	0,00		
		40, 41, 42	0,00	2,00	Permitida	8,436
		37, 38, 39	-0,48	2,00	Proibida	0,000
		34, 35, 36	-0,93	2,00	Proibida	0,000
	Espinela inv.	43	3,10	0,00		
		42	0,00	2,00	Proibida	0,000
		41	-0,04	2,00	Proibida	0,000
		40	-0,26	2,00	Proibida	0,000
		39	-0,28	2,00	Proibida	0,000
		38	-1,09	2,00	Permitida	9,118
	Monoclínica I_1Z_1O	85	3,15	0,00		
		84	0,00	2,00	Permitida	2,788
		83	-0,22	2,00	Permitida	0,803
		82	-0,28	2,00	Proibida	0,000
		81	-0,36	2,00	Permitida	2,118
		80	-0,45	2,00	Proibida	0,000
Ga_2ZnO_4	Espinela	63	2,51	0,00		
		60, 61, 62	0,00	2,00	Permitida	19,836
		57, 58, 59	-0,09	2,00	Proibida	0,000
		54, 55, 56	-0,09	2,00	Proibida	0,000
		53, 52	-0,12	2,00	Proibida	0,000
	Espinela inv.	49, 50, 51	-1,72	2,00	Proibida	0,000
		63	1,21	0,00		
		62	0,00	2,00	Proibida	0,000
		61	-0,14	2,00	Proibida	0,000
		60	-0,25	2,00	Proibida	0,000
		59	-1,05	2,00	Proibida	0,000
	Monoclínica I_1Z_1O	58	-1,06	2,00	Permitida	23,557
		125	1,56	0,00		
		124	0,00	2,00	Permitida	13,019
		123	-0,28	2,00	Permitida	5,312
		122	-0,30	2,00	Permitida	8,247
		121	-0,34	2,00	Proibida	0,000
In_2ZnO_4	Espinela	63	1,23	0,00		
		60, 61, 62	0,00	2,00	Proibida	0,000
		58, 59	-0,10	2,00	Proibida	0,000
		55, 56, 57	-0,31	2,00	Proibida	0,000
	Espinela inv.	52, 53, 54	-0,46	2,00	Permitida	34,080
		63	0,34	0,00		
		62	0,00	2,00	Proibida	0,000
		61	-0,30	2,00	Proibida	0,000
		60	-0,31	2,00	Proibida	0,000
		59	-0,36	2,00	Proibida	0,000
	Monoclínica I_1Z_1O	58	-0,75	2,00	Proibida	0,000
		57	-0,91	2,00	Proibida	0,000
		56	-0,94	2,00	Permitida	50,303
		125	0,97	0,00		
		124	0,00	2,00	Permitida	37,192
		123	-0,03	2,00	Permitida	0,022
		122	-0,07	2,00	Permitida	14,492
		121	-0,08	2,00	Permitida	19,893
		120	-0,14	2,00	Permitida	0,238
		119	-0,15	2,00	Permitida	10,218
		118	-0,18	2,00	Permitida	0,004
		117	-0,21	2,00	Permitida	4,471

Fonte: Elaborada pelo autor.

acoplamento entre os estados d do In com os estados p do O, fazendo com que as primeiras sempre terá paridade par.

Tabela 5.5 – Amplitude dos elementos de matriz de transição para as primeiras transições entre a banda de valência e o mínimo da banda de condução no ponto Γ para o multi compósito com posição $1M_2O_3$ -2ZnO ($M = Al, Ga, In$). A energia para cada banda está calculada tendo como referência o máximo da banda de valência no ponto Γ (adotada como 0 eV), assim valores negativos e positivos indicam estados da banda de valência e condução, respectivamente.

Sistema	Estrutura	Banda	Energia (eV)	Ocupação	Tipo de transição	Amplitude u. a.
$Al_2Zn_2O_5$	Ortorrômbica I_1Z_21O	241	1,87	0,00		
		240	0,00	2,00	Permitida	1,209
		239	0,00	2,00	Permitida	0,013
		238	0,23	2,00	Permitida	0,882
		237	0,23	2,00	Permitida	0,026
		236	0,51	2,00	Permitida	2,880
		235	0,57	2,00	Proibida	0,000
		234	0,64	2,00	Permitida	0,482
$Ga_2Zn_2O_5$	Ortorrômbica I_1Z_21O	321	0,87	0,00		
		320	0,00	2,00	Permitida	4,707
		319	0,00	2,00	Permitida	0,009
		318	0,10	2,00	Permitida	3,460
		317	0,11	2,00	Proibida	0,000
		316	0,59	2,00	Permitida	6,958
		315	0,86	2,00	Proibida	0,000
$In_2Zn_2O_5$	Ortorrômbica I_1Z_21O	321	0,60	0,00		
		320	0,00	2,00	Permitida	0,001
		319	0,00	2,00	Permitida	13,534
		318	0,03	2,00	Permitida	12,697
		317	0,03	2,00	Permitida	0,030
		316	0,34	2,00	Permitida	4,397
		315	0,34	2,00	Proibida	0,000
		314	0,35	2,00	Permitida	0,049

Fonte: Elaborada pelo autor.

transições sejam proibidas. Nesta situação, a primeira transição permitida acontece entre as bandas 52, 53 e 54 (estado triplamente degenerado), com simetria T_{1u} , para o MBC com simetria A_{1g} , resultado em $\Delta E_g^{OF} = 0,46$ eV. Neste tipo de estrutura, não é esperado nenhuma anisotropia óptica, uma vez que os estados com simetria T_{1u} possuem transições permitidas para as polarizações em X , Y e Z , com a mesma magnitude para cada direção.

A estrutura espinela inversa, por sua vez, tem a posição sobre o centro de inversão ocupada pelo átomo de Zn, no entanto, este sítio não é o único não equivalente para esta espécie química. Consequentemente, existe a possibilidade de orbitais do tipo p , provenientes do átomo de Zn, não ocuparem a posição sobre o centro de inversão, e não resultando necessariamente em uma simetria ímpar. Esta característica é essencial para gerar uma grande disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental para todos os cátions M , sendo que a magnitude é praticamente a mesma ($\Delta E_g^{OF} = 1,09$ eV para Al_2ZnO_4 , $\Delta E_g^{OF} = 1,06$ eV para Ga_2ZnO_4 e $\Delta E_g^{OF} = 0,94$ eV para In_2ZnO_4). A similaridade entre as ΔE_g^{OF} acontece, porque a região com alta predominância de estados d do Zn, acoplados aos p do O, é praticamente igual em todos os sistemas da estrutura espinela inversa. Além disso, o baixo acoplamento entre os estados p de ambos os átomos, Zn e O, também contribui fortemente para a quantidade de estados pares próximos ao MBV, fato que não é observado na estrutura espinela, como discutido anteriormente.

Na ausência de simetria de inversão, tem-se uma quebra na determinação da paridade da

Tabela 5.6 – Amplitude dos elementos de matriz de transição para as primeiras transições entre a banda de valência e o mínimo da banda de condução no ponto Γ para o multi composto com posição $1M_2O_3$ - $3ZnO$ ($M = Al, Ga, In$). A energia para cada banda está calculada tendo como referência o máximo da banda de valência no ponto Γ (adotada como 0 eV), assim valores negativos e positivos indicam estados da banda de valência e condução, respectivamente.

Sistema	Estrutura	Banda	Energia (eV)	Ocupação	Tipo de transição	Amplitude u. a.
Al ₂ Zn ₃ O ₆	Monoclínica I ₁ Z ₃ O	235	2,00	0,00		
		234	0,00	2,00	Permitida	0,001
		233	0,04	2,00	Permitida	2,054
		232	0,08	2,00	Permitida	2,058
		231	0,09	2,00	Permitida	0,098
		230	0,20	2,00	Permitida	1,923
		229	0,24	2,00	Permitida	0,390
	Monoclínica A ₁ Z ₃ O	40	1,81	0,00		
		39	0,00	2,00	Permitida	12,125
		38	0,27	2,00	Permitida	20,005
		37	0,45	2,00	Permitida	8,014
		36	0,48	2,00	Permitida	4,055
		35	1,08	2,00	Permitida	3,024
		Ga ₂ Zn ₂ O ₅	Monoclínica I ₁ Z ₃ O	295	1,24	0,00
294	0,00			2,00	Permitida	5,880
293	0,03			2,00	Permitida	0,011
292	0,04			2,00	Permitida	6,079
291	0,07			2,00	Permitida	6,801
290	0,10			2,00	Permitida	0,009
289	0,25			2,00	Permitida	0,286
288	0,28			2,00	Proibida	0,000
Monoclínica A ₁ Z ₃ O	50		1,07	0,00		
	49		0,00	2,00	Permitida	35,603
	48		0,35	2,00	Permitida	41,199
	47		0,54	2,00	Permitida	14,921
	46		0,60	2,00	Permitida	6,617
	45		0,80	2,00	Permitida	16,882
In ₂ Zn ₂ O ₅	Monoclínica I ₁ Z ₃ O	295	0,85	0,00		
		294	0,00	2,00	Permitida	12,541
		293	0,02	2,00	Permitida	13,341
		292	0,04	2,00	Permitida	0,002
		291	0,07	2,00	Permitida	0,004
		290	0,09	2,00	Permitida	8,401
		289	0,14	2,00	Permitida	3,885
		288	0,20	2,00	Proibida	0,000
		287	0,24	2,00	Permitida	0,891
	Monoclínica A ₁ Z ₃ O	50	0,33	0,00		
		49	0,00	2,00	Permitida	257,067
		48	0,43	2,00	Permitida	105,492
		47	0,56	2,00	Permitida	65,076
		46	0,72	2,00	Permitida	15,613
45	0,88	2,00	Permitida	22,915		

Fonte: Elaborada pelo autor.

função de onda para os estados de valência e condução. Embora esta condição não impeça as transições proibidas, ela reduz a quantidade existente devido a diminuição do número de simetria da célula unitária. Assim, através da teoria de grupo, analisando os grupos de baixa simetria, quanto menor o número de representações irreduzíveis pertencentes à este grupo, maior será a quantidade de transições permitidas. Esta condição é claramente observado em todas as estruturas monoclínicas I_1Z_1O e I_1Z_3O , ortorrômbicas I_1Z_2O e G_1Z_6O , mostradas nas Tabelas 5.4, 5.5, 5.6 e 5.7, onde a maior parte de todas as transições são permitidas. Além disso, para todos estes demais sistemas, pode-se considerar que a disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental é nula ou praticamente

Tabela 5.7 – Amplitude dos elementos de matriz de transição para as primeiras transições entre a banda de valência e o mínimo da banda de condução no ponto Γ para o multi compósito com posição $1M_2O_3$ -6ZnO ($M = Al, Ga, In$). A energia para cada banda está calculada tendo como referência o máximo da banda de valência no ponto Γ (adotada como 0 eV), assim valores negativos e positivos indicam estados da banda de valência e condução, respectivamente.

Sistema	Estrutura	Banda	Energia (eV)	Ocupação	Tipo de transição	Amplitude u. a.
$Al_2Zn_6O_9$	Ortorrômica G_1Z_6O	529	1,36	0,00		
		528	0,00	2,00	Permitida	0,824
		527	0,00	2,00	Permitida	0,718
		526	0,02	2,00	Proibida	0,000
		525	0,02	2,00	Proibida	0,000
		524	0,08	2,00	Proibida	0,000
		523	0,09	2,00	Permitida	0,881
		522	0,09	2,00	Proibida	0,000
		521	0,10	2,00	Proibida	0,000
		520	0,20	2,00	Proibida	0,000
		519	0,20	2,00	Proibida	0,000
$Al_2Zn_6O_9$	Ortorrômica G_1Z_6O	609	0,89	0,00		
		608	0,00	2,00	Permitida	1,683
		607	0,00	2,00	Permitida	0,050
		606	0,01	2,00	Proibida	0,000
		605	0,01	2,00	Permitida	0,022
		604	0,09	2,00	Permitida	0,579
		603	0,09	2,00	Permitida	2,756
		602	0,11	2,00	Proibida	0,000
		601	0,12	2,00	Proibida	0,000
		600	0,19	2,00	Permitida	0,010
		599	0,22	2,00	Permitida	3,672
$Al_2Zn_6O_9$	Ortorrômica G_1Z_6O	609	0,43	0,00		
		608	0,00	2,00	Permitida	2,743
		607	0,00	2,00	Proibida	0,000
		606	0,00	2,00	Permitida	0,112
		605	0,00	2,00	Permitida	0,003
		604	0,09	2,00	Permitida	0,003
		603	0,09	2,00	Permitida	9,985
		602	0,10	2,00	Proibida	0,000
		601	0,10	2,00	Proibida	0,000
		600	0,19	2,00	Permitida	5,010
		599	0,22	2,00	Permitida	0,010

Fonte: Elaborada pelo autor.

nula. Em apenas dois casos, $In_2Zn_2O_5$ e $Al_2Zn_3O_6$ na estrutura ortorrômica I_1Z_3O e monoclinica I_1Z_3O , respectivamente, a primeira transição, embora permitida, possui uma amplitude muito baixa quando comparada à maior amplitude de cada um dos sistemas, e consequentemente pode ser desprezada. Contudo, a proximidade entre a segunda banda de valência (contando a partir do MBV) e o MBV, forma um estado quase degenerado, e além disso, esta banda possui uma alta amplitude de transição para o MBC. Sendo assim, em ambos os casos a disparidade também pode ser considerada nula.

Para o caso da estrutura monoclinica A_1Z_3O (Tabela 5.6), também observa-se que a disparidade entre as bandas proibidas é nula, e o mesmo argumento da ausência de simetria de inversão, usado anteriormente, pode ser empregado aqui. Entretanto, devido esta estrutura possuir simetria bem definida, pertencendo ao grupo C_{1h} , é possível fazer uma análise mais detalhada dos tipos de transição. Neste grupo, apenas duas simetrias são encontradas, A e B , onde A é a representação irredutível para o MBC, e, quando estados da banda de valência possuem essa simetria, apenas transições com polarizações do tipo

X e Y são permitidas ($A \rightarrow A$). Por outro lado, os estados com representação irredutível B permitem transições apenas na direção Z ($B \rightarrow A$). Para todos os cátions M , o MBV (banda 39 para $\text{Al}_2\text{Zn}_3\text{O}_6$ e banda 49 para $\text{Ga}_2\text{Zn}_3\text{O}_6$ e $\text{In}_2\text{Zn}_3\text{O}_6$) possui simetria B , enquanto as duas bandas mais abaixo (banda 38 e 37 para $\text{Al}_2\text{Zn}_3\text{O}_6$ e banda 48 e 47 para $\text{Ga}_2\text{Zn}_3\text{O}_6$ e $\text{In}_2\text{Zn}_3\text{O}_6$) possuem simetria A , estando separadas por um valor da ordem ou superior à 0,25 eV. Como estas bandas incluem as transições com maior amplitude dentro da estrutura monoclinica $\text{A}_1\text{Z}_3\text{O}$, logo é de se esperar uma alta anisotropia óptica para este sistema.

5.3.2 Coeficientes de absorção dos multi compostos

Para comprovar os resultados discutidos acima, e verificar as anisotropias ópticas, os coeficientes de absorção foram calculados em função da energia do fóton, sendo mostrados na Figura 5.6. A linha tracejada para cada um dos casos indicam o valor da banda proibida fundamental, sendo os mesmos valores mostrados na Tabela 5.3 com o funcional de troca e correlação PBE.

Para os sistemas com composição estequiométrica de 1-1, inicializando com a estrutura espinela, observa-se que os coeficientes de absorção começam a crescer exatamente após a energia do fóton superar a banda proibida fundamental, com exceção do sistema In_2ZnO_4 . Com isto, verifica-se realmente que a banda proibida óptica e fundamental coincidem para os sistemas Al_2ZnO_4 e Ga_2ZnO_4 . No caso do In_2ZnO_4 , os coeficientes começam a crescer definitivamente cerca de 0,40 eV acima da linha tracejada, entrando em concordância com ΔE_g^{OF} mostrado na Tabela 5.4, e discutido acima.

Similarmente, no sistema da estrutura espinela inversa os coeficientes de absorção começam a ficar relevantes a cerca de 1,00 eV acima da energia da banda proibida fundamental, isso para todos os cations M , e novamente, concordando com os resultados obtidos pelas análises dos elementos de matriz de transição. Embora a estrutura espinela inversa seja cúbica, a pequena distorção na célula causada pela distribuição espacial não uniforme dos átomos de Zn , geram uma pequena anisotropia óptica, mas que pode ser praticamente desconsiderada.

As anisotropias ópticas ficam mais relevantes para células cristalinas com baixa simetria, como na monoclinica $\text{I}_1\text{Z}_1\text{O}$ e $\text{I}_1\text{Z}_3\text{O}$ e ortorrômbica $\text{I}_1\text{Z}_2\text{O}$, assim como as redes monoclinicas $\text{A}_1\text{Z}_3\text{O}$ e ortorrômbicas $\text{G}_1\text{Z}_6\text{O}$. Uma vez que a simetria destes sistemas são menores, tendo parâmetros de rede e ângulos diferentes, o caminho óptico da luz é diferente nas direções X , Y e Z *, resultando nas diferentes absorções para diferentes direções.

Para todos estes sistemas sem simetria de inversão, os coeficientes de absorção começam

* Para os casos de sistemas ortorrômbicos, as direções X , Y e Z coincidem com os eixos a_0 , b_0 e c_0 das estruturas cristalinas. No caso de sistemas monoclinicos, a direção X e Y coincide (estão) com (na) a base retangular (hexagonal) da estrutura, e a direção Z é perpendicular à este plano, não coincidindo com a direção c_0 .

Figura 5.6 – Coeficientes de absorção em função da energia do fóton para as estruturas cristalinas espinela, espinela inversa e monoclinica I_1Z_1O , ortorrômica I_1Z_2O , monoclinica I_1Z_3O , monoclinica A_1Z_3O e ortorrômica G_1Z_6O para as todos os sistemas. A linha tracejada indica a posição da banda proibida fundamental para cada um dos casos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

a crescer quando a energia do fóton supera o valor da banda proibida fundamental, como mostrados Figura 5.6, mesmo para os sistemas como $\text{In}_2\text{Zn}_2\text{O}_5$ e $\text{Al}_2\text{Zn}_3\text{O}_6$ na estrutura monoclinica $\text{I}_1\text{Z}_3\text{O}$, onde a primeira transição é proibida. Neste caso, o argumento apresentado acima, sobre a quase degenerescência entre bandas consecutivas com transições proibidas e permitidas explica este comportamento.

No caso dos sistemas na estrutura monoclinica $\text{A}_1\text{Z}_3\text{O}$, pode-se confirmar a previsão da alta anisotropia óptica entre as direções X , Y e Z , como indicado na parte inferior e coluna do meio da Figura 5.6. A diferença entre o ponto onde a absorção óptica começa a crescer na linha contínua vermelha, e nas linhas azul e verde (parcialmente sobrepostas) é de aproximadamente 0,30, 0,40 e 0,45 eV para $\text{Al}_2\text{Zn}_3\text{O}_6$, $\text{Ga}_2\text{Zn}_3\text{O}_6$ e $\text{In}_2\text{Zn}_3\text{O}_6$, respectivamente, concordando com os resultados da Tabela 5.6.

Portanto, mesmo não conhecendo a simetria dos estados na maioria das estruturas estudadas na composição de $\text{M}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, é possível fazer uma análise detalhada das propriedades ópticas utilizando os elementos de matriz de transição e os coeficientes de absorção, obtendo a disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental. Assim como nos óxidos unários, o mecanismo proposto anteriormente (98) é válido, mas com certos cuidados. O principal deles está relacionado ao alto acoplamento entre os estados d do cátion e p do O. Para sistemas com átomos sob o centro de inversão, a espécie química deste átomo é o ponto chave na determinação da paridade da função de onda, e caso existe um alto acoplamento p - d (p - p) relacionado à este cátion e os O, a disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental vai ser diferente de (igual a) zero. Este casos são os observados para as estruturas cristalinas espinela e espinela inversa. Além disso, através dos coeficientes de absorção é possível verificar os resultados encontrados pelos elementos de matriz de transição, observando a anisotropia óptica para cada um dos sistemas.

5.4 Conclusão

Neste capítulo foram estudadas as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas de óxidos transparentes condutores na fase binária, tendo como base a mistura $\text{M}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) nas composições estequiométricas de 1-1, 1-2, 1-3 e 1-6. Diversas estruturas cristalinas, baseadas em modelos teóricos ou em dados experimentais foram usadas, como as estruturas espinela, espinela inversa, estrutura monoclinica $\text{I}_1\text{Z}_1\text{O}$, ortorrômbica $\text{I}_1\text{Z}_2\text{O}$, monoclinica $\text{I}_1\text{Z}_3\text{O}$ (propostas por Da Silva et al. (44)), ortorrômbica $\text{G}_1\text{Z}_6\text{O}$ (identificado experimentalmente por Michiue et al. (21)) e monoclinica $\text{A}_1\text{Z}_3\text{O}$ (proposto por Rijpstra et al. (22)) Com esse conjunto de modelos, e através de análises do número efetivo de coordenação, juntamente com a energia de formação de cada um dos sistemas, identificou-se uma preferencia nos multi compostos de ocupação de sítios com altas coordenação, próximas de seis, para todos os cátions M. No entanto, o átomo de Ga, também pode ocupar sítios tetraédricos, entrando em acordo com a estrutura mais estável do Ga_2O_3 ,

que é a gallia. Desta forma, pode-se observar que a estrutura espinela é a mais estável para todos os M nas composições de 1-1. As estruturas desenvolvidas por Da Silva et al. (44) resulta em energias de formação baixas para $M = In$, entretanto, devido ao baixo raio atômico do Al e Ga, distorções locais nos sítios são observadas, reduzindo a estabilidade para as estruturas com estes cátions. Além disso, devido à preferência de coordenação seis do átomo de Al, é possível que exista uma estrutura mais estável que a estrutura monoclinica A_1Z_3O , desenvolvido por Rijpstra et al. (22) pois o número de coordenação efetiva do Al fica próxima de cinco, em adição com uma distorção dos sítios dos átomos de Zn, desfavorecendo a estabilidade para o $Al_2Zn_3O_6$.

Ainda com relação às propriedades estruturais, ao utilizar o funcional híbrido HSE06, observou-se uma contração dos parâmetros de rede, sendo que para os óxidos unários os valores obtidos estão muito mais próximos dos valores experimentais. Além disso, o funcional HSE06 faz a banda proibida fundamental abrir, melhorando a descrição deste parâmetro quando comparado aos resultados experimentais. Na maioria dos casos, embora o funcional HSE06 melhore a descrição, a banda proibida, tanto para os óxidos unários, quanto para os multi compostos, é subestimada. A exceção acontece para o sistema Al_2ZnO_4 espinela, onde mesmo o funcional PBE superestima o valor experimental, dando um alto indicativo que estes dados experimentais não correspondem à banda proibida fundamental, podendo ser um efeito secundário que está mascarando os possíveis dados experimentais.

Analisando às propriedades eletrônicas dos OTC multi compostos, observou-se uma conservação muito grande das principais características dos óxidos unários, onde a banda proibida fundamental tem uma natureza direta, ou levemente indireta. A banda de valência é formada principalmente por estados do tipo p do O, enquanto o mínimo da banda de condução por estados s do cátion e do O. Além disso a posição dos estados d , tanto do Zn quanto dos átomos M , pode variar conforme a espécie química do M , composição estequiométrica e estrutura cristalina, sendo que a localização destes estados é muito próxima de cada fase unária.

Sob estas características, então, foi estudada as propriedades ópticas de todos os sistemas utilizando como base os elementos de matriz de transição e os coeficientes de absorção, uma vez que a quebra de simetria de algumas estruturas ou distorções na rede cristalina desfavorecem a identificação da representação irreduzível de cada um dos estados. Observou-se que o modelo proposto para os óxidos unários para explicar a disparidade entre as bandas proibidas pode ser estendida para os multi compostos a base de M_2O_3 -ZnO ($M = Al, Ga, In$). Nestes casos estudados, apenas estruturas cristalinas com centro de inversão, como espinela e espinela inversa, e sistemas com alto acoplamento $p-d$ que apresentaram uma disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental.

Capítulo 6

Controle da banda proibida óptica através da composição catiônica dos OTC: caso do $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ e $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$

Como mostrado no Capítulo anterior, as propriedades ópticas dos multi compostos de óxidos transparentes condutores não necessariamente seguem o comportamento dos óxidos unários que os compõem. Por exemplo, no caso do sistema In_2ZnO_4 na estrutura espinela, a boa característica da disparidade entre a banda proibida fundamental e óptica do In_2O_3 é conservada. No entanto, a mesma composição química, mas na estrutura monoclinica $\text{I}_1\text{Z}_1\text{O}$ (desenvolvido por Da Silva et al. (45)) possui a banda proibida fundamental coincidente com a óptica, tendo característica muito similar ao ZnO wurtzita. Além disso, como também já mencionado, o modelo desenvolvido no Capítulo 4 para explicar a origem e como controlar a disparidade entre a banda proibida fundamental e óptica dos óxidos unários (98) pode ser estendida para a interpretação de materiais multi compostos na composição de $\text{M}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$).

Em multi compostos, o acoplamento entre os estados d do cátion e p do O pode ser controlado através da composição estequiométrica dos cátions no sistema. Foi mostrado que, para o sistema $\text{M}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, onde os estados d do Zn acoplam fortemente com os estados p do O na proximidade do máximo da banda de valência, a disparidade entre a banda proibida fundamental e óptica pode aumentar largamente, como mostrado na estrutura cristalina espinela inversa. No entanto, no Capítulo anterior, o acoplamento $p\text{-}d$ foi fracamente alterado devido a similaridade entre os estados d do átomo de Ga e In, além da alta concentração de estados d do Zn. Sendo assim, neste capítulo é proposto fazer uma verificação maior da influência, e de como controlar, o acoplamento $p\text{-}d$ e consequentemente a disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental nos multi compostos. Para isso, além dos sistemas já estudados e baseados na mistura $1\text{In}_2\text{O}_3\text{-}1\text{ZnO}$, um outro multi composto, $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, também é utilizado. No sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ a posição dos estados d do Sn, que é mais profunda que dos estados d do In, reduz largamente o acoplamento $p\text{-}d$.

Algumas fases cristalinas do $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ podem ser encontradas na literatura, dentre

elas estão In_2SnO_5 e $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ e $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$. (42, 48–49) A primeira destas estruturas (In_2SnO_5), foi encontrada experimentalmente por técnicas de difração de raio-X e espalhamento de neutros, mas o refinamento nunca foi realizado devido à dificuldades experimentais de reprodução, sendo assim, acredita-se que esta composição cristalize em uma estrutura do tipo ortorrômbica derivada da estrutura fluorita *. A composição $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ foi reportada uma única vez, (48) sendo também estudada de um ponto de vista teórico, mas este tipo de composição é muito pouco estável. Por outro lado, a fase $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ é a mais estável dentre todas as encontradas para a mistura $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, além de ser a mais estudada tanto experimentalmente quanto teoricamente. Portanto, devido a estas características, apenas a estrutura da composição $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ é utilizada nesta tese.

Entretanto, inconsistências entre medidas experimentais de espectro de fotoemissão de raio-X, e absorções ópticas no $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ sugerem uma diferença entre a banda proibida óptica e fundamental da ordem de 0,60 eV. (47) Mesmo com essa larga disparidade, a transição entre o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução é permitida, fazendo com que O’Neil et al. (47) atribuíssem a disparidade à grande quantidade de transições permitidas, com baixa amplitude, ou proibidas abaixo do MBV. Este resultado, a princípio, leva a uma contradição com o modelo proposto anteriormente o qual seria previsto uma pequena ou nula disparidade entre as bandas proibidas. Portanto ficam aqui duas questões em aberto: seria realmente possível prever o comportamento óptico dos OTC multi compostos de forma geral? O modelo desenvolvido anteriormente pode ser aplicado para qualquer sistema de OTC?

Para responder a estas questões, foi utilizado os dados apresentados no Capítulo anterior para o sistema In_2ZnO_4 nas estruturas espinela, espinela inversa e monoclinica $\text{I}_1\text{Z}_1\text{O}^\dagger$, assim como a composição $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ em duas estruturas. A primeira dessas estruturas é a encontrada por O’Neil et al. (47) que será nomeada de estrutura romboédrica $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}$. O segundo modelo de estrutura, proposto pelas pessoas envolvidas nessa tese, é baseado na conservação da simetria pontual da célula cristalina, denominada de estrutura romboédrica $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}_i$. Ambos os modelos são melhor descritos na seção abaixo.

6.1 Configuração cristalina da composição $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$

Como mencionado, as estruturas espinela, inversa espinela e monoclinica $\text{I}_1\text{Z}_1\text{O}$ da composição tipo In_2ZnO_4 são utilizadas de forma a comparar as propriedades eletrônicas e ópticas. Uma vez que estes tipos de estruturas já foram discutidas no capítulo anterior, ela não são apresentadas novamente aqui, o mesmo é válido para todos os óxidos unários,

* A estrutura cúbica de face centrada fluorita é comumente encontrada para o sistema CaF_2 , no entanto presença vacâncias de O ordenadas dá origem a estrutura bixbyite, que é a fase mais estável para o In_2O_3 . Sendo assim, esta estrutura também pode influenciar na cristalização de multi compostos tendo o In_2O_3 como um dos componente.

† Apenas a composição de 1-1 foi escolhida, pois ela é a única que contém estruturas que apresentam disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental dos multi compostos estudados no Capítulo 5.

como o In_2O_3 bixbyite, SnO_2 rutila e ZnO wurtzita.

Figura 6.1 – Estruturas cristalinas romboédricas para $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}$ $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}_i$ para a composição $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$. As esferas roxas, amarelas e vermelhas representam o In, Sn e O, respectivamente.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ cristaliza a estrutura romboédrica ($R\bar{3}$, $a_0 = 6,21$, $\alpha = 99,29^\circ$), que pode ser representada por uma base hexagonal ($a_0 = 9,46$, $c_0 = 8,86$), onde o grupo espacial e os valores experimentais são mostrados entre parênteses. (42) Este tipo de estrutura é composta por dois sítios catiônicos com coordenação seis e sete, que são chamados de S6 e S7, respectivamente. O sítio S6 forma um octaedro perfeito, que está localizado na diagonal principal da representação hexagonal, como mostrado na Figura 6.1, e é sempre ocupado por átomos de Sn. Por outro lado, as ligações entre o cátion e o O no sítio S7 formam um cubo distorcido (cátion no centro), sendo que em um dos vértices existe uma vacância de O, que está distribuído uniformemente nas três camadas da representação hexagonal. Este sítio S7 é ocupado por 1/3 de átomos de Sn, e 2/3 de átomos de In. Do ponto de vista experimental, a ocupação correta de cada sítio S7 não é bem conhecida, uma vez que o número átomo do In e Sn diferem por apenas uma unidade atômica. Desta forma, para identificar a posição mais provável para cada cátion, um número muito grande de configurações são testadas, encontrando-se o mínimo global.

O'Neil et al. (47) propuseram um modelo (aqui chamado de estrutura romboédrica $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}$) para o $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$, no qual os átomos de Sn estão distribuídos igualmente em número por camadas na representação hexagonal, quebrando todas as simetrias originais da célula romboédrica, como mostrado na Figura 6.1. Esta estrutura foi otimizada aqui, utilizando o funcional PBE, e os parâmetros de rede teóricos são mostrados na Tabela 6.1. Como se pode observar, os valores dos parâmetros de rede a_0 e c_0 são superestimados em 1,69 e 0,92 %, respectivamente, fato já esperado pelo tipo de funcional de troca e correlação. Ao analisar o ambiente químico local, nota-se que o NCE do In é um pouco superior ao do Sn, mas em ambos os casos a coordenação é próxima de seis, o que concorda muito bem com os resultados experimentais. Por outro lado, o comprimento médio de ligação tem uma pequena mudança quando comparada ao experimental. Para o In (Sn) o valor do

Tabela 6.1 – Parâmetros de rede no equilíbrio, número de coordenação efetivo (NCE) médio, (85) comprimento de ligação médio (d_m) para o multi composto $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ nas estruturas romboédrica $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}$, romboédrica $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}_i$. Os resultados experimentais são mostrados destacados em negrito.

Sistema	Estrutura cristalina	a_0 (Å)	c_0 (Å)	NCE	d_m (Å)
$\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$	Romboédrica $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}$ (47)	9,62	8,94	6,09 (In), 5,97 (Sn)	2,22 (In), 2,11 (Sn)
$\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$	Romboédrica $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}_i$	9,62	8,97	6,10 (In), 5,97 (Sn)	2,22 (In), 2,11 (Sn)
$\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$	Romboédrica (42)	9,46	8,86	5,99 (In), 5,99 (Sn)	2,15 (In), 2,12 (Sn)

Fonte: Elaborada pelo autor.

comprimento médio de ligação é superestimado (subestimado), sendo consequência da pequena alteração do NCE.

Uma vez que a estrutura romboédrica $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}$ não possui simetria de inversão, para esta tese foi então proposta uma nova estrutura cristalina que foi baseada nas análises de simetria da célula unitária romboédrica experimental (onde não se distingue os cátions do sítio S7). Sendo assim, a estrutura cristalina deste novo modelo, é aqui denominado de estrutura romboédrica $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}_i$, pertence ao grupo espacial $P\bar{3}$, que conserva todas as simetrias pontuais do grupo espacial $R\bar{3}$, inclusive a inversão (por essa razão se utiliza o índice i no $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}_i$). Além da simetria ser maior, os átomos de Sn no sítio S7 têm tendência maior de ficarem próximos, e com uma distribuição menos uniforme por camadas, como mostrado na Figura 6.1, sendo assim uma estrutura diferente, embora possuindo a mesma quantidade de átomos de Sn, In e O, além da mesma célula unitária, da estrutura romboédrica $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}$. (47)

Os parâmetros de rede para a estrutura romboédrica $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}_i$ também foi otimizado e estão mostrados na Tabela 6.1. Assim como na estrutura romboédrica $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}$, a estrutura romboédrica $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}_i$ tem seus parâmetros de rede superestimados em 1,69 e 1,24 % para a_0 e c_0 , respectivamente, sendo que em ambas as estruturas os erros relativos são muito próximos quando comparados aos dados experimentais. Além disso, o ambiente químico local médio de ambas as estruturas é praticamente idêntico. Desta forma, embora a simetria das estruturas romboédricas $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}$ e $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}_i$ sejam bem distintas, assim como a distribuição dos átomos de Sn, o ambiente químico local e também os parâmetros de rede são muito semelhantes.

Ao comparar a energia total de ambas as estruturas teóricas romboédricas, nota-se que a estrutura $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}_i$, ou seja, o modelo proposto aqui nesta tese, é mais estável que a estrutura $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}$ por uma diferença de energia de 42,24 meV por fórmula unitária. Sendo assim, a composição do tipo $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ tende a minimizar a perda de simetria no sistema através da ocupação do sítio S7 pelos átomos de In e Sn.

6.2 Controle da banda d com a composição catiônica do multi composto

Na Figura 6.2 são mostradas as estruturas de bandas para o sistema $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ na estrutura romboédrica $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}$ e $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}_i$. Em ambas as situações, tem-se que a banda de condução possui uma parabolicidade muito elevada, sendo que o mínimo da banda de condução está localizado sobre o ponto Γ . Por outro lado, na região próxima ao máximo da banda de valência, as bandas são bem localizadas (linhas praticamente planas), possuindo um comportamento muito similar às bandas do In_2O_3 bixbyite. Além disso, o máximo da banda de valência também está localizado sobre o ponto Γ , dando uma natureza direta para a banda proibida. A segunda banda de condução, por sua vez, está bem distante do MBC, situação que mais uma vez contribui fortemente para as primeiras transições acontecerem somente entre estados da banda de valência para a banda de condução, e não para transições intra-bandas.

Através da curvatura do mínimo da banda de condução e máximo da banda de valência, nota-se que a massa efetiva dos elétrons é muito menor que a massa efetiva dos buracos. Por consequência, os óxidos transparentes condutores com a composição $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ vão possuir uma maior eficiência na condutividade elétrica tendo os elétrons como portadores de carga (isso quando o material estiver dopado). Sendo assim, similarmente a todos os óxidos apresentados nesta tese, seja unário ou multi composto, a composição $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ também pode ser classificada como óxido transparente condutor do tipo n .

Comparando ambos os modelos, observa-se que na estrutura romboédrica $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}$, o número de linhas no ponto Γ é muito superior ao da estrutura romboédrica $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}_i$. Isto acontece, pois, como mencionado, a distribuição uniforme dos átomos de Sn na estrutura romboédrica $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}_i$ quebra todas as operações de simetria da célula, logo, estados duplamente degenerados* sofrem uma separação, aumentando consequentemente o número de bandas não degeneradas. Como a estrutura romboédrica $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}_i$ quebra apenas as operações de simetria de translação (conserva a simetria pontual), é de se esperar que as algumas bandas ainda permaneçam degeneradas, reduzindo o número de linhas como mostrado no painel da direita da Figura 6.2.

Mais uma vez, e como já esperado, o funcional de troca e correlação PBE subestima fortemente a energia da banda proibida fundamental. Para a estrutura romboédrica $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}$ e $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}_i$, os valores teóricos para este parâmetro são 0,90 eV e 0,95 eV, subestimando o valor experimental (2,70 eV. (47)) em 66,67 e 64,81 %, respectivamente. Assim como nos sistemas $\text{M}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, no sistema $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$, a estrutura mais estável é a estrutura que também possui a maior energia da banda proibida, ou seja, a estrutura romboédrica

*Em uma situação onde não se considera nenhum tipo de degenerescência acidental, a máxima degenerescência para uma rede hexagonal ou romboédrica é dois, devido às operações de simetria do grupo.

Figura 6.2 – Estrutura de bandas para os $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ nas estruturas romboédricas $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}$ e $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}_i$. A linha tracejada indica o máximo da banda de valência, enquanto as bandas na cor vermelha indicam o primeiro estado relevante, que determina a banda proibida óptica no ponto Γ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

$\text{I}_2\text{S}_3\text{O}_i$.

Para verificar a contribuição dos orbitais atômicos em cada uma das bandas, a densidade de estados foi calculada para o sistema $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ e comparadas com os resultados já discutidos para o In_2ZnO_4 . É mostrado na Figura 6.3 a densidade local para o $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$, e verifica-se que a banda de valência é composta principalmente por estados p do O, enquanto a banda de condução é formada principalmente por estados s do In e Sn, e também estados p do O. Entretanto, similarmente às demais estruturas discutidas nos capítulos anteriores, o mínimo da banda de condução abrange apenas estados s de ambos os cátions e também do O. Esta discussão é válida para ambos as estruturas do $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$, uma vez que as densidade de estados são muito similares entre si, consequência direta da similaridade das estruturas cristalinas (parâmetros de rede e também ambientes químicos locais).

Como discutido no capítulo anterior, nos multi compostos a base de $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, existem duas regiões com alta concentração de estados d provenientes dos cátions. A primeira

Figura 6.3 – Densidade de estados local em função da energia para o $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ nas estruturas romboédricas $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}$ (superior) e $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}_i$ (inferior). A linha tracejada indica o máximo da banda de valência.

Fonte: Elaborada pelo autor.

delas, relacionadas aos átomos de Zn, está sob a região próxima do máximo da banda de valência, indicando um alto acoplamento com os estado p do O. Para o caso dos átomos de In, a maior concentração está localizada entre uma região com predominância de estados s e O e outra com estados p do O. No entanto, existe uma leve contribuição próximo ao máximo da banda de valência, que também acopla com os estados p do O. Portanto, pode-se dizer que o sistema In_2ZnO_4 possui um alto acoplamento $p-d$, independente da estrutura cristalina, seja ela espinela, espinela inversa ou monoclinica $\text{I}_1\text{Z}_1\text{O}$.

Para o sistema $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$, também observa-se duas regiões distintas com predominância de estados d dos cátions. Para o caso da contribuição dos átomos de In, tem-se um similaridade com os sistemas na composição In_2ZnO_4 , onde a máxima contribuição do In d está entre as regiões com predominância s e p do O, além de possuir uma pequena parcela próxima ao MBV, que acopla aos estados p do O. Por outro lado, os estados Sn d estão muito mais profundos e espalhado em uma pequena faixa de energia próxima dos -20 eV . Entretanto, assim como no átomo de In, uma pequena parcela dos estados d do Sn são encontrados próximos ao MBV, resultando também em um acoplamento com os estados p do O.

Portanto, ao comparar os sistemas $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ e $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, verifica-se um variação muito grande no acoplamento $p-d$, sendo que no multi composto In_2ZnO_4 ($\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$) esta grandeza é muito maior (menor).

Vale destacar também o acoplamento $p-p$, que compete diretamente com o $p-d$, sendo responsável por aumentar a quantidade de estados com paridade ímpar próximos ao

MBV (casos com simetria de inversão). Nos sistemas In_2ZnO_4 , como já discutido no Capítulo anterior, o acoplamento p - p altera de estrutura para estrutura, sendo que na estrutura monoclinica $\text{I}_1\text{Z}_1\text{O}$ e espinela o valor é muito mais intenso do que na estrutura do tipo espinela inversa. Em ambas as estruturas $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$, o acoplamento p - p aumenta conforme a banda se distancia do MBV, resultando também em uma forte competição com o acoplamento p - d . Esta competição é fundamental para interpretar as propriedades ópticas discutidas na próxima seção.

6.3 Determinação da simetria dos estados e coeficientes de absorção

Assim como no Capítulo anterior, as propriedades ópticas foram investigadas utilizando os elementos de matriz de transição e coeficientes de absorção. Para os casos onde a simetria é bem definida, como nas estruturas In_2ZnO_4 espinela e $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ romboédrica $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}_i$, a análise de simetria foi realizada para identificar as representações irredutíveis para as bandas com maior relevância nas primeiras transições ópticas. Uma vez que os elementos de matriz de transição para outros pontos $\vec{k}$ na vizinhança do ponto Γ possuem uma amplitude muito menor quando comparada às transições do ponto Γ , elas foram desprezadas. Vale ressaltar aqui que as transições de baixa amplitude são extremamente relevantes para a determinação da banda proibida óptica clara, que por sua vez sempre coincide com a banda proibida fundamental, mas no contexto deste capítulo, apenas a banda proibida óptica escura é levada em consideração. Portanto, as análises de simetria e da amplitude dos elementos de matriz de transição são feitas somente para o ponto Γ . Além disso, como estes tipos de análises já foram realizados para todos os óxidos unários (Capítulo 4), e também para os multi compostos In_2ZnO_4 nas estruturas espinela, espinela inversa e monoclinica $\text{I}_1\text{Z}_1\text{O}$ (Capítulo 5), eles não são apresentadas novamente aqui, mas apenas discutidas quando necessário.

Como mostrado pela densidade de estados local, para todos os óxidos, seja ele da composição $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ ou $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, o mínimo da banda de condução é formado apenas por estados s provenientes de ambos os cátions do sistema, e também de estados s do O. Consequentemente, este estado é invariante sob qualquer operação de simetria na qual a célula unitária esta sujeita, levando a um paridade par, com representação irredutível A_{1g} e A_g para o In_2ZnO_4 espinela e $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ romboédrica $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}_i$, respectivamente. Para os casos onde a simetria é quebrada, não é possível fazer uma identificação correta da representação irredutível de cada estado, sendo assim, a disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental pode ser encontrada apenas analisando as amplitudes dos elementos de matriz de transição.

Para os multi compostos baseados em In_2ZnO_4 , a amplitude dos elementos de matriz de transição e a análise de simetria foram discutidas e apresentadas no Capítulo anterior.

Para estes sistemas, a disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental é de 0,46, 0,94 e 0,00 eV para as estruturas espinela, espinela inversa e monoclinica I_1Z_1O , respectivamente. Como mencionado também, embora a densidade de estados para todos estes sistemas sejam similares, as propriedades ópticas variam conforme as operações de simetria da célula unitária, além da espécie química sob o centro de inversão, juntamente com o número de sítios não equivalentes.

Para o caso da estrutura espinela, na qual o átomo de In esta sob o centro de inversão, observa-se uma alta competição entre o acoplamento $p-d$ e $p-p$, fato que acontece com uma intensidade muito menor na estrutura espinela inversa, onde o átomo de Zn ocupa a posição sob o centro de inversão. Nestes casos, o acoplamento $p-d$ ($p-p$) aumenta a quantidade de estados pares (ímpares) na região próxima do máximo da banda de valência, aumentando (diminuindo) o número de transições proibidas por dipolo. Na situação de In_2ZnO_4 monoclinica I_1Z_1O , a célula unitária não possui nenhum tipo de simetria definida, inclusive a inversão, logo, as transições ópticas por dipolo tendem a ser sempre permitidas, embora em algumas situações a amplitude pode ser praticamente desprezada. Portanto, na estrutura monoclinica I_1Z_1O a banda proibida fundamental coincide com a banda proibida óptica.

Os elementos de matriz de transição para o sistema $In_4Sn_3O_{12}$ nas estruturas romboédrica I_2S_3O e $I_2S_3O_i$ são mostrados na Tabela 6.2 para uma grande quantidade de bandas, descrevendo energias em torno de 0,60 eV abaixo do MBV. Para a romboédrica I_2S_3O , a transição entre o MBC e o MBV é permitida por dipolo, concordando com os resultados de O'Neil et al. (47) No entanto, nenhuma disparidade entre as bandas proibidas e ópticas pode ser observadas aqui, entrando em contradição com os resultados de O'Neil et al. (47) A transição mais relevante para a romboédrica I_2S_3O acontece na banda 230, com amplitude 2,49 u. a. e 0,59 eV abaixo do MBV. Entretanto, todas as transições acima são permitidas, sendo que apenas as banda 245, 244 e 232, 231 (0,18, 0,19 eV e 0,52, 0,57 eV abaixo do MBV, respectivamente), possuem amplitudes abaixo dos 10 % da maior transição. Além do mais, as quatro primeiras transições, incluindo o MBV, possuem altas amplitudes, sendo superiores a 50 % da maior transição. Portanto, quase todas as transições devem ser levadas em consideração, fazendo com que a banda proibida óptica coincida com a fundamental.

Similarmente, na estrutura romboédrica $I_2S_3O_i$, a transição entre o MBV e o MBC é permitida por dipolo, com uma amplitude de cerca de 43 % da transição mais forte, que acontece entre as banda 233 e MBC. Entretanto, a transição tomada como referência tem que ser analisada com mais cautela. Uma vez que a estrutura romboédrica $I_2S_3O_i$ possui simetria bem definida, as transições permitidas dependem diretamente da polarização da luz. Sendo assim, estados com simetria E_u e A_u somente vão contribuir para transições com polarização X ou Y , e Z , respectivamente. Logo, não se pode comparar diretamente polarizações diferentes. Assim, a transição entre o MBV e MBC é a de maior amplitude

Tabela 6.2 – Representação irredutível no ponto Γ para o mínimo da banda de condução, e estados próximos ao máximo da banda de valência para o multi composto $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ nas estruturas romboédricas $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}$ e $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}_i$, respectivamente. A simetria para as bandas é identificada para sistemas sem distorções e, o tipo de transição (permitida ou proibida) é determinado a partir da análise de simetria ou da amplitude dos elementos de matriz de transição (unidades arbitrárias). A energia do ponto Γ tem como referência o máximo da banda de valência, assim valores negativos (positivos) indicam estados ocupados (desocupados). Para as bandas degeneradas, a ocupação e a amplitude de cada transição está associada com um único estado.

Sistema	Banda	Energia (eV)	Ocupação	Simetria	Transição	Tipo de transição	Amplitude (a. u.)
$\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ Romboédrica $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}$	250	0,90	0,00				
	249	0,00	2,00			Permitida	2,32
	248	-0,08	2,00			Permitida	2,06
	247	-0,11	2,00			Permitida	1,21
	246	-0,13	2,00			Permitida	1,22
	245	-0,18	2,00			Permitida	0,03
	244	-0,19	2,00			Permitida	0,14
	243	-0,23	2,00			Permitida	0,24
	242	-0,25	2,00			Permitida	0,29
	241	-0,28	2,00			Permitida	0,46
	240	-0,29	2,00			Permitida	0,22
	239	-0,32	2,00			Permitida	0,52
	238	-0,37	2,00			Permitida	1,64
	237	-0,37	2,00			Permitida	0,52
	236	-0,41	2,00			Permitida	0,21
	235	-0,42	2,00			Permitida	0,62
	234	-0,48	2,00			Permitida	0,20
	233	-0,50	2,00			Permitida	1,03
	232	-0,52	2,00			Permitida	0,12
	231	-0,57	2,00			Permitida	0,10
	230	-0,59	2,00			Permitida	2,49
	229	-0,63	2,00			Permitida	1,37
	228	-0,66	2,00			Permitida	0,95
	227	-0,71	2,00			Permitida	0,50
$\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ Romboédrica $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}_i$	250	0,95	0,00	A_g			
	248, 249	0,00	2,00	E_u	$E_u \rightarrow A_g$	Permitida	2,90
	247	-0,07	2,00	A_u	$A_u \rightarrow A_g$	Permitida	1,33
	246	-0,09	2,00	A_g	$A_g \rightarrow A_g$	Proibida	0,00
	245	-0,14	2,00	A_g	$A_g \rightarrow A_g$	Proibida	0,00
	243, 244	-0,16	2,00	E_g	$E_g \rightarrow A_g$	Proibida	0,00
	242	-0,20	2,00	A_u	$A_u \rightarrow A_g$	Permitida	0,14
	240, 241	-0,21	2,00	E_u	$E_u \rightarrow A_g$	Permitida	1,18
	238, 239	-0,25	2,00	E_g	$E_g \rightarrow A_g$	Proibida	0,00
	236, 237	-0,39	2,00	E_u	$E_u \rightarrow A_g$	Permitida	0,11
	234, 235	-0,44	2,00	E_g	$E_g \rightarrow A_g$	Proibida	0,00
	233	-0,47	2,00	A_u	$A_u \rightarrow A_g$	Permitida	6,64
	232	-0,50	2,00	A_g	$A_g \rightarrow A_g$	Proibida	0,00
	230, 231	-0,52	2,00	E_g	$E_g \rightarrow A_g$	Proibida	0,00
	229	-0,65	2,00	A_g	$A_g \rightarrow A_g$	Proibida	0,00
	228	-0,66	2,00	A_u	$A_u \rightarrow A_g$	Permitida	0,64
	226, 227	-0,67	2,00	E_u	$E_u \rightarrow A_g$	Permitida	0,66

Fonte: Elaborada pelo autor.

encontrada para a polarização X e Y . As bandas abaixo do MBV com simetria E_u possuem transições relevantes, com exceção das bandas 236, 237 onde a amplitude é cerca de 3% da transição do MBV para o MBC. Por outro lado, entre o MBV e a banda 233 (localizada 0,47 eV abaixo do MBV) apenas a transição da banda 227, com simetria A_u , é relevante para a polarização Z , mas mesmo assim a amplitude é cerca de 20% da maior transição para esta polarização. Portanto, na estrutura romboédrica $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}_i$, devido às análises de simetria, é de se esperar uma anisotropia óptica grande, sendo que as absorções ópticas para a polarização Z começam a se tornar relevantes muito depois da polarização nas direções X ou Y .

Figura 6.4 – Coeficientes de absorção em função da energia do fóton para o $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ nas estruturas romboédricas $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}$ (esquerda) e $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}_i$ (direita) para as polarizações da luz X , Y e Z . A linha tracejada indica a posição da banda proibida fundamental.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Todos estes resultados obtidos utilizando os elementos de matriz de transição podem ser verificados e complementados através dos coeficientes de absorção, que são mostrados apenas para o sistema $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ na Figura 6.4. Como mencionado no Capítulo anterior, a pequena distorção encontradas na célula espinela inversa é responsável por gerar uma pequena anisotropia óptica devido à diferença entre o caminho óptico em diferentes polarizações dentro da célula unitária. Similarmente na estrutura romboédrica $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}$, os átomos de Sn são distribuídos com uniformidade (número de átomos de Sn é igual por camada), na célula hexagonal gerando uma pequena distorção no sistema, fazendo com que a absorção óptica da polarização X e Y seja quebrada*. Além disso, observa-se também uma alta anisotropia óptica na polarização Z , que não pode ser prevista utilizando os elementos de matriz de transição devido a ausência de simetria bem definida da célula unitária. A absorção na direção Z começa a se tornar importante quando a energia do fóton supera 0,40 eV da energia da banda proibida fundamental.

Na estrutura romboédrica $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}_i$, no qual a simetria é bem definida, as previsões da anisotropia realizadas ao analisar a representação irreduzível de cada estado e a amplitude dos elementos de matriz de transição, é confirmada. A magnitude da anisotropia também é da ordem de 0,40 eV, como na romboédrica $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}$, sendo um pouco inferior ao valor da primeira transição relevante na polarização Z que acontece na banda 233, 0,47 eV abaixo do MBV. Esta diferença de 0,07 eV pode ser atribuída às transições dos pontos $\vec{k}$

* uma vez que a célula unitária possui simetria hexagonal, ou trigonal, as absorções ópticas para as polarizações X e Y (no plano delimitado pelos vetores a_0 e b_0) são iguais.

na vizinhança do ponto Γ . Uma vez que a quantidade de bandas nas proximidades do MBV é muito grande, as transições laterais tornam-se cada vez mais relevantes a medida que a análise vai se aprofundando na banda de valência, uma decorrência no aumento do número de transições laterais. Este fenômeno é o mesmo identificado no sistema SnO_2 rutila, para explicar a diferença da anisotropia identificada com os coeficientes de absorção e análises de simetria.

Portanto, devidos às dificuldades experimentais de se obter uma amostra de $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ com alta pureza e uniformidade, as medidas de absorção óptica levam em conta a média das absorções em cada uma das direções. Como consequência, a absorção média sofre um deslocamento azul, dando a impressão de que uma disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental é encontrada. Este argumento consegue, portanto, explicar a “disparidade” encontrada nos resultados experimentais de O’Neil et al. (47) Entretanto, vale ressaltar que a disparidade é nula e o modelo proposto no Capítulo 4 pode ser usado para explicar este comportamento.

No caso da estrutura $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}$, a disparidade é nula uma vez que a simetria de inversão é quebrada pela distribuição dos átomos na célula unitária. Esta também é a mesma razão da disparidade nula na estrutura monoclinica $\text{I}_1\text{Z}_1\text{O}$ do In_2ZnO_4 . Sendo assim, ambas estas estruturas falham no primeiro requisito do mecanismo proposto no Capítulo 4, o qual relaciona a simetria de inversão e as transições ópticas. Em contraste, a estrutura romboédrica $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}_i$, possui simetria de inversão e mínimo da banda de condução formado por estados s dos cátions e do O, logo as duas primeiras condições do mecanismo são satisfeitas. Estas mesmas condições são satisfeitas para a estrutura espinela e espinela inversa do sistema In_2ZnO_4 . A principal característica, então, que faz resultar em uma disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental para o In_2ZnO_4 (espinela e espinela inversa), e a coincidência entre ambas as bandas proibidas na romboédrica $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}_i$ $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ é o acoplamento entre os estados d dos cátions e p do O. Quando o acoplamento é grande, caso da estrutura espinela inversa In_2ZnO_4 , a disparidade pode chegar a cerca de 1,00 eV, em compensação, quando o acoplamento é nulo ou quase nulo como no caso romboédrico $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}_i$ (mostrado na Figura 6.3), a banda proibida óptica coincide com a fundamental.

Logo, o mecanismo proposto no Capítulo 4 (98) pode ser generalizado para todos os sistemas possíveis de óxidos transparentes condutores, uma vez que ele utiliza apenas argumentos físicos genéricos. A disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental sempre surgem quando a banda de condução e a banda de valência possuem a mesma paridade, que são favorecidas pela: (i) simetria de inversão da célula cristalina; (ii) mínimo da banda de condução formado por estados s dos cátions e O; e (iii) alto acoplamento entre os estados d dos cátions e p do O nas proximidades do máximo da banda de valência.

6.4 Conclusão

Neste capítulo é mostrado que a disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental pode ser controlada através da composição catiônica do multi composto de óxido transparente condutor. Uma vez que o acoplamento $p-d$ depende diretamente da composição química dos cátions, este pode ser alterado, sendo que o acoplamento aumenta para sistemas como na composição $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, e reduz para sistemas $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}$.

Além do mais, a disparidade entre as bandas nos multi compostos pode ser explicada utilizando o modelo proposto no Capítulo 4, no qual três elementos são fundamentais para a geração da diferença entre as bandas: i) simetria de inversão na rede cristalina; ii) mínimo da banda de condução formado por estados s do cátion e do O; iii) e alto acoplamento entre os estados p do O e d do cátion. Estas condições fazem com que os estados próximos ao MBV possuam a mesma paridade do MBC, resultando, portanto, em transições proibidas por dipolo.

No caso de sistemas como o In_2ZnO_4 , o alto acoplamento entre os estados d do Zn e p do O fazem com que a disparidade entre as bandas proibidas aumente drasticamente, sendo observada quase 1,00 eV para a estrutura espinela inversa. Por outro lado, sistema baseado em $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$, onde os estados d do In e do Sn então muito mais profundos, o acoplamento $p-d$ é reduzido, e consequentemente a disparidade, que é observada no In_2O_3 bixbyite e SnO_2 rutila, desaparece por completo no multi composto.

Sendo assim, mesmo O'Neil et al. tendo reportado uma diferença entre a banda proibida óptica e fundamental de cerca de 0,60 eV, (47) através da análise dos elementos de matriz de transição, e coeficientes de absorção, este fenômeno não é observado. Uma explicação para este resultado esta pode ser dada pela média dos coeficientes de absorção. Como existe uma anisotropia óptica entre as polarizações X , Y e Z , em uma amostra não uniforme, a medida de absorção óptica é uma medida da média de cada uma das polarizações, logo pode acontecer um deslocamento azul nas curvas de absorção, que da "origem" a uma disparidade.

Além disso, aqui é reportado uma nova estrutura para o sistema $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$, sendo 42,24 meV por fórmula unitária mais estável que a estrutura romboédrica $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}$ proposto por O'Neil et al. (47) Esta estrutura conserva todas as simetrias pontuais da célula cristalina romboédrica observada experimentalmente.

Capítulo 7

Conclusões

7.1 Considerações finais

Nesta tese de doutorado, foram discutidas as propriedades estruturais, eletrônicas e óptica de óxidos transparentes condutores, tendo como base óxidos unários como Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , SnO_2 e ZnO , e também óxidos binários baseados na mistura de M_2O_3 - ZnO ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) e In_2O_3 - ZnO . Diferentes problemas, até então em aberto, foram solucionado utilizando como ferramenta a teoria do funcional da densidade, e são listados abaixo:

- Diferença entre as estruturas cristalinas corundum, gallia e bixbyite para Al_2O_3 , Ga_2O_3 e In_2O_3 . Baseado em um grande número de dados experimentais, era de se esperar que o Ga_2O_3 cristalizasse na estrutura corundum ou bixbyite, devido ao tamanho do raio catiônico. Entretanto, tanto de um ponto de vista teórico quanto experimental se observa que a estrutura gallia é a mais estável. Através de cálculos utilizando projetores com e sem os elétrons d na valência para os átomos de In e Ga, além de utilizar o modelo de Hubbard como ferramenta teórica para artificialmente mudar a posição relativa da banda d , foi possível constatar que a estrutura gallia do Ga_2O_3 tem uma forte dependência com a hibridização dos estados d do Ga e s do O. Esta hibridização é aumentada devido aos sítios com coordenação quatro observada na estrutura gallia. Portanto, os sítios tetraédricos na gallia é a chave fundamental para explicar a alta estabilidade da estrutura gallia perante a corundum ou bixbyite no Ga_2O_3 . Além do mais, também foi mostrado qualitativamente que a estabilidade entre as estruturas bixbyite e corundum dependem diretamente do raio catiônico, sendo que pequenos (grandes) raios favorecem a estrutura corundum (bixbyite). Este trabalho foi publicado na revista “Physical Review B” no ano de 2014. (97)
- Origem e controle da disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental nos óxidos unários. Utilizando mais uma vez o modelo de Hubbard para artificialmente mover a posição dos estados d , foi mostrado que a disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental depende excecionalmente de três fatores: i) simetria de inversão

na célula cristalina; ii) mínimo da banda de condução formado por estados s do cátion e do O; iii) alto acoplamento entre os estados d do cátion com os estados p do O na vizinhança do máximo da banda de valência. Estas condições levam sempre à mesma paridade par tanto para os estados da banda de valência quanto o estado do mínimo da banda de condução, sendo assim, todo tipo de transição por dipolo é proibida. Todos estes passos são observados no sistema In_2O_3 bixbyite, enquanto o terceiro falha para o Ga_2O_3 gallia e Al_2O_3 corundum, explicando assim o motivo da alta transparência no In_2O_3 bixbyite. Os três fatores propostos descrevem um mecanismo para a geração da disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental que é o principal resultado desta tese, onde as conclusões seguintes são estritamente dependentes deste resultado, no entanto apresentam contribuições relevantes e distintas para a classe de OTC de uma maneira geral. Este trabalho foi publicado na revista “Physical Review B” no ano de 2015. (98)

- Papel da intensidade da luz nas transições ópticas de materiais com disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental. Através de dados experimentais combinados com uma análise teórica, verificou-se que os coeficientes de absorção do In_2O_3 bixbyite e SnO_2 rutilo tem forte dependência com a intensidade da luz. Para o caso de baixa iluminação, as transições que acontecem nos pontos $\vec{k}$ em torno do ponto Γ , que possuem baixas amplitudes, podem ser completamente desprezados, sendo assim, quem determina a banda proibida óptica é a primeira transição relevante no ponto Γ , podendo gerar uma disparidade com a banda proibida fundamental. Por outro lado, quando a intensidade da luz é muito alta, estes tipos de transições, que até então eram desprezados, passam a ter uma relevância maior, fazendo com que os coeficientes de absorção possam ser medidos com uma alta precisão. Logo, sob esta condição a banda proibida óptica coincide com a fundamental, explicando a razão de se observar a banda proibida fundamental no SnO_2 rutilo, mesmo com uma transição proibida entre o topo da banda de valência e fundo da banda de condução. No mesmo contexto, é previsto também que a banda proibida óptica do SnO_2 rutilo, sob baixa iluminação, aumente cerca de 0,70 eV acima da banda proibida fundamental. Este trabalho foi publicado na revista “Journal of Physics: Condensed Matter” no ano de 2017, (99) e devido ao destaque dado pelo editor, foi convidado para ser matéria do blog “JPhys+”.
- Propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas de multi compostos a base da mistura de $\text{M}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$). Utilizando um grande número de estruturas cristalinas, baseadas em modelos ou dados experimentais, para diversas composições estequiométricas, foi mostrado que o ambiente químico local tem uma alta importância na estabilidade dos multi compostos de óxidos transparentes condutores. Todos os cátions, quando estão em sítios de coordenação próximos ao

das fases unárias, ou seja, Al, In em coordenações próximas de seis, Ga em uma mistura de quatro com seis, e Zn com coordenação quatro, favorecem a estabilidade das estruturas dos multi compostos. Com relação às propriedades eletrônicas, observa-se as características como natureza da banda, densidade de estados locais são muito similares à combinação de dois óxidos da fase unária. Por outro lado, as propriedades ópticas mudam drasticamente, sendo que a estrutura cristalina tem um papel fundamental para gerar a disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental. No entanto, mesmo com todas as possíveis combinações, o modelo para explicar a origem e disparidade, observado nos óxidos na fase unária, pode ser estendido para os multi compostos a base de M_2O_3 -ZnO. Este trabalho está em fase inicial de escrita do manuscrito.

- Ao controlar a composição catiônica de um multi composto de óxido transparente condutor é possível também alterar a posição dos estados d no sistema. Sabendo que os átomos de Zn possuem estados d próximos ao máximo da banda de valência enquanto os estados d do átomo de Sn está quase na região de caroço, assim, é possível alterar o acoplamento $p-d$ entre os sistemas e verificar então o comportamento das propriedades ópticas. Foi mostrado que a composição entre In_2O_3 e ZnO é muito mais favorável à classe de OTC do que a composição In_2O_3 e SnO, devido à possibilidade de geração de uma disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental. Além disso, neste estudo também foi encontrado uma estrutura cristalina mais estável que as estruturas teóricas utilizadas anteriormente para o $In_4Sn_3O_{12}^*$. Neste caso, esta nova fase mantém a simetria pontual da estrutura cristalina experimental, fazendo com que os átomos de Sn sejam encontrados mais próximos. Este trabalho está em fase de submissão do manuscrito.

Portanto, com todas estas contribuições, pode-se dizer que houve um avanço no entendimento da propriedades dos óxidos transparentes condutores, sendo que a principal colaboração condiz com o as propriedades ópticas. Estes resultados tem implicações diretamente na aplicação de OTC para dispositivos fotovoltaicos, já que uma disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental pode ser prevista, além de que a banda proibida fundamental pode ser determinada sob uma condição de alta intensidade de luz.

Como perspectivas de futuros trabalhos que ainda podem ser realizados, tendo esta tese como ponto de partida, tem se o estudo das propriedades estruturais do multi composto In_2O_3 -SnO₂. Como discutido no Capítulo 6, algumas estruturas cristalinas como a composição estequiométrica 1-1 e 1-2 são observadas experimentalmente por poucos autores, entretanto a posição interna dos átomos e também a rede cristalina não foram

* Vale ressaltar aqui que através de medidas experimentais a célula cristalina foi determinada, contudo a ocupação correta dos sítios catiônicos não foi completamente obtida, desta forma utilizar ferramentas como a DFT é uma maneira de se obter a estrutura mais estável.

completamente desvendados. Um ponto importante é que todas estas estruturas são derivadas da estrutura fluorita, com a adição de vacâncias de O conforme a composição. Além disso, embora esta classe seja pouco favorável para a criação da disparidade entre a banda proibida óptica e fundamental, ela tem alta importância na formação dos multi compostos devido ao baixo custo do Sn. Outros estudos que também podem ser realizados são composições maiores de multi compostos, como $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ e $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$.

7.2 Outros trabalhos

Durante todo o período de doutorado, outros trabalhos também foram realizados em colaboração com alunos dentro do Grupo de Teoria Quântica de Nanomateriais (QTNano), ou com alunos e professores externos do grupo. Estes trabalhos são listados abaixo:

- Propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas de calcogenetos $\text{Cs}_2\text{M}^{II}\text{M}_3^{\text{IV}}\text{Q}_8$. Este trabalho teve início com a iniciação científica do aluno Rafael Besse (hoje no mestrado), que pertence ao Grupo de Teoria Quântica de Nanomateriais. A contribuição para este trabalho foi auxiliar na utilização do software VASP, e também na interpretação e análise dos resultados obtidos, principalmente os referentes as propriedades ópticas. Este trabalho foi publicado na revista “Physical Review B” no ano de 2016. (100)
- Novo algoritmo para obter parâmetros k.p de uma estrutura de banda pré existente. Este projeto foi realizado em colaboração com o aluno de Doutorado do Instituto de Física de São Carlos, Carlos Maciel de Oliveira Bastos, sob orientação do professor Dr. Guilherme Sipahi. Neste trabalho contribui-se com o fornecimento das estruturas de bandas para o sistema GaAs na estrutura cristalina blenda de zinco. Foi utilizando o funcional híbrido Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) para corrigir o valor da banda proibida, assim como a correção do acoplamento spin-orbita (*spin-orbit coupling* - SOC). Este trabalho foi publicado na revista “Semiconductor Science and Technology” no ano de 2016. (65)
- Parâmetros k.p para materiais III-V na estrutura blenda de zinco. Assim como o projeto anterior, este trabalho está em colaboração com o aluno Carlos Bastos e com o Prof. Dr. Guilherme Sipahi. A contribuição para este projeto está em fornecer as estruturas de bandas para a combinação entre os elementos N, P, As, Sb; e Al, Ga, In. Novamente, para corrigir a banda proibida e melhor a descrição das estruturas de banda, o funcional híbrido e o SOC são empregados. Atualmente, este trabalho está em fase de revisão do manuscrito para submissão.
- Estudo das propriedades estruturais e eletrônicas de calcogenetos de camadas. Este trabalho também está em colaboração com o aluno Carlos Bastos e com o Prof. Dr.

Guilherme Sipahi, e consiste em investigar os materiais Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W combinados com S, Se, Te, totalizando 27 sistemas. Além disso, dois tipos de configuração cristalina de calcogenetos foram utilizadas para identificar o mecanismo que leva a estabilidade das camadas neste materiais. A principal contribuição para este projeto foi auxiliar nas interpretações dos resultados de propriedades elásticas, estrutura de bandas e cálculo de carga de Bader. Este trabalho está em fase de inicialização de escrita do manuscrito.

- Ação combinatória da estrutura assimétrica, localização induzida por defeitos e interação spin-órbita em pontos quânticos dopados com Mn. Este trabalho foi realizado em colaboração com o Prof. Dr. Victor Lopez Richard e o aluno de doutorado Luís Antônio Cabral, ambos da Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR), onde através de técnicas como k.p e teoria do funcional da densidade foi estudado a influência do Mn nas propriedades eletrônicas do ponto quântico de CdSe. Foi investigado o sítio preferencial do átomo de Mn, quando o ponto quântico de CdSe sofre o processo de dopagem. A principal contribuição para este trabalho foi auxiliar o aluno no uso do VASP, além de ajudar na interpretação dos dados utilizando a teoria do funcional da densidade. Atualmente, este trabalho está na fase de revisão do manuscrito para a submissão.

Ao final desta tese, pode-se dizer que devido a combinação de diferentes tópicos dos projetos em colaboração, juntamente com os desenvolvidos nesta tese, o entendimento de ciência dos materiais, de maneira geral, foi ampliado. Além disso, de um ponto de vista de formação, os diferentes métodos computacionais utilizados nos projetos em colaboração permitiram também ampliar o conhecimento e manuseamento do software VASP.

Referências

- 1 GINLEY, D. S.; BRIGHT, C. Transparent conducting oxides. *MRS Bulletin*, v. 25, n. 08, p. 15–18, 2000. doi:10.1557/mrs2000.256.
- 2 GINLEY, D. S.; HOSONO, H.; PAINE, D. C. *Handbook of transparent conductors*. New York: Springer, 2011.
- 3 WALSH, A. Surface oxygen vacancy origin of electron accumulation in indium oxide. *Applied Physics Letters*, v. 98, n. 26, p. 261910, 2011. doi:10.1063/1.3604811.
- 4 BÄDEKER, K. Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen. *Annalen der Physik*, v. 327, n. 4, p. 749–766, 1907. doi:10.1002/andp.19073270409.
- 5 GORDON, R. G. Criteria for choosing transparent conductors. *MRS Bulletin*, v. 25, n. 08, p. 52–57, 2000. doi:10.1557/mrs2000.151.
- 6 LEWIS, B. G.; PAINE, D. C. Applications and processing of transparent conducting oxides. *MRS Bulletin*, v. 25, n. 08, p. 22–27, 2000. doi:10.1557/mrs2000.147.
- 7 GRANQVIST, C. G. Transparent conductors as solar energy materials: a panoramic review. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 91, p. 1529–1598, 2007. doi:10.1016/j.solmat.2007.04.031.
- 8 BERRY, J. J.; GINLEY, D. S.; BURROWS, P. E. Organic light emitting diodes using a Ga:ZnO anode. *Applied Physics Letters*, v. 92, p. 193304, 2008. doi:10.1063/1.2917565.
- 9 MINAMI, T. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semiconductor Science and Technology*, v. 20, n. 4, p. S35–S44, 2005. doi:10.1088/0268-1242/20/4/004.
- 10 NOMURA, K. et al. Thin-film transistor fabricated in single-crystalline transparent oxide semiconductor. *Science*, v. 300, p. 1269–1272, 2003. doi:10.1126/science.1083212.
- 11 NOMURA, K. et al. Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors. *Nature*, v. 432, p. 488–492, 2004. doi:10.1038/nature03090.

- 12 MIYATA, T.; HIKOSAKA, T.; MINAMI, T. High sensitivity chlorine gas sensors using multicomponent transparent conducting oxide thin films. *Sensors and Actuators B*, v. 69, n. 1, p. 16–21, 2000. doi:10.1016/S0925-4005(00)00301-4.
- 13 TRANSPARENT LCD showcase. Disponível em: <http://www.ozibadge.com.au/index.php?option=com_virtuemart&page=shop.product_details&flypage=flypage.tpl&category_id=22&product_id=143&Itemid=28&vmcchk=1&Itemid=28>. Acesso em: 7 dez. 2016.
- 14 TRANSPARENT OLEDs introduction and market status. Disponível em: <<http://www.oled-info.com/transparent-oleds>>. Acesso em: 7 dez. 2016.
- 15 NEW solar cell efficiency record set at 46%. Disponível em: <<http://cleantechnica.com/2014/12/03/new-solar-cell-efficiency-record-set-46/>>. Acesso em: 7 dez. 2016.
- 16 HANIC, F. et al. Real structure of undoped Y_2O_3 single crystals. *Acta Crystallographica Section B*, v. 40, n. 2, p. 76–82, 1984. doi:10.1107/S0108768184001774.
- 17 OHNO, T. et al. Ferromagnetism in transparent thin films of Fe-doped indium tin oxide. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 45, n. 9L, p. L957–L959, 2006.
- 18 PELECKIS, G.; WANG, X.; DOU, S. X. High temperature ferromagnetism in Ni-doped In_2O_3 and indium-tin oxide. *Applied Physics Letters*, v. 89, n. 2, p. 022501, 2006. doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.2220529.
- 19 HILL, R. J.; CRAIG, J. R.; GIBBS, G. V. Systematics of the spinel structure type. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 4, n. 4, p. 317–339, 1979. doi:10.1007/BF00307535.
- 20 SAMPATH, S. K.; CORDARO, J. F. Optical properties of zinc aluminate, zinc gallate, and zinc aluminogallate spinels. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 81, n. 3, p. 649–654, 1998. doi:10.1111/j.1151-2916.1998.tb02385.x.
- 21 MICHIEUE, Y.; KIMIZUKA, N.; KANKE, Y. Structure of $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_6$: a member of the homologous series $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$. *Acta Crystallographica Section B*, v. 64, n. 5, p. 521–526, 2008. doi:10.1107/S0108768108021125.
- 22 RIJPSTRA, K. et al. Crystal structure prediction for supersaturated AZO: the case of $\text{Zn}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. *CrystEngComm*, v. 15, p. 10440–10444, 2013. doi:10.1039/C3CE41009A.
- 23 THOMPSON, P.; COX, D. E.; HASTINGS, J. B. Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 . *Journal of Applied Crystallography*, v. 20, p. 79–83, 1987. doi:10.1107/S0021889887087090.
- 24 GELLER, S. Crystal structure of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. *Journal of Chemical Physics*, v. 33, n. 1960, p. 676–684, 1960. doi:10.1063/1.1731237.
- 25 MAREZIO, M. Refinement of the crystal structure of In_2O_3 at two wavelengths. *Acta Crystallographica*, v. 20, n. 1957, p. 723–728, 1966. doi:10.1107/S0365110X66001749.

- 26 KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. 7th ed. New York: John Wiley, 1996.
- 27 WEIHER, R. L.; LEY, R. P. Optical properties of indium oxide. *Journal of Applied Physics*, v. 37, n. 1, p. 299–302, 1966. doi:10.1063/1.1707830.
- 28 WALSH, A. et al. Nature of the band gap of In_2O_3 revealed by first-principles calculations and X-ray spectroscopy. *Physical Review Letters*, v. 100, n. 16, p. 167402, 2008. doi:10.1103/PhysRevLett.100.167402.
- 29 NAGASAWA, M.; SHIONOYA, S. Exciton structure in optical absorption of SnO_2 crystals. *Physics Letters*, v. 22, n. 4, p. 409–410, 1966. doi:10.1016/0031-9163(66)91202-9.
- 30 NAGASAWA, M.; SHIONOYA, S. Temperature dependence of the fundamental optical absorption edge in stannic oxide. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 30, n. 4, p. 1118–1123, 1971. doi:10.1143/JPSJ.30.1118.
- 31 FILLARD, J. P.; DE MURCIA, M. Low-temperature photoluminescence in SnO_2 high-resistivity monocrystals. *Physica Status Solidi A*, v. 30, n. 1, p. 279–287, 1975. doi:10.1002/pssa.2210300129.
- 32 FRÖHLICH, D.; KENKLIES, R.; HELBIG, R. Band-gap assignment in SnO_2 by two-photon spectroscopy. *Physical Review Letters*, v. 41, n. 25, p. 1750–1751, 1978. doi:10.1103/PhysRevLett.41.1750.
- 33 REIMANN, K.; STEUBE, M. Experimental determination of the electronic band structure of SnO_2 . *Solid State Communications*, v. 105, p. 649–652, 1998. doi:10.1016/S0038-1098(97)10151-X.
- 34 SCHLEIFE, A. et al. Tin dioxide from first principles: quasiparticle electronic states and optical properties. *Physical Review B*, v. 83, p. 035116, 2011. doi:10.1103/PhysRevB.83.035116.
- 35 BERGER, J. A.; REINING, L.; SOTTILE, F. Efficient GW calculations for SnO_2 , ZnO , and rubrene: the effective-energy technique. *Physical Review B*, v. 85, n. 8, p. 085126, 2012. doi:10.1103/PhysRevB.85.085126.
- 36 KIHARA, K.; DONNAY, G. Anharmonic thermal vibrations in ZnO . *Canadian Mineralogist*, v. 23, n. 4, p. 647–654, 1985.
- 37 MADELUNG, O. M. *Semiconductors: data handbook*. 3rd ed. Berlin: Springer, 2004.
- 38 HOSONO, H.; YASUKAWA, M.; KAWAZOE, H. Optical and electrical properties of glasses novel oxide amorphous semiconductors: transparent conducting amorphous oxides. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 203, p. 334–344, 1996. doi:10.1016/0022-3093(96)00367-5.
- 39 KUMAR, B.; GONG, H.; AKKIPEDDI, R. High mobility undoped amorphous indium zinc oxide transparent thin films. *Journal of Applied Physics*, v. 98, n. 7, p. 073703, 2005. doi:10.1063/1.2060957.

- 40 KASPER, H. Neuartige phasen mit wurtzitähnlichen strukturen im system $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, v. 349, n. 3-4, p. 113–123, 1967. doi:10.1002/zaac.19673490302.
- 41 CANNARD, P.; TILLEY, R. New intergrowth phases in the $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$ system. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 73, n. 2, p. 418–426, 1988. doi:10.1016/0022-4596(88)90127-2.
- 42 NADAUD, N. et al. Structural studies of tin-doped indium oxide (ITO) and $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 135, p. 140–148, 1998. doi:10.1006/jssc.1997.7613.
- 43 EDWARDS, D. et al. Tunneled intergrowth structures in the $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ system. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 150, n. 2, p. 294–304, 2000. doi:10.1006/jssc.1999.8594.
- 44 DA SILVA, J. L. F.; YAN, Y.; WEI, S.-H. Rules of structure formation for the homologous $\text{InMO}_3(\text{ZnO})_n$ compounds. *Physical Review Letters*, v. 100, p. 255501, 2008. doi:10.1103/PhysRevLett.100.255501.
- 45 DA SILVA, J. L. F.; WALSH, A.; WEI, S.-H. Theoretical investigation of atomic and electronic structures of $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_6$. *Physical Review B*, v. 80, p. 214118, 2009. doi:10.1103/PhysRevB.80.214118.
- 46 WEI, S.-H.; ZHANG, S. B. First-principles study of cation distribution in eighteen closed-shell $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ spinel and $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ spinel oxides. *Physical Review B*, v. 63, p. 045112, 2001. doi:10.1103/PhysRevB.63.045112.
- 47 O'NEIL, D. H. et al. Experimental and density-functional study of the electronic structure of $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$. *Physical Review B*, v. 81, p. 085110, 2010. doi:10.1103/PhysRevB.81.085110.
- 48 KARAZHANOV, S.; RAVINDRAN, P.; GROSSNER, U. First-principles study on electronic structure, phase stability, and optical properties of $\text{In}_2\text{X}_2\text{O}_7$ (X = C, Si, Ge or Sn). *Thin Solid Films*, v. 519, n. 19, p. 6561–6567, 2011. doi:10.1016/j.tsf.2011.04.221.
- 49 HEWARD, W. J.; SWENSON, D. J. Phase equilibria in the pseudo-binary $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ system. *Journal of Materials Science*, v. 42, n. 17, p. 7135–7140, 2007. doi:10.1007/s10853-007-1569-y.
- 50 WALSH, A. et al. Electronic and optical analysis of ternary $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_n$ transparent conducting oxides (n = 1, 3, 5). *Physical Review B*, v. 79, p. 073105, 2009. doi:10.1103/PhysRevB.79.073105.
- 51 BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. doi:10.1002/andp.19273892002.
- 52 HOHENBERG, P.; KOHN, W. The inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, v. 136, p. B864–B871, 1964. doi:10.1103/PhysRev.136.B864.
- 53 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, v. 140, p. A1133–A1138, 1965. doi:10.1103/PhysRev.140.A1133.

- 54 OLIVER, G. L.; PERDEW, J. P. Spin-density gradient expansion for the kinetic energy. *Physical Review A*, v. 20, p. 397–403, 1979. doi:10.1103/PhysRevA.20.397.
- 55 LIEB, E. H.; OXFORD, S. Improved lower bound on the indirect Coulomb energy. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 19, n. 3, p. 427–439, 1981. doi:10.1002/qua.560190306.
- 56 PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, v. 45, p. 13244–13249, 1992. doi:10.1103/PhysRevB.45.13244.
- 57 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, v. 77, n. 3, p. 3865–3868, 1996. doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- 58 HIMMETOGLU, B. et al. Hubbard-corrected DFT energy functionals: the LDA+U description of correlated systems. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 114, n. 1, p. 14–49, 2014. doi:10.1002/qua.24521.
- 59 ANISIMOV, V. I.; ZAAEN, J.; ANDERSEN, O. K. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I . *Physical Review B*, v. 44, p. 943–954, 1991. doi:10.1103/PhysRevB.44.943.
- 60 ANISIMOV, V. I. et al. Density-functional theory and NiO photoemission spectra. *Physical Review B*, v. 48, p. 16929–16934, 1993. doi:10.1103/PhysRevB.48.16929.
- 61 DUDAREV, S. L. et al. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: an LSDA+U study. *Physical Review B*, v. 57, n. 3, p. 1505–1509, 1998. doi:10.1103/PhysRevB.57.1505.
- 62 HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Assessment and validation of a screened coulomb hybrid density functional. *Journal of Chemical Physics*, v. 120, n. 16, p. 7274–7280, 2004. doi:10.1063/1.1668634.
- 63 HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Erratum: hybrid functionals based on a screened coulomb potential. *Journal of Chemical Physics*, v. 124, n. 21, p. 219906, 2006. doi:10.1063/1.2204597.
- 64 PERDEW, J. P.; ERNZERHOF, M.; BURKE, K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations PBE0 reference. *Journal of Chemical Physics*, v. 105, p. 9982–9985, 1996. doi:10.1063/1.472933.
- 65 BASTOS, C. M. O. et al. Stability and accuracy control of $k \cdot p$ parameters. *Semiconductor Science and Technology*, v. 31, n. 10, p. 105002, 2016. doi:10.1088/0268-1242/31/10/105002.
- 66 BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, v. 50, n. 24, p. 17953–17979, 1994. doi:10.1103/PhysRevB.50.17953.

- 67 EHRENREICH, H.; COHEN, M. H. Self-consistent field approach to the many-electron problem. *Physical Review*, v. 115, p. 786–790, 1959. doi:10.1103/PhysRev.115.786.
- 68 ADLER, S. L. Quantum theory of the dielectric constant in real solids. *Physical Review*, v. 126, p. 413–420, 1962. doi:10.1103/PhysRev.126.413.
- 69 WISER, N. Dielectric constant with local field effects included. *Physical Review*, v. 129, p. 62–69, 1963. doi:10.1103/PhysRev.129.62.
- 70 SEGEV, D.; WEI, S.-H. Structure-derived electronic and optical properties of transparent conducting oxides. *Physical Review B*, v. 71, p. 125129, 2005. doi:10.1103/PhysRevB.71.125129.
- 71 KRESSE, G. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, v. 59, n. 3, p. 1758–1775, 1999. doi:10.1103/PhysRevB.59.1758.
- 72 KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals. *Physical Review B*, v. 48, n. 17, p. 13115–13118, 1993. doi:10.1103/PhysRevB.48.13115.
- 73 KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, v. 54, n. 16, p. 11169–11186, 1996. doi:10.1103/PhysRevB.54.11169.
- 74 NIELSEN, O. H.; MARTIN, R. M. Quantum-mechanical theory of stress and force. *Physical Review B*, v. 32, p. 3780–3791, 1985. doi:10.1103/PhysRevB.32.3780.
- 75 DAL CORSO, A.; RESTA, R. Density-functional theory of macroscopic stress: gradient-corrected calculations for crystalline Se. *Physical Review B*, v. 50, p. 4327–4331, 1994. doi:10.1103/PhysRevB.50.4327.
- 76 GONIS, A. *Theoretical materials science: tracing the electronic origins of materials behavior*. Warrendale: Materials Research Society, 2000.
- 77 BAUR, W. H.; KHAN, A. A. Rutile-type compounds. IV. SiO_2 , GeO_2 and a comparison with other rutile-type structures. *Acta Crystallographica*, v. 27, p. 2133–2139, 1971. doi:10.1107/S0567740871005466.
- 78 ERHART, P. et al. Band structure of indium oxide: indirect versus direct band gap. *Physical Review B*, v. 75, p. 153205, 2007. doi:10.1103/PhysRevB.75.153205.
- 79 SUN, H. et al. Origin of improved visible photocatalytic activity of nitrogen/hydrogen codoped cubic In_2O_3 : first-principles calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, p. 1379–1385, 2011. doi:10.1039/C0CP00521E.
- 80 KARAZHANOV, S. Z. et al. Phase stability, electronic structure, and optical properties of indium oxide polytypes. *Physical Review B*, v. 76, p. 075129, 2007. doi:10.1103/PhysRevB.76.075129.

- 81 RAMZAN, M.; LI, Y.; AHUJA, R. Electronic structure, mechanical and optical properties of In_2O_3 with hybrid density functional (HSE06). *Solid State Communications*, v. 172, p. 37–40, 2013. doi:10.1016/j.ssc.2013.08.020.
- 82 HAAS, P.; TRAN, F.; BLAHA, P. Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals. *Physical Review B*, v. 79, p. 085104, 2009. doi:10.1103/PhysRevB.79.085104.
- 83 SEVIK, C.; BULUTAY, C. Theoretical study of the insulating oxides and nitrides: SiO_2 , GeO_2 , Al_2O_3 , Si_3N_4 , and Ge_3N_4 . *Journal of Materials Science*, v. 42, n. 16, p. 6555–6565, 2007. doi:10.1007/s10853-007-1526-9.
- 84 BELTRÁN, A. et al. Density functional theory study on the structural and electronic properties of low index rutile surfaces for $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ and $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ composite systems. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 112, n. 38, p. 8943–8952, 2008. doi:10.1021/jp801604n.
- 85 DA SILVA, J. L. F. Effective coordination concept applied for phase change $(\text{GeTe})_m(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$ compounds. *Applied Physics Letters*, v. 109, p. 023502, 2011. doi:10.1063/1.3533422.
- 86 PERDEW, J. P. Density functional theory and the band gap problem. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 28, n. S19, p. 497–523, 1985. doi:10.1002/qua.560280846.
- 87 TOMIKI, T. et al. Anisotropic optical spectra of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ single crystals in the vacuum ultraviolet region. I. spectra of absorption tail and reflectivity. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 62, p. 573–584, 1993. doi:10.1143/JPSJ.62.573.
- 88 ORITA, M. et al. Deep-ultraviolet transparent conductive $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films. *Applied Physics Letters*, v. 77, p. 4166, 2000. doi:10.1063/1.1330559.
- 89 GIAQUINTA, D. M.; DAVIS, W. M.; ZUR LOYE, H.-C. Structure of indium iron oxide. *Acta Crystallographica Section C*, v. 50, n. 1, p. 5–7, 1994. doi:10.1107/S0108270193007723.
- 90 WYCKOFF, R. *Crystal structures*. New York: Wiley, 1963. v. 2.
- 91 MATSUZAKI, K. et al. Field-induced current modulation in epitaxial film of deep-ultraviolet transparent oxide semiconductor Ga_2O_3 . *Applied Physics Letters*, v. 88, n. 9, p. 092106, 2006. doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.2179373.
- 92 KEHOE, A. B.; SCANLON, D. O.; WATSON, G. W. Nature of the band gap of Tl_2O_3 . *Physical Review B*, v. 83, p. 233202, 2011. doi:10.1103/PhysRevB.83.233202.
- 93 HAMBERG, I. et al. Band-gap widening in heavily Sn-doped In_2O_3 . *Physical Review B*, v. 30, p. 3240–3249, 1984. doi:10.1103/PhysRevB.30.3240.
- 94 SCANLON, D. O. et al. Nature of the band gap and origin of the conductivity of PbO_2 revealed by theory and experiment. *Physical Review Letters*, v. 107, p. 246402, 2011. doi:10.1103/PhysRevLett.107.246402.

- 95 PERSSON, C.; FERREIRA DA SILVA, A. Strong polaronic effects on rutile TiO_2 electronic band edges. *Applied Physics Letters*, v. 86, n. 23, p. 231912, 2005. doi:10.1063/1.1940739.
- 96 SCHLEIFE, A. et al. Enhanced optical absorption due to symmetry breaking in $\text{TiO}_{2(1-x)}\text{S}_{2x}$. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, n. 8, p. 4189–4193, 2013. doi:10.1021/jp3106937.
- 97 SABINO, F. P.; OLIVEIRA, L. N.; DA SILVA, J. L. F. Role of atomic radius and d -states hybridization in the stability of the crystal structure of M_2O_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) oxides. *Physical Review B*, v. 90, p. 155206, 2014. doi:10.1103/PhysRevB.90.155206.
- 98 SABINO, F. P. et al. Origin of and tuning the optical and fundamental band gaps in transparent conducting oxides: the case of M_2O_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$). *Physical Review B*, v. 92, p. 205308, 2015. doi:10.1103/PhysRevB.92.205308.
- 99 SABINO, F. P. et al. Optical and fundamental band gaps disparity in transparent conducting oxides: new findings for the In_2O_3 and SnO_2 systems. *Journal of Physics*, v. 29, n. 8, p. 085501, 2017. doi:10.1088/1361-648X/aa4e8c.
- 100 BESSE, R.; SABINO, F. P.; DA SILVA, J. L. F. Electronic structure of layered quaternary chalcogenide materials for band-gap engineering: the example of $\text{Cs}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}_3\text{O}_8$. *Physical Review B*, v. 93, p. 165205, 2016. doi:10.1103/PhysRevB.93.165205.

Apêndice A

Teste de convergência

Neste apêndice é mostrado o teste de convergência para o parâmetro de rede e energia total em função da energia de corte dos projetores de onda do método PAW e também da malha de pontos $\vec{k}$ para integração da zona de Brillouin. Estes cálculos foram realizados para o In_2O_3 bixbyite, mas o comportamento é semelhante para os demais sistemas, tanto para óxidos unários quanto os multi compostos.

Figura A.1 – Teste de convergência para o parâmetro de rede a_0 e energia total E_{Tot} em função da energia de corte dos projetores de onda do método PAW para o In_2O_3 bixbyite. A energia de corte máxima sugerida pelo VASP está indicado pela linha vertical vermelha, em ambas as figuras, e é referente ao átomo de O. O valor escolhido para a energia de corte é indicado pela linha vertical verde, e corresponde a 1,5 vezes a energia máxima fornecida pelo VASP para o átomo de O (casos onde o tensor de estresse é calculado), e 1,125 vezes a energia máxima para as demais situações. Tanto a_0^{Max} quanto $E_{\text{Tot}}^{\text{Max}}$ são referentes ao valor para cada um dos parâmetros obtidos com a maior energia de corte utilizada no teste.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura A.2 – Teste de convergência para o parâmetro de rede a_0 e energia total E_{Tot} em função da malha de pontos $\vec{k}$ utilizado para fazer a integração da zona de Brillouin no In_2O_3 bixbyite. A malha de pontos $\vec{k}$ escolhida é indicada pela linha vertical verde. Tanto a_0^{Max} quanto $E_{\text{Tot}}^{\text{Max}}$ são referentes ao valor para cada um dos parâmetros obtidos com a maior malha de pontos $\vec{k}$. A malha escolhida resulta em uma boa convergência tanto para a energia total quanto para o parâmetro de rede. Para os demais óxidos, unários e multi compostos, uma densidade de pontos $\vec{k}$ semelhante a gerada pela malha $3 \times 3 \times 3$ foi utilizada.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Apêndice B

Propriedades ópticas: equações

Neste apêndice são derivadas as equações das propriedades ópticas seguindo um formalismo quântico.

B.1 Matriz dielétrica microscópica e macroscópica

Partido das equações de Maxwell do eletromagnetismo, um sistema macroscópico e microscópico podem ser descritos pelas equações:

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot \vec{E} &= 4\pi\rho_{mac} \\ \vec{\nabla} \times \vec{E} &= -\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{B} &= 0 \\ \vec{\nabla} \times \vec{B} &= \frac{1}{c}\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c}\vec{J},\end{aligned}\tag{B.1}$$

e

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot \vec{e} &= 4\pi\rho_{mic} \\ \vec{\nabla} \times \vec{e} &= -\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{b}}{\partial t} \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{b} &= 0 \\ \vec{\nabla} \times \vec{b} &= \frac{1}{c}\frac{\partial \vec{e}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c}\vec{j},\end{aligned}\tag{B.2}$$

onde, $\vec{E}$ ($\vec{e}$) é o campos elétricos macroscópico (microscópico), $\vec{B}$ ($\vec{b}$) é o campos magnético macroscópico (microscópico), ρ_{mac} (ρ_{mic}) é a densidade de carga macroscópico (microscópico),[†] $\vec{J}$ ($\vec{j}$) é a densidade de corrente macroscópica (microscópica) e c é a velocidade da luz.

Partindo destas equações, pode-se mostrar que o campo elétrico medido ($\vec{E}$), em um determinado ponto de um material, ou seja, a parte macroscópica, é dependente do campo elétrico aplicado ($\vec{E}_{ext}$) e das propriedades do material, que neste caso é o tensor da função

[†] para este apêndice é utilizado a densidade de carga como a letra grega ρ , e não como $n(\vec{r})$ como demonstrado no Capítulo 2.

dielétrica. Matematicamente, pode ser escrito como:

$$\vec{E} = \varepsilon^{-1} \vec{E}_{ext}. \quad (\text{B.3})$$

Esta expressão pode ser generalizada, ao se considerar que o campo elétrico pode variar na posição e no tempo, ou seja, ser uma função de $\vec{r}$ e ω . Sendo assim, o campo elétrico macroscópico é reescrito como:

$$\vec{E}(\vec{r}, \omega) = \int d^3 r' \varepsilon_{mac}^{-1}(\vec{r} - \vec{r}', \omega) \vec{E}_{ext}(\vec{r}', \omega), \quad (\text{B.4})$$

onde, $\varepsilon_{mac}^{-1}(\vec{r} - \vec{r}', \omega)$ é a função dielétrica que depende da diferença entre as posições $\vec{r}$ e $\vec{r}'$ e pode ser considerada homogênea de um ponto de vista macroscópico.

Por outro lado, abordando também o campo elétrico microscópico como uma função da posição e tempo, este pode ser escrito como:

$$\vec{e}(\vec{r}, \omega) = \int d^3 r' \varepsilon^{-1}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \vec{E}_{ext}(\vec{r}', \omega). \quad (\text{B.5})$$

De um ponto de vista microscópico, a função dielétrica não pode ser considerada mais homogênea e, portanto, não vai depender apenas da diferença das posições, mas sim de ambas. Uma vez que o campo elétrico externo é igual, tanto microscopicamente quanto macroscopicamente, ele é representado por uma única variável.

O campo elétrico da Eq. B.4 está escrito no espaço real, mas ele também pode ser expressado no espaço recíproco aplicando-se a transformada de Fourier. O resultado para esta mudança é:

$$\vec{E}(\vec{q}, \omega) = \varepsilon_{mac}^{-1}(\vec{q}, \omega) \vec{E}_{ext}(\vec{q}, \omega), \quad (\text{B.6})$$

onde, $\vec{q}$ representa um vetor qualquer no espaço recíproco, e a matriz da função dielétrica não depende diretamente dos vetores $\vec{G}$, que definem a zona de Brillouin.

A função dielétrica associada ao campo elétrico microscópico, por sua vez, deve ser idêntica sob qualquer traslação múltiplas de $\vec{T}$ (definido na Eq. 2.43), satisfazendo as condições periódicas de contorno, ou seja:

$$\begin{aligned} \varepsilon(\vec{r}, \vec{r}', \omega) &= \int \frac{d^3 q'}{(2\pi)^3} \frac{d^3 q''}{(2\pi)^3} e^{i\vec{q}' \cdot \vec{r}} \varepsilon(\vec{q}', \vec{q}'', \omega) e^{i\vec{q}'' \cdot \vec{r}'} \\ &= \int \frac{d^3 q'}{(2\pi)^3} \frac{d^3 q''}{(2\pi)^3} e^{i\vec{q}' \cdot (\vec{r} + \vec{T})} \varepsilon(\vec{q}', \vec{q}'', \omega) e^{i\vec{q}'' \cdot (\vec{r}' + \vec{T})} \\ &= \varepsilon(\vec{r} + \vec{T}, \vec{r}' + \vec{T}, \omega), \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

onde, a diferença entre $\vec{q}'$ e $\vec{q}''$ deve ser múltiplo dos vetores que definem a zona de Brillouin. De uma outra maneira, $\vec{q}' = \vec{q} + \vec{G}$ e $\vec{q}'' = \vec{q} + \vec{G}'$.

Reescrevendo a Eq. B.5 no espaço recíproco, e utilizando os conceitos anteriores dos

vetores $\vec{q}'$ e $\vec{q}''$, tem-se:

$$\vec{e}(\vec{q} + \vec{G}, \omega) = \sum_{\vec{G}'} \varepsilon^{-1}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) \vec{E}_{ext}(\vec{q} + \vec{G}', \omega), \quad (\text{B.8})$$

ou simplificando a notação:

$$\vec{e}(\vec{q} + \vec{G}, \omega) = \sum_{\vec{G}'} \varepsilon_{\vec{G}\vec{G}'}^{-1}(\vec{q}, \omega) \vec{E}_{ext}(\vec{q} + \vec{G}', \omega). \quad (\text{B.9})$$

A função dielétrica microscópica, dada pela Eq. B.9, assim como qualquer outra grandeza nesta escala é determinada através de cálculos quânticos, enquanto as grandezas macroscópicas são as medidas experimentalmente. Embora exista uma grande discrepância dos dados micro e macroscópicos, essas duas grandezas podem ser conectadas por uma integral espacial média em toda a célula unitária, dada por:

$$\vec{E}(\vec{T}, \omega) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \vec{e}(\vec{r}, \omega), \quad (\text{B.10})$$

onde, Ω é o volume da célula unitária. Pela transformação de Fourier, a Eq. B.10 pode ser expressa em termos do espaço recíproco:

$$\vec{E}(\vec{T}, \omega) = \sum_{\vec{G}} \int_{ZB} \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \vec{e}(\vec{q} + \vec{G}, \omega) \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}}, \quad (\text{B.11})$$

onde, a integral $\int_{ZB}$ é limitada pela zona de Brillouin.

Ao considerar que estes campos elétricos estão associados a uma onda eletromagnética, e que $\vec{q}$ é o comprimento da onda incidente no material, é possível admitir a situação onde $q \ll G$, ou seja, o comprimento de onda da luz é muito maior que a região de descreve a célula unitária. Desta forma é possível aplicar esta restrição à Eq. B.11, obtendo-se:

$$\vec{E}(\vec{T}, \omega) = \sum_{\vec{G}} \int_{ZB} \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \vec{e}(\vec{q} + \vec{G}, \omega) e^{i\vec{q} \cdot \vec{T}} \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}, \quad (\text{B.12})$$

ou, reescrevendo:

$$\vec{E}(\vec{T}, \omega) = \int_{ZB} \frac{d^3q}{(2\pi)^3} e^{i\vec{q} \cdot \vec{T}} \sum_{\vec{G}} \vec{e}(\vec{q} + \vec{G}, \omega) \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}, \quad (\text{B.13})$$

como

$$\sum_{\vec{G}} \frac{\vec{e}(\vec{q} + \vec{G}, \omega)}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} = \sum_{\vec{G}} \frac{\vec{e}(\vec{q} + \vec{G}, \omega)}{\Omega} \Omega \delta_{\vec{G}, 0} = \vec{e}(\vec{q}, \omega), \quad (\text{B.14})$$

substituindo Eq. B.14 em Eq. B.13, tem-se:

$$\vec{E}(\vec{T}, \omega) = \int_{ZB} \frac{d^3q}{(2\pi)^3} e^{i\vec{q} \cdot \vec{T}} \vec{e}(\vec{q}, \omega). \quad (\text{B.15})$$

Por outro lado, o campo elétrico macroscópico também pode ser expresso em termos dele mesmo, mas no espaço recíproco, através da utilização da transformada de Fourier, ou seja:

$$\vec{E}(\vec{T}, \omega) = \sum_{\vec{G}} \int_{ZB} \frac{d^3q}{(2\pi)^3} e^{i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{T}} \vec{E}(\vec{q} + \vec{G}, \omega), \quad (\text{B.16})$$

que pode ser reescrita como:

$$\vec{E}(\vec{T}, \omega) = \int_{ZB} \frac{d^3q}{(2\pi)^3} e^{i\vec{q} \cdot \vec{T}} \sum_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{T}} \vec{E}(\vec{q} + \vec{G}, \omega). \quad (\text{B.17})$$

Comparando a equação Eq. B.17 com Eq. B.15, e utilizando a ideia da Eq. B.14, tem-se:

$$\vec{E}(\vec{q} + \vec{G}, \omega) = \vec{e}(\vec{q}, \omega) \delta_{G,0}, \quad (\text{B.18})$$

ou

$$\vec{E}(\vec{q}, \omega) = \vec{e}(\vec{q}, \omega). \quad (\text{B.19})$$

Portanto, ao se conhecer a Eq. B.19, e sabendo que o campo elétrico externo é uma grandeza macroscópica, ou seja, também obedece a relação da Eq. B.18, o campo elétrico macro e microscópico podem ser reescritos, utilizando a Eq. B.9:

$$\begin{aligned} \vec{E}(\vec{q}, \omega) &= \vec{e}(\vec{q}, \omega) = \sum_{\vec{G}'} \varepsilon_{0\vec{G}'}^{-1}(\vec{q}, \omega) \vec{E}_{ext}(\vec{q}, \omega) \delta_{0,\vec{G}'} \\ &= \varepsilon_{00}^{-1} \vec{E}_{ext}(\vec{q}, \omega). \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

Utilizando a Eq. B.6, é possível correlacionar as funções dielétricas macro e microscópicas

$$\varepsilon_{mac}^{-1}(\vec{q}, \omega) = \varepsilon_{00}^{-1}(\vec{q}, \omega), \quad (\text{B.21})$$

ou

$$\varepsilon_{mac}(\vec{q}, \omega) = (\varepsilon_{00}^{-1}(\vec{q}, \omega))^{-1}. \quad (\text{B.22})$$

Vale ressaltar que as funções dielétricas são matrizes, logo a matriz dielétrica macroscópica é igual a matriz dielétrica microscópica inversa. Considerando que a luz incide sob um material homogêneo, os elementos fora da diagonal principal da matriz dielétrica pode ser considerados nulos, assim:

$$\varepsilon_{mac}(\vec{q}, \omega) = \varepsilon_{00}(\vec{q}, \omega). \quad (\text{B.23})$$

Em outras palavras, os efeitos do campo local na matriz dielétrica microscópica são

desprezados.

B.2 Propriedades ópticas

Como mencionado anteriormente, as propriedades microscópicas só podem ser obtidas através de um tratamento quântico do sistema. Nesta lógica, a matriz dielétrica microscópica foi determinada por cálculos baseados em aproximação da fase aleatória (*random phase approximation* - RPA) e é dada por (67)

$$\varepsilon_{\vec{G},\vec{G}'}(\vec{q},\omega) = \delta_{\vec{G},\vec{G}'} - \frac{4\pi e^2}{|\vec{G} + \vec{q}||\vec{G}' + \vec{q}|} \chi_{\vec{G},\vec{G}'}^0(\vec{q},\omega), \quad (\text{B.24})$$

sendo que a matriz $\chi_{\vec{G},\vec{G}'}^0(\vec{q},\omega)$ é a matriz susceptibilidade elétrica irredutível para um sistema de partícula independente, obtida por Adler (68) e Wiser (69) e dada por

$$\chi_{\vec{G},\vec{G}'}^0(\vec{q},\omega) = \frac{1}{\Omega} \sum_{n,n',\vec{k}} 2w_{\vec{k}}(f_{n'\vec{k}+\vec{q}} - f_{n\vec{k}}) \frac{\langle \psi_{n'\vec{k}+\vec{q}} | e^{i(\vec{q}+\vec{G})\cdot\vec{r}} | \psi_{n\vec{k}} \rangle \langle \psi_{n\vec{k}} | e^{-i(\vec{q}+\vec{G}')\cdot\vec{r}} | \psi_{n'\vec{k}+\vec{q}} \rangle}{\epsilon_{n'\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{n\vec{k}} - \omega - i\eta}, \quad (\text{B.25})$$

onde, η é um número infinitesimal, $w_{\vec{k}}$ são os pesos dos pontos $\vec{k}$, f é o peso da função de Fermi-Dirac, ou seja, $f = 1$ para estados ocupados enquanto $f = 0$ para estados desocupados. O fator 2 antes do termo $w_{\vec{k}}$ indica que a equação representa um sistema com degenerescência de spin. O autovalor do n -ésimo estado com vetor de Bloch $\vec{k}$ ($\vec{k} + \vec{q}$) é dado por $\epsilon_{n\vec{k}}$ ($\epsilon_{n'\vec{k}+\vec{q}}$). Vale ressaltar aqui, que a ω tem unidades de energia.

Trabalhando com a função de onda da Eq. B.25, e aplicando o teorema de Bloch (Eq. 2.44), têm-se:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{n'\vec{k}+\vec{q}} | e^{i(\vec{q}+\vec{G})\cdot\vec{r}} | \psi_{n\vec{k}} \rangle &= \int_{\Omega} e^{i(\vec{q}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \psi_{n'\vec{k}+\vec{q}}^*(\vec{r}) \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) d^3r \\ &= \int_{\Omega} u_{n'\vec{k}+\vec{q}}^* e^{-i(\vec{k}+\vec{q})\cdot\vec{r}} e^{i(\vec{q}+\vec{G})\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3r \\ &= \int_{\Omega} u_{n'\vec{k}+\vec{q}}^* u_{n\vec{k}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} d^3r \\ &= \int_{\Omega} u_{n'\vec{k}+\vec{q}}^*(\vec{r}) u_{n\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} d^3r \\ &= \langle u_{n'\vec{k}+\vec{q}} | e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} | u_{n\vec{k}} \rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.26})$$

Assim, conhecendo a função de onda, e também a matriz dielétrica microscópica, aplicando a aproximação da Eq. B.23 e também considerando que o comprimento de onda da luz incidente é muito maior que as dimensões da célula unitária, sendo assim o campo elétrico pode ser considerado constante na célula, a matriz dielétrica macroscópica pode

ser expressa por:

$$\varepsilon_{mac}(\hat{q}, \omega) \approx \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} \varepsilon_{0,0}(\vec{q}, \omega). \quad (\text{B.27})$$

Sendo assim, aplicando as condições onde $\vec{G} = \vec{G}' = 0$, e também a mudança da função de onda realizado na Eq. B.26, nas Eq. B.24 e Eq. B.25, tem-se que

$$\begin{aligned} \varepsilon_{mac}(\hat{q}, \omega) = \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} [1 - \frac{4\pi e^2}{q^2} (\frac{1}{\Omega} \sum_{n, n', \vec{k}} 2w_{\vec{k}} (f_{n'\vec{k}+\vec{q}} - f_{n\vec{k}}) \\ \frac{\langle u_{n'\vec{k}+\vec{q}} | u_{n\vec{k}} \rangle \langle u_{n\vec{k}} | u_{n'\vec{k}+\vec{q}} \rangle}{\epsilon_{n'\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{n\vec{k}} - \omega - i\eta})], \end{aligned} \quad (\text{B.28})$$

ou então

$$\begin{aligned} \varepsilon_{mac}(\hat{q}, \omega) = \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} [1 - \frac{4\pi e^2}{q^2} (\frac{1}{\Omega} \sum_{n, n', \vec{k}} 2w_{\vec{k}} (f_{n'\vec{k}+\vec{q}} - f_{n\vec{k}}) \\ |\langle u_{n'\vec{k}+\vec{q}} | u_{n\vec{k}} \rangle|^2 \frac{\epsilon_{n'\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{n\vec{k}} - \omega + i\eta}{(\epsilon_{n'\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{n\vec{k}} - \omega)^2 + \eta^2})]. \end{aligned} \quad (\text{B.29})$$

Como a matriz dielétrica macroscópica é um número complexo, este pode ser então separado em uma parte real e outra imaginária ($\varepsilon = \varepsilon^{(1)} + i\varepsilon^{(2)}$), sendo assim, obtendo-se a parte imaginária

$$\begin{aligned} \varepsilon_{mac}^{(2)}(\hat{q}, \omega) = \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} \frac{4\pi e^2}{q^2} (\frac{1}{\Omega} \sum_{n, n', \vec{k}} 2w_{\vec{k}} (f_{n'\vec{k}+\vec{q}} - f_{n\vec{k}}) \\ |\langle u_{n'\vec{k}+\vec{q}} | u_{n\vec{k}} \rangle|^2 \frac{\eta}{(\epsilon_{n'\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{n\vec{k}} - \omega)^2 + \eta^2}), \end{aligned} \quad (\text{B.30})$$

o último termo da Eq. B.30 pode ser agrupado com as funções de Fermi-Dirac criando uma variável Delta de Kronecker $\delta(\epsilon_{c\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{v\vec{k}} - \omega)$ que vai estar associado às transições ópticas entre bandas ocupadas (índice v) e desocupadas (índice c). Quando um fóton de energia ω é suficiente para excitar um elétron de um determinado estado ocupado A , para um estado desocupado B , o valor $\delta(\epsilon_{c\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{v\vec{k}} - \omega) = 1$, caso contrario, quando o fóton não possui energia suficiente, $\delta(\epsilon_{c\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{v\vec{k}} - \omega) = 0$. Desta forma, a matriz dielétrica macroscópica pode ser obtida.

Embora o valor do vetor de onda $\vec{q}$ tenda a zero, a matriz dielétrica macroscópica ainda depende das direções do vetor $\hat{q}$, assim, é possível introduzir a notação tensorial para o sistema *

$$\varepsilon_{mac}(\hat{q}, \omega) = \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} \varepsilon_{mac}(\vec{q}, \omega) = \sum_{\alpha, \beta} \hat{q}_{\alpha} \varepsilon_{\alpha\beta}(\omega) \hat{q}_{\beta}. \quad (\text{B.31})$$

Vale ressaltar que a notação ε_{mac} da matriz dielétrica macroscópica foi simplificada para a parte tensorial, sendo assim, $\varepsilon_{\alpha\beta}$ também corresponde a parte macroscópica. Utilizando a

* A matriz dielétrica foi tratada como uma grandeza tensorial desde o início do Apêndice, embora a notação não a representava diretamente.

notação tensorial, e reescrevendo a Eq. B.30, tem-se:

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega) = \frac{4\pi e^2}{q^2} \frac{1}{\Omega} \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} \sum_{c,v',\vec{k}} 2w_{\vec{k}} \delta(\epsilon_{c\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_{v\vec{k}} - \omega) \langle u_{c\vec{k}+\hat{e}_\alpha q} | u_{v\vec{k}} \rangle \langle u_{c\vec{k}+\hat{e}_\beta q} | u_{v\vec{k}} \rangle^*, \quad (\text{B.32})$$

Os vetores $\hat{e}_\alpha$ são os vetores unitários das direções cartesianas. Uma vez conhecido a parte imaginária da matriz dielétrica macroscópica, é simples determinar a parte real, utilizando a transformação de Kramers-Kronig

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^{(1)}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega') \omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (\text{B.33})$$

Desta maneira, tanto a matriz dielétrica macroscópica real (Eq B.33) quanto a imaginária (Eq. B.32) foram determinadas neste apêndice.

Apêndice C

Zonas de Brillouin

Neste apêndice são apresentados todas as primeiras zonas de Brillouin, juntamente com os pontos de alta simetria utilizados para calcular as estruturas de bandas para todos os sistemas.

Figura C.1 – Primeira Zona de Brillouin com os pontos de alta simetria para a zona irreduzível para o Al₂O₃ romboédrico corundum, Ga₂O₃ monoclínico gallia, In₂O₃ cúbica de corpo centrada bixbyite, SnO₂ tetragonal rutilo e ZnO hexagonal wurtzita.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura C.2 – Primeira Zona de Brillouin com os pontos de alta simetria da zona irreduzível para a composição M_2O_3 -ZnO. As primeiras zonas de Brillouin para as estruturas espinela e espinela inversa, da composição M_2ZnO_4 , são iguais, pois são derivadas de uma estrutura cúbica de face centrada. O mesmo é válido para as zonas de Brillouin da estrutura monoclínica I_1Z_1O M_2ZnO_4 e monoclínica A_1Z_3O $M_2Zn_3O_6$. Além disso, as zonas de Brillouin para as estruturas ortorrômbicas I_1Z_3O $M_2Zn_2O_5$ e G_1Z_6O $M_2Zn_6O_9$, também são iguais. Entretanto, embora a monoclínica I_1Z_3O da composição $M_2Zn_3O_6$ também pertença a mesma rede de Bravais de algumas estruturas acima, a sua base é hexagonal, fazendo com que a zona de Brillouin seja diferente.

Fonte: Elaborada pelo autor.

$\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$
 Romboédrica $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}$ e $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}_i$

Figura C.3 – Primeira Zona de Brillouin com os pontos de alta simetria da zona irredutível para a composição $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$. Para ambas as estruturas romboédricas $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}$ e $\text{I}_2\text{S}_3\text{O}_i$, as zonas de Brillouin são as mesmas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Apêndice D

Estrutura de bandas M_2O_3 -ZnO

Neste apêndice são mostradas as estruturas de bandas para os sistemas da composição M_2O_3 -ZnO ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$), que não são apresentadas durante o Capítulo 5 devido a grande quantidade de linhas.

Figura D.1 – Estrutura de bandas para o sistema $M_2\text{Zn}_2\text{O}_5$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) na estrutura cristalina ortorrômbica I_1Z_2O . A linha tracejada indica a posição do máximo da banda de valência, e a banda na cor vermelha representa o estado que contribui para a primeira transição óptica significativa no ponto Γ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura D.2 – Estrutura de bandas para o sistema $M_2Zn_3O_6$ ($M = Al, Ga, In$) na estrutura cristalina monoclínica I_1Z_3O . A linha tracejada indica a posição do máximo da banda de valência, e a banda na cor vermelha representa o estado que contribui para a primeira transição óptica significativa no ponto Γ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura D.3 – Estrutura de bandas para o sistema $\text{M}_2\text{Zn}_3\text{O}_6$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) na estrutura cristalina monoclínica $\text{A}_1\text{Z}_3\text{O}$. A linha tracejada indica a posição do máximo da banda de valência, e a banda na cor vermelha representa o estado que contribui para a primeira transição óptica significativa no ponto Γ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura D.4 – Estrutura de bandas para o sistema $M_2Zn_6O_9$ ($M = Al, Ga, In$) na estrutura cristalina ortorrômbica G_1Z_6O . A linha tracejada indica a posição do máximo da banda de valência, e a banda na cor vermelha representa o estado que contribui para a primeira transição óptica significativa no ponto Γ .

Fonte: Elaborada pelo autor.