

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

BRUNO DE OLIVEIRA CAMPOS

**ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E
ÓPTICAS EM NANOFITAS DE SnO_2**

Alfenas - MG

2014

BRUNO DE OLIVEIRA CAMPOS

**ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E
ÓPTICAS EM NANOFITAS DE SnO_2**

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Alfenas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física. **Área de concentração:** Física da Matéria Condensada.
Orientador: Prof. Dr. Ihosvany Camps Rodriguez.
Coorientador: Profa. Dra. Mirta Mir Caraballo.

Alfenas - MG

2014

Campos, Bruno de Oliveira.

Estudo teórico das propriedades eletrônicas e ópticas em nanofitas SnO_2 / Bruno de Oliveira Campos. Alfenas - 2014.
84 f. -

Orientador: Ihosvany Camps Rodriguez
Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2014.
Bibliografia.

1. Nanofitas. 2. Estanho. 3. Oxigênio. I. Rodriguez, Ihosvany Camps. II. Título.

CDD: 546



BRUNO DE OLIVEIRA CAMPOS

“ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ÓPTICAS EM
NANOFITAS DE SnO_2 .”

A Banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física pela Universidade Federal de Alfenas. Área de Pesquisa: Física da Matéria Condensada.

Aprovado em: 14/04/2014

Prof. Dr. Ihosvany Camps Rodriguez
Instituição: UNIFAL-MG

Assinatura: _____

Prof. Dr. José Alberto Casto Nogales Vera
Instituição: UFLA

Assinatura: _____

Prof. Dr. Person Pereira Neves
Instituição: UNIFAL-MG

Assinatura: _____

Aos meus pais, meus irmãos, minha namorada e meus

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus. Ao Prof. Dr. I. Camps, pela orientação em 2 anos de trabalhos, por todos os ensinamentos que envolvem desde a modelagem computacional aos princípios para formação de um pesquisador, obrigado também pela ajuda e discussões no desenvolvimento deste trabalho e por todas oportunidades oferecidas, e por conselhos de um verdadeiro pai.

Muito obrigado a minha co-orientadora, Profa. Dra. Mirta Mir Caraballo e ao colaborador Prof. Dr. Juan Carlos Gonzáles e Péres.

Ao corpo docente, discente, técnico e administrativo do Instituto de Ciências Exatas da UNIFAL-MG.

À Capes pela bolsa concedida.

Ao CNPq e Fapemig pelo suporte financeiro.

Aos meus pais, Francisco e Noemia, e meus irmãos, Marcos, Fabiano e Elaine.

A minha namorada, pelo amor e carinho e por sempre estar ao meu lado em todos os momentos e com muita paciência.

E a todos que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

“A maravilhosa disposição e harmonia do universo só pode ter tido origem segundo o plano de um Ser que tudo sabe e tudo pode. Isso fica sendo a minha última e mais elevada descoberta.”

(Isaac Newton)

RESUMO

Neste trabalho buscamos calcular as características ópticas e eletrônicas de nanofitas de dióxido de estanho (SnO_2) pura e com vacância de oxigênio, e as modificações nas estruturas e propriedades, que ocorreram nas mesmas; utilizando como ferramenta os cálculos de primeiros princípios, baseados no método da Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Utilizamos o código SIESTA nas nossas simulações, utilizando algumas aproximações necessárias, que serão descritas posteriormente. Através do SIESTA calculamos as funções dielétricas, partes real e imaginária, e por meio destas calculamos algumas propriedades ópticas como coeficiente de absorção, refletância, condutividade óptica e outras. O estudo das propriedades eletrônicas das estruturas foi através das estruturas eletrônica de bandas, da densidade de estado total (DOS), da densidade de estado parcial (PDOS), do cálculo do momento magnético resultante, e do estudo do mapa de contorno da diferença de densidade eletrônica. Os resultados obtidos se comparados a estudos experimental, mostram-se satisfatórios, onde alguns resultados concordaram muito bem com outros trabalhos encontrados na literatura.

Palavras-chave: Dióxido de Estanho, nanofitas, Teoria do Funcional da Densidade.

ABSTRACT

In this work we calculate the optical and electronic characteristics of tin dioxide nanoribbons (SnO_2) and pure oxygen vacancy, and the changes in the structures and properties, which occurred in the same; using as a tool the first-principles calculations, based on the method Theory Density Functional (DFT). Using the SIESTA code in our simulations, using some approximations necessary, which will be described. Through the SIESTA calculate the dielectric functions, real and imaginary parts, and means calculate some optical properties such as absorption coefficient, reflectance and other optical conductivity. The study of the electronic properties of the structures was through the electronic band structure, the total state density (DOS) of the partial density of state (PDOS), calculating the resulting magnetic moment and of the study of contour map of the difference of electron density. The results are compared to experimental studies, appear satisfactory, where some results are in agreement with other studies in the literature.

Keywords: Tin dioxide, nanoribbons, Density Functional Theory.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Estruturas cristalinas do dióxido de estanho (SnO_2): (a) cúbica, (b) tetragonal e (c) ortorrômbica.	18
Figura 2	- Estrutura tetragonal do SnO_2 com as direções de crescimento: (a) direção 001, (b) direção 101 e (c) direção 110.	43
Figura 3	- Representação de duas células de nanofitas de SnO_2 e o vácuo criado entre as mesmas.	44
Figura 4	- Estudo de convergência do <i>grid cutoff</i> para as estruturas cristalinas ortorrômbica, tetragonal e cúbica do SnO_2	45
Figura 5	- Estudo de convergência dos pontos- <i>k</i> , para as estruturas cristalinas ortorrômbica, tetragonal e cúbica do SnO_2	46
Figura 6	- Representação das nanofitas de SnO_2 , estruturas sem otimização e após otimização.	48
Figura 7	- Estruturas com vacâncias de oxigênio, sem otimização e após otimização. As setas nas estruturas estão indicando a posição das vacâncias de oxigênio. ...	50
Figura 8	- Estrutura Eletrônica de Bandas: a linha sólida na cor preta pertence as bandas para o <i>spin down</i> , a linha tracejada na cor vermelha pertence as bandas para o <i>spin up</i> e a linha tracejada na cor verde refere-se ao nível de Fermi.	52
Figura 9	- Gráficos de DOS e PDOS para as estruturas puras e com vacâncias de oxigênio, para os átomos de estanho e oxigênio, onde estes elementos estão representados por Sn e O.	54
Figura 10	- Gráficos de PDOS para átomos de estanho e oxigênio, para as estruturas puras e com vacâncias de oxigênio, onde esses elementos estão representados por Sn e O.	56

Figura 11 - Planos utilizados para os cálculos da diferença de densidade eletrônica, das estruturas S001, S101 e S110 com estruturas já otimizadas. O 1º plano (amarelo) intercepta os átomos do 1º plano atômico, o 2º plano (laranja) intercepta os átomos do 2º plano atômico e o 3º plano (azul) os átomos que formam o 3º plano atômico.	58
Figura 12 - Mapa de contorno da diferença da densidade eletrônica de cargas $\delta\rho(\vec{r})$: Os átomos de estanho e oxigênio estão indicados por Sn e O, respectivamente.	60
Figura 13 - Mapa de contorno da diferença da densidade eletrônica de cargas $\delta\rho(\vec{r})$: Os átomos de estanho e oxigênio estão indicados por Sn e O, respectivamente.	61
Figura 14 - Mapa de contorno da diferença da densidade eletrônica de cargas $\delta\rho(\vec{r})$: Os átomos de estanho e oxigênio estão indicados por Sn e O, respectivamente.	62
Figura 15 - Função dielétrica: a linha na cor azul representa a parte imaginária e a linha na cor preta representa a parte real.	66
Figura 16 - Índice de refração complexo: a linha sólida na cor preta representa o índice de refração complexo.	68
Figura 17 - Coeficiente de Absorção: a linha sólida na cor preta representa o coeficiente de absorção.	70
Figura 18 - Coeficiente de absorção: (a) gráficos de coeficiente de absorção para as estruturas puras e com vacâncias de oxigênio, (b) Gráficos do coeficiente de absorção para filmes finos de SnO_2 obtidos experimentalmente; representados por linha sólida e com linha sólida acompanhada de quadrados preenchidos na cor preta.	71
Figura 19 - Condutividade Óptica Complexa: a linha sólida na cor preta representa a condutividade óptica complexa.	73
Figura 20 - Gráfico de Refletância: a linha sólida na cor preta representa o gráfico da refletância.	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Energia de Fermi (eV) e gap (eV) no ponto Γ	51
Tabela 2 - Espectro Eletromagnético e energia correspondente a cada região.	64

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	MATERIAIS E MÉTODO	17
2.1	MATERIAIS	17
2.1.1	Dióxido de Estanho - SnO_2	17
2.1.1.1	Condutividade Elétrica do SnO_2	18
2.1.1.2	Sensores de Dióxido de Estanho	19
2.1.1.3	Nanofitas de SnO_2	20
2.2	MÉTODO	21
2.2.1	A Equação de Schrödinger para Sistemas de muitos Elétrons	22
2.2.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	23
2.2.3	Aproximação de Thomas – Fermi	24
2.2.4	Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	25
2.2.4.1	Teoremas de Hohenberg e Kohn	27
2.2.4.2	Equações de Kohn – Sham	28
2.2.4.3	Funcionais de Troca e Correlação	29
2.2.4.4	Aproximação LDA	30
2.2.4.5	Aproximação GGA	31
2.2.5	Pseudopotencial	31
2.2.6	Funções de Base	34
2.2.7	Programa SIESTA	35
2.2.7.1	Hamiltoniano eletrônico	36
2.2.7.2	Orbitais Atômicos	38
2.2.7.3	Orbitais Atômicos Numéricos (NAOs)	39
2.2.7.4	Alcance dos Orbitais	40

3	PROCEDIMENTOS DOS CÁLCULOS E RESULTADOS	41
3.1	DESCRIÇÃO DAS ESTRUTURAS UTILIZADAS	42
3.2	TESTES DE CONVERGÊNCIA: GRID CUTOFF E NÚMERO DE PONTOS-	
	<i>k</i>	44
3.3	OTIMIZAÇÃO	46
3.4	ESTUDO ELETRÔNICO	50
3.4.1	Estrutura Eletrônica de Bandas	50
3.4.2	DOS e PDOS	52
3.4.3	PDOS - Orbitais	55
3.4.4	Densidade Eletrônica Diferencial	57
3.5	PROPRIEDADES ÓPTICAS	63
3.5.1	Função Dielétrica	64
3.5.2	Índice de Refração Complexo (n_c)	67
3.5.3	Coefficiente de Absorção (α)	69
3.5.4	Condutividade Óptica Complexa	71
3.5.5	Refletância	74
4	CONCLUSÕES GERAIS	76
	Referências	78

1 INTRODUÇÃO

Trabalhos teóricos envolvendo nanoestruturas têm se mostrado de grande importância, principalmente pelo fato de serem compostos de baixa dimensionalidade, onde os efeitos quânticos são predominantes. O campo da simulação computacional envolvendo nanoestruturas começou após pouco tempo da sua descoberta. Mas foi em 1994 que apareceram os primeiros trabalhos teóricos utilizando a teoria do funcional da densidade (do inglês: “*Functional Density Theory*” – DFT) (MARTIN, 2004), que vêm colaborando e/ou reforçando as pesquisas. Desse modo, estudos teóricos nos permitem que se realize uma análise dos fenômenos antes de sua realização experimental, onde a simulação atua como um elemento orientador da pesquisa podendo muitas vezes antecipar os resultados. Além disso, ela possui um caráter inteiramente interdisciplinar, com aplicações que ultrapassam a Física, encontrando usos nas Engenharias, Ciências ambientais, Química, Biologia e outras áreas do conhecimento.

As nanofitas fazem parte de uma ciência que desenvolve formas de manipular a matéria em uma escala de nanômetros, a bilionésima parte do metro. Esta tecnologia deve estar disponível para o uso do desenvolvimento de vários equipamentos, da área óptica e eletrônica, menores, mais eficientes e de baixo custo.

A nanotecnologia vem se destacando como uma das mais interessantes e promissoras áreas para o desenvolvimento tecnológico do século XXI, e já está causando grandes impactos no desenvolvimento de novos materiais e produtos (CORBETT et al., 2000). O número de pesquisadores dentro dela cresceu e está crescendo dramaticamente. Nanotecnologia é o desenvolvimento e uso de técnicas para estudar fenômenos e construir estruturas no tamanho físico de 1 a 100 nanômetros, possibilitando o uso dos resultados da nanociência para a manipulação e reorganização de nano partículas, promovendo outras combinações e, com isso, a elaboração de novos materiais e dispositivos, incorporando tais estruturas em aplicações tecnológicas. Os materiais nanoestruturados apresentam, pelo menos em uma dimensão, tamanho da ordem de nanômetros. Assim, existem materiais nanométricos em uma dimensão, por exemplo, nanotu-

bos; em duas dimensões, como os filmes finos, e em três dimensões: nano partículas (GRILLO, 2008). Tais materiais apresentam propriedades físico-químicas diferenciadas com relação às de outros materiais devido ao seu tamanho reduzido.

O dióxido de estanho nanoestruturado tem sido um material muito estudado devido às suas propriedades, tais como alta condutividade elétrica, alta transparência na região do visível, alta estabilidade térmica, mecânica e química, e às suas diversas aplicações, através da microeletrônica (SCHILLER et al., 1982), química fotoeletrônica (STERGIOPOULOS et al., 2003), materiais opticamente transparentes e displays de cristal líquido (BOMMEL et al., 1999), catalisadores, sensor de gás, entre outras, sendo esta última a sua principal aplicação. Utiliza-se sensores semicondutores para controle de vazamento em linhas industriais de vapor, no acompanhamento da emissão de poluentes por automóveis, dispositivos tipo bafômetro e até para quantificação do teor alcoólico de diferentes safras de vinhos. As espécies mais frequentemente monitoradas são CO , NO_x , álcoois, hidrocarbonetos, entre outros. Diversos estudos verificados na literatura mostram que ferramentas computacionais têm auxiliado na compreensão e elucidação de resultados experimentais (MI; ODAKA; IWATA, 1999; SOLE; GIRLANDA, 1993). Logo a finalidade deste trabalho de mestrado é buscar, através de um estudo teórico com o formalismo da teoria do funcional da densidade DFTSHAM, HOHENBERG, calcular as propriedades eletrônicas e ópticas de nanofitas de SnO_2 . Criamos três tipos de estruturas puras, sendo elas denominadas S001, S101 e S110; e três tipos de estruturas com vacâncias de oxigênio, denominadas S001V, S101V e S110V. Este trabalho teve como principais objetivos: calcular as propriedades ópticas e propriedades eletrônicas, assim como a densidade eletrônica, que foi visualizada com construção de mapas de contorno, para as estruturas pura e com vacância de oxigênio. Foi realizado um estudo das propriedades eletrônicas, para observar e comparar o comportamento eletrônico (cálculos da estrutura eletrônica de bandas, da densidade de estados total (do inglês: “*Total Density of States*” - DOS), da densidade estados (projetada) parcial (do inglês: “*Partial (Projected) Density of States*” - PDOS) e do momento magnético resultante, das estruturas puras e com vacâncias de oxigênio das nanofitas.

A dissertação está organizada da seguinte maneira, no capítulo 2 citamos primeira-

mente as características do dióxido de estanho SnO_2 , na seção 2.1 e seção 2.2 foi discutido a metodologia e as aproximações necessárias para realização deste trabalho, juntamente com os procedimentos adotados para as simulações.

No capítulo 3 foram apresentados os estudos com a estrutura pura e da estrutura com vacância de oxigênio, da nanofita de SnO_2 , que foram divididos nas seguintes seções: testes de convergência, descrição das estruturas utilizadas, estudo estrutural, estudo eletrônico e propriedades ópticas, realizados para as estruturas puras e com vacâncias de oxigênio.

Finalmente no capítulo 4, temos a conclusão geral de todo o trabalho e nossas perspectivas futuras. Em seguida são apresentadas todas as referências bibliográficas utilizadas.

2 MATERIAIS E MÉTODO

A seguir serão apresentados os materiais utilizados e a metodologia empregada neste trabalho.

2.1 MATERIAIS

A seguir serão descritas as principais características do SnO_2 e algumas de suas propriedades.

2.1.1 Dióxido de Estanho - SnO_2

SnO_2 é um óxido anfótero, semicondutor do tipo n, que vem sendo aplicado em muitos campos por apresentar algumas propriedades, tais como alta condutividade elétrica, alta transparência na região do visível, alta estabilidade térmica, mecânica e química. Os campos de aplicação deste material incluem dispositivos opto-eletrônicos, células solares, displays de cristal líquido, catalisadores, e sensor de gases (LLOBET et al., 2001; MWAMBURI; WACKELGARD, 2001; GOPEL et al., 1990; BUCHER, 1978; FAGAN; AMARAKOON, 1993; JARZEBSKI; MARTON, 1976; DUH; JOU; CHIOU, 1989; SINGH; DWIVEDI; SRIVASTAVA, 1996; CUKROV et al., 2001; MATTI; MäKI-JASKARI; RANTALA, 2001).

O SnO_2 apresenta estruturas cristalinas: cúbica (pirita) com grupo pontual $Ia\bar{3}$ e espacial $P2_1/a\bar{3}$ (BO et al., 2003); tetragonal (rutilo), conhecida em sua forma mineral como cassiterita, com grupo pontual D_{14}^{4h} e espacial $P4_2/mnm$ (BO et al., 2003), e também ortorrômbica

com grupo pontual D_{12}^{2h} e espacial $Pn\bar{m}$ (GRACIA; BELTRAN; ANDRES, 2007). Suas células unitárias são compostas por átomos de estanho e oxigênio, conforme ilustra a Figura 1.

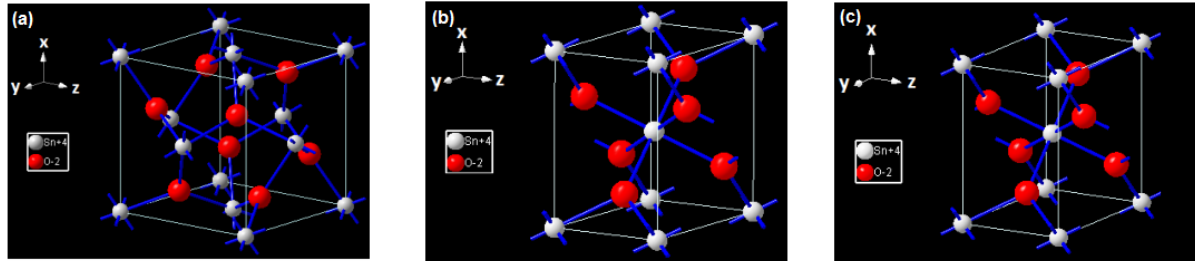


Figura 1 - Estruturas cristalinas do dióxido de estanho (SnO_2): (a) cúbica, (b) tetragonal e (c) ortorrômbica.

Fonte: do AUTOR.

2.1.1.1 Condutividade Elétrica do SnO_2

Os semicondutores formam uma classe de materiais essencial para aplicações em dispositivos eletrônicos tais como: transistores, diodos, termistores, fotocélulas, varistores e sensores de gases, entre outros. Vale lembrar que um semicondutor puro monocristalino perfeito é isolante elétrico no zero absoluto ($T = 0$ K), e que suas propriedades elétricas surgem por causa, principalmente, da existência de defeitos na rede cristalina, de impurezas, de desvio de estequiometria e das excitações térmicas (FRASER, 1986). A resistividade elétrica dos semicondutores depende sensivelmente da temperatura. Nos cálculos realizados neste trabalho, a temperatura é constante e igual a 0 K. Na temperatura ambiente sua resistividade elétrica apresenta-se na faixa de 10^{-2} a $10^9 \Omega.cm$; estes valores são superiores aos apresentados pelos bons condutores, resistividade em torno de $10^{-6} \Omega.cm$, e inferiores aos apresentados pelos materiais isolantes, por volta de $10^{14} \Omega.cm$ (KITTEL, 1996).

O dióxido de estanho é um semicondutor do tipo n que apresenta uma larga banda proibida de energia, em torno de 3,5 eV (ZARZERBSKI; MARTON, 1976). A condutividade apresentada por este óxido deve-se, principalmente, à parte intrínseca estando ligada à presença

de defeitos estruturais. O SnO_2 na forma de monocristais apresenta uma grande dependência entre a condutividade do material e a temperatura (NAGASAWA; SHIONOYA, 1972). A condutividade do dióxido de estanho varia de nove ordens de magnitude quando a temperatura é elevada de 4,2 a 130 K, assim, pode-se dizer que o SnO_2 é um bom isolante elétrico a baixas temperaturas ($\sim 4 K$) e um condutor a temperatura acima de 130 K.

A resistividade dos filmes de SnO_2 depende de vários fatores, sem dúvida a temperatura destaca-se entre os demais, mas existem outros fatores que são determinantes, tais como o tipo de substrato em que o filme está depositado e o dopante presente na rede. Em espelhos e janelas seletivas, os condutores quimicamente inertes e altamente transparentes são usados como pares de eletrodos com um gel eletroquimicamente ativo entre eles. Assim a transmitância e a reflexão podem ser moduladas a partir do controle da tensão aplicada ao gel.

2.1.1.2 Sensores de Dióxido de Estanho

Atualmente, o desenvolvimento de dispositivos baseados em sensores semicondutores para detecção e monitoramento de baixos níveis de componentes gasosos poluentes no ar, tem sido objetivo de estudo para vários pesquisadores (SHANTHI; SUBRAMANIAN; RAMASAMY, 1999; GAIDI; CHENEVIER; LABEAU, 2000; KUNIMOTO et al., 2000; YAMAZOE; TAMAKI; MIURA, 1996; DIÉGUEZ et al., 2000; JINKAWA et al., 2000).

As propriedades elétricas de semicondutores são sensíveis a ambientes gasosos. Estas propriedades são utilizadas para o desenvolvimento de sensores para gases inflamáveis (CH_4, C_3H_8, H_2) e tóxicos (CO, H_2S) em ambientes fechados ou ao ar livre (YAMAZOE; KUROKAWA; SEYAMA, 1983; TAKAO et al., 1993; YAMAURA et al., 1996; MAEKAWA; TAMAKI; YAMAZOE, 1991; AKIYAMA et al., 1991). O princípio dos sensores semicondutores está baseado na reação entre o oxigênio adsorvido na superfície do semicondutor e os gases do ambiente (ANSARI et al., 1994; REDY; CHANDORKAR, 1992). Com isto, a medida da condutividade pode ser utilizada como ferramenta para a detecção da presença de certos gases

(LIANG; CHEN Y. J. AND WANG, 2004). Duas estruturas diferentes utilizadas na detecção de gases são os sensores construídos utilizando as estruturas de nanofitas de SnO_2 e os sensores de nanotubos de carbono de múltiplas camadas, envoltos por um filme fino de SnO_2 .

2.1.1.3 Nanofitas de SnO_2

As nanofitas feitas de dióxido de estanho (SnO_2) têm largura de cerca de 50 nanômetros, espessura de 10 nanômetros e comprimento de alguns milhares de nanômetros. Uma das possíveis aplicações é como sensores de substâncias químicas, como monóxido de carbono (CO) e NO_x em escapamento de carros. Outra utilidade vem da capacidade de as nanofitas aumentarem a condutividade elétrica e térmica de alguns materiais, como o vidro ou polímeros, quando elas são inseridas e espalhadas dentro de uma matriz constituída desses materiais.

Outras aplicações de grande interesse das nanofitas de SnO_2 são como janelas de baixa emissividade para edifícios, porque aumentam a eficiência dos aparelhos de climatização, como os condicionadores de ar e os aquecedores, impedindo que a radiação infravermelha seja transmitida para dentro ou para fora do ambiente, respectivamente; também são utilizados como dissipadores de eletricidade estática, bloqueadores de sinais eletromagnéticos, protetores contra condensação em janelas e janelas especiais para fornos que, devido à elevada temperatura de fusão do SnO_2 , 1930°C (MILLER, 1985), aumentam a segurança impedindo que a temperatura exterior se eleve a níveis não seguros.

O SnO_2 , conhecido como cassiterita, é a forma mais comum em que se encontra o estanho (Sn) na natureza. Este material é um semicondutor natural do tipo-n, com um gap de energia largo, com aproximadamente 3.5 eV (GERALDO et al., 2003; MARUYAMA; TABATA, 1990; LUO; TAN, 1989; STJERNA, 1992). Muito utilizado como filme fino em substratos de vidro, o SnO_2 tem como suas principais características: boa condutividade elétrica; alta transparência (acima de 80% em média e até maior que 90% para certas dopagens) à radiação eletromagnética no visível; alta reflexão à radiação infravermelha (STJERNA; GRANQVIST, 1990); ser prati-

camente inerte quimicamente; além de uma boa aderência ao vidro (STJERNA; GRANQVIST, 1990) e possuir uma elevada temperatura de fusão (≈ 1930 °C) (MILLER, 1985).

O SnO_2 já foi amplamente estudado quanto a presença de matérias dopantes, principalmente por antimônio (*Sb*) (GERALDO et al., 2003; MARUYAMA; TABATA, 1990; LUO; TAN, 1989; STJERNA, 1992; STJERNA; GRANQVIST, 1990; MILLER, 1985; KIM; PIQUÉ, 2004), flúor (*F*) (RAKSHAMI; MAKDISI; RAMAZANIYAN, 1998; HAITJEMA; ELLICH; HOOGENDOORN, 1989), zinco (*Zn*) (HAITJEMA; ELLICH; HOOGENDOORN, 1989) e o índio (*In*) (CHIANG et al., 2005; EDERTH et al., 2002). Geralmente a dopagem é usada no intuito de diminuir a resistividade dos filmes, que pode passar de 10^{-3} para até $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (KIM; PIQUÉ, 2004; RAKSHAMI; MAKDISI; RAMAZANIYAN, 1998; HAITJEMA; ELLICH; HOOGENDOORN, 1989; CHIANG et al., 2005), ou ainda para aumentar o coeficiente de reflexão na região do infravermelho.

2.2 MÉTODO

Foi no século XX, com o surgimento da Mecânica Quântica, que se desenvolveram modelos capazes de prever e explicar propriedades físicas e químicas, dos pontos de vista atômico e nuclear da matéria. A simulação computacional baseada em métodos de primeiros princípios faz uso da mecânica quântica com intuito de resolver a equação de Schrödinger, agregando um importante papel no desenvolvimento científico das mais diversas áreas do conhecimento.

Com isto, e com o uso do avanço computacional e da utilização de ferramentas de aproximação para os cálculos de mecânica quântica, conseguem-se atualmente realizar simulações de sistemas com milhares de átomos. Ainda, podemos observar na literatura que o desenvolvimento de técnicas computacionais têm ajudado no avanço do desenvolvimento de novos materiais, em particular, aqueles materiais em escala nanométrica (SILVA; FAGAN; MOTA, 2004; MOTA; FAGAN; FAZZIO, 2007; LI et al., 2011).

Nas seções a seguir deste capítulo discutiremos sobre o método de cálculo utilizado neste trabalho, assim como, as aproximações utilizadas para resolver o problema da equação de Schrödinger para sistemas de muitos elétrons.

2.2.1 A Equação de Schrödinger para Sistemas de muitos Elétrons

Sabemos que o estado de um dado sistema, bem como as suas propriedades físicas e químicas, é determinado pela função de onda $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ do mesmo (no estado estacionário). Assim, tal função de onda é obtida através da equação de Schrödinger independente do tempo, de todas as partículas (elétrons e núcleos), cuja forma é dada pela seguinte expressão (SCHRÖDINGER, 1925):

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.1)$$

sendo \hat{H} o operador Hamiltoniano, $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ a função de onda do sistema, \vec{r} e \vec{R} as coordenadas dos elétrons e núcleos, respectivamente. O operador Hamiltoniano pode ser escrito da seguinte forma:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_e(\vec{R}) + \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{V}_{nn}(\vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{en}(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2.2)$$

Em que \hat{T}_n é o operador da energia cinética nuclear, \hat{T}_e o operador da energia cinética eletrônica, \hat{V}_{en} operador energia potencial referente à atração elétron-núcleo, \hat{V}_{ee} o operador energia potencial referente à repulsão elétron-elétron e o \hat{V}_{nn} operador energia potencial referente à repulsão núcleo-núcleo. E para que se possam prever os fenômenos exibidos pela matéria a partir da equação 2.1, é fundamental que se tenha um formalismo que descreva de maneira rigorosa a natureza quântica dos elétrons tratando as correlações eletrônicas com precisão.

Assim, tendo em vista que a equação de Schrödinger não possui solução exata para

sistemas de muitos corpos, isto é, soluções analíticas exatas desta equação não existem para sistemas moleculares de um modo geral, se faz necessário utilizar de aproximações, porém, deseja que sejam mínimas e controladas para que possam ser sistematizadas e melhoradas (TONETTO, 2011; BERGOLI, 2009).

A ideia central da teoria de estrutura eletrônica é o desenvolvimento de métodos que tratem as correlações eletrônicas com precisão suficiente para prever fenômenos da matéria a partir da equação 2.3. Considerando que a matéria é composta de núcleos positivamente carregados e de elétrons, é preciso que se leve em conta o fato que os núcleos são cerca de 10^3 a 10^4 mais pesados que os elétrons, o que torna possível realizarmos a aproximação muito comum para sólidos e moléculas, chamada aproximação de Born-Oppenheimer, a qual descreveremos na próxima seção.

2.2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A idéia simplificada de Born e Oppenheimer é separar a função de onda molecular em função de onda eletrônica e função de onda nuclear, porém, para que isso seja possível é necessário considerar que a massa do núcleo atômico é cerca de duas mil vezes maior que a massa da nuvem do elétron, ou seja, considera-se que o núcleo esteja parado (BORN; OPPENHEIMER, 1927). Realizando essa aproximação, o termo energia cinética nuclear \hat{T}_n na equação 2.2 pode ser desprezado, gerando assim um novo Hamiltoniano chamado Hamiltoniano eletrônico \hat{H}_{ee} , descrito pela seguinte forma,

$$\hat{H}_{ee} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}, \quad (2.3)$$

sendo que $\hat{V}_{ext} = \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne}$. O termo de energia potencial em relação à repulsão núcleo-núcleo é considerado constante e os termos \hat{T}_e e \hat{V}_{ee} universais para qualquer que seja o sistema de muitos elétrons em questão. O que caracteriza o sistema é o termo \hat{V}_{ext} , pois se refere à energia

de interação entre os elétrons e os núcleos. A relevância desta aproximação é o desacoplamento do movimento nuclear e eletrônico, sendo esse o primeiro passo em qualquer aplicação da Mecânica Quântica em moléculas e sólidos. Contudo, embora esta aproximação seja de grande utilidade, o problema eletrônico permanece sem solução exata. Assim, para resolver essa equação iremos recorrer a outras aproximações como a aproximação Thomas-Fermi que leva em consideração que as componentes da energia são escritas em função densidade eletrônica ($\rho(\vec{r})$) com o potencial variando suavemente com \vec{r} (BEVILAQUA, 2009).

2.2.3 Aproximação de Thomas – Fermi

A teoria de Thomas-Fermi, publicada independentemente por L. H. Thomas (THOMAS, 1927) e E. Fermi (FERMI, 1927) é uma aproximação semi-clássica proposta para resolver problemas de muitos elétrons, sendo baseada no modelo de Fermi-Dirac para um gás de elétrons livres (UEHLING; UHLENBECK, 1933). Foi nesse método que a energia do sistema foi escrita pela primeira vez em termos da densidade eletrônica, ou seja, $E[\rho(\vec{r})]$. Onde temos algumas condições para esta aproximação, que são listadas a seguir:

1. As Correlações Relativísticas são desprezadas;
2. Cada átomo possui um campo total em função de um potencial v , onde este potencial depende somente da distância r ao seu núcleo, onde temos que $v \rightarrow 0$ quando $r \rightarrow \infty$ e $rv \rightarrow Ze$ quando $r \rightarrow 0$.
3. Os elétrons estão distribuídos no espaço tridimensional e uniformemente;
4. E por ultimo potencial v é determinado através de sua carga nuclear e da sua distribuição eletrônica.

Porém, a Aproximação de Thomas – Fermi não pôde ser aplicada, pois não considerava as camadas atômicas, cálculos variacionais e o termo de troca e correlação eletrônica.

Com isto, Dirac em 1931 adicionou à teoria de Thomas-Fermi o efeito de troca, embora mesmo após isso ela não representasse um progresso, pois o termo de energia cinética era aplicável somente para um gás homogêneo de elétrons livres e, no entanto não faz uso da autoconsistência no cálculo de energia total (MARTIN, 2004).

Os conceitos modernos da DFT foram estabelecidos a partir de dois trabalhos: o primeiro realizado por P. Hohenberg e W. Kohn em 1964, chamado “Gás de Elétrons Não Homogêneo”, que demonstrou que a densidade eletrônica exata do estado fundamental de uma molécula determina de maneira unívoca, todas as propriedades de estado fundamental dessa molécula, e o segundo proposto por Kohn e Sham em 1965, que aplicou as “Equações Autoconsistentes incluindo efeitos de troca e correlação”, isto é, deduziram as equações necessárias para que a densidade eletrônica ($\rho(\vec{r})$) seja calculada utilizando procedimentos baseados no método variacional, esse dois trabalhos estão na seção a seguir.

2.2.4 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Como já visto anteriormente, a teoria do funcional da densidade (DFT) (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965) pode ser vista como uma reformulação da mecânica quântica baseada, não em funções de onda, mas no conceito de densidade eletrônica. A DFT teve início em um artigo escrito por P. Hohenberg e W. Kohn em 1964 e valeu, a este último, o primeiro Nobel em química em 1998 (KOHN; SHAM, 1965). Estes autores mostraram que, para um sistema quântico de muitos corpos, a densidade eletrônica tem um papel central: “a densidade pode ser considerada como variável básica, ou seja, todas as propriedades do estado fundamental do sistema podem ser consideradas como funcional único da densidade eletrônica”.

Nesse sentido, considera-se que o princípio fundamental da DFT é que qualquer propriedade de um sistema de muitas partículas interagentes pode ser tratada como um funcional da densidade do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$, da seguinte forma, $F[\rho_0(\vec{r})]$. A grande vantagem de se

trabalhar com a densidade é que ela depende apenas de três variáveis e pode ser interpretada de forma menos abstrata que a função de onda do sistema. A DFT é um dos métodos *ab initio* que permite fazer uso de computadores para prever e compreender as propriedades do sistema com maior eficiência computacional, comparado com o Monte Carlo Quântico (LESTER; BARETT, 1998) ou Hartree-Fock (SLATER, 1951). Este método *ab initio* é puramente teórico, também chamado de primeiros princípios, utilizado para sistemas com reduzido número de átomos. A desvantagem é o custo computacional (tempo). Estes métodos são derivados da Mecânica Quântica e estão incluídos em diversos pacotes de Modelagem Molecular, como GAUSSIAN, Gamess, SIESTA, VASP, FHI, entre outros.

A fundamentação da DFT está em dois teoremas propostos por Walter Kohn e seu aluno francês Pierre Hohenberg, que em 1964 realizaram a conexão entre a densidade eletrônica e a equação de Schrödinger para muitas partículas. Esta foi uma teoria revolucionária, pois apresenta simplicidade e precisão e com o desenvolvimento de computadores permitiu que as equações-chave desta teoria, as equações de Kohn-Sham (KS), pudessem ser resolvidas para sistemas cada vez mais complexos. Assim, a aplicação da DFT na física do estado sólido, principalmente no importante estudo de metais, semicondutores e outros sistemas, foi rapidamente aceita, porém na Química sua aceitação foi mais lenta, sendo o inglês J. People quem introduziu a teoria no seu software GAUSSIAN (GAUSSIAN, 2012). Esta teoria permitiu que várias áreas fossem estudadas, como por exemplo, a nanotecnologia e a biotecnologia no desenvolvimento de novos materiais. Na DFT temos que a energia total do sistema é composta pela energia cinética, energia coulombiana e um termo chamado de potencial de troca-correlação que contém todas as interações dos muitos corpos. Isso é um formalismo exato, mas quando aplicada para sistemas reais, certas aproximações devem ser usadas para o potencial de troca-correlação, apesar de sabermos que é simplesmente um funcional da densidade (HOHENBERG; KOHN, 1964).

Para que se possa entender melhor essa teoria, é necessário se utilizar de algumas aproximações que serão tratadas nas próximas seções.

2.2.4.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Primeiramente consideremos um conjunto de N de elétrons, descrito por um Hamiltoniano Eletrônico, dado por:

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i=1}^N V_{ext}(\vec{r}_i). \quad (2.4)$$

Com isto V_{ext} e N determinam as propriedades do estado fundamental do sistema, onde N e $\rho(\vec{r})$ se relacionam-se por meio da condição de normalização, dada por:

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.5)$$

Logo, notamos que o primeiro teorema de Hohenberg e Kohn considera a variável agora sendo $\rho(\vec{r})$, como é escrito o primeiro teorema:

Teorema 1: O potencial externo (V_{ext}) sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental $\rho(\vec{r})$.

Assim, o primeiro teorema garante que podemos escrever a energia como um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental, ou seja, $E = E[\rho]$; onde o termo $E[\rho]$ é chamado de funcional da densidade de carga ou funcional da energia, dado por:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho], \quad (2.6)$$

onde $T[\rho] + V_{ee}[\rho] = F_{HK}[\rho]$, e o segundo membro desta igualdade é chamado de funcional de Hohenberg-Kohn. O termo $T[\rho]$ é a energia cinética de um sistema não interagente de elétrons e $V_{ee}[\rho]$ é o termo de interação coulombiana média entre elétrons. Reescrevendo a equação 2.6, temos:

$$E[\rho] = V_{ext}[\rho] + F_{HK}[\rho]. \quad (2.7)$$

Teorema 2: A energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para a densidade $\rho_0(\vec{r})$ exata de uma partícula no estado fundamental.

E o segundo teorema garante que a energia do estado fundamental tem a propriedade do princípio variacional.

Portanto estes dois teoremas nos permite dizer que energia total é uma observável, é possível escrevê-la em termos de $\rho(\vec{r})$, isto é, $E[\rho(\vec{r})]$. Reduzindo este funcional ao mínimo, obtemos o estado fundamental do sistema e sua densidade. E conseqüentemente partindo-se desta densidade podemos calcular qualquer propriedade.

Porém, para calcularmos a densidade de carga é necessário resolver as equações de Kohn e Sham que serão descritas a seguir.

2.2.4.2 Equações de Kohn – Sham

Explicitando os termos do funcional energia temos:

$$E[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) + \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + T[\rho] + \int \rho(\vec{r})E_{xc}[\rho(\vec{r})]d\vec{r}. \quad (2.8)$$

Minimizando esse funcional em relação a densidade com o vínculo do número de partículas constante, obtemos as equações que descrevem o estado do sistema, as equações de Kohn-Sham (BASTOS, 2013):

$$\left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.9)$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta V_{xc}[\rho_0]}{\delta \rho_0} + \int \frac{\rho_0(r)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \quad (2.10)$$

ε_i são os autovalores de Kohn-Sham e ϕ_i as autofunções de Kohn-Sham. Observe que o potencial efetivo de Kohn-Sham $V_{eff}(\vec{r})$ é um funcional da densidade.

Nesse sistema fictício de partículas independentes, a densidade eletrônica ρ_0 é escrita em termos dos orbitais de Kohn-Sham como:

$$\rho_0(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}), \quad (2.11)$$

em que ϕ_i representa os orbitais de Kohn e Sham.

Logo, as equações de Kohn-Sham devem ser resolvidas de forma auto-consistente, pois o potencial efetivo depende da densidade eletrônica que depende das autofunções de Kohn-Sham. Para que as equações do formalismo de Hohenberg e Kohn, e Kohn e Sham possam ser utilizadas de forma eficiente algumas aproximações são adotadas para o funcional V_{xc} , sendo elas detalhadas nas próximas seções.

2.2.4.3 Funcionais de Troca e Correlação

Para contornar essa dificuldade dois tipos principais de aproximações são feitas para o potencial de troca e correlação, denominadas: aproximação da densidade local (do inglês: “*Local Density Approximation*”- LDA) e aproximação do gradiente generalizado (do inglês: “*Generalized Gradient Approximation*”- GGA).

2.2.4.4 Aproximação LDA

Historicamente a LDA é a aproximação para o funcional de troca e correlação mais simples E_{xc} . Ela assume que o funcional de troca e correlação é puramente local, e para sistemas com densidade eletrônica uniforme, ela é exata. Essa aproximação é baseada no modelo de gás de elétrons, na qual:

$$V_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) v_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (2.12)$$

em que v_{xc} é a energia de troca e correlação por elétron em um gás de elétrons homogêneo e de densidade constante, dada por:

$$v_{xc}(\vec{r}) = v_{xc}^{\text{hom}}(\vec{r})[\rho(\vec{r})]. \quad (2.13)$$

Portanto, espera-se que ela descreva bem sistemas onde a densidade eletrônica varie lentamente com a posição, pois, se não há uniformidade essa aproximação não será válida.

Quando adotamos a aproximação LDA, usamos o esquema proposto por D.M. Ceperley e B. J. Ader (CEPERLEY; ALDER, 1980) e parametrizado por Perdew e Zunger (PERDEW; ZUNGER, 1981), que atualmente é a mais utilizada para cálculos de energia total via LDA de sistemas sólidos, especialmente sistemas metálicos e covalentes.

Se a densidade de carga do sistema não for uniforme, a energia de troca e correlação, calculada usando a densidade de um gás de elétrons uniforme, não será a escolha correta. Uma forma de melhorar a LDA é fazer com que a contribuição de v_{xc} de cada célula não dependa somente da densidade local, mas também da densidade das células vizinhas, considerando a taxa de variação entre uma célula e outra. Esta aproximação é chamada de aproximação do gradiente generalizado (GGA) e veremos a seguir.

2.2.4.5 Aproximação GGA

Se a densidade do sistema estiver longe de ser uniforme, podemos recorrer à aproximação GGA, que tem a seguinte forma funcional:

$$V_{xc}[\rho, \nabla\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\vec{r}) v_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]. \quad (2.14)$$

Essa aproximação depende da escolha de $v_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$, de modo que diferentes parametrizações levam a funcionais diferentes, ao contrário da LDA.

A GGA é uma forma de melhorar a LDA, pois leva em conta aspectos não-locais (não-homogêneos) da densidade eletrônica no cálculo de energia de correlação e troca por elétron. Agora esta energia vai depender da densidade eletrônica no ponto \vec{r} , bem como do gradiente da densidade eletrônica naquele ponto.

A GGA, quando comparada com a LDA, consegue descrever melhor as energias de dissociação de moléculas e as constantes de rede de metais alcalinos e de transição, porém apesar dela corrigir problemas em relação à LDA, ela não serve para todos os sistemas (FUCHS; ., 1998). Atualmente, a GGA mais utilizada é o PBE (Perdew, Burke e Ernzenhof) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996).

2.2.5 Pseudopotencial

É possível considerar separadamente os elétrons de um átomo como elétrons do caroço (cerne), sendo eles de caráter localizado e fortemente ligado aos núcleos, e os elétrons de valência, que estão menos ligados e que participam da ligação. Tendo em vista diminuir o custo computacional para o cálculo de sistemas com elevado número de elétron, essa teoria foi desenvolvida com o propósito de substituir o forte potencial iônico e o potencial causado pelos elétrons de caroços por um pseudopotencial, que age em funções de onda de valência. Sendo assim, torna-se impraticável uma representação por ondas planas nesta região, pois muitas destas são necessárias para uma representação adequada das funções de onda na região do caroço.

Com a teoria dos pseudopotenciais, tornou-se possível na prática a utilização de ondas planas. Isto justifica a remoção dos elétrons de caroço e a substituição do forte potencial coulombiano por um potencial mais suave, o pseudopotencial, substituindo as funções de onda de valência que oscilam muito na região de caroço, por uma pseudofunção de onda sem nós (nodos), suaves na região de caroço e idêntica à função de onda de todos os elétrons na região de valência. Com esta substituição, o número de ondas planas necessárias para a representação da

pseudofunção de onda é menor que o necessário para representar a função de onda de valência resultante de um cálculo de todos os elétrons, tendo como consequência direta uma diminuição no tamanho da matriz Hamiltoniana, isto é, um menor esforço computacional requerido (BEVILAQUA, 2009).

Dentre os pseudopotenciais *ab initio* utilizados, o pseudopotencial de norma conservada segundo a formulação de Troullier-Martins (TROULLIER; MARTINS, 1991) é o mais utilizado nos cálculos de estrutura eletrônica. As funções de onda verdadeiras são calculadas para átomos isolados usando a aproximação da DFT para todos os elétrons. Dentro da DFT isto é feito utilizando a aproximação da esfera blindada e resolve-se, auto-consistentemente, a equação radial de KS para os orbitais de KS (KOHN; SHAM, 1965) usando a equação:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - V[\rho; \vec{r}] \right] rR_{nl}(\vec{r}) = \varepsilon_{nl} rR_{nl}(\vec{r}), \quad (2.15)$$

onde, $V[\rho; \vec{r}]$ é o potencial autoconsistente de um elétron dado por:

$$V[\rho; \vec{r}] = -\frac{Z}{r} + V_{Hartree}[\rho; \vec{r}] + V_{xc}[\rho], \quad (2.16)$$

sendo n o número quântico principal e l é o momento angular. O termo $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica para as funções de onda ocupadas, $R_{nl}(\vec{r})$ a função de onda radial, $V_{Hartree}[\rho; \vec{r}]$ o potencial de Hartree e $V_{xc}[\rho]$ o potencial de troca e correlação (ROCO; WILLIAMS; ALIVISATOS, 2000).

Os pseudopotenciais podem ser construídos dentro do formalismo da DFT, utilizando tanto a aproximação LDA quanto a GGA. Se desejarmos construir o pseudopotencial para um átomo isolado, primeiramente teremos que utilizar as equações de Kohn e Sham para os elétrons deste átomo. Considerando um átomo de número atômico Z , temos:

$$\left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} + v_H + v_{xc}[\vec{r}, \rho(\vec{r})] \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}), \quad (2.17)$$

em que v_H é conhecido como potencial de Hartree e a densidade é dada por:

$$\rho(\vec{r}) = -e \sum_{n, \text{ocupado}}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.18)$$

sendo a soma sobre os estados ocupados. Assim o potencial de Hartree é então determinado por:

$$\nabla^2 v_H(\vec{r}) = -4\pi en(\vec{r}), \quad (2.19)$$

que descreve a interação eletrostática de um elétron com a densidade de carga do sistema.

Conhecidos esses termos, resolve-se então a equação de Kohn-Sham para este átomo utilizando um procedimento autoconsistente para os potenciais de Hartree e troca e correlação.

A maioria dos pseudopotenciais usados em cálculos de estrutura eletrônica são gerados a partir do cálculo da função de onda atômica de todos os elétrons, sendo que a maioria dos pseudopotenciais construídos obedecem quatro condições básicas.

- (1) As pseudofunções de onda de valência (PS), que forem geradas usando-se o pseudopotencial, não devem conter nodos, uma vez que se desejam pseudofunções de onda mais suaves e, portanto as oscilações associada aos nodos são indesejáveis;
- (2) Os autovalores das pseudofunções de onda e da função de onda real devem ser iguais, ou seja,

$$E_l^{PP} = E_l^{real}. \quad (2.20)$$

- (3) As pseudofunções de ondas também devem ser iguais às funções de onda reais a partir de um raio de corte definido:

$$\Psi^{PP}(\vec{r}) = \Psi^{real}(\vec{r}), r > r_c. \quad (2.21)$$

- (4) A carga abaixo do r_c deve ser igual para ambas as funções de onda normalizada:

$$\int |\Psi^{PP}(\vec{r})|^2 d\vec{r} = \int |\Psi^{real}(\vec{r})|^2 d\vec{r}. \quad (2.22)$$

Assim, se o pseudopotencial assume todas estas condições citadas acima ele é dito ser um pseudopotencial de norma conservada e uma transferibilidade será assegurada.

2.2.6 Funções de Base

Para resolvermos a equação de KS necessitamos utilizar uma base para descrever os orbitais. As funções atômicas localizadas, isto é, orbitais atômicos numéricos (do inglês: “*Numerical Atomic Orbitals*” - NAOs) geralmente utilizadas pelo programa SIESTA (do inglês: “*Spanish Initiative for Eletronic Simulation with Thousands of Atoms*” - SIESTA), possuem dois parâmetros importantes, o número de orbitais por átomo e o alcance desses orbitais. Na literatura encontramos diferentes formas de gerá-los, em geral determina-se resolvendo a equação de Schrödinger para pseudo-átomos isolados, mantendo condições de contorno, frente à introdução de poços de potencial esféricos, de diferentes formas. Outro modo é modificar diretamente a forma dos orbitais do átomo livre, multiplicando-os por certa função de corte. Partindo disso, conseguem-se orbitais estritamente localizados, que são zero para um raio maior de que um dado raio de corte. Ao se utilizar de NAOs, é possível que se trabalhe com bases simples (do inglês: “single- ζ ” - SZ) ou bases mais completas (do inglês: “Double, multiple - ζ ” - DZ, MZ). A base SZ, que é também conhecida como base mínima, possui uma função radial por momento angular somente para os estados ocupados na valência do átomo isolado. Esta base se destaca por facilitar os cálculos para sistemas com muitos átomos, obtendo as tendências qualitativas das ligações químicas e também por oferecer uma boa descrição da banda de valência.

Porém, como muitas vezes temos a necessidade de uma maior flexibilidade nas partes angular e radial, é necessário a adição de uma segunda função por momento angular, visto que a SZ é muito rígida para tais cálculos. Assim o conjunto base obtido, adicionando-se esta segunda

função, é conhecido como DZ (SOLER et al., 2002; ARTACHO; AL., 1999).

2.2.7 Programa SIESTA

O programa SIESTA é uma iniciativa de pesquisadores de diversos centros europeus. Este programa é usado para realizar cálculos *ab initio* de estrutura eletrônica e simulações de dinâmica molecular para átomos, moléculas, sólidos e superfícies (SOLER et al., 2002).

O código computacional SIESTA é totalmente autoconsistente baseado na DFT, e usa pseudopotenciais de norma conservada e uma base de orbitais atômicos numéricos flexíveis para calcular as autofunções do hamiltoniano, sendo esta aproximação denominada de Combinação Linear de Orbitais Atômicos (do inglês: “*Linear Combination of Atomic Orbitals*”- LCAO). As simulações realizadas com o SIESTA são baseadas em três processos:

1. geração dos orbitais que irão servir como base,
2. construção das matrizes hamiltonianas de Kohn-Sham (KS) e de overlap,
3. e ainda a resolução do hamiltoniano através do procedimento de KS.

No SIESTA as funções base são pseudo-orbitais atômicos, sendo estes orbitais de valência do estado fundamental do átomo neutro dentro da aproximação do pseudopotencial.

Será feito agora um estudo do Hamiltoniano de Kohn-Sham, e depois dos orbitais para a expansão dos estados eletrônicos utilizados no programa SIESTA.

2.2.7.1 Hamiltoniano eletrônico

Primeiramente escrevendo o Hamiltoniano de Kohn e Sham, temos:

$$H_{KS} = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}[\vec{r}', \rho] \right], \quad (2.23)$$

onde separamos em potenciais locais e não locais para o potencial $V_{ion}(\vec{r})$, segundo o esquema de Kleinman e Bylander (BYLANDER; KLEINMAN, 1982) o Hamiltoniano de Kohn e Sham será escrito dessa forma:

$$H_{KS} = \left[T + \sum \left(V_{at}^{local}(\vec{r}) + V_{at}^{nlocal}(\vec{r}) \right) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right]. \quad (2.24)$$

O pseudopotencial V_{at}^{local} é um operador de longo alcance, que além do raio de corte do pseudopotencial possui a forma $\frac{Z}{r}$, onde Z é a carga do pseudo-íon. O SIESTA trunca esse termo para eliminar o longo alcance em r e assim pode descrevê-lo. Com isto, o SIESTA escreve uma soma, da carga dos átomos neutros isolados $\rho(\vec{r})$ com mais uma carga $\delta\rho(\vec{r})$ para substituir a carga eletrônica; devido as ligações químicas $\delta\rho(\vec{r})$ possui a informação da redistribuição de carga. Por meio da ocupação dos orbitais de valência com cargas apropriadas, podemos escrever o termo $\rho(\vec{r})$:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r}) = \sum_{at} \rho_{at}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) + \delta\rho(\vec{r}). \quad (2.25)$$

Considerando-se a linearidade da equação de Poisson, esta decomposição se estende ao potencial de Hartree, dado por:

$$V_{Hartree}(\rho) = V_{Hartree}(\rho_0 + \delta\rho) = V_{Hartree}(\rho_0) + \delta V_{Hartree}(\rho). \quad (2.26)$$

Somando-se o potencial de Hartree ($V_{Hartree}(\rho)$) devido a densidade de carga ρ_0 mais a parte local do pseudopotencial temos um termo chamado de potencial do átomo neutro

A soma da parte local do pseudopotencial mais o potencial de Hartree gerado pela densidade de carga ρ_0 é definido como sendo o potencial do átomo neutro.

Para conseguir a neutralidade de carga, este potencial deve ser nulo fora do raio de

corte e com isto chegamos em um potencial de curto alcance:

$$V_{at}^{neutro}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) = V_{at}^{neutro}(\vec{r} - \vec{R}_{at}) + V_{at}^{Hartree}(\rho). \quad (2.27)$$

No entanto, à parte não local do pseudopotencial (V_{at}^{nlocal}), de curto alcance, depende do momento angular e é separado dentro do esquema proposto por Kleinman-Bylander. Logo, o Hamiltoniano da equação 2.1, pode ser re-escrito como:

$$H_{KS} = \left[T + \sum_{at} V_{at}^{neutro}(\vec{r}) + \sum_{at} V_{at}^{nlocal}(\vec{r}) + \delta V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right]. \quad (2.28)$$

Os dois primeiros termos da equação são calculados por meio de integrais no espaço recíproco e armazenam-se em função da distância interatômica. De modo análogo são calculadas as matrizes de *overlap*. O terceiro termo é um somatório de pseudopotenciais blindados de curto alcance, agrupados em função da distância dos átomos, sendo facilmente interpolada para alguns pontos do *grid* (malha) desejado. O quarto e quinto termos dependem da densidade de carga no espaço real, que é obtida em cada ponto do *grid* por meio da matriz densidade mono-elétrica, definida a partir das autofunções eletrônicas. Em um espaço discreto, a densidade de carga é calculada para cada ponto, assim como o potencial de Hartree, o potencial de troca e correlação e o potencial do átomo neutro. Para determinar estes valores são necessárias as somas somente sobre pontos em que os orbitais da base se interceptam (*overlap*). Logo, a energia total fornecida pelo SIESTA, é dada por:

$$E_{total} = T + V_{nlocal}^{KB} + E_{neutro} - E_{ion} + \int V_{neutro}(\vec{r}) \delta \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \delta V_H(\vec{r}) \delta \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \int \epsilon_{xc}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.29)$$

em que $\rho(\vec{r}) = \rho_{local} + \rho_0$, sendo ρ_{local} a densidade de carga fictícia, a qual geraria o pseudopotencial local.

2.2.7.2 Orbitais Atômicos

Anteriormente, vimos que podemos utilizar um conjunto de funções base para descrever os pseudo-orbitais $\phi_i(\vec{r})$ com o intuito de resolver a equação de Kohn e Sham. O programa SIESTA, utiliza orbitais atômicos numéricos localizados (do inglês: “*Numerical Atomic Orbitals*” - NAO (*Numerical Atomic Orbitals*) Orbitais Atômicos Numéricos) como base. A utilização desses *NAOs* como bases tem como vantagens o baixo custo computacional e resultados com uma boa precisão. Porém, uma desvantagem é encontrada, e está relacionada à convergência, onde é preciso ser mais cauteloso ao ajustar as bases para cada tipo de átomo.

De acordo com a literatura, ao gerar essas funções base, uma consideração a ser feita é a utilização da equação Schrödinger para os pseudo-átomos isolados, com o mesmo tipo de potencial de troca e correlação, e o mesmo pseudopotencial, para moléculas e sólidos. Uma condição de contorno garante a localização dessas funções base, que também pode ser garantida através de uma multiplicação de orbitais de átomos livres por uma função de corte ou pela adição de um potencial de confinamento. Logo, podemos escrever algumas características principais para um conjunto de base de orbitais atômicos:

- o número de orbitais atômicos por átomo;
- o alcance dos raios de corte dos orbitais;
- e a forma de confinamento dos NAOs (SOLER et al., 2002).

2.2.7.3 Orbitais Atômicos Numéricos (NAOs)

Como já mencionamos o SIESTA utiliza bases localizadas numéricas ou gaussianas. Os orbitais de Kohn-Sham, $\phi_i(\vec{r})$, podem ser expandidos em funções de base φ_i que são os

orbitais pseudo-atômicos. Por sua vez, estes orbitais são expandidos em combinação linear de funções, as chamadas funções ζ (zeta). Uma das escolhas para funções de base são os orbitais do tipo Slater (do inglês: “*Slater-type orbitals*”- STO) STO e as do tipo Gaussiana (do inglês: “*Gaussian-type orbitals*”- GTO) GTO.

O número de ζ dá o nome da base atômica no SIESTA. Uma única função- ζ constitui uma base *single- ζ* (SZ), a base mais simples, isto é, uma função é utilizada para representar cada orbital de valência dos elétrons de valência. Duas funções- ζ constitui uma *double- ζ* (DZ), isto é, duas funções são utilizadas para representar cada orbital de valência dos elétrons de valência. E muitas bases- ζ constituem uma base *multiple- ζ* (MZ). O número de funções- ζ pode melhorar significativamente os resultados, mas nem sempre este aumento implica em melhoras significativas nas quantidades de interesse.

Além dessas funções ζ , podemos acrescentar funções de polarização (P) à base. Estas funções são as soluções perturbativas do problema do átomo em um campo elétrico fraco. No entanto, quando ligações se formam entre os átomos, os orbitais ficam distorcidos (ou polarizados) pela presença dos átomos adjacentes. Essa distorção pode ser levada em conta pela inclusão de funções de base com valor dela acima do “mínimo”. A adição destas funções de polarização a um conjunto de base DZ dá origem a um conjunto de base Double- ζ polarizada (DZP) (ATKINS; FRIEDMNA, 2007).

2.2.7.4 Alcance dos Orbitais

Ao se trabalhar com orbitais atômicos estritamente localizados, tem-se a vantagem de que estes se anulam acima de um determinado raio de corte, e isso se deve ao fato das matrizes Hamiltoniana e de sobreposição, nessa base, interagirem em uma região finita de átomos vizinhos.

Entretanto, temos como um problema a definição de todos os raios das funções de base, já que tanto a exatidão como a eficiência computacional dependem deles. Geralmente se utiliza

um modelo no qual todos os raios são definidos em função de um só parâmetro, o deslocamento de energia (do inglês: “*energy shift*”), no qual o orbital sofre quando está confinado.

Porém, além de encontrar uma base precisa de curto alcance queremos eliminar dos nossos cálculos às funções de onda de caroços (aqueles elétrons que estão fortemente ligados aos núcleos atômicos, considerados inertes), já que a contribuição dessas funções somente é forçar que as funções de onda de valência sejam ortogonais aos estados de caroços. Um modo de fazer isso é utilizar os chamados pseudopotenciais (SILVA; AL., 2009).

3 PROCEDIMENTOS DOS CÁLCULOS E RESULTADOS

O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Modelagem Computacional – LaModel sob a supervisão do Prof. Dr. Ihosvany Camps e conta com a seguinte estrutura: 2 servidores QuadCore com Linux CentOS 64 bits e um servidor SGI com 24 núcleos e Linux CentOS 64 bits. Cada um dos servidores têm disponível os compiladores para Fortran e C++ 27 da Intel, assim como outras ferramentas necessárias para a eficiente execução dos cálculos (pacotes matemáticos otimizados, sistema Message Passing Interface - MPI para rodar em paralelo, já que todos os cálculos foram realizados em paralelo). Todos nossos cálculos foram realizados utilizando o programa SIESTA, que por sua vez, usa o formalismo DFT.

Como vimos anteriormente para utilização deste programa é necessário definir alguns parâmetros como: o funcional de troca e correlação que escolhemos foi a aproximação GGA, parametrizado por J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof (1996) (PBE-Perdew-Burke-Ernzerhof). Atualmente esta aproximação é a mais utilizada para cálculos de energia total via GGA. A escolha pela GGA se deve ao fato dela ser uma forma melhorada da LDA e por levar em conta aspectos não-locais (não-homogêneos) da densidade eletrônica no cálculo de energia de correlação e troca por elétron. O pseudopotencial utilizado foi o de norma conservada segundo o esquema de Troullier e Martins (TROULLIER; MARTINS, 1991).

Este pseudopotencial garante uma rápida convergência nos cálculos da energia total do sistema e, conseqüentemente, das propriedades deste em relação ao aumento das funções bases. Na otimização das geometrias, as estruturas foram relaxadas até que as forças de Hellmann-Feynman, (SOLER et al., 2002) fossem menores que $0,04 \text{ eV}/\text{Å}$ e todos os cálculos foram realizados com polarização de *spin* (do inglês: *spin polarized*). Como discutido na subseção 2.2.7, este programa necessita da escolha de uma base numérica que é obtida a partir dos pseudo-orbitais atômicos, para descrever as funções de onda dos sistemas. Em todos os nossos estudos utilizamos bases *double ζ* , complementada com um orbital polarização (DZP) (SANKEY; NIKLEWSKI, 1989). Esta base permite se ter uma boa expansão dos orbitais moleculares e

liberdade variacional

3.1 DESCRIÇÃO DAS ESTRUTURAS

De acordo com os artigos do Prof. Dr. Juan Carlos Gonzáles Pérez (VIANA et al., 2013a; VIANA et al., 2013b) resolvemos trabalhar com a estrutura tetragonal, conhecida como cassiterita. Criamos três tipos de estruturas puras, sendo denominadas S001, S101 e S110; e três tipos de estruturas com vacâncias de oxigênio, denominadas S001V, S101V e S110V. Os códigos 001, 101 e 110 correspondem a direção de crescimento nas direções 001, 101 e 110, respectivamente, tanto para estruturas puras quanto para as estruturas com vacâncias. A seguir temos a figura das estruturas com as respectivas direções de crescimento (Figura 2).

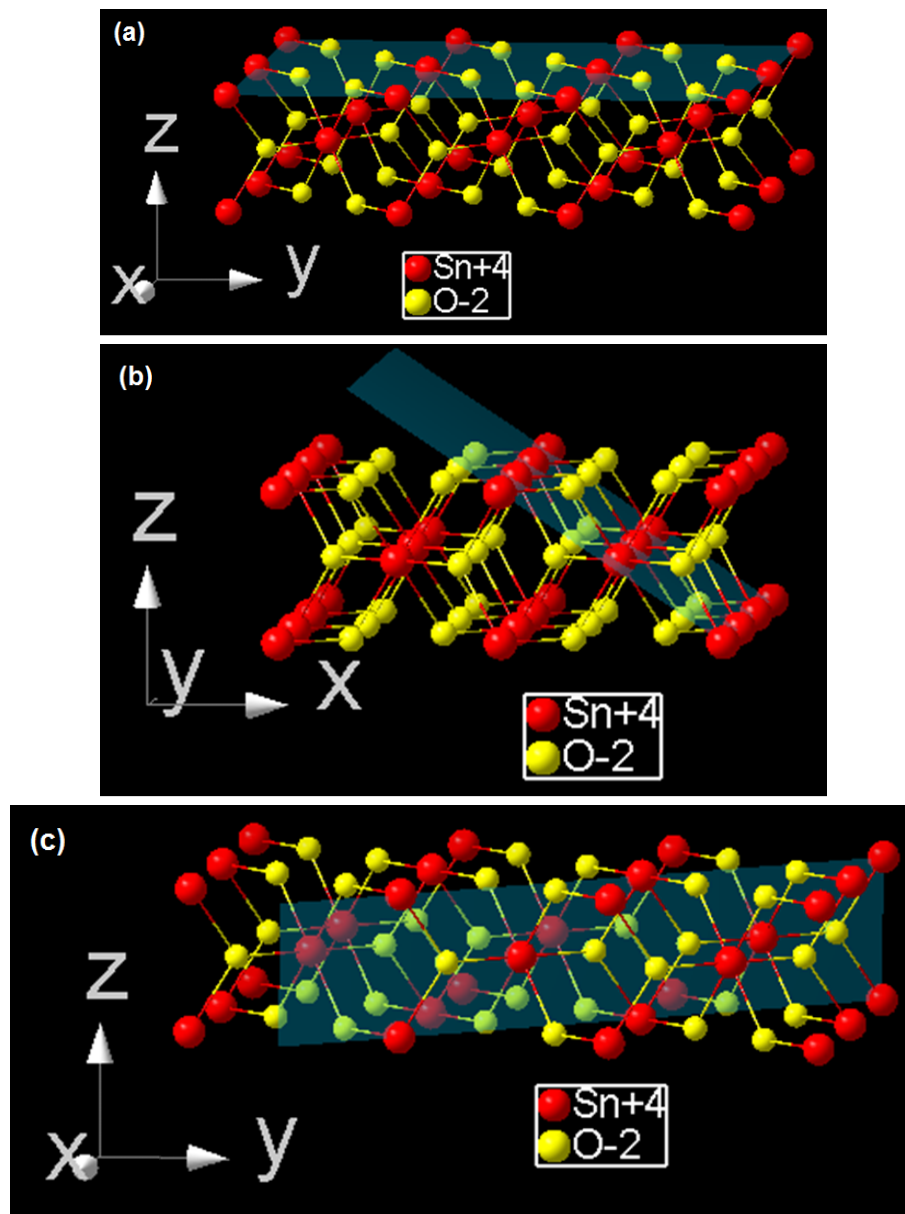


Figura 2 - Estrutura tetragonal do SnO_2 com as direções de crescimento: (a) direção 001, (b) direção 101 e (c) direção 110.

Fonte: do AUTOR.

Em todos cálculos foram utilizadas condições periódicas nas direções dos eixos x e y , e as nanofitas foram colocadas em uma caixa com dimensões $(5.695 \times 9.43 \times 16.908) \text{ \AA}$, para as estruturas S001 e S001V, com dimensões $(5.695 \times 9.43 \times 16.908) \text{ \AA}$ para S101 e S101V, e com dimensões $(6.668 \times 6.388 \times 17.960) \text{ \AA}$ para S110 e S110V; resultando em vácuos da ordem de 10 \AA na direção do eixo z , simulando uma supercélula (Figura 3).

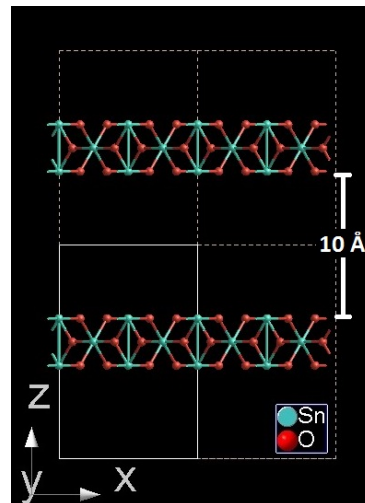


Figura 3 - Representação de duas células de nanofitas de SnO_2 e o vácuo criado entre as mesmas.

Fonte: do AUTOR.

3.2 TESTES DE CONVERGÊNCIA: GRID CUTOFF E NUMERO DE PONTOS-k

Primeiramente devemos escolher um valor de corte conhecido como *grid cutoff*, para a realização do *grid* desse espaço real. Logo foi realizado um estudo de convergência, visto que trabalhamos com três tipos de estruturas cristalinas inicialmente. Neste estudo de convergência variamos os valores de *grid cutoff* de 50 a 500 Ry. A Figura 4 apresenta os gráficos com o estudo de convergência. Observamos nestes gráficos que praticamente nos três casos a convergência foi atingida com um valor em torno de 250 Ry. Com isto, podemos escolher um valor de *grid cutoff* próximo a este valor de 250 Ry, sem comprometer a precisão dos resultados e utilizando um tempo computacional satisfatório. Logo escolhemos um valor de 300 Ry.

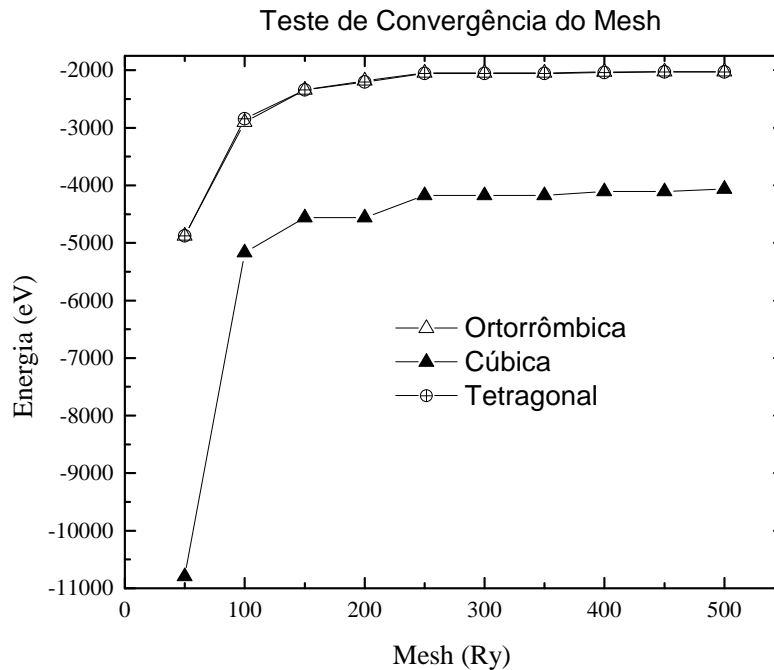


Figura 4 - Estudo de convergência do *grid cutoff* para as estruturas cristalinas ortorrômbica, tetragonal e cúbica do SnO_2 .

Fonte: do AUTOR.

Para simular e estudar sistemas periódicos, como materiais cristalinos, as condições estabelecidas também devem ser periódicas. Logo para conseguirmos medidas mais precisas das propriedades eletrônicas e ópticas das estruturas, realizamos um segundo estudo de convergência, onde variamos os pontos- k na primeira Zona de Brioullin, utilizando o esquema de pontos- k de Monkhorst-Pack (MONKHORST; PACK, 1976).

Na Figura 5 temos o estudo de convergência, apresentado por meio dos gráficos dos pontos k em função da energia. Observamos que a convergência foi atingida para as três estruturas, com valores baixos de pontos- k . Para uma maior precisão na descrição das propriedades eletrônicas dos sistemas, escolhemos 6 pontos- k nas direções x e y , e 1 na direção z , para todas as nanofitas.

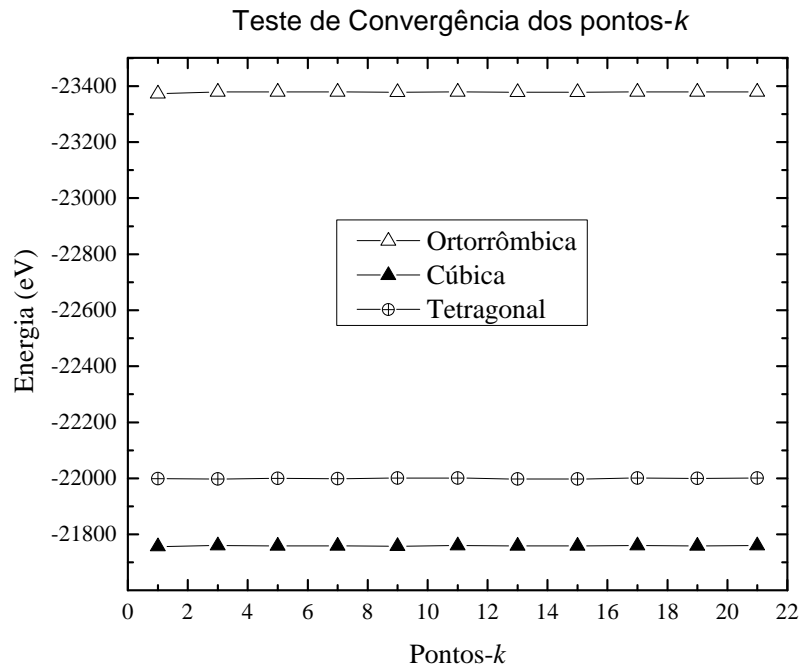


Figura 5 - Estudo de convergência dos pontos- k , para as estruturas cristalinas ortorrômbica, tetragonal e cúbica do SnO_2 .

Fonte: do AUTOR.

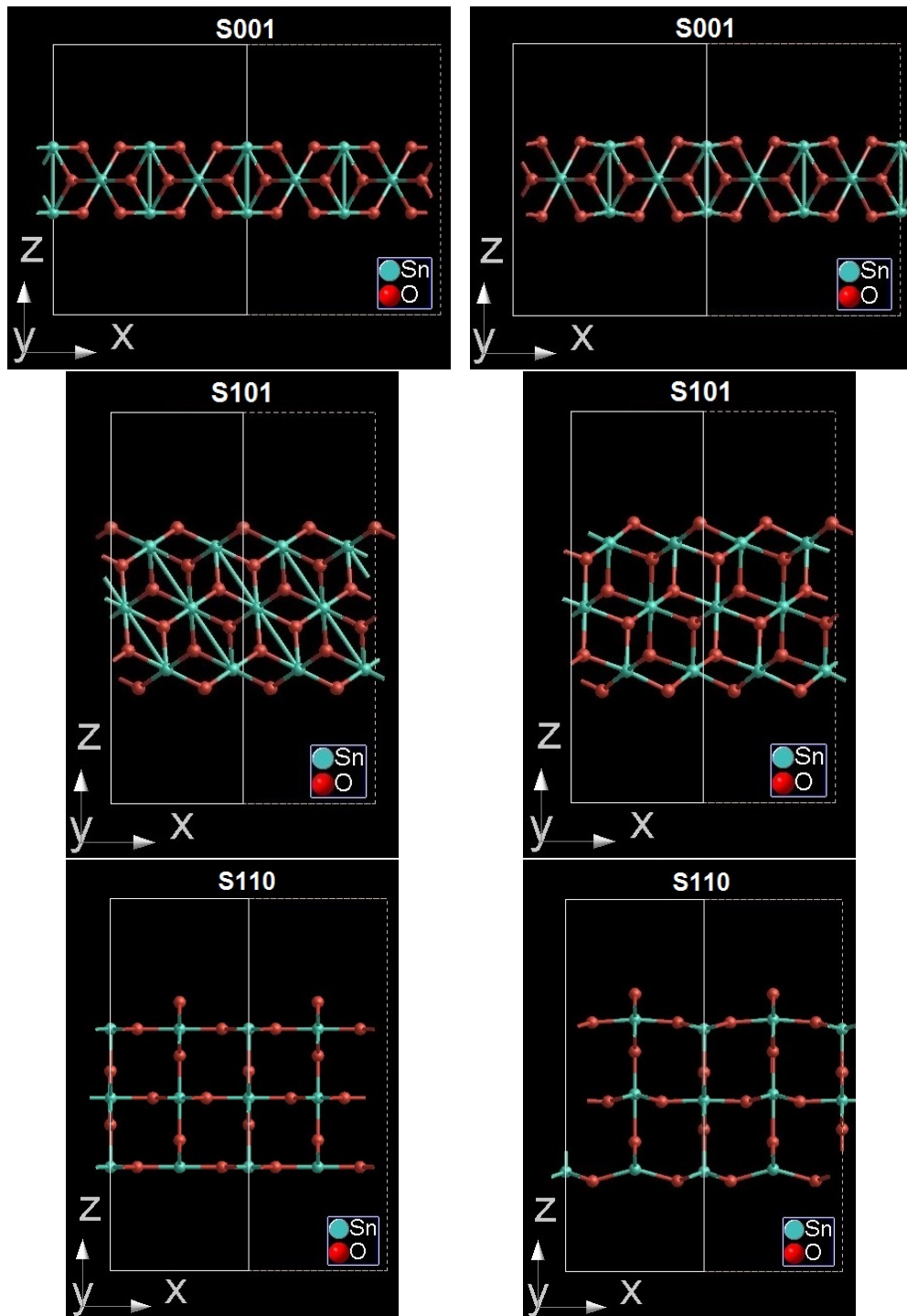
Realizada a escolha dos parâmetros como *grid cutoff* e pontos- k , nas próximas seções apresentamos a simbologia empregada para as estruturas utilizadas, os resultados, bem como, as análises das propriedades ópticas e eletrônicas. Porém, antes disto, realizamos um estudo de otimização das estruturas.

3.3 OTIMIZAÇÃO

Foi realizada uma otimização global de cada uma das nanofitas e estas nanofitas otimizadas estão apresentadas nas Figuras 6 e 7.

Na estrutura S001 a otimização mostrou um leve rearranjo no posicionamento dos átomos de oxigênio acima das extremidades, no entanto para as estruturas S101 e S110 os átomos de oxigênio e estanho foram rearranjados em toda sua supercélula, sem uma alteração

muito brusca se comparada as estruturas não otimizadas, veja Figura 6.

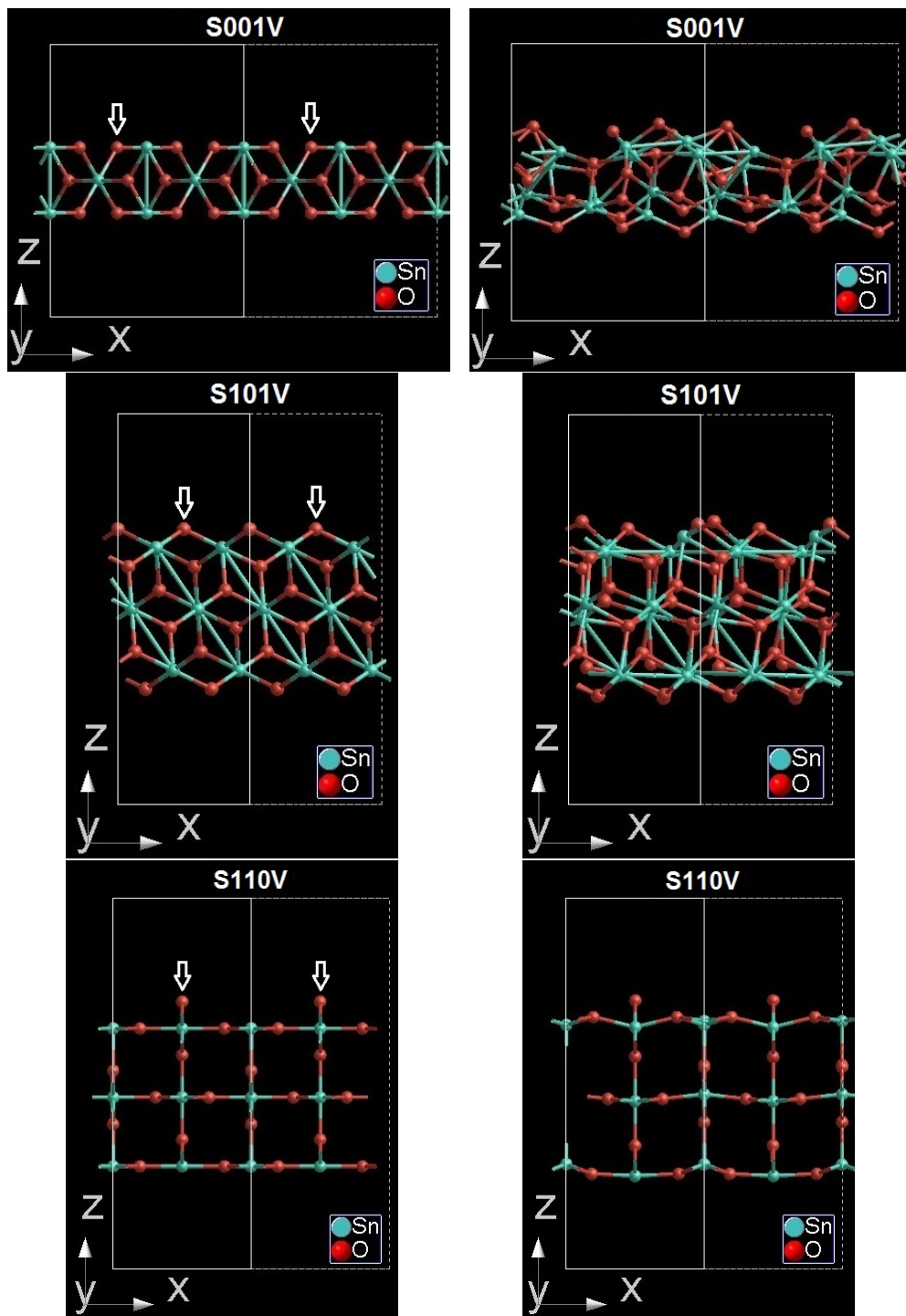


a) Estrutura pura sem
otimização.

b) Estrutura pura otimizada.

Figura 6 - Representação das nanofitas de SnO_2 , estruturas sem otimização e após otimização.
Fonte: do AUTOR.

A seguir mostraremos as estruturas com vacância de oxigênio sem otimização e após otimização. Na estrutura S001V, a otimização mostrou um rearranjo bem considerável no posicionamento dos átomos de oxigênio e de estanho em toda a supercélula. Nas estruturas S101V e S110V os átomos de oxigênio e estanho foram rearranjados em toda sua supercélula, mas sem uma alteração muito brusca se comparada as estruturas não otimizadas, veja a Figura 7.



a) Estrutura com vacância de oxigênio sem otimização.

b) Estrutura com vacância de oxigênio otimizada.

Figura 7 -Estruturas com vacâncias de oxigênio, sem otimização e após otimização. As setas nas estruturas estão indicando a posição das vacâncias de oxigênio.

Fonte: do AUTOR.

3.4 ESTUDO ELETRÔNICO

Partindo das estruturas otimizadas, analisamos as propriedades eletrônicas das estruturas puras e com vacâncias.

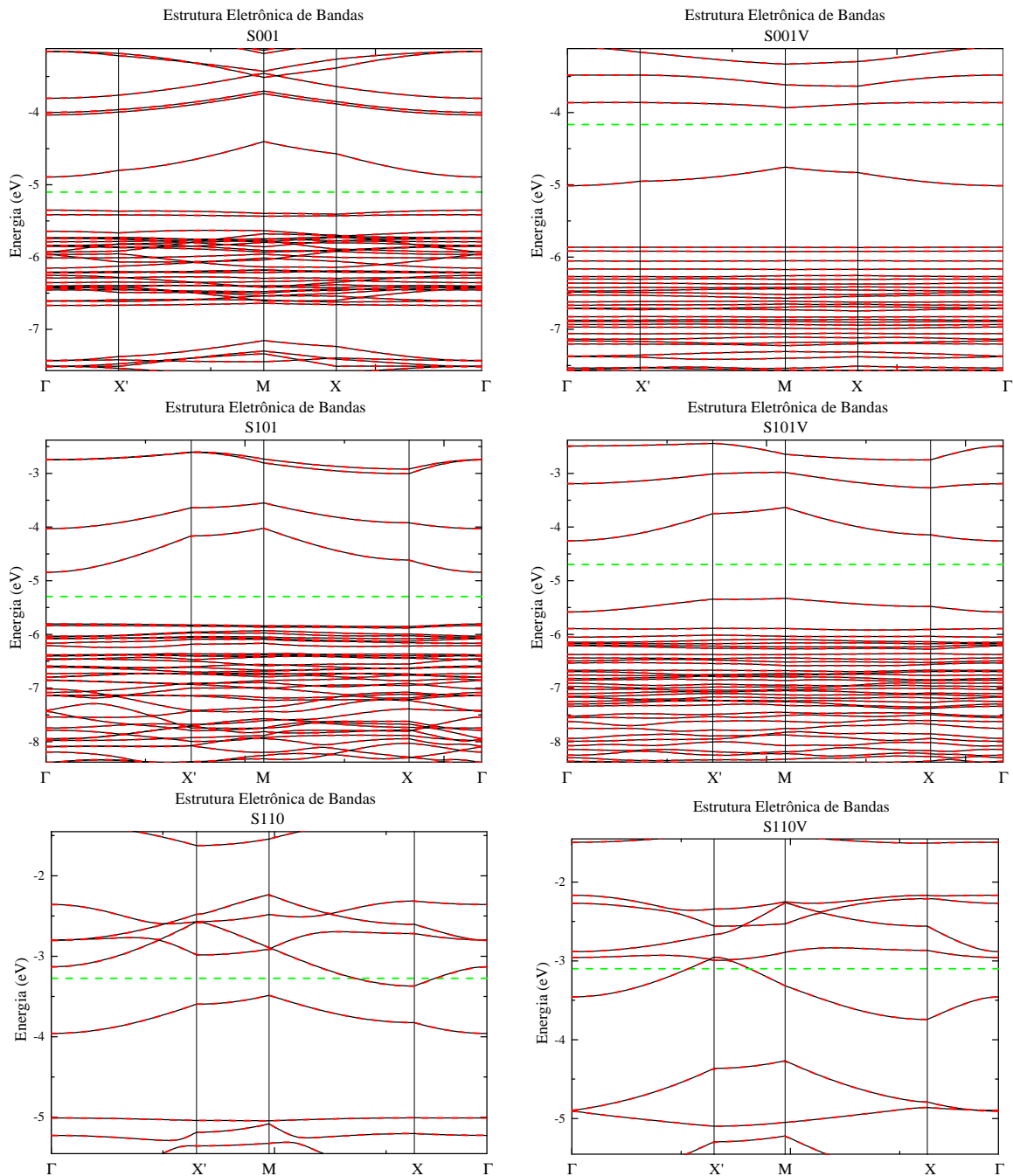
3.4.1 Estrutura Eletrônica de Bandas

Na Figura 8, temos apresentadas as estruturas eletrônicas de bandas para as estruturas puras e com vacâncias. Nela observamos que há três tipos de linhas: a linha sólida na cor preta que representa as bandas pertencentes ao *spin down*, a linha tracejada na cor vermelha que representa as bandas pertencentes ao *spin up* e também uma linha tracejada na cor verde que representa o nível de Fermi.

Tabela 1 - Energia de Fermi (eV) e gap (eV) no ponto Γ .

Energia de Fermi (eV) e gap (eV) no ponto Γ		
Estrutura	Energia de Fermi (eV)	gap (eV)
S001	-5,1016	0,4556
S001V	-4,1650	1,1517
S101	-5,2940	0,9385
S101V	-4,6960	1,1516
S110	-3,2733	0,8238
S110V	-3,0994	0,4990

Fonte: Do AUTOR.



a) Estrutura Pura.

b) Estrutura com Vacância.

Figura 8 - Estrutura Eletrônica de Bandas: a linha sólida na cor preta pertence as bandas para o *spin down*, a linha tracejada na cor vermelha pertence as bandas para o *spin up* e a linha tracejada na cor verde refere-se ao nível de Fermi.

Fonte: do AUTOR.

De acordo com os gráficos, as estruturas puras apresentam as bandas *spin up* e *spin down* sobrepostas, assim como as estruturas com vacâncias de oxigênio. Para calcular o fenômeno

da polarização de *spin* é feito o cálculo do momento magnético resultante (total) (ΔS), que é calculado pela diferença do somatório do *spins up* e *spins down*, como dado pela equação:

$$\Delta S = \sum \uparrow - \sum \downarrow. \quad (3.1)$$

Efetuada o cálculo do momento magnético resultante para todas as estruturas, obteve-se um valor nulo. Com base neste resultado e na observação da sobreposição das bandas *spin up* e *spin down*, temos que estas estruturas não apresentam nenhum caráter magnético. Visto que o momento magnético resultante é nulo, optamos por representar somente o *spin up* das estruturas nos gráficos a seguir.

Na Figura 8 podemos observar que o nível de Fermi sofreu alteração, assim como o gap (Γ) aumentou para as estruturas S001V e S101V, após a criação das vacâncias de oxigênio. Porém nas estruturas S110 e S110V o nível de Fermi praticamente não sofreu alteração e o valor do gap (Γ) diminuiu após a criação das vacâncias de oxigênio.

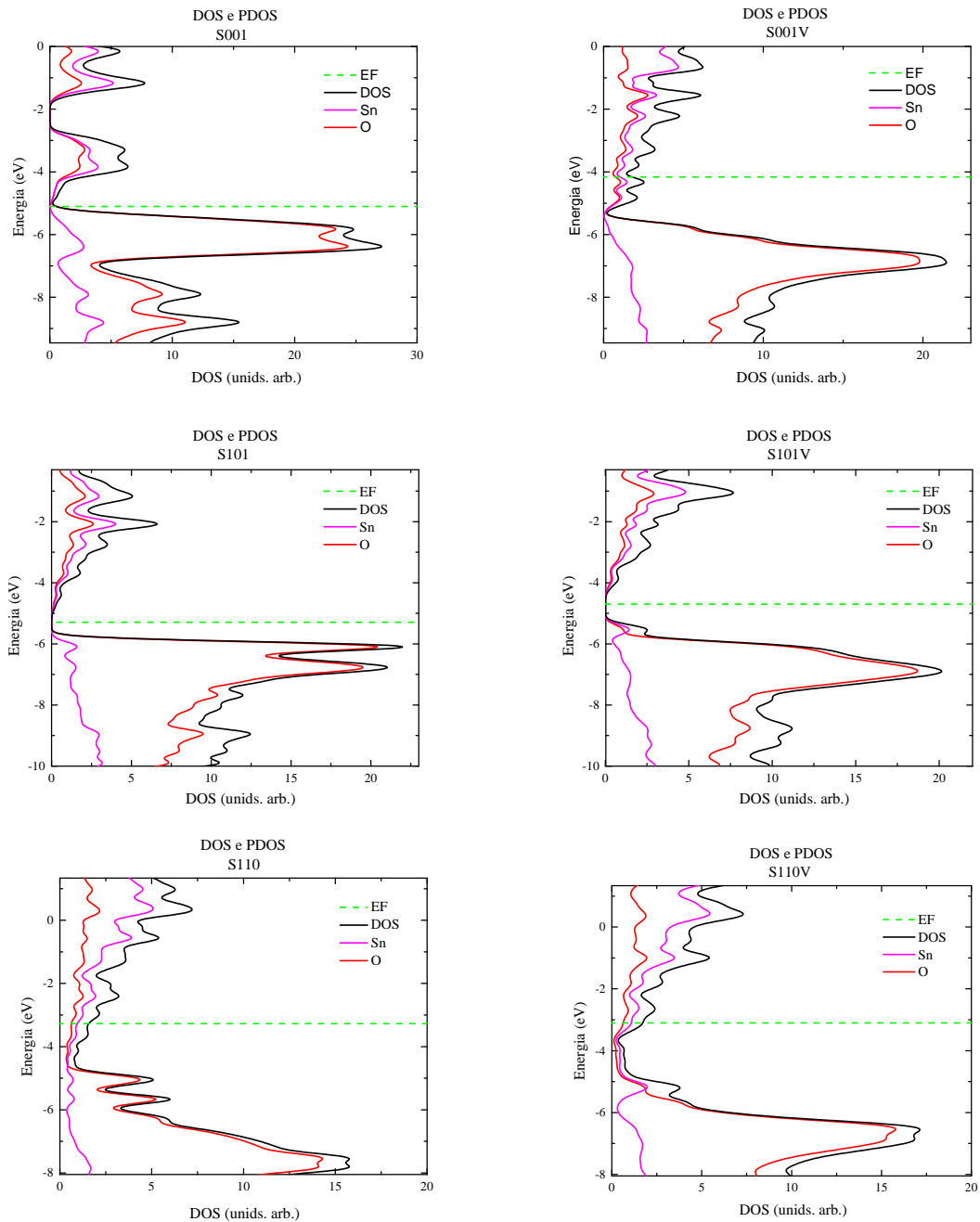
Analisando o caráter condutor das estruturas através dos gráficos, criamos a Tabela 1, onde temos os valores de *gap* e Energia de Fermi para as estruturas puras e com vacâncias. Com isto podemos observar que as estruturas S001, S001V, S101 e S101V apresentam caráter semiconductor. As estruturas S110 e S110V apresentam caráter metálico visto que ambas as bandas *spin up* e *spin down* cruzaram o nível de Fermi.

3.4.2 DOS e PDOS

Com a intenção de investigar e comparar as modificações nos estados disponíveis entre a estrutura pura com a estrutura com vacância de oxigênio, realizamos os cálculos da densidade de estados total (DOS) e da densidade de estado (projetada) parcial (PDOS), veja a Figura 9.

Nos gráficos da DOS e da PDOS tem-se a seguinte representação: estados eletrônicos

da configuração *spin up* estão situados à direita do zero do eixo x e estão representados por *DOS*; nas linhas que representam os gráficos da PDOS do átomo de estanho estão representados por *Sn (orbital)*, e para o átomo de oxigênio com representação de *O (orbital)*. E a linha tracejada na cor verde representa o nível de Fermi, representada por *EF*.



a) Estrutura Pura.

b) Estrutura com Vacância.

Figura 9 - Gráficos de DOS e PDOS para as estruturas puras e com vacâncias de oxigênio, para os átomos de estanho e oxigênio, onde estes átomos estão representados por Sn e O. Fonte: do AUTOR.

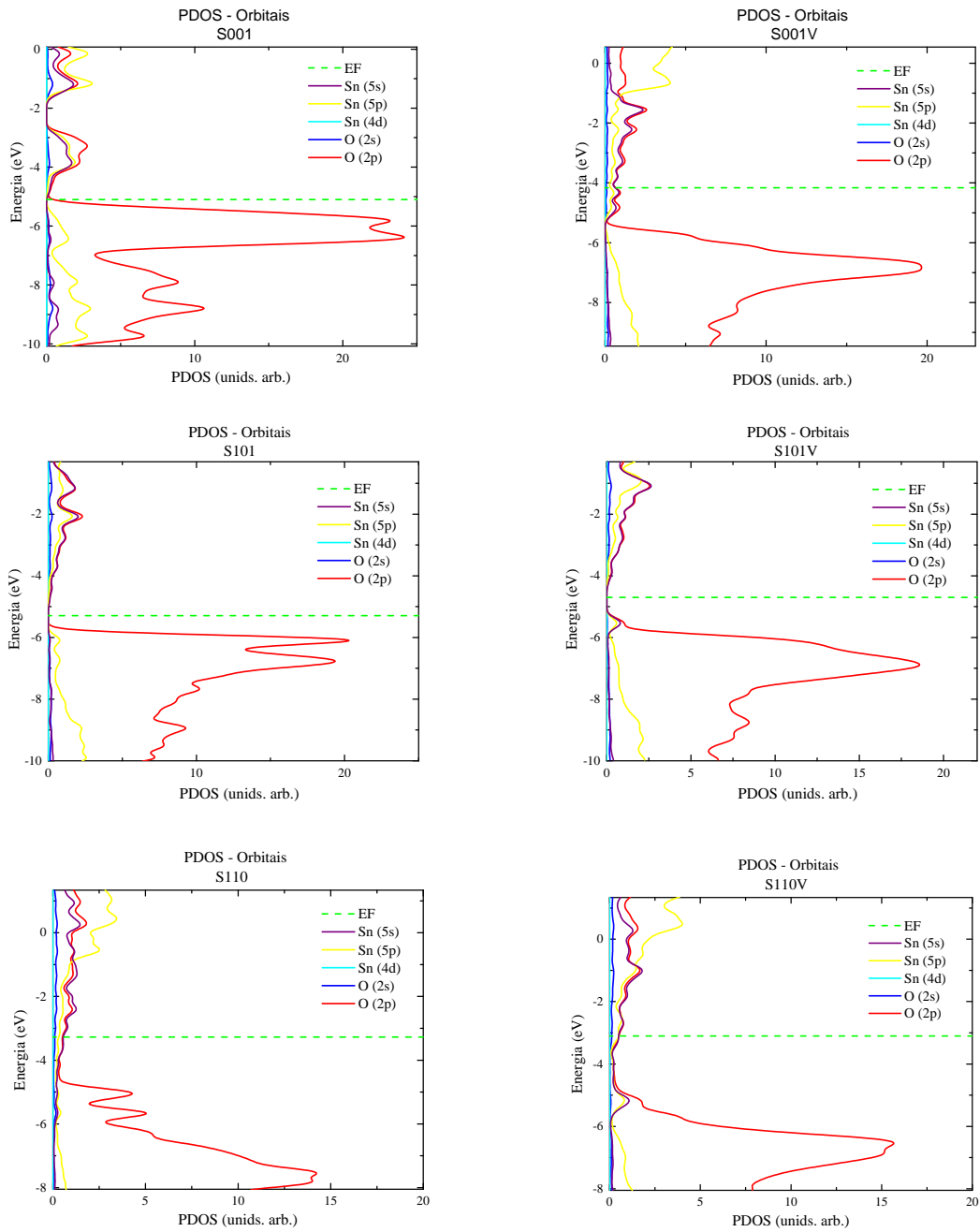
De acordo com os gráficos da Figura 9 podemos observar que para valores de energia abaixo do nível de Fermi, alguns picos desapareceram após a criação das vacâncias de oxigênio, para todas as estruturas estudadas. E o átomo que mais contribuiu para a DOS acima do nível

de Fermi foi o átomo de estanho e abaixo do nível de Fermi o átomo que mais contribuiu foi o átomo de oxigênio, isto pode ser observado em todas as estruturas.

3.4.3 PDOS - Orbitais

A Figura 10 mostra a densidade total de estados para *spin-up*, junto com as projeções dos estados para cada orbital, densidade projetada de estados, participante das ligações químicas.

Notamos que acima do nível de Fermi o orbital 5p do átomo de estanho foi quem mais contribuiu para a densidade de estados, porém abaixo do nível de Fermi o orbital que mais contribuiu para a densidade de estados foi o orbital 2p do átomo de oxigênio. Isto pode ser notado em todas as estruturas puras e com vacância de oxigênio.



a) Estrutura Pura.

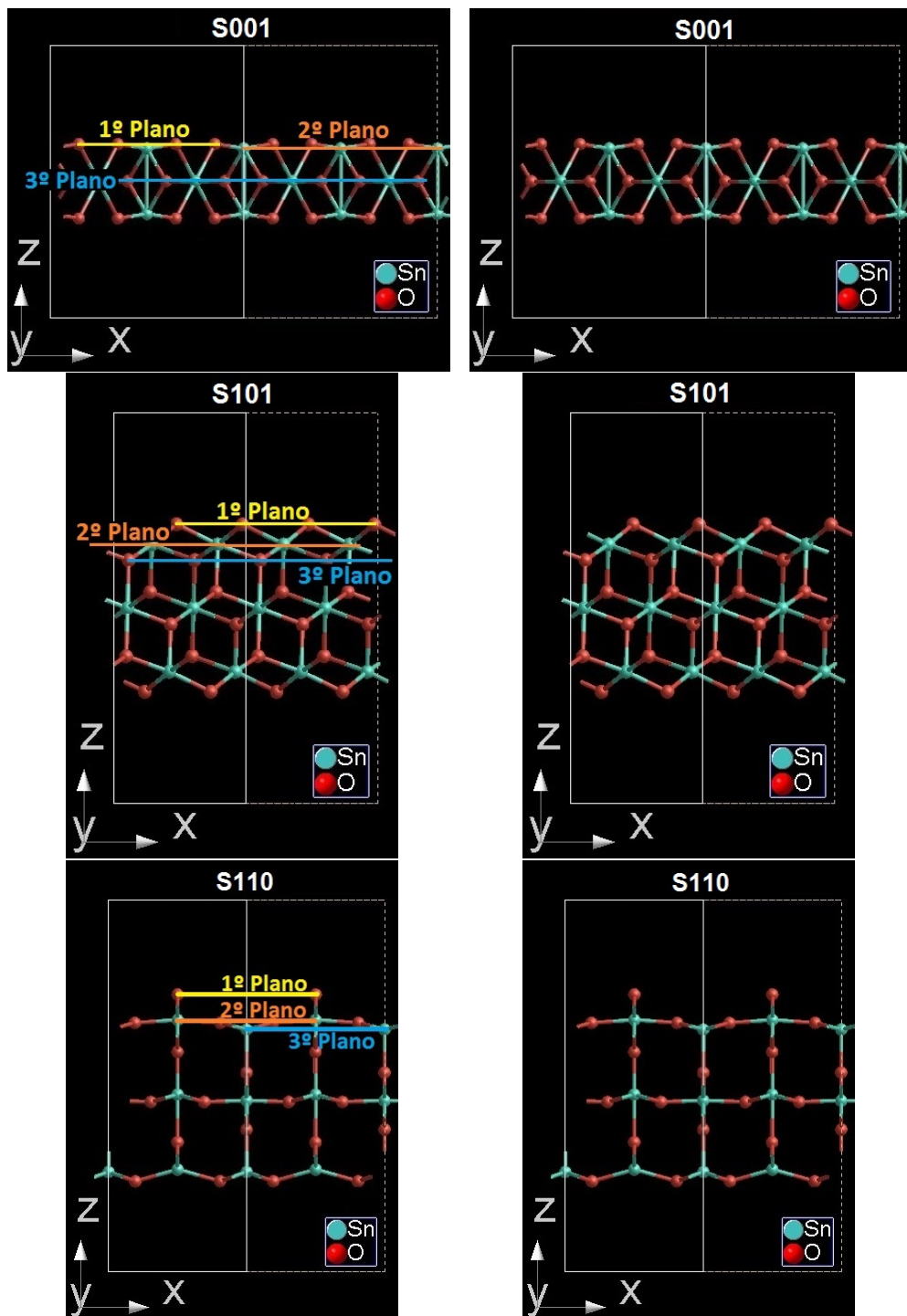
b) Estrutura com Vacância.

Figura 10 - Gráficos de PDOS para átomos de estanho e oxigênio, para as estruturas puras e com vacâncias de oxigênio, onde esses elementos estão representados por Sn e O.
 Fonte: do AUTOR.

3.4.4 Densidade Eletrônica Diferencial

Para compreendermos o caráter das ligações formadas e um possível caminho da corrente elétrica, realizamos os cálculos da diferença da densidade eletrônica e a estudamos através dos mapas de contorno da diferença da densidade de carga ($\delta\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) - \rho_{atm}(\vec{r})$, sendo $\rho_{atm}(\vec{r})$ a densidade de carga atômica).

Os planos selecionados para os cálculos da diferença de densidade eletrônica são mostrados na Figura 11. A mesma forma utilizada para as estruturas puras foi utilizada para as estruturas com vacâncias de oxigênio, ou seja, o 1º Plano, o 2º Plano e o 3º Plano, correspondem ao 1º plano atômico, ao 2º plano atômico e ao 3º plano atômico, respectivamente, onde estes planos interceptam somente átomos de Sn ou átomos de O, ou os dois tipos de átomos ao mesmo tempo. Esses planos são perpendiculares ao eixo z e conseqüentemente paralelos ao plano xy.



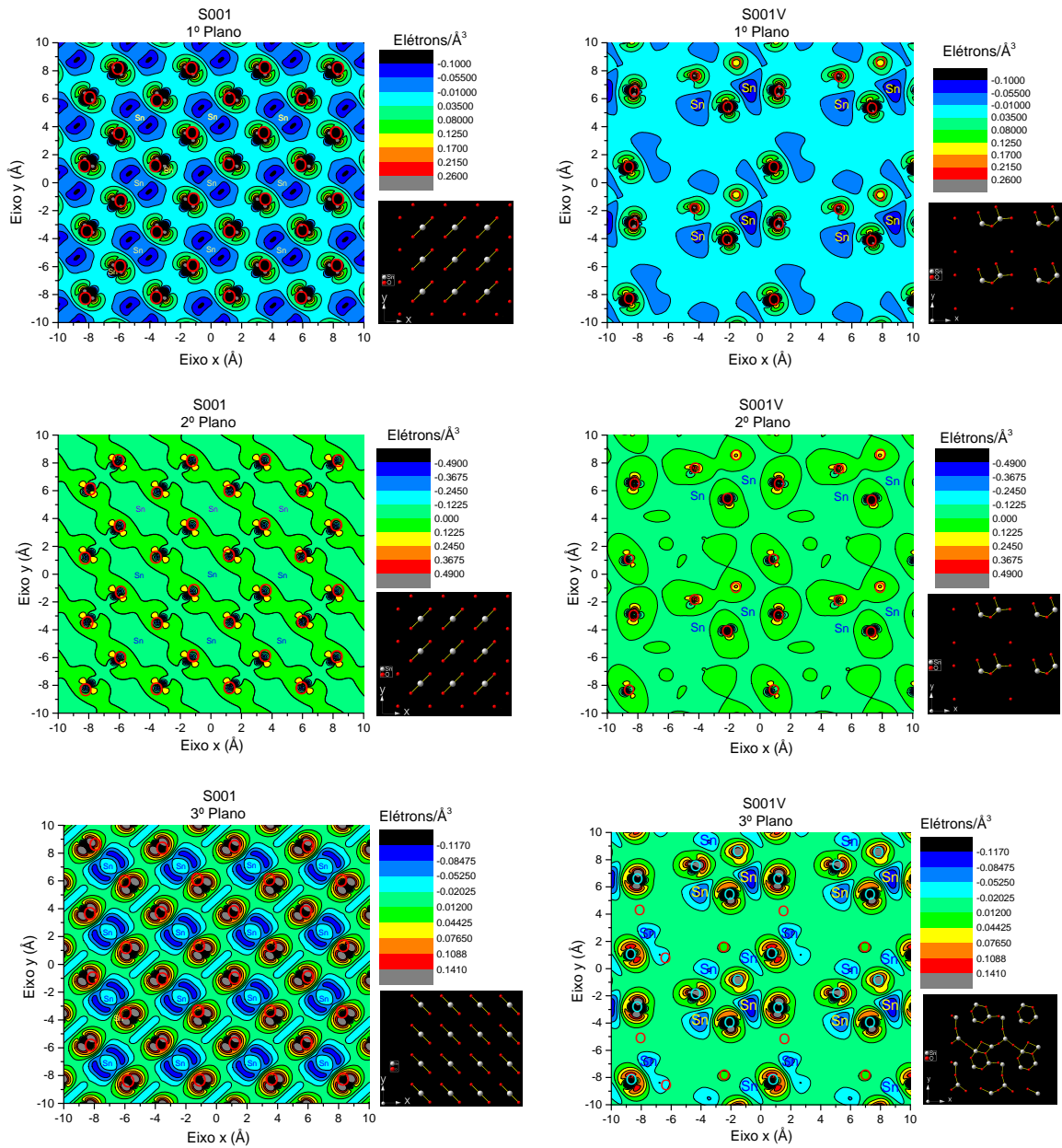
a) Planos selecionados para
o cálculo da $\delta\rho(\vec{r})$.

b) Estruturas puras
otimizadas.

Figura 11 - Planos utilizados para os cálculos da diferença de densidade eletrônica, das estruturas S001, S101 e S110 com estruturas já otimizadas. O 1º plano (amarelo) intercepta os átomos do 1º plano atômico, o 2º plano (laranja) intercepta os átomos do 2º plano atômico e o 3º plano (azul) os átomos que formam o 3º plano atômico.

Fonte: do AUTOR.

Foi realizado o cálculo da diferença da densidade eletrônica de cargas para cada uma das estruturas puras e com vacâncias de oxigênio, como mostrado nas Figuras 12, 13 e 14.

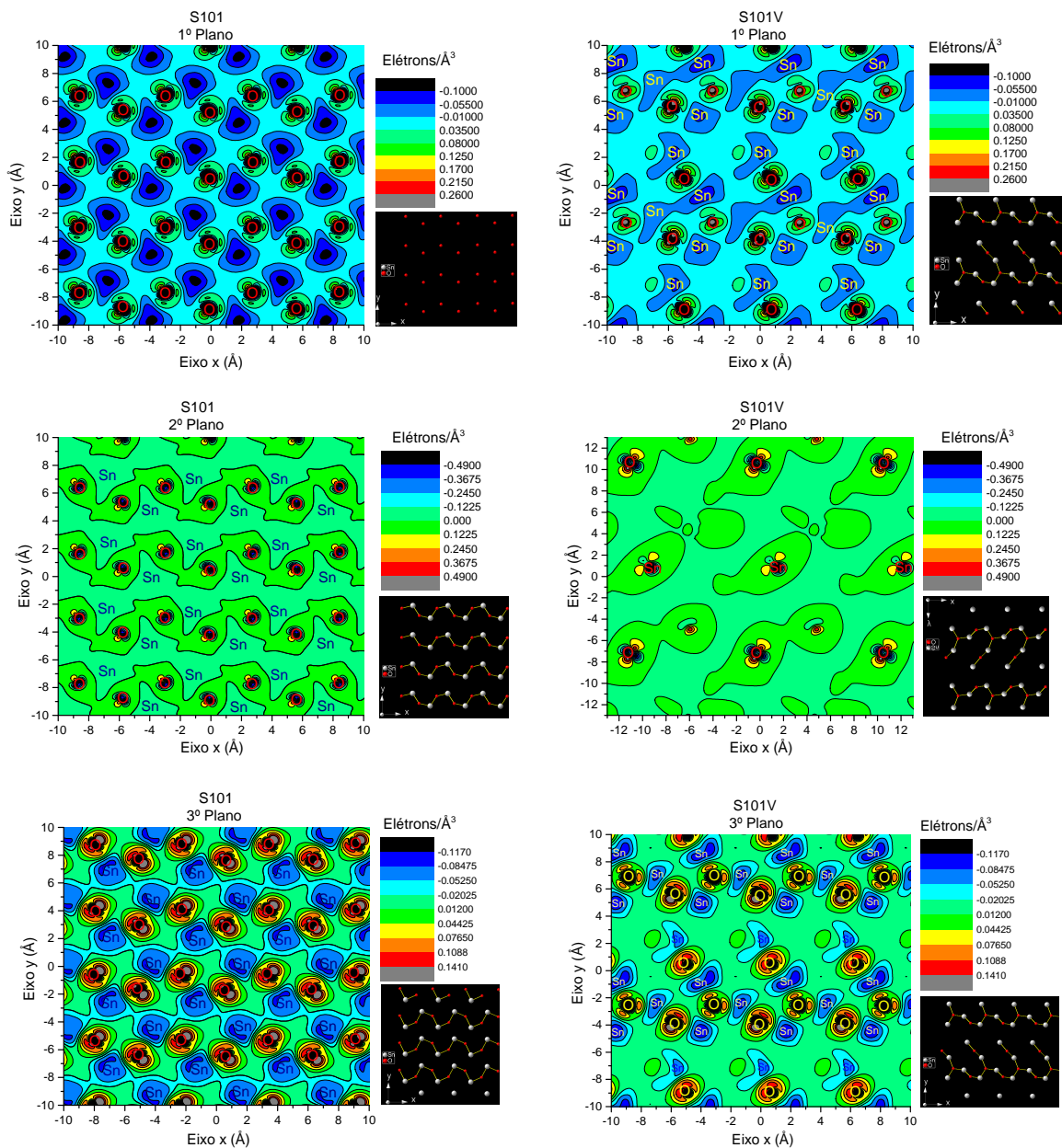


a) Estrutura pura.

b) Estrutura com Vacância.

Figura 12 - Mapa de contorno da diferença da densidade eletrônica de cargas $\delta\rho(\vec{r})$:
Os átomos de estanho e oxigênio estão indicados por Sn e O, respectivamente.

Fonte: do AUTOR.

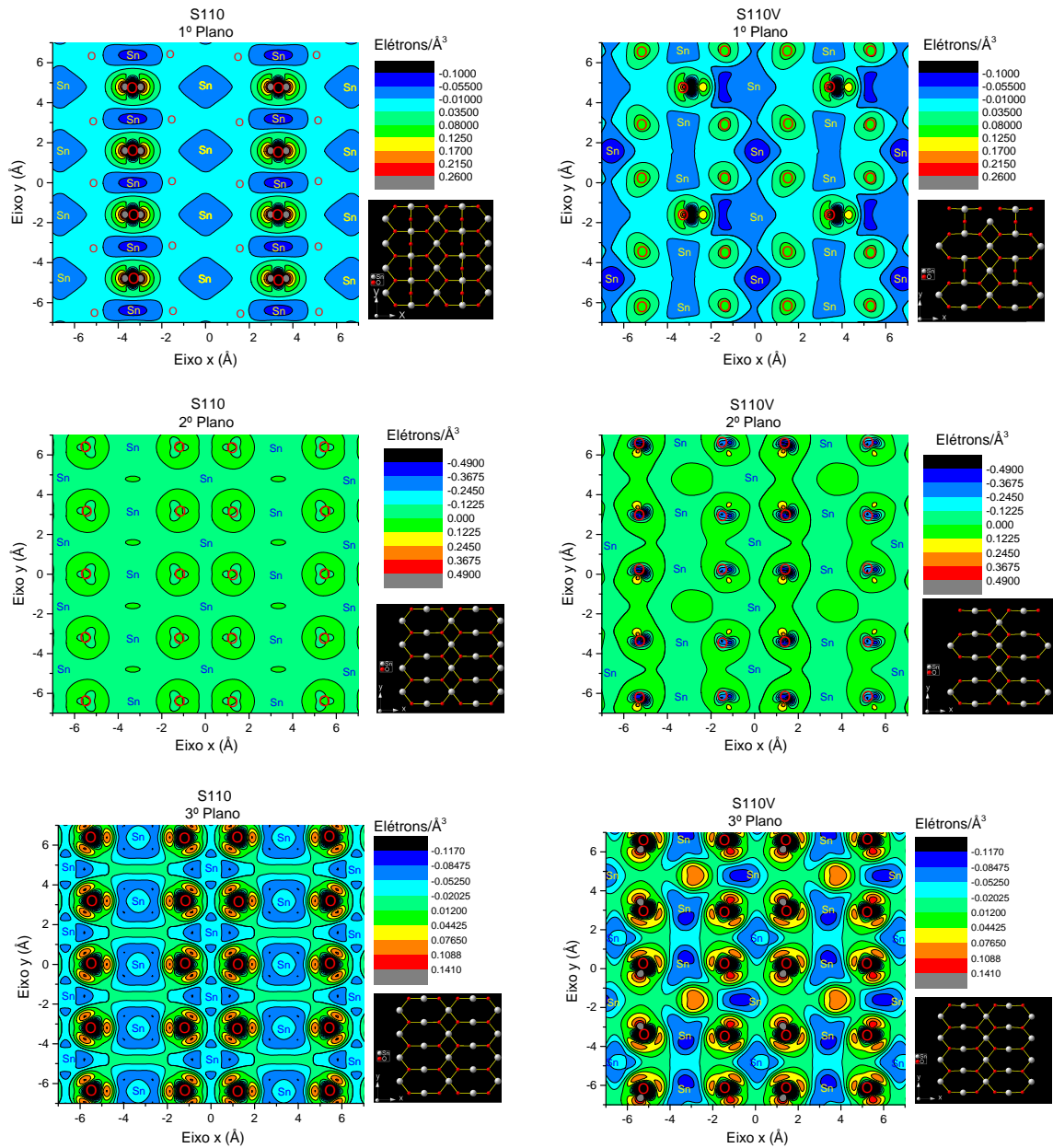


a) Estrutura pura.

b) Estrutura com Vacância.

Figura 13 - Mapa de contorno da diferença da densidade eletrônica de cargas $\delta\rho(\vec{r})$: Os átomos de estanho e oxigênio estão indicados por Sn e O, respectivamente.

Fonte: do AUTOR.



a) Estrutura pura.

b) Estrutura com Vacância.

Figura 14 - Mapa de contorno da diferença da densidade eletrônica de cargas $\delta\rho(\vec{r})$: Os átomos de estanho e oxigênio estão indicados por Sn e O, respectivamente.

Fonte: do AUTOR.

No mapa de contorno para as estruturas S101 e S110V, podemos notar um acúmulo de cargas em torno dos átomos de estanho no 3º e 1º plano atômico da célula, respectivamente, sugerindo que por meio deste átomo fluirá a corrente elétrica; já nos demais mapas de contorno a condução da corrente elétrica será por *hopping* (VIANA et al., 2012). Logo a vacância de oxigênio proporcionou uma maior densidade de cargas em torno do átomo de estanho.

3.5 PROPRIEDADES ÓPTICAS

Os fenômenos ópticos, por exemplo, como reflexão, refração e absorção são representadas por coeficientes mensuráveis, denominados de constantes ópticas. Na realidade não se tratam de constantes, mas de funções escalares que dependem da frequência da radiação incidente.

Para caracterizarmos opticamente uma nanofita de SnO_2 , devemos realizar um estudo completo do comportamento dessas constantes ópticas em função da frequência da radiação incidente sobre este material. A maneira mais precisa de se conhecer essas constantes ópticas é através de medidas diretas realizadas em laboratório. No entanto dificuldades em se conseguir e manter sob estrito controle as condições experimentais ideais, assim como, contar com equipamentos de muito alta precisão e repetibilidade necessários à realização de tais experimentos, nos leva a buscar a melhor compreensão teórica possível. Logo nós utilizamos um estudo teórico sobre essas constantes ópticas. A seguir apresentamos as propriedades ópticas calculadas.

Em nossas simulações efetuamos cálculos em um intervalo de energia entre 0 a 70 eV. Este intervalo abrange desde a região de microondas, infravermelho, da luz visível e parte do ultravioleta do espectro eletromagnético, veja a Tabela 2.

Tabela 2 - Espectro Eletromagnético e energia correspondente a cada região.

Espectro de Radiação Eletromagnética				
Região	Comp. Onda (Å)	Comp. Onda (cm)	Frequência (Hz)	Energia (eV)
Rádio	$> 10^9$	> 10	$< 3 \cdot 10^9$	$< 10^{-5}$
Micro-ondas	$10^9 - 10^6$	$10 - 0,01$	$3 \cdot 10^9 - 3 \cdot 10^{12}$	$10^{-5} - 0,01$
Infra-vermelho	$10^6 - 7000$	$0,01 - 7 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{12} - 4,3 \cdot 10^{14}$	$0,01 - 2$
Visível	$7000 - 4000$	$7 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{14} - 7,5 \cdot 10^{14}$	$2 - 3$
Ultravioleta	$4000 - 10$	$4 \cdot 10^{-5} - 10^{-7}$	$7,5 \cdot 10^{14} - 3 \cdot 10^{17}$	$3 - 10^3$
Raios-X	$10 - 0,1$	$10^{-7} - 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{17} - 3 \cdot 10^{19}$	$10^3 - 10^5$
Raios Gama	$< 0,1$	$< 10^{-9}$	$> 3 \cdot 10^{19}$	$> 10^5$

Fonte: Do AUTOR.

3.5.1 Função Dielétrica

A radiação eletromagnética incidente, descrita pelas equações para \vec{E} e \vec{H} propagando na direção do eixo x, através de um semiconductor homogêneo, tendo uma permeabilidade μ , constante dielétrica ϵ e uma condutividade elétrica σ , obedece as equações de Maxwell.

$$\nabla \times \vec{H} - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \frac{4\pi}{c} \vec{j} \quad (3.2)$$

$$\nabla \times \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad (3.3)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = 0 \quad (3.4)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (3.5)$$

onde assumimos que a densidade de carga é zero. Conseguimos obter a função dielétrica complexa (ϵ), dada por:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega). \quad (3.6)$$

A parte imaginária (ϵ_2) da função dielétrica é encontrada por:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4e^2}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int d\vec{k} \left| \vec{e} \cdot \vec{M}_{vc} \right|^2 \delta(\epsilon_c - \epsilon_v - \hbar\omega), \quad (3.7)$$

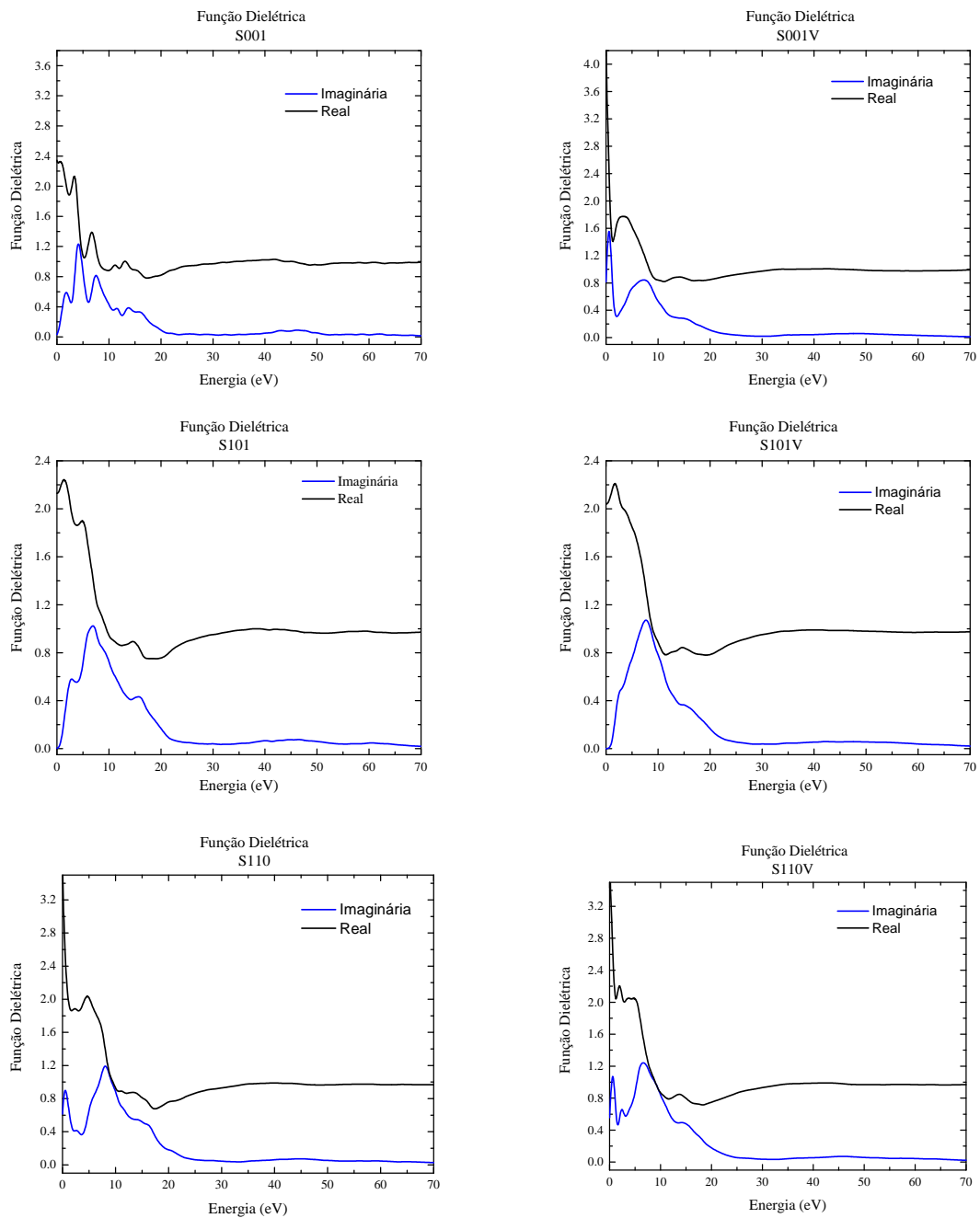
onde \vec{e} é o vetor unitário de polarização na direção do campo elétrico incidente, \vec{k} é o vetor de onda da radiação incidente, ω a sua frequência, ϵ_c é um estado da banda da condução, ϵ_v é um estado da banda de valência e o produto $\vec{e} \cdot \vec{M}_{vc}$ é um elemento de matriz do operador momento projetado na direção do campo elétrico.

E a parte real (ϵ_1) pode ser obtida através das relações de Kramers-Kronig (KUZMENKO, 2005):

$$\epsilon_1(\omega) = \delta_{ij} + \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega, \quad (3.8)$$

onde a integral acima é uma integral de Cauchy e \mathcal{P} denota o seu valor principal. Essa relação conecta a parte real de uma função complexa analítica a uma integral contendo a parte imaginária da função e vice-versa.

Usando o SIESTA calculamos as partes real e imaginária da função dielétrica para as estruturas, puras e com vacâncias de oxigênio. A seguir serão apresentados os gráficos para a função dielétrica complexa na Figura 15.



a) Estrutura pura.

b) Estrutura com Vacância.

Figura 15 - Função dielétrica: a linha na cor azul representa a parte imaginária e a linha na cor preta representa a parte real.

Fonte: do AUTOR.

Nos gráficos apresentados na Figura 15 podemos observar que após a criação das vacâncias de oxigênio, que os gráficos mostraram-se mais suaves, com menos picos se comparados as estruturas puras.

3.5.2 Índice de Refração Complexo (n_c)

O índice de refração é uma quantidade complexa descrita pela equação,

$$n_c = n_1 + in_2, \quad (3.9)$$

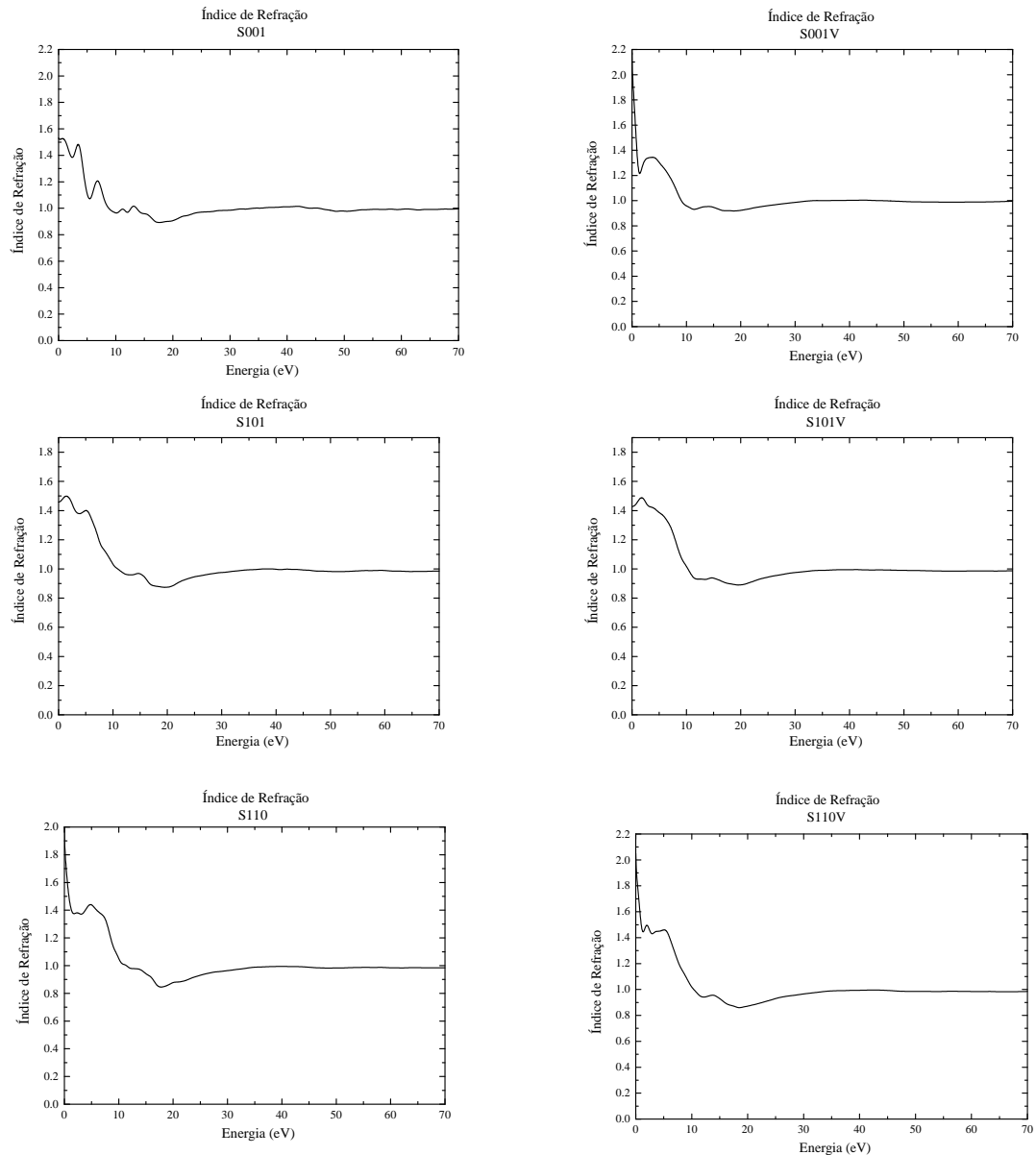
onde n_1 é a parte real e n_2 é a parte imaginária. Sendo que n_1 é o índice de refração normal e n_2 é o coeficiente de extinção, obtidos por,

$$n_1 = \left\{ \left(\frac{1}{2} \right) \left[\epsilon_1 + \left(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2 \right)^{1/2} \right] \right\}^{1/2} \quad (3.10)$$

e

$$n_2 = \left\{ \left(\frac{1}{2} \right) \left[-\epsilon_1 + \left(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2 \right)^{1/2} \right] \right\}^{1/2} \quad (3.11)$$

Com isto calculamos o índice de refração complexo e a seguir serão apresentados os gráficos na Figura 16.



a) Estrutura pura.

b) Estrutura com Vacância.

Figura 16 - Índice de refração complexo: a linha sólida na cor preta representa o índice de refração complexo.

Fonte: do AUTOR.

Nos gráficos apresentados na Figura 16 podemos observar que após a criação das vacâncias de oxigênio, que estes gráficos tornaram-se mais contínuos. E a estrutura S001V teve um leve aumento em relação a estrutura S001, no valor do índice de refração para valores inferiores a 2 eV.

3.5.3 Coeficiente de Absorção (α)

A absorção da luz descrita pelo coeficiente de absorção, é definido como a fração da intensidade absorvida por unidade de comprimento do meio, com a luz se propagando na direção x (HONG, 1989),

$$dI = -\alpha dx I(x), \quad (3.12)$$

ou reescrevendo-a:

$$\alpha = 4\pi \frac{\nu}{c} n_2. \quad (3.13)$$

Onde podemos calcular o coeficiente de absorção utilizando as equações 3.11 e 3.13, escrevendo-o em função das partes real e imaginária da constante dielétrica.

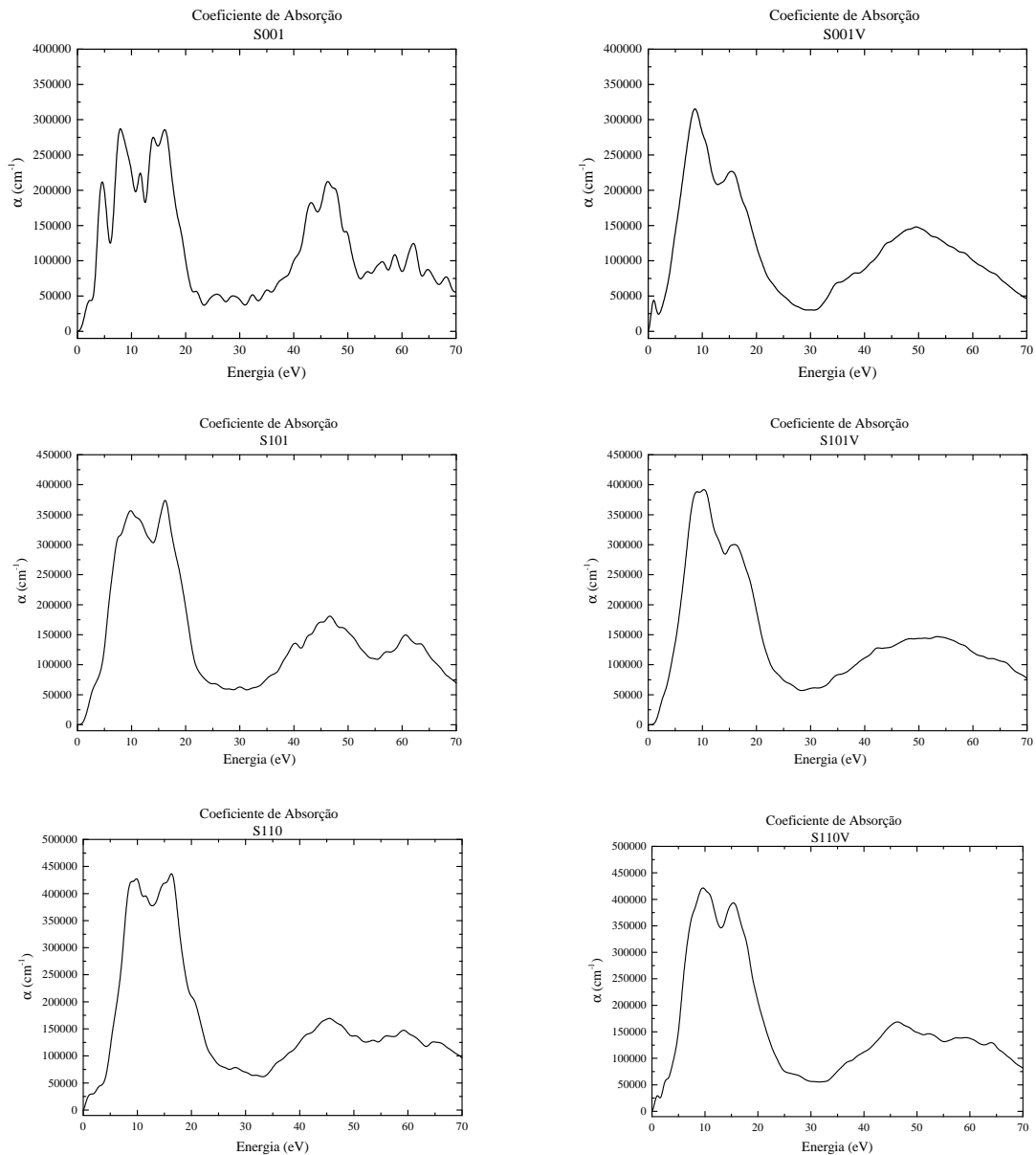
$$\alpha = \sqrt{2} \frac{\omega}{c} \left[-\epsilon_1 + \left(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2 \right)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (3.14)$$

A relação entre a transmissão de luz e a espessura da camada do meio absorvente é dada pelo enunciado: “A intensidade da luz emitida decresce exponencialmente à medida que a espessura do meio absorvente aumenta aritmeticamente”, conhecido como a Lei de Beer. De acordo com o enunciado da Lei de Beer temos:

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x}, \quad (3.15)$$

onde I é a intensidade da luz transmitida, I_0 é a intensidade da luz incidente, α é a constante denominada coeficiente de absorção vista anteriormente e x é a espessura do material. Lembrando que o coeficiente de absorção é uma função fortemente dependente da frequência.

Dessa forma calculamos o coeficiente de absorção e a seguir serão apresentados os gráficos na Figura 17, para as estruturas puras e com vacâncias de oxigênio.



a) Estrutura pura.

b) Estrutura com Vacância.

Figura 17 - Coeficiente de Absorção: a linha sólida na cor preta representa o coeficiente de absorção.

Fonte: do AUTOR.

Ao observarmos os gráficos acima, notamos que o coeficiente de absorção cresce em uma taxa muito alta na região de 0 a 10 eV. No entanto o coeficiente de absorção diminui entre 17 e 15 eV, onde próximo a 15 eV volta a aumentar, porém em uma taxa mais baixa. Logo as nanofitas absorvem mais na região do visível e parte da região do ultra-violeta. A seguir temos

a Figura 18, onde está representado o gráfico de índice de absorção obtido experimentalmente (ROMAN et al., 2006; SUNDARAM; BHAGAVAT, 1981) para comparação com a metodologia utilizada neste trabalho.

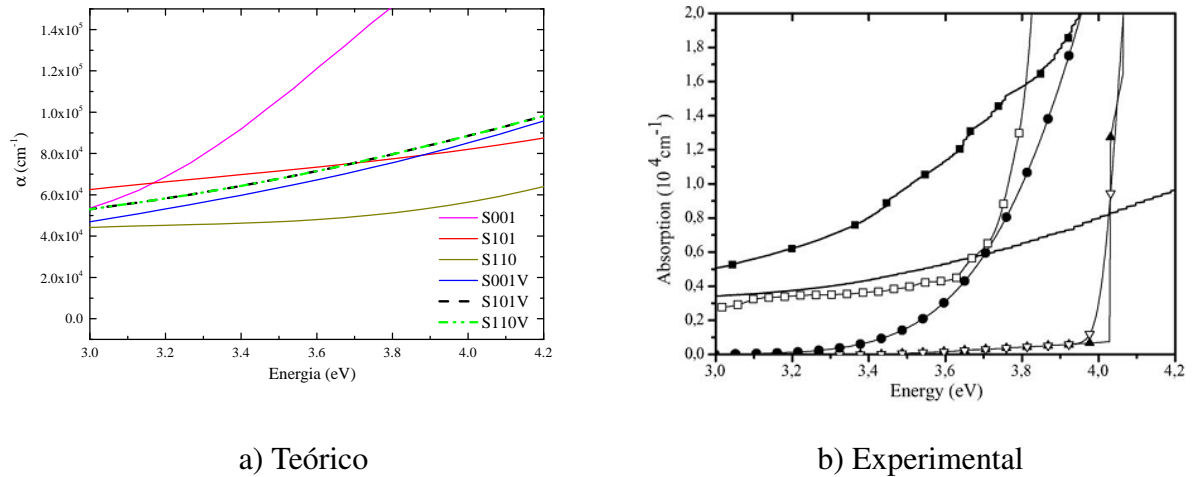


Figura 18 - Coeficiente de absorção: a) gráficos de coeficiente de absorção para as estruturas puras e com vacâncias de oxigênio, b) Gráficos do coeficiente de absorção para filmes finos de SnO_2 obtidos experimentalmente; representados por linha sólida e com linha sólida acompanhada de quadrados preenchidos na cor preta.

Fonte: ROMAN, L. et al. Applied Surface Science, v. 252, p. 5363, 2006.

Nossos cálculos foram realizados em um intervalo de 0 a 70 eV de energia para onda eletromagnética incidente, na região do infra-vermelho e parte do ultra-violeta podemos notar que nossos resultados estão de acordo com a literatura.

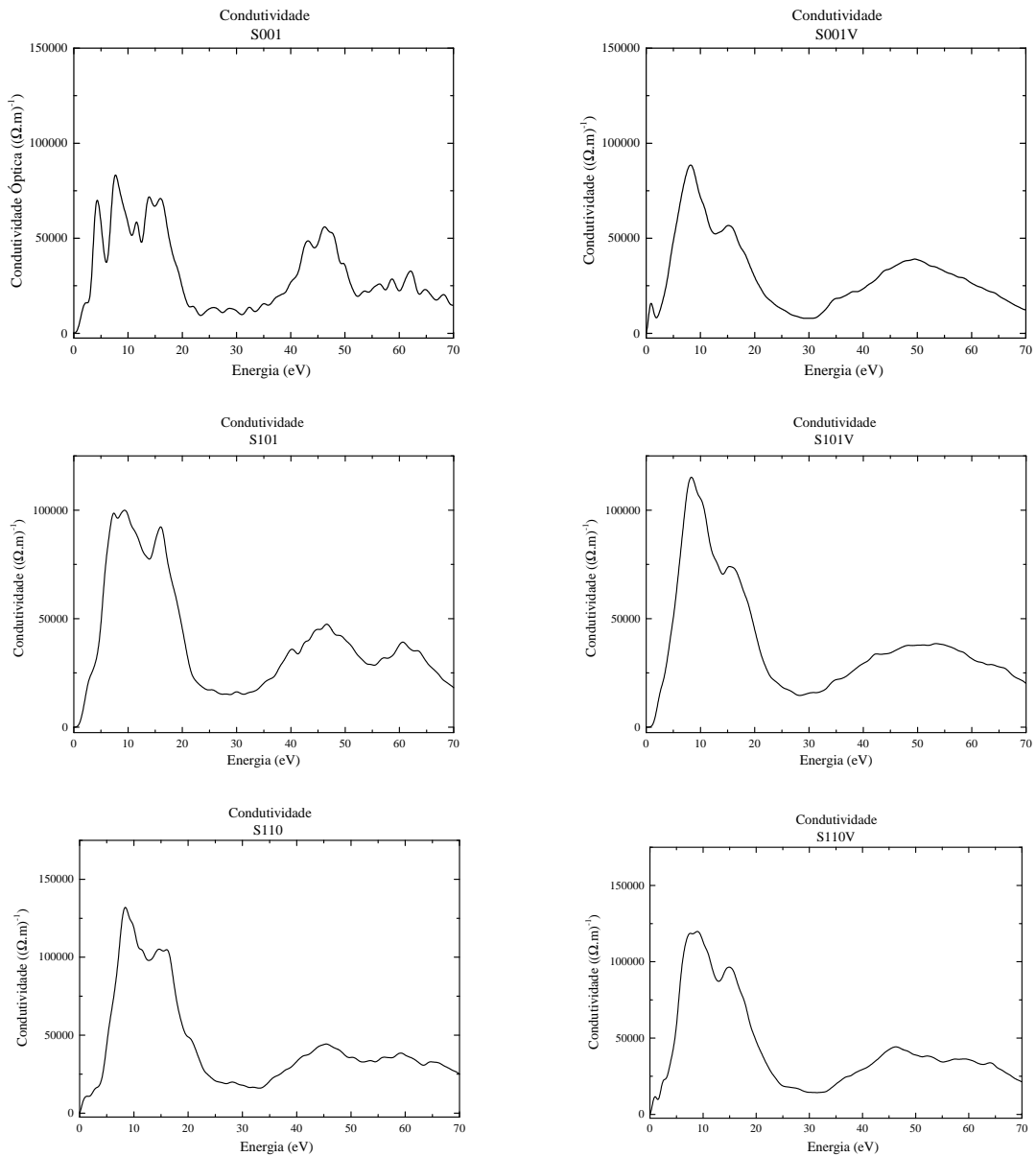
3.5.4 Condutividade Óptica Complexa

A condutividade óptica complexa (σ_c) é dada por:

$$\sigma_c = -\frac{\epsilon \omega i}{4\pi}. \quad (3.16)$$

Os espectros de condutividade óptica correspondem a transições eletrônicas de estados ocupados na banda de valência para estados desocupados na banda de condução. Visto que uma das propriedades estudadas e utilizadas é a fotocondutividade em nanofitas de SnO_2 (VIANA et al., 2013b) para desenvolvimento de sensores de gases, com isto calculamos a condutividade óptica das estruturas puras e com vacâncias de oxigênio. De acordo com os gráficos podemos observar transferências de cargas entre 5 e 20 eV, onde os picos nos gráficos representam estas transferências de cargas. Podemos notar que nos gráficos das estruturas com vacâncias de oxigênio alguns picos desapareceram.

Os gráficos de condutividade óptica serão apresentados a seguir na Figura 19, para as estruturas puras e com vacâncias de oxigênio.



a) Estrutura pura.

b) Estrutura com Vacância.

Figura 19 - Condutividade Óptica Complexa: a linha sólida na cor preta representa a condutividade óptica complexa.

Fonte: do AUTOR.

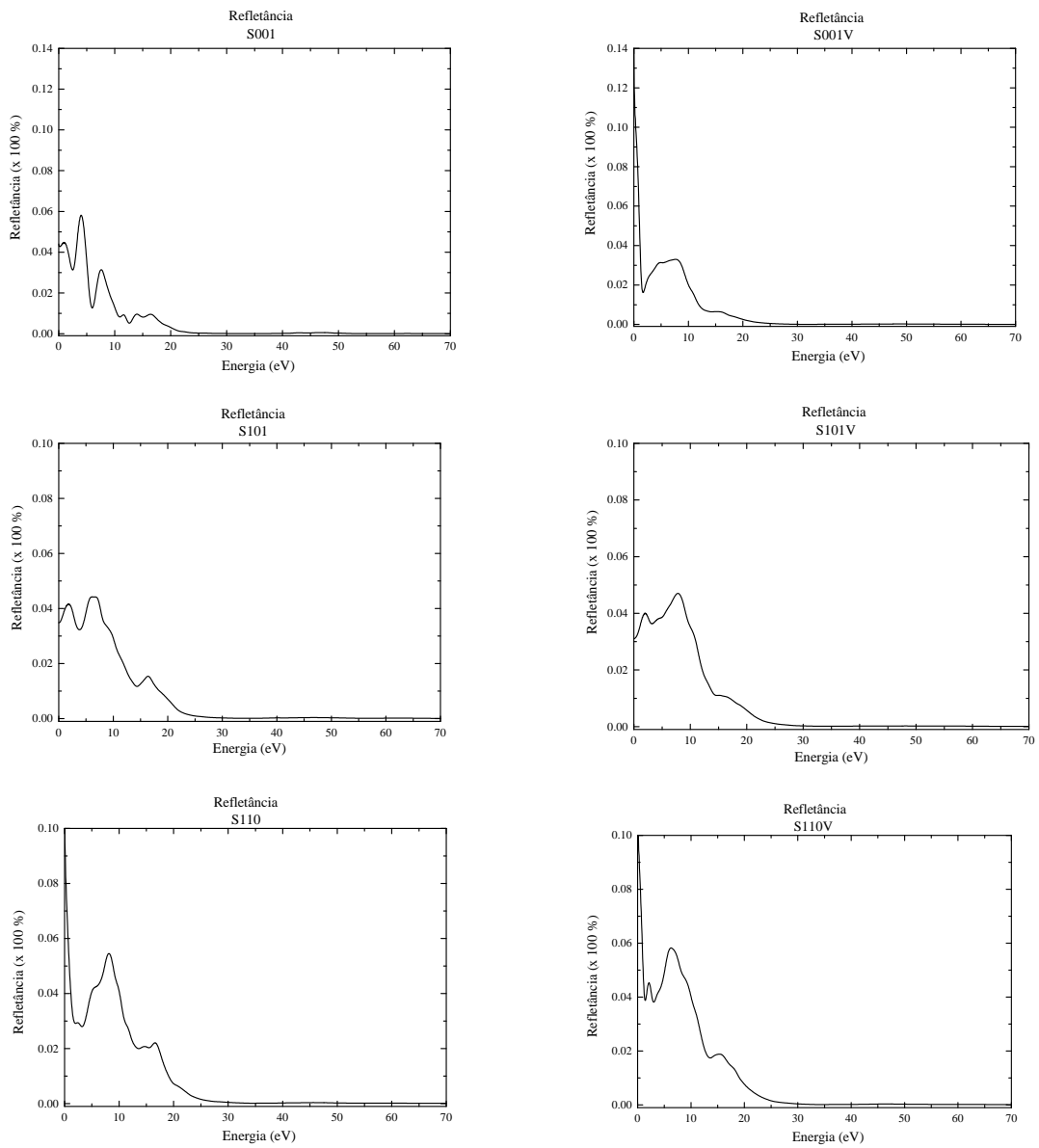
3.5.5 Refletância

Nós calculamos a refletância das nanofitas de SnO_2 para a utilização do SnO_2 como janela seletiva. Uma das propriedades buscadas nas nanofitas de SnO_2 puro ou com vacância que recobrem substratos transparentes como o vidro e o quartzo, é uma alta taxa de reflexão de radiação na região do infravermelho além de uma alta taxa de absorção da luz visível. A partir disso surge a definição de janela seletiva, ou janela inteligente, ou ainda espelho de calor. Como o próprio nome sugere, os substratos cobertos por esses filmes finos agem como bloqueadores de radiação de calor, refletindo essas frequências e absorvendo a radiação de energia mais alta que a energia de gap do material, ou seja, a radiação ultravioleta deixando passar somente o espectro visível.

Devido a isso, calculamos a refletância para as nanofitas. Onde determinamos que a refletância pode ser calculada através da equação:

$$R = \left[\frac{n_c - 1}{n_c + 1} \right]^2 \quad (3.17)$$

A seguir temos os gráficos de refletância Figura 20 para as estruturas puras e com vacâncias de oxigênio. Podemos observar que a estrutura S001V obteve um aumento bastante considerável na faixa de energia de 0 a 1 eV devido a vacância de oxigênio.



a) Estrutura pura.

b) Estrutura com Vacância.

Figura 20 - Gráfico de Refletância: a linha sólida na cor preta representa o gráfico da refletência.

Fonte: do AUTOR.

4 CONCLUSÕES GERAIS

Nesta dissertação analisamos as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas de nanofitas de SnO_2 onde chamamos estas estruturas de S001, S101 e S110, para estruturas puras; e de S001V, S101V e S110V, para estruturas com vacâncias de oxigênio. Utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade como metodologia para os cálculos das propriedades eletrônicas e ópticas, com spin polarizado e aproximação GGA parametrizado por PBE, implementados no programa SIESTA.

No capítulo 3 foram apresentados os resultados teóricos, divididos em 5 seções. A partir da supercélula de SnO_2 nós otimizamos as estruturas utilizando o SIESTA, e partindo dos resultados obtidos através do SIESTA, realizamos os cálculos de estrutura de bandas, DOS, PDOS e da diferença da densidade eletrônica de cargas. De posse das funções das partes real e imaginária da função dielétrica calculada pelo SIESTA (Figura 15), obtivemos as propriedades ópticas dentro da ordem de grandeza esperada e em muito boa concordância com estudo experimental. Logo devido a isto obtivemos êxito com a metodologia empregada.

Os resultados obtidos no estudo eletrônico mostraram que as nanofitas tem caráter semiconductor, porém nas estruturas S110 e S110V, elas apresentaram caráter metálico, pois podemos observar as bandas de *spin up* e *down* ultrapassando o nível de Fermi (Figura 8). Nos mapas de contorno de diferença da densidade eletrônica para a estrutura S110V (Figura 14), podemos observar uma maior concentração de cargas nas regiões próximas aos átomos de estanho, logo a vacância de oxigênio neste caso proporciona um “caminho” mais provável da corrente elétrica por estes átomos de estanho.

No estudo das propriedades ópticas podemos comparar o estudo teórico com estudo experimental (Figura 18) já realizado, mesmo que por uma pequena região do espectro eletromagnético próximo a região do infra-vermelho. Visto que as nanofitas absorvem mais em uma determinada região que outra, por exemplo, comparando-se luz visível e infra-vermelho, e

também vimos que as nanofitas refletem mais na região do infra-vermelho, com isto ela poderia ser utilizada como janela seletiva.

REFERÊNCIAS

- AKIYAMA, M. et al. Tungsten oxide-based semiconductor sensor highly sensitive to *NO* and *NO*₂. **Chem. Lett.**, v. 9, p. 1611–1614, 1991.
- ANSARI, S. G. et al. The effect of humidity on *SnO*₂ thick-film planar resistor. **Sens. Actuators, B**, v. 21, p. 159–162, 1994.
- ARTACHO, D. E.; AL. et. Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems. **Phys. Solid State**, v. 215, p. 809, 1999.
- ATKINS, P.; FRIEDMNA, R. **Molecular Quantum Mechanics**. [S.l.]: Oxford-University Press, 2007.
- BASTOS, M. **Modelagem computacional de nanotubos de carbono como nanofiltros e nanosensores para controle ambiental: um estudo de Primeiros Princípios**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Alfenas, 2013.
- BERGOLI, R. S. **Nanotubos de carbono interagindo com selênio: Uma simulação de primeiros princípios**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Santa Maria. UFSM, Santa Maria, 2009.
- BEVILAQUA, R. C. A. **Modelagem molecular de nanotubos de carbono e porfirinas como nanosensores de gases: Uma abordagem de primeiro princípios**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Santa Maria. UFSM, 2009.
- BO, Z. et al. Structure, phase transition, elastic properties of *SnO*₂ from first-principles analysis. **Physica B**, v. 406, p. 3508–3513, 2003.
- BOMMEL, M. V. et al. The electrical and optical properties of thin layers of nano-sized antimony doped tin oxide particles. **J. Mater. Sci.**, v. 34, p. 4803–4808, 1999.
- BORN, M.; OPPENHEIMER, J. R. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen Der Physik**, v. 389, p. 457–484, 1927.
- BUCHER, E. Solar-cell materials and their basic parameters. **Appl. Phys. A**, v. 17, p. 1–26, 1978.

BYLANDER, D. M.; KLEINMAN, L. Efficacious form for model pseudopotentials. **Phys. Rev. B**, v. 48, p. 1425–1428, 1982.

CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev.*, v. 45, p. 566–569, 1980.

CHIANG, H. Q. et al. High mobility transparent thin-film transistors with amorphous zinc tin oxide channel layer. **Appl. Phys. Lett.**, v. 86, p. 3, 2005.

CORBETT, J. et al. Nanotechnology: international developments and emerging products. **Annals of the CIRP**, v. 49, p. 523–545, 2000.

CUKROV, L. M. et al. Gas sensing properties of nanosized tin oxide synthesized by mechanochemical processing. **Sens. Actuators, B**, v. 77, p. 491, 2001.

DIÉGUEZ, A. et al. Parameter optimization in SnO_2 gas sensors for NO_2 detection with low cross-sensitivity to CO : Sol-gel preparation, film preparation, powder calcination, doping and grinding. **Sens. Actuators, B**, v. 65, p. 166, 2000.

DUH, J. G.; JOU, J. W.; CHIOU, B. S. Catalytic and gas sensing characteristics in Pd -doped SnO_2 . **J. Electrochem. Soc.**, v. 136, p. 2740, 1989.

EDERTH, J. et al. Conduction invasion noise in nanoparticle WO_3/Au thin film devices for gas sensing application. **Smart Mater. Struct.**, v. 11, p. 640–644, 2002.

FAGAN, J. G.; AMARAKOON, V. R. W. Reliability and reproducibility of ceramic sensors: Part.III. Humidity sensors. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 72, p. 119–124, 1993.

FERMI, E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprieta dell'atome. **Rend. Accad. Naz. Lincei**, v. 6, p. 602, 1927.

FRASER, D. A. **The physics of semiconductor devices**. [S.l.]: 4.ed., 1986.

FUCHS, M.; . et al. Pseudopotential study of binding properties of solids within generalized gradient approximations: The role of core-valence exchange-correlation. **Phys. Rev. B: Condens. Matter**, v. 57, p. 2134–2145, 1998.

GAIDI, M.; CHENEVIER, B.; LABEAU, M. Electrical properties evolution under reducing gaseous mixtures (H_2, H_2S, CO) of SnO_2 thin films doped with Pd/Pt aggregates and used as polluting gas sensors. **Sens. Actuators, B**, v. 62, p. 43, 2000.

GAUSSIAN. <http://www.gaussian.com>: [s.n.], 2012.

GERALDO, V. et al. Sb doping effect and oxygen adsorption in SnO_2 thin films deposited via sol-gel mater. **Mater. Res.**, v. 6, p. 451–456, 2003.

GOPEL, W. et al. Defect chemistry of tin (iv)-oxide in bulk and boundary-layers. **Solid State Ionics**, v. 32, p. 440, 1990.

GRACIA, L.; BELTRAN, A.; ANDRES, J. Characterization of the high-pressure structures and phase transformations in SnO_2 . A density functional theory study. **J. Phys. Chem. B**, v. 111, p. 6479–6485, 2007.

GRILLO, A. **Produção e caracterização de nano-partículas do sistema $Ti - N - O$ via reação na fase vapor**. Dissertação (Mestrado) — PUC-Rio, 2008.

HAITJEMA, H.; ELLICH, J. J. P.; HOOGENDOORN, C. The optical, electrical and structural properties of fluorine-doped, pyrolytically sprayed tin dioxide coatings. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, v. 18, p. 283–297, 1989.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev.**, v. 136, p. B864, 1964.

HONG, W. Q. Extraction of extinction coefficient of weak absorbing thin films from special absorption. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 22, p. 1384–1385, 1989.

JARZEBSKI, M.; MARTON, J. P. Physical-properties of SnO_2 materials: Preparation and defect structure. **J. Electrochem. Soc.**, v. 123, p. 199c–205c, 1976.

JINKAWA, T. et al. Relationship between ethanol gas sensitivity and surface catalytic property of tin oxide sensors modified with acidic or basic oxides. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, v. 155, p. 193, 2000.

KIM, H.; PIQUÉ, A. Transparent conducting Sb -doped SnO_2 thin films grown by pulsed-laser deposition. **Appl. Phys. Lett.**, v. 84, p. 218–221, 2004.

KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. [S.l.]: 7.ed., 1996.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effect. **Phys. Rev.**, v. 140, p. A1133, 1965.

KUNIMOTO, A. et al. Highly sensitive semiconductor NO_x gas sensor operating at room temperature. **Sens. Actuators, B**, v. 65, p. 122, 2000.

KUZMENKO, A. B. Kramers–Kronig constrained variational analysis of optical spectra. **Rev. Sci. Instrum.**, v. 76, p. 8, 2005.

LESTER, W. A. J.; BARETT, R. N. Computational chemistry: a practical guipe for applying techniques to real world problems. **Encyclopedia Computational Chemistry**, v. 3, p. 1735, 1998.

LIANG, Y. X.; CHEN Y. J. AND WANG, T. H. Low-resistance gas sensors fabricated from multiwalled carbon nanotubes coated with a thin tin oxide layer. **Appl. Phys. Lett.**, v. 85, p. 666–668, 2004.

LLOBET, E. et al. Electronic nose simulation tool centred on PSpice. **Sens. Actuators, B**, v. 76, p. 419–429, 2001.

LUO, W.; TAN, Z. Thin solid films of oxides, TiO_2 , Fe_2O_3 , and SnO_2 , prepared by organometallic. **J. Phys. I**, v. 50, p. C5–773–778, 1989.

MAEKAWA, T.; TAMAKI, J. M.; YAMAZOE, N. Sensing behavior of CuO -loaded SnO_2 element for H_2S detection. **Chem. Lett.**, v. 4, p. 575–579, 1991.

MARTIN, R. M. **Electronic structure: Basic theory and practical methods**. [S.l.]: Cambridge University Press., 2004.

MARUYAMA, T.; TABATA, K. Fluorine-doped tin dioxide thin films prepared by chemical vapor deposition. **J. Appl. Phys.**, v. 68, p. 4282–4285, 1990.

MATTI, A.; MÄKI-JASKARI; RANTALA, T. T. Band structure and optical parameters of the SnO_2 (110) surface. **Phys. Rev. B**, v. 64, p. 75407–1 – 075407–7, 2001.

MI, Y.; ODAKA, H.; IWATA, S. Electronic structures and optical properties of ZnO, SnO₂ and In₂O₃. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 38, p. 3453, 1999.

MILLER, A. Landolt-bornstein: Numerical data and functional relationships in science and technology. **Optica Acta: International Journal of Optics**, New Series III/17f, v. 32, p. 507–508, 1985.

MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. On special points for brillouin zone integrations. **Phys. Rev. B**, B13, p. 5188–5192, 1976.

MWAMBURI, M.; WACKELGARD, E. Doped tin oxide coated aluminium solar selective reflector surfaces. **Sol. Energy**, v. 68, p. 371, 2001.

NAGASAWA, M.; SHIONOYA, S. Electrical conductivity of SnO₂ single crystals at very low temperatures. **J. Phys. Soc. Jpn.**, v. 30, p. 1213–1214, 1972.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, p. 3865, 1996.

PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Phys. Rev. B: Condens. Matter**, v. 23, p. 5048–5079, 1981.

RAKHSHAMI, A. E.; MAKDISI, Y.; RAMAZANIYAN, H. A. Electronic and optical properties of fluorine-doped tin oxide films. **J. Appl. Phys.**, v. 83, p. 1049–1057, 1998.

REDY, M. H. M.; CHANDORKAR, A. N. Response study of electron-beam evaporated thin-film tin oxide gas sensors. **Sens. Actuators, B**, v. 9, p. 1, 1992.

ROCO, M. C.; WILLIAMS, R. S.; ALIVISATOS, P. (Ed.). **Nanotechnology research directions: IWGN workshop report vision for nanotechnology in the next decade**. [S.l.]: Kluwer Academic Publishers, 2000.

ROMAN, L. et al. Optical band-edge absorption of oxide compound SnO₂. **Appl. Surf. Sci.**, v. 252, p. 5361–5364, 2006.

SANKEY, O. F.; NIKLEWSKI, D. J. An ab-initio multicenter tight-binding model for molecular dynamics simulations and other applications in covalent systems. **Phys. Rev. B**, v. 40, p. 3979–3995, 1989.

SCHILLER, S. et al. Methods and applications of plasmatron high rate sputtering in microelectronics, hybrid microelectronics and electronics. **Thin Solid Films**, v. 92, p. 81–98, 1982.

SCHRÖDINGER, E. Die erfüllbarkeit der relativitätsforderungen der klassischen mechanik. **Ann. Phys.**, v. 77, p. 325–336, 1925.

SHANTHI, S.; SUBRAMANIAN, C.; RAMASAMY, P. Growth and characterization of antimony doped tin oxide thin films. **J. Cryst. Growth**, v. 197, p. 858, 1999.

SILVA, R.; AL. et. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Quim. Nova**, v. 32, p. 661–671, 2009.

SINGH, V. K.; DWIVEDI, R.; SRIVASTAVA, S. Discrimination of individual gases/odours using polar plot of an integrated thick. **Microelectron. J.**, v. 27, p. 531, 1996.

SLATER, J. C. A simplification of the Hartree-Fock method. **Phys. Rev. B: Condens. Matter**, v. 81, p. 385, 1951.

SOLE, R. D.; GIRLANDA, R. Optical properties of semiconductors within the independent-quasiparticle approximation. **Phys. Rev. B**, v. 48, p. 11789–11795, 1993.

SOLER, J. M. et al. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. **J. Phys. Condens. Mater.**, v. 14, p. 2745–2779, 2002.

STERGIOPOULOS, T. et al. Photoelectrochemistry at SnO_2 particulate fractal electrodes sensitized by a ruthenium complex - solid-state solar cell assembling by incorporating a composite polymer electrolyte. **J. Photochem. Photobiol., A**, v. 155, p. 163–170, 2003.

STJERNA, B. **Electrical and Optical Properties of Doped Tin Oxide Films**. Tese (Doutorado) — Department of Physics, Chalmers University of Technology and University of Göteborg, Gotemburgo-Suécia, 1992.

STJERNA, B.; GRANQVIST, C. G. Transparent conducting SnO_x films high rate reactively sputtered onto polyester foil. **Appl. Phys. Lett.**, v. 29, p. 19, 1990.

SUNDARAM, K. B.; BHAGAVAT, G. K. . Optical absorption studies on tin oxide films. **J. Phys. D. Appl. Phys.**, v. 14, p. 921, 1981.

TAKAO, Y. et al. Trimethylamine-sensing mechanism of TiO_2 -based sensors. Effects of metal additives on trimethylamine-sensing properties of TiO_2 sensors. **Sens. Actuators, B**, v. 10, p. 229–232, 1993.

THOMAS, L. The calculation of atomic fields. **Math. Proc. Camb. Phil. Soc.**, v. 23, p. 542–548, 1927.

TONETTO, B. C. **Estudo da utilização dos nanotubos de carbono na remoção ou detecção de defensivos agrícolas: Um estudo de primeiros princípios**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Santa Maria. UFSM-Santa Maria, 2011.

TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. . Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Phys. Rev. B: Condens. Matter**, v. 43, p. 1993–2006, 1991.

UEHLING, E. A.; UHLENBECK, G. E. Transport phenomena in Bose-Einstein and Fermi-Dirac gases. **Phys. Rev.**, v. 43, p. 552–561, 1933.

VIANA, E. R. et al. 3d hopping conduction in SnO_2 nanobelts. **Phys. Status Solidi RRL**, v. 6, p. 262–264, 2012.

VIANA, E. R. et al. Electrical observation of sub-band formation in SnO_2 nanobelts. **Nanoscale**, v. 5, p. 6439–6444, 2013.

VIANA, E. R. et al. Photoluminescence and high-temperature persistent photoconductivity experiments in SnO_2 nanobelts. **J. Phys. Chem.**, v. 117, p. 7844–7849, 2013.

YAMAURA, H. et al. Selective CO detection by using indium oxide-based semiconductor gas sensor. **J. Electrochem. Soc.**, v. 143, p. L36–L37, 1996.

YAMAZOE, N.; KUROKAWA, Y.; SEYAMA, T. Effects of additives on semiconductor gas sensors. **Sens. Actuators, B**, v. 4, p. 283–285, 1983.

YAMAZOE, N.; TAMAKI, J.; MIURA, N. Role of hetero-junctions in oxide semiconductor gas sensors. **Mater. Sci. Eng., B**, v. 41, p. 178–181, 1996.

ZARZERBSKI, Z. M.; MARTON, J. P. Physical-properties of TiO_2 materials. II. Electrical properties. **J. Electrochem. Soc.**, v. 10, p. 299–310, 1976.