

Universidade de São Paulo
Instituto de Física

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

Pablo Damasceno Borges

Orientadora: Profa. Dra. Lucy Vitória Credidio Assali

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

Banca Examinadora:

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

São Paulo
2011

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

Borges, Pablo Damasceno

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

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

Orientador: Profa. Dra. Lucy Vitória Credidio Assali

Área de Concentração: Física

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

USP/IF/SBI-060/2011

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

Agradecimentos

À Deus.

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

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

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

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

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

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

À CAPES pelo apoio financeiro.

Conteúdo

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

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

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

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

Resumo

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

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

Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

