

Determinação de diagramas de bandas de energia e da borda de absorção em SnO₂, depositado via sol-gel, sobre quartzo

(*Determination of the band energy diagram and absorption fundamental edge in SnO₂, deposited via sol-gel, on quartz*)

E. A. Floriano¹, L. V. A. Scalvi², J. R. Sambrano³

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais - UNESP

²Departamento de Física, FC

³Grupo de Modelagem e Simulação Molecular - DM, FC

UNESP, C.P. 473, Bauru, SP 17033-360

scalvi@fc.unesp.br

Resumo

Propriedades ópticas e estruturais de filmes finos de SnO₂, depositados sobre substratos de quartzo, são apresentadas. Os filmes são preparados pela técnica de molhamento via sol-gel. Uma avaliação das propriedades eletrônicas do cristal (*bulk*) e das superfícies (110) e (101) do material é também efetuada, através de cálculos baseados em um método mecânico-quântico que utiliza a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) em conjunto com o funcional híbrido B3LYP. A borda fundamental de absorção, obtida experimentalmente, é então comparada com os diagramas de bandas de energia do *bulk* e superfícies (110) e (101), calculadas.

Palavras-chave: dióxido de estanho, estrutura de bandas, DFT, *bandgap*, superfície, sol-gel.

Abstract

Optical and structural properties of SnO₂ thin films, deposited on quartz substrates, are presented. Films are prepared by the sol-gel-dip-coating technique. An evaluation of the electronic properties of bulk and surfaces (110) and (101) of the material is also carried out, through calculation based on a quantum-mechanical method using the Density Functional Theory (DFT) in conjunction with the hybrid functional B3LYP. The absorption fundamental edge, experimentally obtained, is compared to the calculated band energy diagram of bulk and surfaces (110) and (101).

Keywords: tin dioxide, band diagram, DFT, *bandgap*, surface, sol-gel.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico tem apontado para a necessidade crescente da obtenção de novos materiais, entre eles os materiais cerâmicos, que tem sido alvo de inúmeras pesquisas no decorrer dos últimos anos [1, 2]. Entre as aplicações das cerâmicas, podemos destacar: catalisadores, células solares, capacitores, sensores de gases e varistores [3-6]. Materiais que apresentam tais aplicações são: TiO₂, SnO₂ e ZnO entre outros. As propriedades elétricas e ópticas destes óxidos dependem da microestrutura final do material, que pode ser controlada pela percentagem e natureza química dos dopantes, tamanho do grão e temperatura de aquecimento/resfriamento de sinterização. O estudo das superfícies dos materiais cerâmicos é muito importante, pois muitas aplicações tecnológicas dependem das suas propriedades. Muitas das superfícies estudadas experimentalmente contêm impurezas ou defeitos estruturais, tais como, vacâncias de cátions ou ânions advindos do processo de dopagem pela substituição dos cátions metálicos, resultantes das condições de preparo do material. Isso acarreta numa alta reatividade

dos sítios defectivos. Em particular, inúmeros grupos de pesquisa teóricos [7, 8] e experimentais [9, 10] têm concentrado seus estudos na dopagem de TiO₂, SnO₂ e ZnO. Estas impurezas podem ser atômicas bem como relacionadas com os estados eletrônicos dos sólidos.

Em particular, o dióxido de estanho (SnO₂) possui estrutura tetragonal do tipo rutilo, sendo um semicondutor com intervalo largo de energia entre banda de valência e banda de condução (*bandgap*), em torno de 3,6 eV. Possui alta transparência na região do espectro visível e alta refletividade na região do infravermelho [11]. Durante o processamento do material surgem defeitos, como vacâncias de oxigênio e átomos de estanho intersticiais, que são doadores de elétrons em SnO₂, favorecendo o aumento populacional na banda de condução, tornando o material um semicondutor tipo n. Assim, mesmo na forma pura, o material pode apresentar uma razoável condutividade elétrica [12]. Experimentalmente, fatores como o método utilizado no preparo dos filmes finos, concentrações molares das soluções, tempo e temperatura de tratamento térmico, podem alterar a direção preferencial de crescimento dos filmes finos de SnO₂ [13]. Filmes finos

de SnO₂ com propriedades sensoras foram analisados [14]. Os autores concluíram que pequenas dopagens com Pd modificam as propriedades estruturais e morfológicas dos filmes, melhorando o seu desempenho como sensor de CO, etanol e metanol.

A estrutura de bandas de energia de SnO₂ tem sido motivo de controvérsias entre vários trabalhos publicados. Há trabalhos que indicam que a natureza do *bandgap* é do tipo direta [15-17], enquanto outros indicam presença de *bandgap* indireto [18-20]. A complexidade da estrutura eletrônica do material dificulta a determinação precisa da natureza da transição de bandas de energia [21]. Experimentalmente, através de medidas de absorção óptica, é possível estimar o valor da energia e ter indicações a respeito do tipo de transição do *bandgap* de um semicondutor [22].

Do ponto de vista teórico, a simulação computacional aliada aos principais princípios da Física e da Química tem demonstrado grande importância no estudo da estrutura eletrônica de sólidos cristalinos. A simulação permite prever, tanto de modo qualitativo quanto de modo quantitativo, a estrutura e as propriedades eletrônicas de sólidos [23, 24]; além disso, pode prever propriedades difíceis ou até mesmo impossíveis de serem obtidas experimentalmente [25]. A estrutura eletrônica do *bulk* e das superfícies do SnO₂, influenciam diretamente nas propriedades ópticas, estruturais e eletrônicas do material [13, 26]. Dentre as várias superfícies do SnO₂, a superfície (110) merece destaque, pois é termodinamicamente e eletrostaticamente a mais estável do material, embora as faces (101), (011) e (110) também sejam comuns. A superfície (110) apresenta a menor energia de superfície quando comparada com as demais superfícies do material [27]. Sua estrutura consiste de planos contendo átomos de estanho e oxigênios, separados por planos contendo somente átomos de oxigênio. Esta sequência de planos pode ser resumida em: O – Sn₂O₂ – O – O – Sn₂O₂ – O, etc, com cargas iônicas 2- 4+ e 2- [28]. Experimentalmente e teoricamente, esta superfície é a mais estudada, sendo que estes estudos são, na maioria das vezes, concentrados na identificação das espécies atômicas que compõem a superfície [29]. As propriedades eletrônicas da superfície (110) do SnO₂ foram estudadas [30]. Cálculos de estrutura de bandas, realizados através do método de *Tight Binding* [31], indicaram que esta superfície apresenta *bandgap* indireto. A estrutura de bandas da superfície (110) do SnO₂ foi calculada utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [26]. Os resultados destes cálculos também revelaram que o *bandgap* da superfície (110) é do tipo indireto.

Outra superfície do SnO₂ que merece destaque é a (101), pois esta superfície é dominante em materiais que possuem cristallitos de dimensões nanométricas [29], podendo ser utilizada no desenvolvimento de fios nanoestruturados [32] e em materiais com características ferromagnéticas, onde SnO₂ é depositado sobre substrato de alumina (Al₂O₃) [33], o que sugere a possibilidade de futuras aplicações tecnológicas na área da spintrônica.

Motivados com o propósito de propiciar uma correlação

entre trabalhos teóricos e experimentais, acreditamos que a análise computacional, via métodos de estrutura eletrônica, possam auxiliar e proporcionar informações relevantes que podem ser utilizadas como complemento àquelas obtidas por técnicas experimentais, proporcionando uma excelente oportunidade de intercâmbio entre a teoria e o experimento. O objetivo deste trabalho é o de analisar experimentalmente as propriedades estruturais e ópticas de filmes finos de SnO₂ e comparar com resultados teóricos obtidos através da Teoria do Funcional da Densidade aplicada a modelos periódicos. Esse tratamento teórico é usado para a obtenção das propriedades eletrônicas do *bulk* e superfícies (110) e (101), em termos de estrutura de bandas de energia. Esses resultados são então comparados à análise dos dados obtidos do difratograma de raios X e de absorção óptica na região do ultravioleta-visível.

MATERIAL E MÉTODO EXPERIMENTAL

Neste trabalho foram preparados filmes finos de SnO₂ através de duas soluções de concentrações molares distintas, denominadas método I e método II. As duas soluções foram feitas pela dissolução de 8,7645g de SnCl₄·5H₂O em água destilada, resultando em soluções de concentrações molares iniciais de 0,5 M. A hidrólise de Sn⁴⁺ foi feita pela adição de NH₄OH sob agitação magnética até que o pH atingisse 11. Então o precipitado foi submetido à diálise contra água destilada por aproximadamente 10 dias para eliminar íons Cl⁻ e NH₄⁺. Este procedimento leva a um sol aquoso e transparente de SnO₂ com um aumento de volume de aproximadamente 10 vezes (devido ao processo de diálise), resultando na formação de uma suspensão coloidal. Inicialmente, a suspensão obtida pelo método I foi transferida para um béquer e aquecida com agitação magnética a uma temperatura de 100 °C, controlada pelo termômetro do próprio aquecedor, sendo que o aquecimento é encerrado depois que 70% do dispersante (água) é eliminado por evaporação. Este procedimento leva à formação de uma suspensão mais viscosa, com concentração molar final igual a 0,2 M. A suspensão obtida pelo método II não sofreu nenhum tratamento térmico e sua concentração molar final ficou em 0,05 M. A partir dessas duas suspensões, com distintas concentrações molares (0,2 M e 0,05 M), foram obtidos os filmes de SnO₂. Os filmes foram depositados pela técnica de molhamento via sol-gel sobre substratos de quartzo, a partir das suspensões obtidas pelos métodos I e II. Os substratos foram mergulhados verticalmente nas suspensões de SnO₂ com taxa de molhamento de 10 cm/min. Entre cada camada, o filme depositado foi tratado a 400 °C por 10 min, ou seja, submetido a um tratamento térmico intermediário. As amostras foram tratadas termicamente no final da deposição a 550 °C, em atmosfera ambiente. O número total de camadas foi de 10 para a amostra obtida pelo método I e de 30 para a amostra obtida pelo método II.

Medidas de difração de raios X foram realizadas num difratômetro Rigaku D/MAX 2100PC equipado com uma fonte de radiação de CuK_α (1,5405 Å) e um filtro de Ni. Medidas de absorbância foram realizadas num espectrofotômetro Cary

300 no intervalo do espectro correspondente às regiões do ultravioleta ao infravermelho próximo, compreendendo a faixa de comprimento de onda de 190 nm a 900 nm.

MÉTODO TEÓRICO

A simulação computacional, do *bulk* e superfícies (110) e (101), foi desenvolvida com o programa CRYSTAL03 [34],

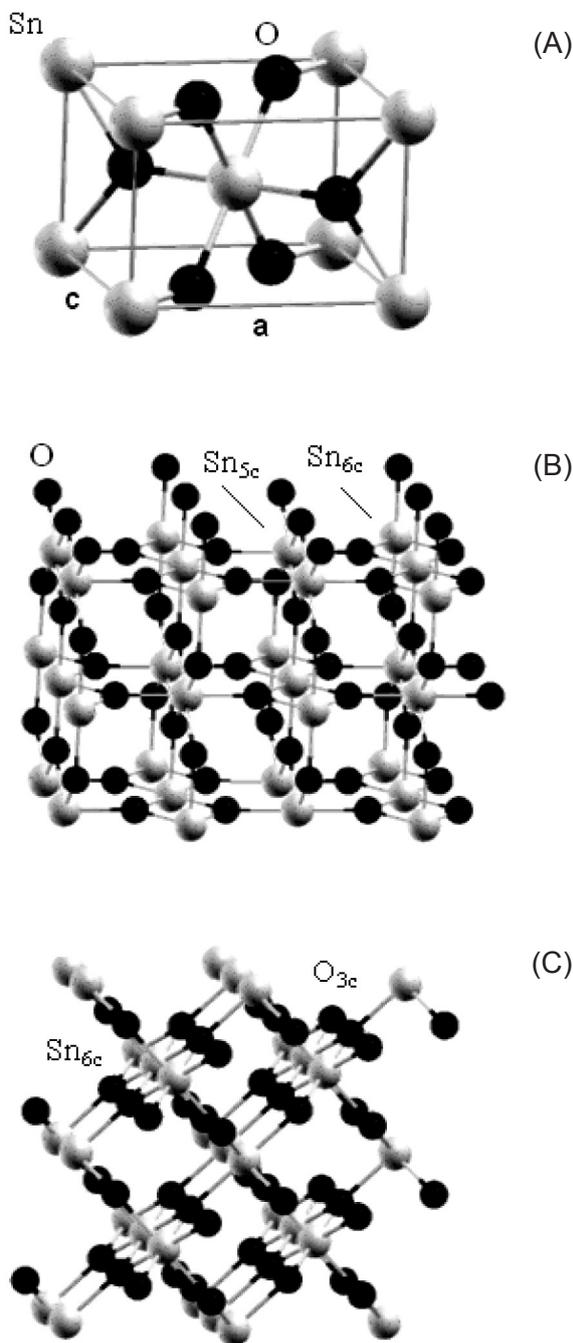


Figura 1: (a) Cella unitária tetragonal do rutilo, (b) estrutura da superfície (110) e (c) estrutura da superfície (101).

[Figure 1: (a) Tetragonal unit cell of rutile type, (b) structure of surface (110) and (c) structure of surface (101).]

aplicando a Teoria do Funcional da Densidade [35], com o funcional híbrido B3LYP [36] e o conjunto de funções de base DB-31G e DB-21G [37], para os átomos de Sn e O, respectivamente. DB refere-se ao pseudopotencial Durand-Barthelat (DB) não relativístico [38]. A Teoria do Funcional da Densidade com o funcional híbrido tem demonstrado grande eficiência na descrição de propriedades eletrônicas de sólidos [39].

O SnO_2 , quando cristalizado na estrutura tetragonal tipo rutilo, tem uma simetria tetragonal $D_{4h}^{\#}$ (grupo espacial $P4_2/mnm$), com dois átomos de estanho e quatro átomos de oxigênio por célula unitária. A cela unitária utilizada nos cálculos está representada na Fig. 1a, onde os oxigênios tri-coordenados formam um tetraedro distorcido ao redor dos átomos de estanho. Na Fig. 1 estão também representados os parâmetros estruturais do rutilo, $a=4,737 \text{ \AA}$ e $c= 3,186 \text{ \AA}$ [40]. Utilizamos para o parâmetro interno u o valor de 0,306 [40]. Este parâmetro corresponde ao fator de distorção dos octaedros formados ao redor dos átomos de oxigênio [40].

Para as superfícies estequiométricas (110) e (101) foram selecionados dois modelos periódicos contendo 9 camadas, com uma repetição periódica infinita da geometria nas direções x e y , representados respectivamente nas Figs. 1b e 1c. A superfície (110) exibe átomos de estanho hexa-coordenados (Sn_{6c}) e penta-coordenados (Sn_{5c}), e também átomos de O, denominados de oxigênios ponte. A superfície (101) exibe dois tipos de átomos: estanho hexa-coordenados (Sn_{6c}) e oxigênio com coordenação três (O_{3p}).

Para visualização da estrutura de bandas do cristal e superfícies, foi utilizado o programa XCRYSDEN [41].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Propriedades estruturais

A Fig. 2 apresenta o resultado de difração de raios X para filmes finos de SnO_2 preparados, respectivamente, pelos métodos I e II. Pode-se verificar que os filmes apresentam fase rutilo [42]. O tamanho do cristalito (t) está indicado na Fig. 2 e foi calculado com a equação de Scherrer [43].

Da Fig. 2 verifica-se que o filme fino preparado pelo método I (solução mais viscosa) apresentou forte intensidade na direção de crescimento (101) em relação às direções (110) e (211). O filme fino preparado pelo método II (solução menos viscosa) apresentou forte intensidade nas direções de crescimento (101) e (110), porém, a intensidade relativa ao pico da direção (101) foi mais intensa que a do pico da direção (110).

Neste trabalho, analisamos a textura das amostras através do cálculo do coeficiente de textura, que relaciona a intensidade relativa dos picos de difração com uma amostra de orientação randômica (amostra padrão). Foram utilizados como referência os dados catalogados no JCPDF, (# 41-1445) [42]. O coeficiente de textura (CT), isto é, crescimento preferencial dos planos cristalinos paralelos à superfície do filme, foi calculado de acordo com a equação A [44].

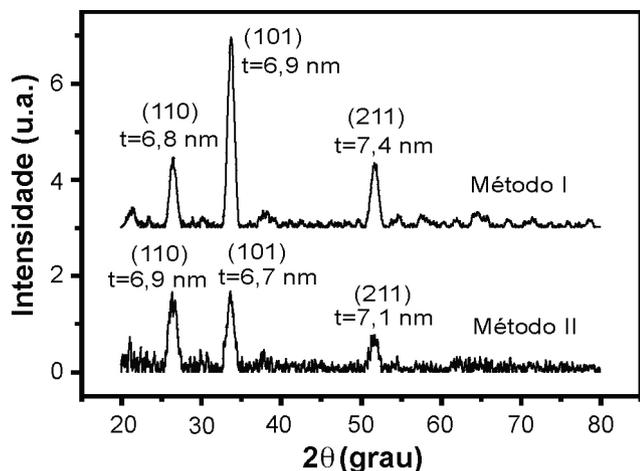


Figura 2: Difratoogramas de raios X para filmes finos de SnO₂ preparados pelos métodos I e II. Estão indicadas as três direções principais e o tamanho do cristalito avaliado para estas direções. [Figure 2: X-ray diffraction patterns of SnO₂ thin films prepared by methods I and II. The three main directions are indicated, along with the crystallite size evaluated for these directions.]

$$CT = N \frac{I(hkl) / I_0(hkl)}{\sum_1^N I(hkl) / I_0(hkl)} \quad (A)$$

na qual $I(hkl)$ são as intensidades dos picos de difração das amostras estudadas, $I_0(hkl)$ são as intensidades dos picos de difração de um material policristalino com orientação randômica (referência) e N é o número de picos analisados no difratograma. Desta equação, o valor de CT próximo a um indica material não texturizado, e CT tendendo a N indica a maior texturização.

A Tabela I traz os valores calculados, de acordo com a equação A, do coeficiente de textura para os planos cristalográficos (hkl) e as respectivas intensidades relativas dos dados experimentais de difração de raios X dos filmes preparados pelos métodos I e II, apresentados na Fig. 2, bem como do padrão (JCPDS 41-1445).

Os resultados do coeficiente de textura (CT) indicam que o filme de SnO₂ não dopado possui a direção (101) como a

Tabela I - Coeficientes de textura para filmes finos de SnO₂. [Table I - Texture coefficients for SnO₂ thin films.]

Referência *	SnO ₂ - Método I			SnO ₂ - Método II		
(hkl)	I/I_0	I/I_0	CT	I/I_0	I/I_0	CT
(110)	1	0,34	0,45	0,98	0,98	0,94
(101)	0,75	1	1,77	1	1	1,28
(211)	0,57	0,33	0,79	0,46	0,46	0,77

*[JCPDS 41-1445]

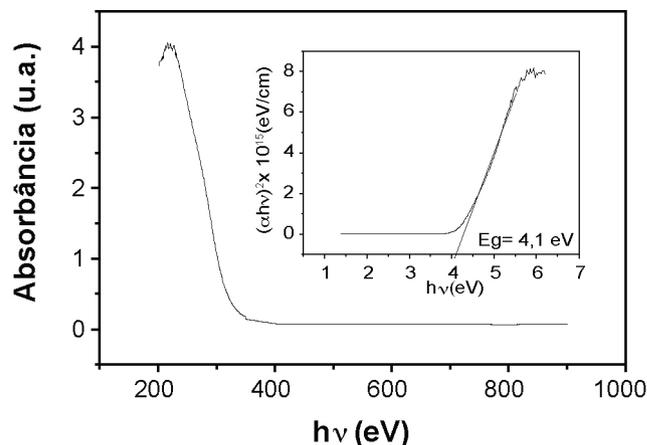


Figura 3: Espectro de absorção óptica do filme fino de SnO₂. Detalhe: *bandgap* obtido experimentalmente pela extrapolação da região linear da curva $(\alpha h\nu)^2$ para o valor da ordenada igual a zero. [Figure 3: Optical absorption spectra for SnO₂ thin film. Inset: experimental *bandgap* estimation by extrapolation of linear region of curve $(\alpha h\nu)^2$ for $h\nu=0$.]

preferencial de crescimento, sendo que o filme preparado pelo método I (solução mais viscosa) apresentou maior coeficiente de textura nesta direção comparado com o filme preparado pelo método II (solução menos viscosa).

Absorção óptica

O coeficiente de absorção α pode ser determinado pela equação B, através do resultado de medidas de absorbância ($D.O.$), desde que a espessura L do material seja conhecida. Resultados de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal indicam a espessura dos filmes como sendo ~ 300 nm [45].

$$\alpha = 2,303 \cdot (D.O.) / L \quad (B)$$

Conhecendo-se o coeficiente de absorção α , o *bandgap* do material pode ser estimado pela equação C [45].

$$(\alpha h\nu)^{1/y} = A^* (h\nu - E_g) \quad (C)$$

na qual α é o coeficiente de absorção, A^* é uma constante, y é um número inteiro que define o tipo de transição, sendo que $y = 1$ (transição direta) e $y = 4$ (transição indireta). O valor da energia é determinada pela extrapolação da região linear da curva $(\alpha h\nu)^2$ para o valor da ordenada igual a zero.

A Fig. 3 representa o espectro de absorção do filme fino de SnO₂, depositado sobre substrato de quartzo, produzido pelo método I. A figura no detalhe mostra o *bandgap* do material, assumindo que transição entre bandas é do tipo direta (equação C). Neste trabalho utilizamos substrato de quartzo para deposição dos filmes. O uso deste substrato é fundamental para investigação das propriedades ópticas do SnO₂, pois a região de maior absorção do quartzo não coincide com a região de absorção fundamental do material,

ou seja, na região onde determinamos o *bandgap* [45].

O valor obtido para o *bandgap* do material é 4,1 eV, em acordo com os reportados [46, 47].

Estrutura de bandas de energia

A estrutura de bandas de energia do *bulk* do material está apresentada na Fig. 4a. Os pontos da zona de Brillouin escolhidos foram os mesmos propostos por Robertson [17]. As Figs. 4b e 4c trazem respectivamente as estruturas de bandas das superfícies (110) e (101), sendo que os caminhos escolhidos da zona de Brillouin foram os mesmos utilizados na ref. [27].

A estrutura de bandas revela que o topo da banda de valência do *bulk* se encontra no ponto Γ e apresenta *bandgap* direto, com energia de 3,7 eV. Este resultado está em acordo com o reportado [48]. Da Fig. 4b verifica-se que a superfície (110) apresenta *bandgap* indireto entre nos pontos X e Γ , com valor de energia 2,45 eV, enquanto a Fig. 4c indica que a superfície (101) apresenta *bandgap* do tipo direto, no ponto Γ , com energia 2,0 eV. Este resultado está em acordo com os encontrados [32].

É interessante notar que os filmes apresentaram cristallitos de dimensões nanométricas. SnO_2 constituído de partículas nanométricas em geral têm a superfície (101) como dominante [29, 32]. A análise dos resultados de difração de raios X mostrou que nosso material é texturizado, com direção preferencial de crescimento

no plano (101), o que, portanto é consistente com as dimensões nanoscópicas dos cristallitos estimadas a partir dos dados e difração de raios X. Além disso, os resultados obtidos da análise teórica que indicaram que o *bulk* e o plano (101) têm *bandgap* direto, o que se torna plenamente coerente com a estimativa do *bandgap* a partir do espectro fundamental de absorção.

CONCLUSÕES

Os filmes finos de SnO_2 , produzidos pelo método de molhamento via sol-gel, depositados sobre substrato de quartzo, apresentaram direção preferencial de crescimento (101) e cristallitos de dimensões nanométricas.

Como o *bandgap* é direto na direção preferencial de crescimento (101), a avaliação experimental da transição entre bandas apresenta energia de 4,1 eV. Os cálculos mostraram que o diagrama de bandas de energia do *bulk* e também da superfície (101) apresenta *bandgap* do tipo direto na direção Γ ; por outro lado, a superfície (110) apresentou *bandgap* indireto.

A análise das estruturas de bandas do *bulk* e superfície (101), em conjunto com os resultados de medidas de difração de raios X e absorção óptica, indica que possivelmente a avaliação do *bandgap* de filmes finos de SnO_2 através de técnicas experimentais, deve estar relacionada a efeitos combinados do cristal e da superfície (101), uma vez que ambas apresentaram *bandgap* direto.

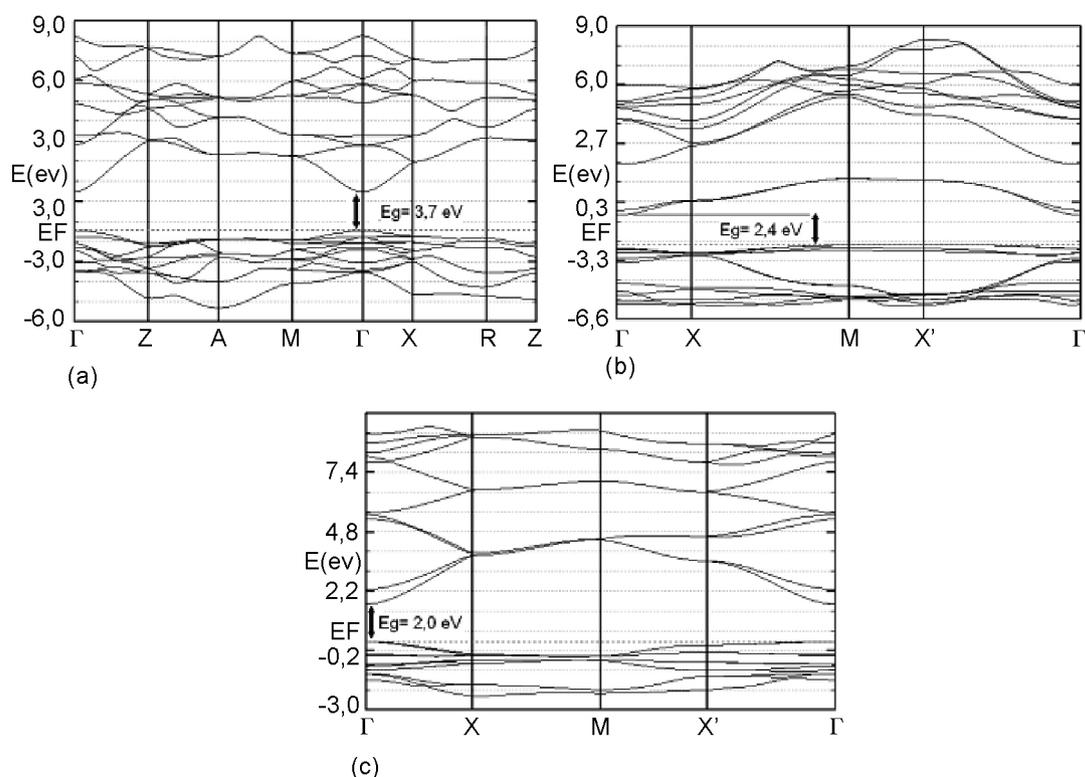


Figura 4: Estrutura de bandas de energia do SnO_2 . (a) *bulk*, (b) superfície (110) e (c) superfície (101).
 [Figure 4: Energy band diagram for SnO_2 (a) *bulk*, (b) surface (110) and (c) surface (101).]

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a Prof. Dra. Ligia O. Ruggiero pelo uso do equipamento, Dra. Viviany Geraldo e Leandro P. Ravaro pela ajuda com as amostras utilizadas neste trabalho. Agradecem também ao CNPq e à FAPESP pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] L. B. Kong, F. C. Li, L. Y. Zhang, X. Yao, J. Mater. Sci. Lett. **17** (1998) 769.
- [2] S. L. Yang, J. M. Wu, J. Mater. Res. **10** (1995) 345.
- [3] D. Kohl, Sensors and Actuators **18** (1989) 71.
- [4] G. Hohenberger, G. Tomandl, R. Ebert, T. Taube, J. Am. Ceram. Soc. **74** (1991) 2067.
- [5] W. W. Wenas, A. Yamada, K. Takahashi, M. Yoshino, M. Konagai, J. Appl. Phys. **70** (1991) 7119.
- [6] F. Edelman, A. Rothschild, Y. Komem, V. Mikhelashvili, A. Chack, F. Cosandey, Solid State Phenomena **67** (1999) 269.
- [7] J. R. Sambrano, J. Andres, A. Beltran, F. R. Sensato, E. Leite, F. Stamato, E. Longo, Int. J. Quantum Chem. **65** (1997) 625.
- [8] J. R. Sambrano, J. B. Martins, J. Andres, E. Longo, Int. J. Quantum Chem. **85** (2001) 44.
- [9] E. A. Morais, L. V. A. Scalvi, S. J. J. Ribeiro, V. Geraldo, Physica Status Solidi (a) **202** (2005) 301.
- [10] P. Liu, T. Y. Zhou, H. X. Lin, X. Z. Fu, Acta Physico-Chimica Sinica **17** (2001) 265.
- [11] T. D. Senguttuvan, L. K. Malhotra, Thin Solid Films **289** (1996) 22.
- [12] T. Rai, T. D. Senguttuvan, S. T. Lakshmikummar, Comput. Mater. Sci. **37** (2006) 15.
- [13] T. Serin, N. Serin, S. Karadeniz, H. Sari, O. Pakma, J. Non-Crystalline Solids **352** (2006) 209.
- [14] R. Rella, A. Serra, P. Siciliano, L. Vasanelli, G. De, A. Licciulli, A. Quirino, Sensors and Actuators B: Chem. **44** (1997) 462.
- [15] A. E. De Souza, S. H. Monteiro, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, J. Mater. Sci. **8** (1997) 265.
- [16] S. Goldsmith, R. L. Boxman, Semicond. Sci. Technol. **21** (2006) 364.
- [17] J. Robertson, J. Phys C: Solid State Phys. **12** (1979) 4762.
- [18] P. Mulvaney, F. Grieser, D. Meisel Langmuir (1990) 567.
- [19] Z. Gu, X. Liu, W. Zangh, Y. Lee, J. Sol-Gel Sci. Technol. **8** (2000) 159.
- [20] A. Svane, E. Antoncik, J. Phys Chem. Solids **48** (1987) 171.
- [21] J. L. Jacquemin, C. Alibert, M. De Murcia, Phys. Status Solidi **51** (1976) 75.
- [22] E. Shanthi, V. Dutta, A. Banerje, K. L. Chopra, J. Appl. Phys. **51** (1981) 6243.
- [23] J. B. Martins, C. A. Taft, E. Longo, J. Andres, Theochem-J. Molecular Structure **398** (1997) 457.
- [24] G. Pacchioni, A. M. Ferrari, P. S. Bagus, Surface Sci. **350** (1996) 159.
- [25] S. R. Lazaro, E. Longo, A. Beltran, J. R. Sambrano, Quim. Nova **28** (2005) 10.
- [26] T. T. Rantala, T. S. Rantala, V. Lantto, Mater. Sci. in Semiconductor Processing **3** (2000) 103.
- [27] A. Matti, J. M. Jaskari, T. T. Rantala, Phys. Review B **64** (2001) 075407.
- [28] I. Manassids, J. Goniakowski, L. N. Kantorovich, M. J. Gillan, Surface Sci. **339** (1995) 258.
- [29] M. Batzill, U. Diebold, Progress in Surface Sci. **79** (2005) 47.
- [30] T. J. Godin, J. P. Lafemina, Phys. Rev. B **47** (1997) 6518.
- [31] O. Gunnarsson, S. Satpathy, O. Jepsen, O. K. Andersen, Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 3002.
- [32] K. Katsiev, M. Batzill, U. Diebold, Phys. Rev. Lett. **98** (2007) 186102.
- [33] M. Batzill, J. M. Burst, U. Diebold, Thin Solid Films **484** (2005) 132.
- [34] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, Ph. D'Arco, M. Llunell, CRYSTAL06 User's Manual, University of Torino (2003).
- [35] W. Khon, A. D. Becke, R. G. Parr, J. Phys. Chem. **100** (1996) 12974.
- [36] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B **37** (1988) 785.
- [37] F. R. Sensato, R. Custódio, M. Calatayud, A. Beltrán, J. Andrés, R. J. Sambrano, E. Longo, Surface Sci. **511** (2002) 408.
- [38] J. C. Durand, Barthelet, Theor. Chim. Acta **37** (1975) 283.
- [39] J. Muscat, A. Wander, N.M. Harrison, Chem. Phys. Lett. **342** (2001) 397.
- [40] S. Muniz, M. Schmeits, Phys. Rev. B **16** (1989) 567.
- [41] Kojalj, J. Mol. Graph. Model **17** (1999) 176.
- [42] JCPDS- Internacional Centre for Diffraction Data (2003).
- [43] B. D. Cullity, R. Sroock, Elements of X-Ray Diffraction, 3rd Ed., Prentice Hall, New Jersey, USA (2001).
- [44] A. V. Moholkar, S. M. Pawar, K. Y. Rajpure, P. S. Patil, C. H. Bhosale, J. Phys. Chem. Solids **68** (2007) 1981.
- [45] K. B. Sundaram, G. K. Bhagavat, J. Phys. D: Appl. Phys. **14** (1981) 95.
- [46] C. Terrier, J. P. Chatelon, J. A. Roger, Thin Solid Films **295** (1997) 95.
- [47] A. E. De Souza, S. H. Monteiro C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, J. Mater. Sci. **8** (1997) 265.
- [48] K. C. Mishra, K. H. Johnson, P. C. Schmidt, Phys. Rev. B **51** (1995) 13972.

(Rec. 18/04/2008, Ac. 13/06/2008)