



Uma avaliação dos potenciais LDA, GGA-PBEsol, BJ, mBJ original, mBJ P-presente e mBJ P-semicondutor em cálculos dos *band gaps* dos semicondutores: ZnO, GaN, TiO₂ e SnO₂ utilizando a teoria funcional da densidade.

An evaluation of the LDA, GGA-PBEsol, BJ, mBJ original, mBJ P-present and mBJ P-semiconductor potentials in semiconductor band gaps calculations of ZnO, GaN, TiO₂ and SnO₂ using the Functional Density Theory.

O. M. Sousa^{1*}; A. H. N. Melo¹; S. M. Freitas¹;

¹Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49000-100, São Cristóvão-Sergipe, Brasil

*osmarufpa@gmail.com

(Recebido em 15 de fevereiro de 2017; aceito em 24 de abril de 2017)

Este trabalho apresenta uma avaliação dos potenciais LDA, GGA-PBEsol, BJ, mBJ original, mBJ P-presente e mBJ P-semicondutor em cálculos dos *band gaps* dos semicondutores ZnO, GaN, TiO₂ e SnO₂ utilizando o formalismo da Teoria Funcional da Densidade (DFT). O objetivo de utilizar diferentes potenciais é avaliar qual destes descreve em acordo com o experimental tanto os valores quanto a natureza dos *band gaps* dos semicondutores. Nos cálculos das estruturas eletrônicas (estrutura de bandas), estes potenciais descreveram em pleno acordo com os experimentais a natureza direta $\Gamma \rightarrow \Gamma$ dos *band gaps* destes compostos. No entanto, o potencial mBJ P-semicondutor foi o único que descreveu em concordância com o experimental os valores dos gaps. Os valores calculados dos gaps com o potencial mBJ P-semicondutores foram de 3,37 eV (ZnO), 3,48 eV (GaN), 3,06 eV (TiO₂) e 3,80 eV (SnO₂), os quais concordam com valores experimentais.

Palavras-chave: Semicondutores, Teoria Funcional da Densidade, Potencial mBJ

This work presents an evaluation of the LDA, GGA-PBEsol, BJ, mBJ original, mBJ P-present and mBJ P-semiconductor potentials in ZnO, GaN, TiO₂ and SnO₂ semiconductor *band gaps* calculations using the Density Functional Theory (DFT). The aim of using different potentials is to evaluate which of them describes the size and the nature of the semiconductor *band gaps* in best agreement with the experiment. The band-structure calculations resulted in the fact that these potentials described the direct nature $\Gamma \rightarrow \Gamma$ of the *band gaps* in full accord with the experimental data. However, the potential mBJ P-semiconductor was the only one that reproduced the size of the gaps in agreement with the experiment. The calculated values of the gaps with the potential mBJ P-semiconductors were 3.37 eV (ZnO), 3.48 eV (GaN), 3.06 eV (TiO₂) and 3.80 eV (SnO₂), which agree with experimental values.

Keywords: Semiconductors, Density Functional Theory, Potential mBJ

1-INTRODUÇÃO

Ao realizar cálculos das propriedades dos sólidos cristalinos, utilizando a Teoria Funcional da Densidade (DFT) [1], o grande desafio encontra-se no funcional de energia de troca e correlação, $\text{Exc}[\rho(\vec{r})]$. A expressão exata para este funcional usada nas equações de Kohn-Sham [2] não é conhecida, logo, para resolvê-las é preciso aproximar este de alguma maneira. Nos últimos 40 anos muitas aproximações vêm sendo desenvolvidas, dos quais se destacam funcionais locais, semi-locais e não-locais [3]. Desta forma, um dos grandes objetivos nas pesquisas na área da DFT é encontrar aproximações cada vez melhores para esses funcionais, uma vez que, a qualidade dos cálculos da DFT é determinada pela escolha do $\text{Exc}[\rho(\vec{r})]$.

A primeira proposta para a aproximação do $\text{Exc}[\rho(\vec{r})]$ usada em cálculos baseados em DFT foi a Aproximação da Densidade Local (LDA) [2]. Esta aproximação é mais utilizada em sistemas homogêneos, uma vez que, quando a densidade eletrônica varia muito alguns resultados podem não

ter boa concordância quando comparado ao experimental [4]. Portanto, foi criada a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) [5], em que se tem uma função que além de depender da densidade, $\rho(\vec{r})$, depende também do gradiente desta. Este potencial foi proposto com o objetivo de descrever resultados para sistemas não homogêneos em melhor acordo com o experimental. Entretanto, apesar das aproximações LDA e GGA descreverem muito bem estruturas de bandas até mesmo de sistemas metálicos complicados, elas subestimam os valores dos *band gaps* dos isolantes e semicondutores em comparação àqueles previstos experimentalmente [6].

Existem outras alternativas além das aproximações LDA e GGA, como os funcionais Híbridos [7], Becke e Johnson (BJ) [8] e modificado de Becke e Johnson (mBJ) [6]. Os funcionais não-locais híbridos são aqueles em que uma fração de troca exata substitui uma fração da energia de troca em LDA ou GGA. Estes funcionais misturam características do método de Hartree-Fock com a DFT. Estes funcionais vêm descrevendo bons resultados, porém, o custo computacional envolvido é bastante alto e ainda não são satisfatórios em todos os casos. Já o potencial de BJ depende apenas das densidades totais e foi proposto para se ter resultados semelhantes aqueles denominados de potencial efetivo otimizado (OEP), no entanto, bem mais simples de ser resolvidos. Ao utilizar este funcional os resultados para os *band gaps* são melhores descritos em comparação a LDA e GGA, no entanto, estes ainda são subestimados quando comparados aos valores experimentais. Em 2009, Tran e Blaha modificaram o potencial de troca de BJ, criando assim o mBJ. Neste potencial semi-local o termo de troca está acoplado com o termo de correlação da LDA e imita muito bem, o comportamento dos funcionais híbridos, no sentido de que prediz as bandas de energia precisamente, tal que os *band gaps* dos sólidos cristalinos calculados concordam muito melhor com o experimental e o custo computacional é apenas um pouco mais caro do que as aproximações LDA e GGA. Mesmo com o sucesso do potencial original mBJ, foi verificado que em alguns semicondutores ainda tinha seus *band gaps* subestimados e outros até superestimados. Este fato levou a criação de parametrizações para o potencial mBJ (mBJ P-presente e mBJ P-semicondutores) [9].

É perceptível a vasta gama de potenciais de troca e correlação disponíveis na literatura para ser usadas nas equações de Kohn-Sham, quando se realiza cálculos por meio da DFT. O grande desafio é que não se sabe ao certo qual destes descreverão as propriedades obtidas em melhor acordo com os experimentais.

Feito isso, neste trabalho será utilizado os potenciais LDA, GGA-PBEsol, BJ, mBJ original, mBJ P-presente e mBJ P-semicondutor para realizar cálculos dos *band gaps* dos semicondutores óxido de zinco (ZnO) estrutura “wurtzita”, Nitreto de gálio (GaN) estrutura “wurtzita”, óxido de titânio (TiO₂) estrutura rutilo e óxido de estanho (SnO₂) estrutura rutilo, com o objetivo de avaliar qual destes potenciais descrevem em acordo com os experimentais os valores e a natureza dos *band gaps* destes compostos semicondutores.

2-MATERIAL E MÉTODOS

Foi utilizado como método de cálculo o “Full Potential Linear Augmented Plane Waves” (FPLAPW) [10], baseado na Teoria Funcional da Densidade (DFT) [1], [2] e implementado no código computacional WIEN2k [11]. Os parâmetros usados nos cálculos das propriedades eletrônicas dos semicondutores foram $l_{\max}=10$ para a expansão das funções de onda dentro das esferas atômicas. O parâmetro de corte para a expansão ondas planas na região intersticial foi limitado a $K_{\max} \cdot R_{\text{mt}}=7$. O número de pontos \vec{k} utilizado para os cálculos da estrutura eletrônica do ZnO e GaN foi igual a 30, já para o SnO₂ e TiO₂ foi igual a 24 na primeira zona de Brillouin. O vetor \vec{G} usado na expansão de Fourier foi limitado à $\vec{G}_{\max}=14$. Os raios das esferas muffin-tin (MT) dos átomos foram de 1.9 para o Zn, Ga, Sn, Ti e 1.5 para o O e N.

Os efeitos de troca e correlação foram simulados de duas maneiras diferentes: (1) pelos funcionais LDA, GGA-PBEsol e (2) pelos potenciais BJ, mBJ original, mBJ P-presente e mBJ P-semicondutor. Os dois primeiros (1) são funcionais da energia, por esta razão foram utilizados para otimizar os parâmetros da rede cristalina e as posições atômicas dentro da célula unitária dos materiais. Os outros potenciais (2) não são funcional energia, portanto, não otimizam parâmetros

de rede e nem relaxam posições atômicas, no entanto, descrevem as estruturas eletrônicas que possui *band gaps* (isolantes e semicondutores) em bom acordo com os experimentais, logo, serão utilizados para estes fins.

Como o objetivo deste trabalho é avaliar os diferentes potenciais de troca e correlação nos cálculos de estrutura de bandas, não será feita uma discussão sobre as propriedades estruturais dos semicondutores ZnO, GaN, TiO₂ e SnO₂. No entanto, antes de realizar os cálculos de estrutura de bandas destes compostos, os parâmetros de rede foram totalmente otimizados. Também foi feita a relaxação das posições atômicas dentro da célula unitária. Os resultados teóricos para os parâmetros de rede, posições atômicas e comprimento de ligação mostraram-se em boa concordância com os experimentais.

3-RESULTADOS E DISCUSSÕES

As propriedades eletrônicas dos compostos ZnO, GaN, TiO₂ e SnO₂, já foram bastante estudadas via DFT [12-20]. Portanto, existem diferentes valores de *band gaps* determinados na literatura para estes semicondutores. Na tabela 1 são mostrados diversos cálculos realizados por diferentes pesquisadores teóricos, utilizado a teoria funcional da densidade e diferentes potenciais de troca e correlação.

Tabela 1: Cálculos teóricos (encontrado na literatura) dos *Band gaps* do ZnO, GaN, TiO₂ e SnO₂, utilizando os potenciais de troca e correlação GGA-PBE, GGA-PBE+U, LDA, mBJ Original¹, bPYP e B3LYP.

Compostos	PBE	PBE+U	PBEsol+U	LDA	mBJ ¹	bBLYP	B3LYP
ZnO	1,55 ^[12]	1,99 ^[12]	0,92 ^[14]			3,61 ^[13]	3,38 ^[15]
GaN	1,72 ^[12]	2,18 ^[12]	1,89 ^[14]		3,10 ^[17]	3,40 ^[13]	3,88 ^[15]
TiO ₂	1,64 ^[17]	2,48 ^[17]			2,67 ^[17]		3,77 ^[16]
SnO ₂	0,65 ^[20]			2,30 ^[18]			3,7 ^[19]

Na tabela 1 estão listados os diferentes valores de *band gaps* encontrado na literatura (cálculos teóricos). É observado nesta tabela que os valores dos *band gaps* variam quando o potencial de troca e correlação é alterado. Muitos potenciais foram testados ao longo dos anos com o intuito de obter propriedades eletrônicas (estrutura de bandas e densidade de estados DOS) em acordo com o experimental, no entanto, a maioria destes subestima ou superestima os valores dos *band gaps* de semicondutores ou isolantes. Os potenciais GGA-PBE, GGA-PBE+U, GGA-PBEsol+U e LDA listado na tabela 1 subestimam os valores dos *band gaps* quando comparados aos valores experimentais da tabela 2. Já o potencial modificado de Becker e Jhonson original mBJ descreve um pouco melhor a estrutura de bandas dos compostos GaN e TiO₂, entretanto, os resultados ainda são subestimados ao ser comparados aos experimentais da tabela 2. Os potenciais híbridos bPYP e B3LYP por sua vez, melhoram os resultados dos *band gaps* destes compostos, no entanto, não são tão satisfatórios quando comparados aos resultados experimentais, como é visto na tabela 2. Um grande problema nestes funcionais híbridos é encontrar um valor para o fator de mistura α , em que seus resultados serão bem descritos se o fator de mistura for bem determinado, caso contrário os resultados podem ser discrepante. Portanto é perceptível que o tempo computacional pode não ser viável ao utilizar estes potenciais, uma vez que, necessita testar os valores para o fator de mistura para se ter bons resultados.

Neste trabalho os cálculos de propriedades eletrônicas (estrutura de bandas) foram realizados para os semicondutores: ZnO, GaN, TiO₂ e SnO₂ utilizando os potenciais LDA, GGA-PBEsol, BJ, mBJ original, mBJ P-present e mBJ P semicondutores. Os valores calculados dos *band gaps* fundamentais estão listado na tabela 2.

Tabela 2: Cálculos dos Band gaps do ZnO, GaN, TiO₂ e SnO₂ obtidos de forma teórica, utilizando os potenciais LDA, GGA-PBEsol⁰, BJ, mBJ Original¹, MBJ P-presente² e mBJ P-semicondutor³, e comparado aos valores experimentais[21-24].

Potenciais	Teórico				Experimental			
	ZnO	GaN	TiO ₂	SnO ₂	ZnO	GaN	TiO ₂	SnO ₂
BJ	1,67	2,47	2,23	2,61				
mBJ ¹	2,78	3,20	2,80	2,90				
mBJ ²	2,96	3,27	2,91	3,30				
mBJ ³	3,37	3,48	3,06	3,80	3,32 ^[21]	3,50 ^[22]	3,1 ^[23]	3,6-4,2 ^[24]
LDA	0,75	1,91	2,14	1,98				
GGA ⁰	0,83	1,92	2,04	2,10				

Os potenciais LDA, GGA-PBEsol e BJ subestimaram bastante os valores *band gaps* quando comparado aos experimentais, (tabela 2). Este fato já é bem conhecido na literatura, e verificado aqui neste trabalho. Os potenciais LDA subestimam em 77,4% (ZnO), 45,4% (GaN), 30,9% (TiO₂) e entre 45% a 52,8% (SnO₂) os valores dos *band gaps* quando comparado aos experimentais. Os *band gaps* calculados com o potencial GGA-PBEsol também é subestimado em 75,0% (ZnO), 76,2% (GaN), 34,1% (TiO₂) e entre 41,6% a 50% (SnO₂). O potencial de BJ melhoraram os resultados dos *band gaps* em comparação a LDA e GGA, no entanto, estes ainda permanecem subestimado em 49,6% (ZnO), 29,4% (GaN), 28,0% (TiO₂) e entre 27,5% a 37,8% (SnO₂). Em contrapartida, o potencial mBJ com suas parametrizações descreveram em melhor acordo com o experimental os valores dos *band gaps* destes semicondutores. No entanto, o que melhor descreveu em pleno acordo com os experimentais os valores medidos para os *band gaps* foi o mBJ P-semicondutor, como mostra a tabela 2.

Foi observado que em todos os tipos de cálculos, usando os diferentes potenciais citados tanto neste trabalho (tabela 2) quanto em artigos teóricos encontrados na literatura (tabela 1), que os *gaps* fundamentais são classificados como diretos, isto é, o máximo da banda de valência (localizado no ponto Γ) e o mínimo da banda de condução (ponto Γ), ocorrem no mesmo pontos \vec{k} da primeira zona de Brillouin. Isto implica que a borda de absorção óptica destes compostos consiste das transições eletrônicas do tipo diretas entre bandas.

A figura 1 ilustra as estruturas de bandas de energia em torno do gap fundamental para os compostos ZnO, GaN, TiO₂ e SnO₂, ao longo das direções de alta simetria da primeira zona de Brillouin, utilizando o potencial mBJ P-semicondutores. Optou-se em mostrar as estruturas de bandas calculadas utilizando apenas o potencial mBJ P-semicondutores, pois este é o único que descreve tanto a natureza quanto os valores dos *band gaps* em acordo com os experimentais. Todos os cálculos foram realizados em um intervalo de energia que compreende de -4.0 a 12 eV. O zero de energia é ajustado ao nível de Fermi (E_F). As bandas de energia que estão abaixo do nível de Fermi correspondem aos estados de valência dos cristais e os que estão acima deste são os estados de condução. Os *gaps* encontrados são diretos ($\Gamma \rightarrow \Gamma$), para todos os compostos, e estes são materiais semicondutores.

Os cálculos teóricos para as estruturas de bandas do ZnO, GaN, TiO₂ e SnO₂, mostrado na figura 1, estão em pleno acordo com os experimentais, o que confirma que o potencial de troca e correlação mBJ P-semicondutores descreve muito bem as propriedades das estruturas de bandas destes compostos. É conhecido na literatura que uma limitação da teoria funcional da densidade, é subestimar os valores dos *band gaps* quando utiliza-se as aproximações LDA e GGA, para os efeitos de troca e correlação. Entretanto, está sendo mostrado tanto neste trabalho quanto em outros que esta limitação está chegando ao fim, ao utilizar o potencial mBJ e suas parametrizações.

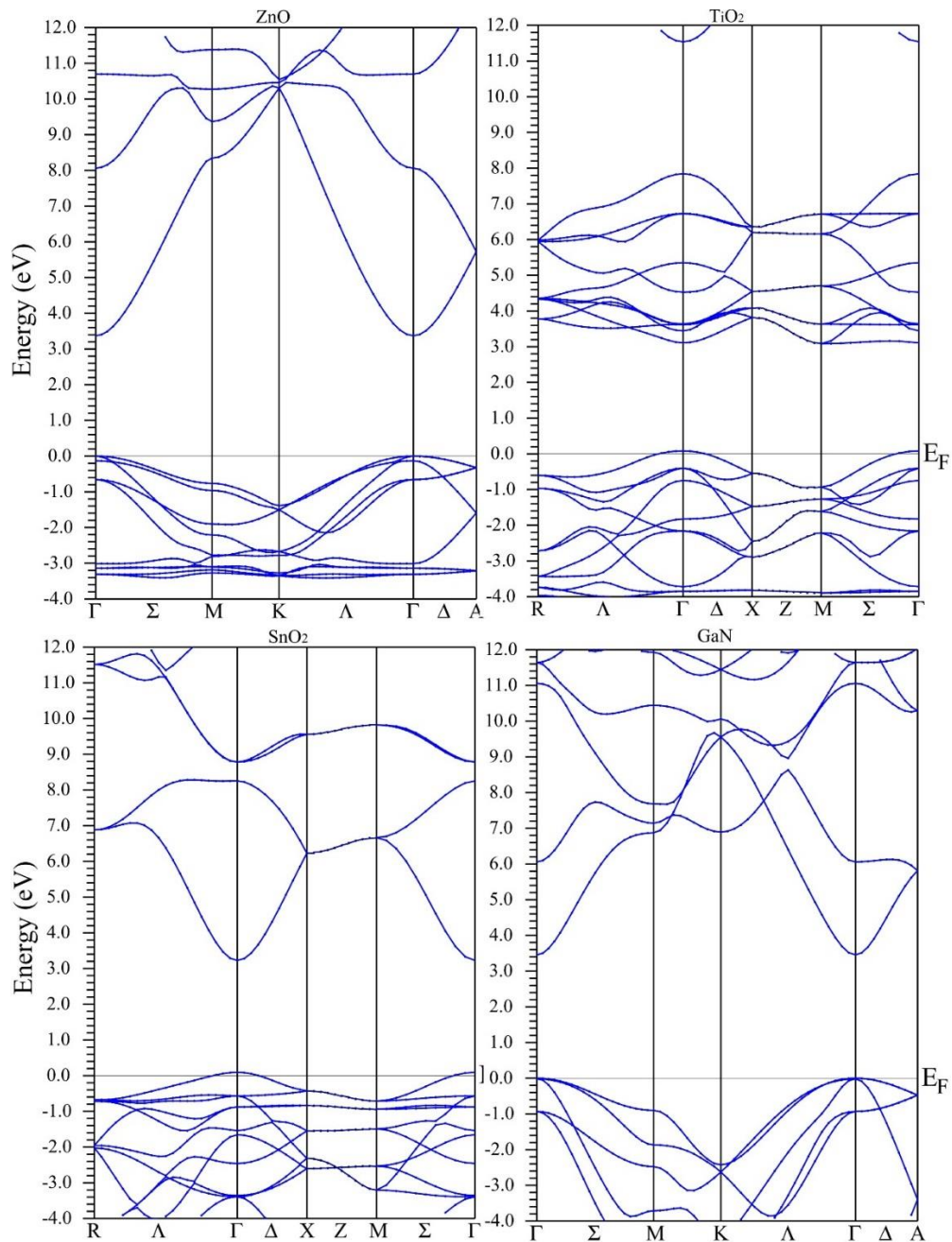


Figura 1: Estrutura de bandas de energia em torno do gap fundamental do ZnO, TiO₂, GaN e SnO₂, usando mBJ P-semicondutores. Na parte de cima estão os resultados para o ZnO (esquerda) e TiO₂ (direita). Na parte de baixo estão as estruturas de bandas do SnO₂ (esquerda) e GaN (direita). Os símbolos nos eixos horizontais denotam diferentes pontos \vec{k} de alta simetria na primeira zona de Brillouin. O topo da banda de valência, isto é, a banda de maior energia ocupada é colocada no nível de Fermi. As setas ao longo das estruturas indicam que os gaps encontrados são indiretos.

4-CONCLUSÃO

Os cálculos de estruturas eletrônicas (estrutura de bandas) calculada com os potenciais LDA, GGA-PBEsol, BJ, mBJ original, mBJ P-presente e mBJ P-semicondutores descreveram a natureza dos *band gaps* em acordo com os experimentais [21-24] e teóricos [12-20]. Os *gaps* fundamentais são classificados como diretos ($\Gamma \rightarrow \Gamma$), em todos os cálculos. No entanto, em relação aos valores dos *band gaps* nem todos os potenciais de troca e correlação descreveram resultados satisfatórios. Os potenciais LDA, GGA-PBEsol e BJ subestimaram bastante os valores dos *band gaps* quando comparados aos experimentais. Os potenciais mBJ original e mBJ P-presente melhoraram os

resultados para os *band gaps*, comparados aos potenciais LDA, GGA-PBEsol e BJ, no entanto, ainda são subestimados. Entretanto, é verificado na tabela 2, que quando recorre ao potencial mBJ P-semicondutores para cálculos de estrutura eletrônica dos compostos ZnO, GaN, TiO₂ e SnO₂, os resultados teóricos quando comparados aos experimentais são bastante satisfatórios tanto para a natureza quanto para os valores dos *band gaps*. Foi concluído que a limitação da DFT em subestimar os *band gaps* destes semicondutores chega ao fim, quando se utiliza o potencial mBJ P-semicondutores.

5-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*. 1964 Nov; 136: B864-B871, Doi:<https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
2. Kohn W, Sham LJ. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*. 1965 Nov; 140:1133-1138, Doi:<https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A113>.
3. Marques MAL, Oliveira MJT, Burnus TA. Library of Exchange and correlation functionals for density functional theory. *Computer Physics Communications*. 2012 Jun; 183: 2272-2281, Doi: 10.1016/j.cpc.2012.05.007.
4. Parr RG, Yang W. *Density functional theory of atoms and molecules*. 1ª ed. New York: Oxford. 1996.
5. Perdew JP, Burke S, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation made simple. *Physical review Letters*. 1996 oct; 77: 3865-3868, Doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
6. Tran F, Blaha P. Accurate band gaps of semiconductor and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Physical Review Letters*. 2009 Jun; 102: 226401, Doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226401>.
7. Heyd J, Peralta JE, Scuseria GE, Martin RL. Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional. *J Chem Phys*. 2005 Nov; 123:174101, Doi:10.1063/1.2085170.
8. Becke AD, Johnson ER. A simple effective potential for exchange. *The Journal of Chemical Physics*. 2006 May; 124: 221101, doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2213970>.
9. Koller D, Tran F, Blaha P. Improving the modified Becke-Johnson exchange potential. *Physical review B*. 2012 April; 85:155109, Doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.155109>.
10. Singh DJ, Nordström L. *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, second ed., Springer, New York, 1996.
11. Blaha P, Schwarz K, Madsen GKH, Kvasnicka D, Luitz J. *An Augmented Plane Waves Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties*. Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001.
12. Oliveira GCA. *Propriedades eletrônicas e estruturais de impurezas de terras raras em GaN e ZnO: um estudo da correção do potencial U de Hubbard na teoria do funcional da densidade [tese]*. São Paulo (SP): Universidade de São Paulo; 2012. 186 p.
13. Yu HG. An optimal density functional theory method for GaN and ZnO. *Chemical Physics Letters*. 2014 Jul; 512: 231-236, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2011.07.034>.
14. Liu J, Serra MVF, Allen PB. Special Quasi-ordered Structures: role of short-range order in the semiconductor alloy (GaN)_{1-x}(ZnO)_x. *Physical Review B*. 2016 Feb; 93: 054207, Doi:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.054207>.
15. Valentin CD. Electronic Structure of (Ga_{1-x}Zn_x)N_{1-x}O_x Photocatalyst for Water Splitting by Hybrid Hartree-Fock Density Functional Theory Methods. *Journal . Physical. Chemistry*. 2010 Mar; 114: 7054-7062, Doi:10.1021/jp9112552.
16. Lázaro SR, Longo E. Propriedades eletrônicas e estruturais do PbTiO₃: teoria do funcional de densidade aplicada a modelos periódicos. *Química Nova*. 2005 Abr; 28: 10-18 Doi:<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422005000100003>.
17. Li W, Walther CFJ, Kuc A, Heine T. Density Functional Theory and Beyond for Band-Gap Screening: Performance for Transition-Metal Oxides and Dichalcogenides. *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2013 May; 9: 2950-2958, Doi: <http://dx.doi.org/10.1021/ct400235w>.
18. Mounkachi O, Salmani E, Lakhal M, Ez-Zahraoui H, Hamedoun M, Benaissa M, Kara A, Ennaoui A, Benyoussef A. Band-gap engineering of SnO₂. 2016 Apr; 148: 34-38, <http://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.09.062>

19. Floriano¹ EA, Scalvi² LVA, Sambrano JR. Determinação de diagramas de bandas de energia e da borda de absorção em SnO₂, depositado via sol-gel, sobre quartzo. *Cerâmica*. 2009; 55: 88-93, <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132009000100012>.
20. Borges PD, Scolfaro L, Alves HWL, Silva EF. DFT study of the electronic, vibrational, and optical properties of SnO₂. *Theoretical Chemistry Accounts*. 2010 Apr; 126:39-44, Doi: 10.1007/s00214-009-0672-3.
21. Melo AHN, Silva PB, Macedo MA. Structural, Optical, and Electrical Properties of ZnO/Nb/ZnO Multilayer Thin Films. 2014 July; 975: 238-242, Doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.975.238.
22. Picqué N, Holze R, Sukhoruchkin SI Wohlfarth C, Burzo E, Pardasani RT, Predel F, Christen D, Gupta V. *Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology* (Springer-verlag, New York) 1982.
23. Bally A. Electronic properties of nano-crystalline titanium dioxide thin films [tese]. *École polytechnique fédérale de Lausanne*; 1999. 89 p.
24. Akgul FA, Gumus C, Er AO, Farha AH, Akgul G, Ufuktepe Y, Liu Z. Structural and electronic properties SnO₂. 2013 dec; 579: 50-56, Doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.05.057>.