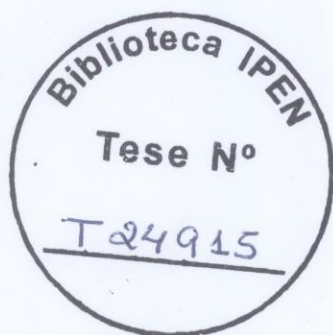




AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO DO GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO E DA ESTRUTURA
ELETRÔNICA DO ZnO DOPADO COM Co E Cd E DO HfO₂
DOPADO COM Ta POR CÁLCULOS
DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS**

LUCIANO FABRÍCIO DIAS PEREIRA



Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações.

Orientador:
Prof. Dr. José Mestnik Filho

**São Paulo
2011**

Comissão Examinadora

Prof. Dr. José Mestnik Filho (orientador-IPEN)

Prof. Dr. Artur Wilson Carbonari (IPEN)

Prof. Dr. Rajendra Narain Saxena (IPEN)

Prof. Dr. Milan Lalić (UFS)

Prof. Dr. Astrogildo Carvalho Junqueira (IFT-SP)

À minha estimada e maravilhosa mãe

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos (eu sei quem vocês são) que participaram de uma maneira direta ou indireta na elaboração desse trabalho. Mas, em especial, agradeço:

- ao **Dr. José Mestnik Filho** por continuar fazendo parte da minha formação, pela oportunidade, aprendizagem, confiança e grande dedicação prestadas na minha orientação durante todos esses anos;
- ao **Dr. Artur Wilson Carbonari** pela minha co-orientação, na qual o seu acompanhamento gerou valiosas discussões sobre esse estudo e pelo apoio em diferentes circunstâncias e momentos, além do otimismo e boas idéias para trabalhos futuros;
- ao **Dr. Rajendra Narain Saxena** por fundar, montar e estruturar o grupo de Interações Hiperfinas do IPEN, no qual foi possível desenvolver todas as minhas atividades, além de seus conselhos em certos momentos;
- ao **Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares** por sua infraestrutura;
- ao **CNPq** pelo apoio financeiro, por meio da bolsa e da reserva técnica, sem os quais seria impossível cumprir todas as responsabilidades desse doutorado;
- à **FAPESP** que possibilitou à aquisição dos computadores para as simulações;
- às secretárias da Comissão de Pós Graduação do IPEN, em especial a Maria do Rosário T. Ferreira (Rose) por toda a sua gentileza, paciência otimismo e o ótimo serviço prestado;
- ao “hermano argentino (de chalecos salvavidas)” Emiliano L. Muñoz por sua prestabilidade, apoio, discussões e alguns cálculos para uma parte do estudo de ZnO-Co;
- ao meu amigo Fábio H. de M. Cavalcante por me trazer para fazer parte do grupo de Interações Hiperfinas, preocupação, ajuda de diversas maneiras durante essa etapa de minha vida e ótimas conversas;

- ao meu amigo Gabriel A. C. Pasca pela grande ajuda nos assuntos acadêmicos, boas discussões sobre Física, ótimas conversas e consideração;
- aos meus amigos que tive o prazer de conhecer no grupo de Interações Hiperfinas e de passar algum tempo com eles: Moacir R. Cordeiro, Márcio E. Mercúrio (*in memoriam*) Brianna B. dos Santos; Daniel A. Rosseto; Juliana M. Ramos; Thiago Martucci; Andréia dos S. Silva; Messias de S. Costa; Renilson A. da Silva; Rodolfo F. L. Malavazi; Cleidilane O. Senna. A todos eles sou grato pelo tempo e esforço que destinaram para me ajudar em algo, mas em especial gostaria de citar a Brianna, o Messias, a Juliana, o Thiago.
- ao meu amigo Roberto Linares pela preocupação e ajuda em diversas ocasiões;
- ao meu amigo Paulo L. S. Gomes pelo companheirismo e grande suporte nesses últimos meses;
- ao meu pai, **Abílio Pereira** (*in memoriam*), e minha mãe, **Luzia Dias Pereira**, por absolutamente tudo e mais um pouco;
- aos meus seis irmãos, Abílio, Ana Lúcia, Maria Lúcia, Sueli, Rosana e Adriano, pelo apoio, incentivo e preocupação;
- à minha esposa **Giuliana** por continuar a existir na minha vida, pela dedicação, esforço e amor.

Luciano Fabrício

ESTUDO DO GRADIENTE DE CAMPO ELÉTRICO E DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DO ZnO DOPADO COM Co E Cd E DO HfO₂ DOPADO COM Ta POR CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS

Luciano Fabrício Dias Pereira

RESUMO

Nessa tese foram estudados os óxidos de Zinco e Háfênio impurificados respectivamente por átomos de Cobalto e/ou Cádmio e Tântalo, por cálculos baseados do formalismo da Teoria do Funcional Densidade (DFT). O método APW+lo (*Augmented Planes Waves plus local orbitals*) foi aplicado para resolver a equação de Kohn-Sham. O potencial de troca e correlação (V_{xc}) foram tratadas através das Aproximações da Densidade Local (LDA) e do Gradiente Generalizado (GGA). Realizamos os cálculos utilizando o pacote WIEN2k [1]. Os estudos dos óxidos foram realizados em duas frentes independentes.

Numa delas, além da célula pura de ZnO, simulamos diversas supercélulas de ZnO obtidas por meio das impurezas de Cobalto e/ou Cádmio, com no máximo um átomo de cada espécime no lugar de um Zn por supercélula (ZnO-Co, ZnO-Cd e ZnO-Co-Cd). As modificações na estrutura eletrônica do ZnO oriundas das adições desses átomos foram investigadas através do Gradiente de Campo Elétrico (GCE) no átomo de Cd e da densidade de estados eletrônicos (DOS). Como as propriedades eletrônicas são sensíveis ao V_{xc} utilizado, aplicamos 3 funcionais diferentes: LDA; PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof); WC (Wu-Cohen); sendo as duas últimas parametrizações diferentes do GGA. Encontramos um valor de GCE no sítio de Cd mais próximo ao experimental e observamos as modificações no DOS causadas pelas impurezas.

Pelas análises de DOS, concluímos que na dopagem com Cd (ZnO-Cd), o composto continua sendo semicondutor tal como na célula de ZnO pura, em acordo com resultados experimentais em ZnO puro e impurificado por Cd. As simulações com Co (ZnO-Co e ZnO-Cd-Co) mostraram que os DOS são *half metallic*, por meio dos estados *d* do Co (nível de Fermi). Esse fato não é verificado experimentalmente na espectroscopia de fótons, que revelam *gap* no ZnO impurificado por Co. Essa resposta já era esperada, visto que a falha na predição da energia de *gap* de óxidos metálicos (com ou sem impurezas) é bem conhecida aos funcionais utilizados.

Os valores obtidos para o GCE no Cd nos dois sistemas ZnO-Cd e ZnO-Cd-Co estão razoavelmente de acordo com as medidas experimentais. Isso ocorre pois embora a adição de Co ao ZnO-Cd mude o DOS, a hibridização entre os átomos de O com Zn e de O com Co não são expressivamente distintas, isto é, as ligações Cd-O-Zn e Cd-O-Co são parecidas. Dessa forma, os estados *p* do Cd, que são a principal componente do GCE, têm a sua ocupação e distribuição espacial pouco alterada quando há inserção de Co ao ZnO-Cd. Essa discussão pode ser corroborada por meio de medidas de Correlação Angular Perturbada (CAP) da literatura, nas quais, amostras de ZnO puras ou sistematicamente impurificadas por Co conduzem ao GCE no Cd extremamente similar em todas elas.

Na segunda parte, estudamos o HfO₂ monoclinico impurificado com um Tântalo substitucional ao Hf sem (HfO₂-Ta) e com (HfO₂-Ta-vac) uma vacância de Oxigênio. Nesses cálculos usamos a parametrização PBE ao V_{xc} . As discussões foram feitas nos baseando nos DOS, momento e o campo hiperfino magnéticos no Ta, e a mais importante, o CGE no Ta confrontado com as medidas de CAP em micro e nano amostras.

Medidas com CAP exibem dois sítios diferentes para a sonda de ¹⁸¹Ta: um deles é bem estabelecido na literatura (correspondendo a um sítio regular substitucional presente em qualquer tipo de amostras); já o segundo normalmente só é verificado nesse tipo de amostra e é associado ao ¹⁸¹Ta substitucional ao Hf possivelmente vizinho a defeitos, principalmente vacâncias de O, contudo se conhece pouco sobre esse sítio, por exemplo, a valência do ¹⁸¹Ta é indeterminada. Assim, para um confronto mais realístico com dados experimentais, calculamos o HfO₂-Ta-vac em 4 diferentes estados de carga: neutro e

excluindo 1, 2 ou 3 elétrons da supercélula.

Em todos os diferentes estados de carga, observamos que as principais alterações (componentes por camadas de V_{zz} , campo hiperfino magnético e DOS) se deram no Ta, pela modificação na sua distribuição espacial de carga. Daí, pelo confronto dos resultados teóricos e experimentais (CAP) de V_{zz} , η e campo hiperfino magnético, identificamos as prováveis características dos dois sítios verificados em nanoestruturas. Portanto, o sítio que é sempre visualizado em todas as amostras, poderia em sistemas nanoscópicas, corresponder não somente ao Ta (sem vacância) com estado de carga 1+ (como já foi mostrado na literatura), mas também ao Ta ao lado de uma vacância de O com a perda de 3 elétrons para rede de HfO_2 (Ta^{3+}). No sítio específico a defeitos, o Ta estaria próximo a uma vacância com uma valência neutra (Ta^0).

STUDY OF ELECTRIC FIELD GRADIENT AND OF ELECTRONIC STRUCTURE OF ZnO CO-DOPED WITH Co AND Cd AND OF HfO₂ DOPED WITH Ta BY MEANS OF FIRST PRINCIPLES CALCULATIONS

Luciano Fabrício Dias Pereira

ABSTRACT

In this thesis, theoretical investigation of Zinc Oxide co-doped with Cobalt and Cadmium (ZnO-Co-Cd) and of Hafnium Oxides doped with Tantalum (HfO₂-Ta) have been performed on the basis of the Density Functional Theory (DFT). The Augmented Planes Waves (APW) plus local orbital method (so-called APW+lo method) has been applied to solve Kohn-Sham equations. The exchange-correlation potential have been treated by means of Local Density Approximation (LDA) and the Generalized Gradient Approximation (GGA). The computational code used for these calculations was the WIEN2k. The scope of this thesis is divided into two independent studies.

In the first one several ZnO supercells have been mounted from different combinations between Co and Cd impurities considering 1 atom from each species at maximum. Data were analyzed based on Electric Field Gradient (EFG) at Cadmium site and on density of states (DOS). All optimization procedures for APW+lo and lattice parameters has been done according to scientific literature. Since electronic properties are highly depend upon the correlation-exchange potential, 3 approximations has been used: LDA; PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) and WC (Wu-Cohen), where the 2 last one are distinct parametrization for GGA. The best agreement between experimental and theoretical values for the Cd EFG was found and changes on the DOS due to impurities were analyzed.

From DOS analysis we concluded that ZnO-Cd behaves as a semiconductor as well as the pure ZnO. This is in agreement with experimental data. For Co doped ZnO and Cd-Co doped ZnO DOS analysis show that they behave as half metallic alloys (by means of d states of Co - Fermi level). This is not experimentally observed, where they show a gap in the ZnO-Co. This is expected from the potentials used since they fail to properly describe energy gap on metallic oxides (with and without impurities).

Values obtained for the EFG on Cd site on ZnO-Cd and ZnO-Cd-Co are in a good agreement with experimental data. This indicates that, even though Co doping in the ZnO-Cd changes the DOS, hybridization between O with Zn and O with Co are not significantly distinct, e.g. Cd-O-Zn and Cd-O-Co bindings are similar. So, *p* states of Cd are the main EFG component and spatially does not change when doped with Co. Experimentally this is observed in Perturbed Angular Correlation (PAC) measurements for pure and Co doped ZnO, where they show a very similar EFG on the Cd site.

The second study was focused on Ta-doped HfO₂ with and without Oxygen vacancy. PBE parametrization for the Generalize Gradient Approximation has been applied for the exchange-correlation energy. The discussions were based on the following calculated properties: DOS, the magnetic moment and hyperfine field of Ta and the most important, the EFG at Ta.

PAC measurements show a 2 different site for the ¹⁸¹Ta: i) a replaceable regular site and ii) a replaceable irregular site related to defects, mainly to Oxygen vacancies. However this site is not well understood, e.g. ¹⁸¹Ta valency is unknown. Under this consideration, for a more realistic approach to experimental conditions, we calculated HfO₂-Ta-vac at 4 different charge states: i) neutral and excluding ii) 1, iii) 2 or iv) 3 electron from the supercell.

At those 4 charges states, we observed major modifications (V_{zz} components for layers, Magnetic Hyperfine Field, DOS) all at Ta position, due to his spatial charge distribution. From comparisons of experimental and calculated values for V_{zz} , η and magnetic hyperfine field we identified the possible features of the 2 sites observed for nanostructures. So, in nanostructures, the observed site might correspond not only to

Ta¹⁺ but also to Ta³⁺ together with a O vacancy as well. At defects site, Ta would be closer to vacancy and presents a neutral valency (Ta⁰).

Índice

1	Introdução	1
2	Fundamentos Teóricos	7
2.1	Teoria do Funcional Densidade	7
2.1.1	A Equação de Kohn-Sham	7
2.1.2	Os métodos APW	15
2.1.3	Polarização de Spin na DFT	23
2.1.4	Método da Polarização Orbital	25
2.1.5	Interação Spin-Órbita na DFT	28
2.2	Gradiente de Campo Elétrico	29
3	Gradiente de campo elétrico no Cádmio e densidade de estados no Monóxido de Zinco impurificado por Cádmio e/ou Cobalto	33
3.1	Revisão Bibliográfica	35
3.2	Procedimento de Cálculo	39
3.3	Resultados e Discussões	44
3.3.1	Densidade de Estados: ZnO, ZnO-Co, ZnO-Cd e ZnO-Cd-Co	44
3.3.2	Gradiente de Campo Elétrico no Cádmio nos Sistemas ZnO-Cd e ZnO-Cd-Co	67
4	A impureza de Tântalo no Óxido de Háfênio com vacância de Oxigênio: um estudo de gradiente de campo elétrico e densidade de estados	81

4.1	Revisão Bibliográfica	82
4.2	Procedimento de Cálculo	90
4.3	Densidade de Estados da Célula Simples de HfO_2	102
4.4	Densidade de Estados e Gradiente de Campo Elétrico no Ta na Supercélula de 96 Átomos de HfO_2	106
4.5	Densidade de Estados e Gradiente de Campo Elétrico no Tântalo na Supercélula de 95 Átomos de HfO_2 com Vacância de Oxigênio para Diferentes Estados de Carga	111
4.5.1	Gradiente de Campo Elétrico no Tântalo	111
4.5.2	Densidade de Estados	120
5	Conclusão e Perspectivas	125
	Bibliografia	129

Lista de Figuras

2.1	Ciclo autoconsistente de uma iteração, aplicado para resolver a equação de Kohn-Sham. Os índices i e j contam os números dos estados eletrônicos e das iterações, respectivamente.	16
2.2	Regiões da célula cristalina, dividida segundo a família de métodos APW: I - "muffin-tin" (MT) e II - Intersticial	17
3.1	Variação de ΔE da célula pura de ZnO pelos parâmetros $R_{mt}K_{max}$ (esquerda) e pontos- k (direita). ΔE é obtido da subtração da menor energia do gráfico com a energia do ponto. Consideramos que as curvas variam pouco a partir de $R_{mt}K_{max} = 7$ e pontos- $k = 150$	41
3.2	Variação do gradiente de campo elétrico nos sítios de Zn e O oriundos da célula pura de ZnO pelos parâmetros $R_{mt}K_{max}$ (direita) e pontos- k (esquerda). Consideramos as curvas já são saturadas para $R_{mt}K_{max} = 7$ e pontos- $k = 150$	41
3.3	Variação forças sobre os íons de Zn e O da célula pura de ZnO pelos parâmetros $R_{mt}K_{max}$ (direita) e pontos- k (esquerda). As forças apresentam valores baixos para $R_{mt}K_{max} = 7$ pontos- $k = 150$	42

3.4	Visão esquemática da supercélula de ZnO impurificada com um átomo de Cd (vértice) e um de Co (ZnO-Cd-Co). As esferas vermelha, laranja, azul e cinza são os átomos de: Cádmio, Oxigênio, Cobalto e Zinco, respectivamente. Para ter-se as supercélulas com uma única impureza, basta trocar as bolas vermelha ou azul por uma cinza. A quantidade de íons inequivalentes (28 ou 72) não altera visualmente o desenho. O sistema de coordenadas cartesianas é mostrado.	43
3.5	DOS total mais projeções sobre os átomos do ZnO puro no cálculo sem considerar o <i>spin</i> (sem a SDFT). O topo da banda de valência (Energia de Fermi) foi definido como energia zero. O gráfico menor destaca a região em torno de $E=0$	44
3.6	DOS total mais projeções sobre cada átomo da célula simples de ZnO no cálculo <i>spin</i> polarizado. Nos retângulos estão identificados os estados de cada átomo. O gráfico em destaque mostra a região em torno da energia de Fermi (linha vertical).	45
3.7	DOS parciais dos estados <i>3d</i> do Zn (superior) e <i>2p</i> do O (inferior) na faixa de energia em que estão hibridizados (banda característica do ZnO puro). Simulação da célula pura de ZnO. A linha vertical corresponde à energia de Fermi.	46
3.8	DOS total da supercélula de ZnO impurificada por Co. A linha tracejada representa a energia de Fermi.	47
3.9	DOS projetados em alguns átomos do cálculo ZnO-Co. Além do Co, os seus átomos vizinhos são mostrados, com as distâncias (Å): 1° - 1,92; 2° - 3,19; 5° - 4,95; 6° - 5,19. O gráfico em destaque facilita a visualização das curvas no intervalo -8 até 0 eV. A linha tracejada representa a energia de Fermi.	50
3.10	DOS parcial do Co projetada nos estados <i>s</i> e <i>p</i> (gráfico inferior) e <i>d</i> (desenho superior), nesse último está realçado os estados no nível de Fermi.	52

3.11	DOS total e projeção no íon de Cd para a supercélula de ZnO-Cd. O gráfico menor dá notoriedade à contribuição do Cd na banda (de valência) característica do ZnO e à região da energia de Fermi (linha pontilhada vertical).	53
3.12	DOS projetados em alguns íons do cálculo ZnO-Cd. Além do Cd, as projeções da densidade de estados dos seus átomos vizinhos são mostrados, com as distâncias (Å): 1° - 2,16; 2° - 3,26; 5° - 4,61; 6° - 5,20. Os três gráficos menores em sentido horário são as densidades: parciais dos átomos de Zinco; projetados sobre os 2 Oxigênios; e, do Cádmio com seus dois vizinhos mais próximos (O-1° vizinho e Zn-2° vizinho) no intervalo de energia de -8 até 2 eV. A linha tracejada representa a energia de Fermi. . .	55
3.13	DOS total e parciais do íon de Cd na supercélula de ZnO-Cd.	56
3.14	Densidade de estados dos subníveis <i>p</i> do íon de Cd no cálculo de ZnO-Cd. .	57
3.15	Densidade de estados dos subníveis <i>d</i> do íon de Cd no cálculo de ZnO-Cd. O gráfico menor mostra a maior contribuição <i>d</i>	57
3.16	DOS total da supercélula ZnO-Cd-Co e sua projeção sobre os íons de Cd e Co para aproximação PBE-GGA. Os gráficos em destaque mostram a região em torno da energia de Fermi (linhas pontilhadas verticais) para densidades total (superior) e nos íons de Cádmio e Cobalto (inferior). . . .	58
3.17	DOS total projetados em alguns íons do cálculo ZnO-Cd-Co. Além do Cd, as projeções da densidade de estados dos seus átomos vizinhos são mostradas, incluindo o Co, com as distâncias (Å): 1° - 2,17; 2° - 3,26; 5° - 4,60; 6° - 5,20; Co - 3,25. Lembramos que o Co é um dos 2° vizinhos ao Cd (e vice-versa) e O-1° vizinho liga os íons de Cd e Co. Justamente, nas curvas em destaque (gráfico menor) podemos ver as hibridizações entre esses íons nos estados adicionados por Cd e Co e na banda característica do ZnO puro. O íon de Zn escolhido como 6° vizinho ao Cd é também 2° vizinho ao Co. O ânion O-5° vizinho está a mesma distância de ambas as impurezas. A linha tracejada representa a energia de Fermi.	61

3.18	Densidade de estados dos subníveis <i>s</i> e <i>p</i> do íon de Oxigênio (O_{Cd-Co}) primeiro vizinho aos cátions de Cd e Co na supercélula de ZnO-Cd-Co. Por meio da figura menor, conseguimos uma melhor visão das regiões dos estados de Cd e Co e da banda característica do ZnO.	62
3.19	Densidade de estados total e parciais do íon de Cd no cálculo de ZnO-Cd-Co. São mostrados os níveis <i>s</i> , <i>p</i> e <i>d</i>	63
3.20	Densidade de estados dos subníveis <i>p</i> do íon de Cd no cálculo de ZnO-Cd-Co.	64
3.21	Densidade de estados dos subníveis <i>d</i> do íon de Cd no cálculo de ZnO-Cd-Co.	65
3.22	Densidade de estados dos subníveis <i>d</i> do íon de Co no cálculo de ZnO-Cd-Co. As figuras menores realçam o final da banda de valência e o nível de Fermi (inferior à esquerda) e a a região da banda do ZnO (superior à direita).	66
4.1	Célula monoclinica do HfO_2 (<i>m-HfO₂</i>), será chamada de célula simples (CS) ou original (CO) ao longo do texto. As esferas mais escuras representam os 4 cátions de Hf e as outras 8 mais claras são os ânions de O.	90
4.2	Variação de ΔE da célula pura de HfO_2 pelos parâmetros $R_{mt}K_{max}$ (esquerda) e pontos- <i>k</i> (direita). ΔE é obtido do módulo da subtração da menor energia do gráfico com a energia do ponto.	91
4.3	Variação do gradiente de campo elétrico no sítio do íon de Hf no composto de HfO_2 pelos parâmetros $R_{mt}K_{max}$ (esquerda) e pontos- <i>k</i> (direita).	92
4.4	Variação do gradiente de campo elétrico no sítio de um dos dois átomos de O (O1) no HfO_2 pelos parâmetros $R_{mt}K_{max}$ (esquerda) e pontos- <i>k</i> (direita).	93
4.5	Variação do gradiente de campo elétrico no sítio do O2 no composto de HfO_2 pelos parâmetros $R_{mt}K_{max}$ (esquerda) e pontos- <i>k</i> (direita).	93
4.6	Variação da energia pelo volume da célula simples de HfO_2 . O gráfico menor realça a região de mínimo da curva. O ponto mínimo é 2% maior que o volume obtido dos parâmetros de rede experimentais (traço vertical pontilhado em 0%).	95

- 4.7 Supercélula do $\text{HfO}_2\text{-Ta}$ originada por $2 \times 2 \times 2$ células simples (contabilizando 96 átomos) e a substituição do Hf por um Ta. As esferas representam os elementos: Ta (1 átomo - preto), Hf (31 átomos - cinza escuro) e Hf (64 átomos - cinza claro). 99
- 4.8 Densidade de estados total da célula simples de $m\text{-HfO}_2$. O final da banda de valência (energia de Fermi) foi definido como energia zero. As linhas picotadas transversais facilitam a verificação do intervalo (4,2 eV) de separação das bandas de valência e condução. Esse valor não está de acordo com o resultado experimental (5,68 eV), porém a característica não condutora do HfO_2 é confirmada. 102
- 4.9 Densidade de estados total e projetada sobre os íons da célula simples (CS) de HfO_2 . De cima para baixo: total da CS e totais individuais de cada átomo na ordem Hf, O1 e O2. A linha tracejada realça o nível de Fermi. 103
- 4.10 DOS das componentes orbitais (s e p) dos ânions O1 e O2 na célula simples de HfO_2 . Do lado esquerdo, estão as curvas do O2, enquanto do lado direito estão as do O1. De cima para baixo os gráficos representam os níveis: total, p e s . As escalas dos eixos das ordenadas são diferentes em cada gráfico. O traço vertical picotado representa o nível de Fermi. 104
- 4.11 DOS das componentes parciais do íon de Hf na CS de HfO_2 . De cima para baixo os gráficos representam os níveis: total, f , d e p . As escalas dos eixos das ordenadas são diferentes em cada painel. 105
- 4.12 Densidade de estados total projetada no íon de Ta e suas componentes em torno do nível de Fermi (linha vertical tracejada) da supercélula de 96 átomos do $\text{HfO}_2\text{-Ta}$. As curvas Ta-tot e Ta-d apresentam uma interrupção no eixo das ordenadas, pois assim é possível ver a extensão desses estados. 107

4.13	DOS do sistema do $\text{HfO}_2\text{-Ta}$ em torno do nível de Fermi ($E=0$) para os orbitais: d do átomo de Hf, p do O1, d do Ta e p do O2. Os íons em questão são os vizinhos mais próximos ao Ta. Há uma interrupção no eixo das ordenadas das curvas Ta- d e Hf- d (essa apresenta um erro de impressão, devido a quebra no eixo).	108
4.14	Densidade de estado total da supercélula de $\text{HfO}_2\text{-Ta-vac}$ nos vários estados de cargas simulados. Os dois gráficos da esquerda correspondem aos estados “neutro” e “2+”, onde o número total de elétrons das supercélulas é ímpar. Já as figuras da direita são dos cálculos com a exclusão de 1 (“1+”) ou 3 (“3+”) elétrons (carga total da supercélula par). Os gráficos menores realçam a região do nível de Fermi, que é definido como o zero da energia (traço vertical).	121
4.15	Densidade de estado total projetada no íon de Ta na supercélula de $\text{HfO}_2\text{-Ta-vac}$ para os vários estados de cargas simulados. Os dois gráficos da esquerda correspondem aos estados “neutro” e “2+” (número de elétrons é ímpar). As figuras da direita são dos cálculos com a exclusão de 1 (“1+”) ou 3 (“3+”) elétrons (carga total par). Os gráficos menores realçam a região da energia de Fermi, que é definida como zero (traço vertical). . . .	122
4.16	Contribuições parciais da densidade de estado total do íon de Ta na supercélula de $\text{HfO}_2\text{-Ta-vac}$ nos vários estados de cargas simulados. Os dois gráficos da esquerda correspondem aos estados “neutro” e “2+” (número de elétrons é ímpar) e os dois à direita são dos cálculos “1+” e “3+” (carga total par). Os gráficos menores realçam a região da energia de Fermi, que é definida como zero no eixo das abcissas (traço vertical).	124

Lista de Tabelas

- 3.1 Contribuições por camadas atômicas ao gradiente de campo elétrico (GCE) no Cádmiio na supercélula **ZnO-Cd-Co** (que não tem simetria e assim apresenta 72 átomos inequivalentes) para os *spins up* e *down* nas três diferentes aproximações do funcional de troca e correlação: PBE-GGA, WC-GGA e LDA. 68
- 3.2 Contribuições por camadas atômicas ao gradiente de campo elétrico (GCE) no Cádmiio na supercélula **ZnO-Cd** para os *spins up* e *down* nas três diferentes parametrizações do funcional de troca e correlação: PBE-GGA, WC-GGA e LDA. A supercélula utilizada no cálculo com PBE-GGA tem 72 átomos inequivalentes, enquanto a utilizada nas outras duas aproximações (WC-GGA e LDA) são de 28 átomos inequivalentes. 69
- 3.3 Distâncias dos primeiros vizinhos ânions (O1, O2, O3, O4) e cátions (Co e Zn) do Cd nas simulações ZnO-Cd-Co e ZnO-Cd para as três aproximações do funcional de troca e correlação após o processo de minimização das forças atômicas. O Zinco mostrado (do cálculo ZnO-Cd) foi o íon substituído por Co no sistema ZnO-Cd-Co. O Oxigênio em negrito, **O3**, é o ânion em meio aos cátions de Cd e Co e entre Cd e Zn no sistema ZnO-Cd. Todos os valores estão em Å. 76

3.4	Gradiente de campo elétrico (GCE) do Cádmiio às valências 1- ($[\text{ZnO-Cd}]^{1-}$), 0 ($[\text{ZnO-Cd}]^0$), 1+ ($[\text{ZnO-Cd}]^{1+}$) da supercélula mais simétrica de ZnO-Cd. Foi aplicado o funcional LDA ao cálculo sem polarização de <i>spin</i> . Também são exibidas as contribuições da esfera <i>muffin-tin</i> do Cd e a intersticial. Todos as quantidades estão em múltiplos de 10^{21} V/m ² . O valore de $V_{zz} = 1,555$ experimental é da referência [36].	79
4.1	Tabela comparativa de 2 cálculos simples do <i>m</i> -HfO ₂ executados com parâmetros de rede experimental (REF. [66]) e teórico (REF. [67]). $\Delta E = 0$ indica a célula simples mais estável.	94
4.2	Posições internas (em Å) dos íons constituintes do HfO ₂ obtidas experimentalmente [66] e por cálculo de relaxação de forças para a células simples de volume 2% maior que o experimental. As forças nos átomos nas posições cristalinas experimentais e teóricas (obtidas depois do processo de relaxação) estão em mRy/bohr	97
4.3	Principais componentes orbitais do gradiente de campo elétrico (GCE) no átomo de Ta na supercélula de HfO ₂ -Ta neutra. O valor total é obtido pela soma de V_{zz} entre os estados e o interstício. As contribuições mistas e intersticial são insignificantes. Os valores são dados em $\times 10^{21} \frac{\text{V}}{\text{m}^2}$. O parâmetro de assimetria, η , no sítio do Ta também é mostrado, bem com os resultados experimentais do Ta no sítio substitucional ao Hf. Quaisquer sutis diferenças de valores são geradas por arredondamentos.	109

- 4.4 Contribuições por camadas atômicas à maior componente (V_{zz}) do gradiente de campo elétrico no Ta no $\text{HfO}_2\text{-Ta-vac}$ para os *spins up* e *down* nas quatro supercélulas estudadas. Os nomes “Neutro”, “1+”, “2+” e “3+” no cabeçalho, representam os sistemas: sem a introdução ou retirada de elétron e com a exclusão de 1, 2 ou 3 elétrons, respectivamente. O GCE é a quantia a ser comparada ao valor experimental de V_{zz} (Exp.), ele é obtido pela soma das contribuições por camada por *spin* de V_{zz} teórico (Σ), incluindo o interstício (Int.). A componente mista dos estados *p* e *f* não é exibida (~ 0.1). 112
- 4.5 Campo hiperfino magnético (CHM) no Ta e os momentos magnéticos (μ) totais das supercélulas (μ_{SC}), intersticiais (μ_{Int}) e nas esferas dos íons de O e Ta para os 4 estados de cargas distintos do sistema $\text{HfO}_2\text{-Ta-vac}$. Os μ 's do O mostrados são os maiores de todos os constituintes da supercélula (exceto pelo Ta) e são íons diferentes nas 4 simulações. Os resultados teóricos (Teo.) dizem respeito a uma simulação sem vacância de Oxigênio. O valor experimental (Exp.) de CHM é mostrado. 116

Capítulo 1

Introdução

Como simulamos dois sistemas distintos, ZnO impurificado por Cobalto e/ou Cádmiio e HfO₂ com a introdução de Tântalo e/ou uma vacância de Oxigênio, faremos a revisão de literatura em seus respectivos capítulos. Além disso, a motivação destes estudos será melhor abordada em tais capítulos. Embora eles sejam discutidos de forma separada, estão relacionados porque fazem parte de uma série de compostos que num futuro próximo serão empregados no desenvolvimento de dispositivos tecnológicos (quer seja na *spintrônica*, quer seja na nova microeletrônica). Por isso, esse grupo de substâncias, incluindo o ZnO impurificado por Cobalto e o HfO₂, tornaram-se extensivamente investigados; não só por físicos da Matéria Condensada, como também por pesquisadores de outras áreas do conhecimento; a partir do início século 21.

O estudo de sistemas óxidos tem sido ao longo de décadas foco de uma enorme quantidade de pesquisas científicas: tanto na investigação básica, quanto na aplicada à tecnologia. Numa das linhas mais ativas dos últimos 10 anos e mais promissoras é o estudo de óxidos na *spintrônica* - que significa inserir o grau de liberdade de *spin* do elétron como um transportador de informação, além da tradicional carga do elétron na eletrônica convencional. Além disso, as investigações em óxidos que possam substituir o SiO em dispositivos eletrônicos tem atraído grande atenção da comunidade acadêmica.

No ramo da *spintrônica*, seus dispositivos poderão ser construídos a base de semicondutores elétricos adicionados por impurezas magnéticas (principalmente Co, Fe, Mn e

Ni) - recebendo o nome de semicondutores magnéticos diluídos -, ou ainda, como recentemente foi verificado, por meio de filmes finos ou nanopartículas de óxidos que apresentam cátions não magnéticos (camadas *d* ou *f* completas). Além disso, determinados óxidos poderão ser usados como isolantes magnéticos. Ademais dos próprios óxidos, alguns outros compostos têm sido estudados para serem empregadas na *spintrônica* - como, por exemplo, GaN, AlP e etc (semicondutores *sp*). Aqui estudaremos um dos mais importantes candidatos a semicondutor magnético diluído: o ZnO impurificado por Cobalto.

A investigação das propriedades microscópicas e macroscópicas do Óxido de Háfnio (HfO_2), bem como de outros semicondutores de *gap* largo e isolantes elétricos, têm sido alvo de grande interesse científico e tecnológico nos últimos anos. No caso específico do HfO_2 , uma das principais motivações de seu estudo vem da necessidade do desenvolvimento da microeletrônica, porque está se chegando no limite físico da confecção de dispositivos feitos de SiO_2 . Isto é, eles estão sendo produzidos em tamanhos tão reduzidos que há a possibilidade da perda de controle no processo de condutividade elétrica (por exemplo, efeito túnel, corrente de fuga e etc). Sendo assim, compostos como HfO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , GaAs e outros que apresentam a constante dielétrica alta (entre outras características) em relação a do SiO_2 estão em evidência, porque poderão ser usados na fabricação de dispositivos menores e confiáveis. E ainda o HfO_2 tem uma série de propriedades físico-químicas que lhe conferem aplicabilidade direta.

Apresentados os dois sistemas de interesse deste trabalho, o próximo passo é expor a motivação desse estudo. No grupo de Interações Hiperfinas do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), medidas desses dois óxidos foram realizadas por meio da técnica de Espectroscopia de Correlação Angular Perturbada (CAP). Nessa metodologia experimental, é necessária a introdução na amostra (mesmo em pequena quantidade) de um átomo que apresente decaimento $\gamma - \gamma$ em cascata; duas dessas sondas mais utilizadas são os núcleos de ^{181}Ta e ^{111}Cd . Por aspectos de familiaridade química (mesmo grupo da tabela periódica) e geração das sondas-CAP (no caso do Ta), respectivamente, ^{181}Ta e ^{111}Cd foram adicionados nos HfO_2 e ZnO-Co. Assim, a maior componente dos gradientes de campo elétrico (V_{zz}) e os parâmetros de assimetria (η) nas sondas-CAP de cada um

dos sistemas foram determinados exibindo resultados interessantes - que serão apresentados nos 2 próximos parágrafos e melhor discutidos na seção de revisão bibliográfica dos capítulos de ZnO (seção 3.1) e HfO₂ (seção 4.1).

Os resultados ZnO impurificado por Co (ZnO-Co) e estudado pela sonda-CAP de ¹¹¹Cd mostraram que apesar das sucessivas adições de Co nesse óxido, até a faixa de 30% (que está acima do limite de solubilidade do Co na estrutura wurtzita do ZnO e assim formou-se uma fase de Co₃O₄), V_{zz} e η no sítio principal - no qual o Cd é substitucional ao Zn numa posição regular da rede e sem a presença expressiva de defeitos na vizinhança da sonda-CAP - praticamente não se alteravam em relação ao sistema sem a inserção de Co. Da mesma maneira, tal efeito, tem sido verificado no ZnO com a introdução de 5% de outras impurezas magnéticas (Fe, Ni, V, Mn, etc). Também nesse sistema aqui tratado, ZnO-Co, existe um segundo sítio que frequentemente é pouco expressivo no sentido de sua fração e praticamente não é discutido na literatura, sendo possivelmente originado de defeitos (principalmente com o Cd numa posição intersticial da rede). Não serão feitas análises sobre esse sítio pois ele necessitaria de uma outra simulação, tão extensa quanto os cálculos representativos do primeiro sítio.

Em relação ao HfO₂ investigado pela sonda-CAP ¹⁸¹Ta, suas medidas de V_{zz} e η em amostras de filmes finos (25 nm) ou nanopartículas (5-20 nm) apresentaram 2 sítios distintos (ou até mesmo 3, no caso dos nanogrãos), em contraposição ao verificado em amostras granulares maiores (micrométricas) ou filmes mais espessos (por exemplo, 100 nm) - que nem sempre apresentam dois sítios e quando eles ocorrem as frações desses sítios são diferentes daquelas visualizadas em amostras "pequenas". Independente do tipo de amostra, normalmente, o sítio com a maior fração, corresponde ao Ta ocupando o lugar do íon de Hf com uma vizinhança regular. Já o segundo sítio pode estar associado ao Ta ocupando também uma posição catiônica da rede, porém com a presença de defeitos próximos, tanto nas amostras de tamanho reduzido quanto nas maiores (quando ele ocorre); apesar disso, acredita-se que esses defeitos sejam diferentes dependendo do tamanho da amostra - por exemplo, é sabido que o principal defeito em amostras nanoestruturadas é a existência de vacâncias de Oxigênio, o que não é fundamental em

amostras com volumes “grandes”. Em adição, muito recentemente, esse segundo sítio somente em nanopartículas, foi ajustado não unicamente com uma interação hiperfina elétrica, mas com uma interação hiperfina combinada - que significa a coexistência de duas interações hiperfinas: elétrica e magnética. Os resultados experimentais do terceiro sítio observado em nanogrãos são incipientes (e nem foram de forma incisiva descritos na literatura), assim não há muito o que dizer sobre eles no momento. Dada a forma como o Háfênio é encontrado na natureza, sempre há em compostos desse metal uma concentração importante de Zircônio (até 4%) que não pode ser separada, assim, qualquer amostra que utiliza Hf deve ter Zr, contudo, em nossos cálculos desconsideramos essa impureza, pois, esses 2 metais pertence ao mesmo grupo de elementos da tabela periódica e nossos resultados de gradiente de campo elétrico e outras grandezas corroboram com os experimentos.

Portanto, este trabalho surge da necessidade de maior compreensão sobre esses dois sistemas (ZnO-Co e HfO₂), que foi realizado através dos estudos teóricos de primeiros princípios das suas estruturas eletrônicas. Para tanto, fizemos simulações empregando a teoria do Funcional de Densidade (DFT, em inglês *Density Functional Theory*) com o método APW+lo (*Augmented Plane Waves plus local orbitals*) para solução do hamiltoniano de Kohn-Sham no cristal e todos efeitos quânticos de interação entre os elétrons estão presentes no potencial de troca e correlação, que estimados pelas aproximações da densidade local (LDA, em inglês *Local Density Approximation*) e (as várias parametrizações distintas) do gradiente generalizado (GGA, em inglês *Generalized Gradient Approximation*). Com tudo isso implementado no pacote computacional WIEN2k [1], determinamos a estrutura eletrônica dos sistemas de ZnO dopado por Co e/ou Cd e HfO₂ impurificado por Ta sem ou com vacância de Oxigênio, e no caso da exclusão de um Oxigênio, vários estados de carga foram calculados. Nossas discussões foram essencialmente centradas na densidade de estados (DOS) e no gradiente de campo elétrico (GCE) nos íons de Cd e Ta, nos óxidos de ZnO-Co e HfO₂, respectivamente. A metodologia empregada no programa WIEN2k para cálculo do GCE foi desenvolvida a 25 anos e usa a densidade de carga eletrônica (um termo específico da expansão da densidade) no estado fundamental,

ela vem sendo testando durante esse tempo todo, apresentando ótimos resultados para diversos sistemas (semicondutores, metais, óxidos, supercondutores, filmes finos e etc).

Essa tese foi escrita seguindo os critérios definidos na Universidade de São Paulo, por meio das informações disponibilizadas pela Comissão de Pós-Graduação do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, conforme o manual [2].

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

O pacote computacional usado em todas as nossas simulações foi o WIEN2k [1]. As referências [3, 4] são escritas pelos desenvolvedores do programa, nelas os autores mostram a potencialidade das aplicações dessa ferramenta por meio da discussão em exemplos práticos das grandezas e propriedades que podem ser calculadas, além de uma explanação de (tamanho médio) sobre Teoria do Funcional Densidade (DFT) e os métodos LAPW (*Linearized Augmented Planes Waves*). O segundo trabalho (REF. [4]) é bem recente (2010) e como é mais extenso que o outro artigo (REF. [3]), está todo enriquecido (e permeado) por elementos históricos nos seus tópicos. Já o texto escrito por Cottenier [5] é um ótimo material para estudo de DFT e LAPW, ademais trás questões técnicas importantíssimas de como usar o WIEN2k através de exemplos - que são essenciais a um usuário do código.

2.1 Teoria do Funcional Densidade

2.1.1 A Equação de Kohn-Sham

Para determinar-se as diversas grandezas físicas de um sólido, como por exemplo, o gradiente de campo elétrico (GCE) e o campo hiperfino magnético (CHM), é necessário conhecer-se sua estrutura eletrônica. Para tanto, é necessário resolver-se a seguinte hamil-

toniana não relativística:

$$H = - \sum_{i=1}^N \left(\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} \right) + \sum_{i \neq j} \frac{q^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (2.1)$$

os termos da equação em ordem representam: a energia cinética dos elétrons e as energias potenciais coulombianas núcleo-elétron e elétron-elétron. No último, estão incluídos efeitos não clássicos de troca e correlação; e a soma é feita sobre todos os elétrons da célula unitária, considerando-se a interação de um *i-ésimo* elétron de um dado átomo com o *j-ésimo* elétron do mesmo ou de outro átomo. As siglas Z , q , \vec{R} e \vec{r} correspondem ao número átomo, à carga do elétron e aos vetores posição dos núcleos e elétrons. Por simplicidade, não foi colocada a soma sobre os núcleos dos átomos da célula cristalina.

Estão suprimidos dessa equação dois termos: a energia cinética dos núcleos e a interação coulombiana núcleo-núcleo. Isso acontece em virtude da aproximação de Born-Oppenheimer, onde, em linhas gerais, considera-se os núcleos fixos em suas posições na célula cristalina (pois, as transições eletrônicas são muito mais velozes que as nucleares devido à pequena razão entre as massas do elétron e núcleo). Assim, a velocidade dos núcleos é zero e as autoenergias da hamiltoniana acima podem ser determinadas a menos de uma constante.

Essa equação representa um típico exemplo do problema quântico de muitos corpos, que é impossível de ser resolvido analiticamente dado o número de equações diferenciais acopladas, devido à interação elétron-elétron. Portanto, para contornar essa limitação, necessita-se da mudança de formalismo. Neste intuito entra a teoria do funcional densidade, DFT - Density Functional Theory (ou SDFT¹ - Spin Density Functional Theory), apresentando uma série de vantagens mostradas por Capelle em [6] quando comparada a outras teorias. Ao contrário de um autoestado da hamiltoniana (2.1), dependente das

¹A teoria do funcional densidade considerando-se o *spin* eletrônico é uma extensão da DFT simples, em ambas vale praticamente a mesma construção teórica. À frente será discutido um pouco mais a seu respeito; ela é empregada quando polarização de *spin* se faz necessária, como por exemplo, nos cálculos de compostos magnéticos a baixa temperatura, do tipo que foram feitos nesse trabalho.

coordenadas de cada elétron, do tipo:

$$|\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)\rangle, \quad (2.2)$$

tem-se apenas a densidade de carga eletrônica $\rho(\vec{r})$, como uma função pontual de \vec{r} (distância entre os pontos da distribuição de carga e um ponto de interesse), tornando-se a variável chave na DFT.

A DFT é baseada nos dois teoremas de Hohenberg-Kohn (HK) [7] e nas três equações de Kohn-Sham (KS) [8]. Foi nestes dois trabalhos de 1964 e 1965 respectivamente, que os autores mencionados apresentaram o formalismo da DFT - principalmente pelo primeiro, pois os teoremas são demonstrados; enquanto no segundo, está maneira para resolver um problema usando a DFT.

Na DFT, o valor médio de qualquer operador observável no **estado fundamental**² torna-se um funcional (função de uma função) da densidade de carga eletrônica desse estado, isso acontece pois só existe uma única densidade de carga associada a um dado potencial externo³. Esse é o primeiro teorema de HK. Assim, aplicando-o à hamiltoniana (2.1) e reescrevendo cada um dos termos, tem-se:

$$E[\rho] = \underbrace{T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho]}_{F_{HK}[\rho]} + E_{ne}[\rho], \quad (2.3)$$

todos os elementos acima são funcionais de $\rho(\vec{r})$; eles são: a energia cinética de um gás de elétrons não interagentes; a interação elétron-elétron clássica - chamada de energia de Hartree; a energia não clássica de troca-correlação mais a energia cinética residual; e por fim, a energia de interação núcleo-elétron. Os três primeiros são conhecidos como funcional de HK, $F_{HK}[\rho]$, que é universal para qualquer problema de muitos elétrons.

O segundo teorema de HK garante que o funcional $E[\rho(\vec{r})]$ é **mínimo** quando a densidade ($\rho(\vec{r})$) é a do estado fundamental - que é caracterizada pelo potencial externo.

²Lembremos aqui que efeitos térmicos não estão inseridos na DFT e SDFT, pois os teoremas de HK foram feitos para 0 K. Capelle em [6] comenta algumas extensões da DFT para tratar de estados excitados.

³Quando se fala em potencial externo nos cálculos de estrutura eletrônica refere-se à interação coulombiana núcleo-elétron.

Com isso, para determinar-se a energia total no estado fundamental (2.3), primeiro é necessário encontrar $\rho(\vec{r})$. Nesse intuito, KS propuseram um esquema autoconsistente (à frente apresentar-se-á esse esquema) para chegar-se pelo princípio variacional em tal densidade.

Então, $\rho(\vec{r})$ é obtido resolvendo-se no estado fundamental a seguinte equação para um elétron⁴ (ou partícula simples):

$$H_{KS}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i, \quad (2.4)$$

essa é a **equação de Kohn-Sham**⁵, com

$$H_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef} \quad (2.5)$$

chamado de hamiltoniano de Kohn-Sham (H_{KS}). O primeiro termo (T_s) é a energia cinética de sistema de elétrons não interagentes e o segundo é o potencial efetivo, descrito como:

$$V_{ef}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}), \quad (2.6)$$

nos quais, os potenciais são: externo aos elétrons - que se refere exatamente à interação núcleo-elétron do cristal estudado; a interação elétron-elétron clássica - conhecido como potencial de Hartree ($V_H(\vec{r})$); e no último, estão incluídos os efeitos de troca-correlação mais a diferença entre as energias cinéticas de um sistema interagente de elétrons com outro não interagente - chamada de energia cinética residual (à frente discutir-se-á mais a respeito dessa energia).

Dada a descrição acima dos constituintes do hamiltoniano de KS (2.5), observa-se que esse representa a dinâmica de um *sistema diferente do original* - daquele tratado na equação (2.1). Essa foi uma idéia fundamental introduzida por Kohn-Sham: resolver

⁴Para chegar-se nesta equação existem algumas operações matemáticas e considerações físicas feitas por Kohn-Sham, que são bem discutidas por Capelle, Cottenier e Duarte nos seus respectivos trabalhos [6], [5] e [9] ou mesmo nos artigos originais [7] e [8].

⁵Ela é considerada a principal equação de KS, mas existem outras duas que também recebem o nome de KS, essas duas equações estão no texto com os números (2.6) e (2.7).

um problema auxiliar no qual as partículas não interagiriam diretamente entre si (todos efeitos quânticos de muitos corpos estão inseridos no potencial $V_{xc}(\vec{r})$) e encontrariam-se submetidos a um potencial efetivo (2.6), sendo a densidade desse problema auxiliar exatamente igual à densidade de carga ($\rho(\vec{r})$) do caso estudado no estado fundamental. Com esse esquema, tem-se agora N (representando o número de elétrons do problema estudado) equações de uma partícula (que interage com as outras de forma conhecida, por meio do potencial efetivo, que depende somente da coordenada dessa partícula) para serem resolvidas e não mais uma equação de N elétrons; o que é uma enorme vantagem, pois elas são equações de Schrödinger de uma partícula única sob ação de um potencial determinado - mais simples de serem resolvidas.

As funções de onda ψ_i da equação (2.4) são chamadas de orbitais de Kohn-Sham. Elas não são funções de onda de elétrons (e muito menos são iguais a $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$), não apresentando qualquer significado físico e tornando-se relevantes somente quando a densidade é calculada:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\text{ocupados}} \psi_i^* \psi_i, \quad (2.7)$$

considera-se acima somente as N autofunções ψ_i da equação (2.4) que tenham os menores autovalores de energia. Em outras palavras, a soma é feita apenas até o nível de Fermi (estados ocupados), excluindo-se as contribuições dos orbitais de KS não preenchidos. Já a energia do nível de Fermi é determinada por meio de um vínculo - o número total de elétrons do cristal, N; ele é usado para popular-se os orbitais de KS de energias mais baixas até o último elétron, definindo-se assim o nível de Fermi (e conseqüentemente os estados que participarão do somatório da equação acima (2.7)).

Os autovalores de Kohn-Sham, ε_i , também não são as auto-energias da hamiltoniana de muitos corpos (2.1). É muito comum usar a soma sobre os autovalores ocupados ($\sum_{\text{ocup}} \varepsilon_i$) para eliminar na equação (2.3) o funcional energia cinética de partículas não interagentes $T_s[\rho]$, pois não se conhece exatamente sua dependência com $\rho(\vec{r})$. Quando se faz esse processo, explicado por Singh [10], observa-se de forma simples que ε_i não corresponde diretamente ao valor do funcional energia.

A densidade eletrônica encontrada por (2.7) minimiza o funcional energia, pois só existe uma única densidade no estado fundamental associada ao potencial externo $V(\vec{r})$.

Até esse momento não se fez nenhuma aproximação, implicando que a DFT é exata⁶. Assim, na hamiltoniana de H_{KS} quase todos os termos são exatos e todos podem ser obtidos diretamente por meio de seus respectivos funcionais (2.3) usando-se a relação⁷ abaixo:

$$V = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho}. \quad (2.8)$$

Os potenciais $V(\vec{r})$ e $V_H(\vec{r})$ são determinados diretamente de seus respectivos funcionais energia por meio da equação (2.8). E apenas para $V_{xc}(\vec{r})$ não se conhece uma expressão exata de seu funcional em termos de $\rho(\vec{r})$.

Assim, surge a necessidade de encontrar-se uma forma aproximada para o funcional de troca-correlação. Existem algumas aproximações para chegar-se em E_{xc} . Os mais comuns e usados nesse trabalho são: LDA e GGA⁸.

• Potencial de troca-correlação

O primeiro, chamado de “Aproximação da Densidade Local” e o outro de “Aproximação do Gradiente Generalizado”. Elas foram desenvolvidas para um gás de elétrons interagentes e homogêneo.

Na LDA [8], Kohn e Sham desenvolveram um método no qual divide-se o sistema de elétrons real (que é não homogêneo) em pequeníssimas células, onde, a densidade $\rho(\vec{r})$ e o potencial externo $v(\vec{r})$ no volume da célula são constantes (para \vec{r} pertencente ao volume da célula). Assim, em cada uma dessas células pode-se utilizar as expressões para o gás de elétrons homogêneo e interagente, tornando o efeito de troca-correlação localizado. O funcional energia de troca-correlação sempre pode ser escrito como $E_{xc} = E_x + E_c = \int \rho(\vec{r})(e_x(\rho(\vec{r})) + e_c(\rho(\vec{r})))d^3r$, no qual E_x é o funcional de troca (gerado pelo princípio de exclusão de Pauli) e E_c é o de correlação (que engloba o funcional energia cinética de

⁶Mais detalhes podem ser encontrados no trabalho de Capelle [6].

⁷O potencial é dado pela derivada do funcional energia em relação $\rho(\vec{r})$.

⁸Em inglês: Local Density Approximation e Generalized Gradient Approximation.

correlação, chamado até o momento de energia cinética residual); e_x e e_c são as energias por volume, funções da densidade no ponto. Usando a LDA do gás de elétrons, o funcional de troca pode ser obtido diretamente; enquanto no caso do funcional de correlação não se conhece sua forma. Mas, isso é contornado por cálculos de Monte Carlo Quântico. Observa-se que existe um único valor de funcional de troca-correlação obtido pela LDA, pois, como mencionado acima, a dependência de E_{xc} com a densidade é única.

A densidade de um sistema real é não homogênea, variando espacialmente. Assim, pode-se propor uma melhoria ao funcional de troca-correlação da LDA, tentando representar tal variação nas adjacências do volume. Isso pode ser feito por meio de um funcional de troca-correlação que não dependa apenas da densidade $\rho(\vec{r})$ num ponto, mas também da magnitude de seu gradiente ($|\nabla\rho(\vec{r})|$, $|\nabla\rho(\vec{r})|^2$, $\nabla^2\rho(\vec{r})$ e etc). Esse é o método do GGA⁹, que de forma geral é mais apurado que a LDA; porém, a LDA é ainda muito usada (pois, em certos casos, seus resultados são mais confiáveis que o GGA). O funcional é escrito como: $E_{xc} = \int \rho(\vec{r})e_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|)d^3r$, no qual e_{xc} é a energia de troca-correlação por volume. Como existem várias formas de construir-se e_{xc} , muitos GGAs podem ser gerados; obtendo-se assim para o funcional de troca-correlação resultados significativamente diferentes entre eles e com a LDA.

Por meio dos muitos resultados de cálculos para estado sólido com a LDA e os GGAs podem-se tirar as seguintes conclusões¹⁰:

1. LDA

- a energia total de superfícies metálicas é menor que a experimental;
- a energia de troca é subestimada entre 15% a 20% e a de correlação pode ser superestimada em até 100%;

⁹Como os GGAs têm alguns parâmetros livres, eles podem ser ajustáveis a um conjunto de dados experimentais, para assim representar melhor o funcional de troca-correlação. Dessa forma, pode-se ter um GGA bom ou ruim para o problema tratado, dependendo do quão diferente o caso estudado é dos dados de ajuste; esse é um dos pontos negativos dos GGAs. Devido aos ajustes com dados experimentais, os cálculos com GGAs são não completamente *ab initio*.

¹⁰Essas informações foram extraídas dos livros de Singh [10] e Viana [11].

- quase todos íons negativos leves mostram-se instáveis;
- nos óxidos de metais de transição os *gaps* de energia são da ordem de 100% menores em relação aos resultados experimentais;

2. GGA - em comparação com a LDA

- melhoram os resultados para átomos leves, bem como, seus compostos;
- as propriedades dos metais de transição com elétrons *3d* são aprimoradas;
- nos óxidos de metais de transição a LDA prediz comportamento metálico, enquanto o GGA, em alguns casos gera um estado fundamental isolante. Mas, em geral, as energias dos *gaps* são subestimadas em relação aos resultados experimentais;
- as energias magnéticas para metais de transição *3d* podem ser superestimadas;
- nos casos de alguns compostos formados por átomos pesados, existe aumento excessivo do parâmetro de rede correspondente a menor energia da célula cristalina.

Em geral, o funcional E_{xc} assume valores pequenos, mas, fundamentais nos cálculos de grandezas sensíveis às pequenas mudanças na estrutura eletrônica, como o GCE.

Na referência [12], o autor mostra por meio de cálculos em diversos compostos distintos um estudo sistemático e comparativo entre a LDA (parametrizado por Ceperley [13]) e algumas parametrizações do GGA. Aplicamos em nossos cálculos dois desses funcionais GGA, o PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [14] e o WC (Wu-Cohen) [15]; além da própria LDA parametrizada segundo [13].

Escolhida a forma de determinar o funcional de troca-correlação os orbitais de Kohn-Sham são calculados. Para tanto, é necessário começar-se com uma densidade eletrônica “tentativa”. Com isso calculam-se os potenciais na H_{KS} (isso é feito a partir das derivadas dos funcionais energia por $\rho(\vec{r})$) e assim resolve-se a equação de Kohn-Sham¹¹. Tendo-se assim os orbitais, eles são preenchidos respeitando-se o número de

¹¹Agora não se discutirá como ela pode ser resolvida, tratar-se-á dessa questão adiante.

elétrons (vínculo), a energia do orbital do último elétron responderá como nível de Fermi. Com os orbitais de Kohn-Sham ocupados, calcula-se uma nova densidade eletrônica no estado fundamental. Agora, se essa nova densidade for igual à “tentativa”, isso significa que conseguiu-se encontrar o potencial externo ($V(\vec{r})$) (unívoco dessas densidades de carga) que representa o problema estudado. Que em outras palavras, essa é a densidade de carga que minimiza o funcional $E[\rho]$, e portanto, o sistema está resolvido. Caso contrário, se a nova densidade é diferente daquela proposta no começo, nenhuma das duas será a solução. Com isso, para resolver-se o problema, a densidade recém calculada (que não é a solução) é misturada com a densidade anterior e essa combinação passa a ser a nova densidade “tentativa”, obtendo-se assim novos potenciais para serem empregados na equação de KS; esse processo é repetido até que se encontre a igualdade entre as densidades “tentativa” e final. Isso é o esquema auto-consistente apresentado por Kohn-Sham para determinação de $\rho(\vec{r})$. Ele está ilustrado na figura 2.1.1.

Para finalizar-se a construção do formalismo da DFT será necessário discutir como se dá a resolução da equação (2.4) - de que forma é feita a diagonalização de H_{KS} . As autofunções dessa equação podem ser descritas exatamente em termos da soma de infinitos elementos (espaço de Hilbert), os quais, são obtidos por meio da multiplicação de uma matriz dos coeficientes por uma matriz das funções de base, ambas infinitas ($\psi_i = \sum_{o=1}^{\infty} c_o^i \phi_o$). Aqui entra a próxima aproximação: propor um determinado tipo de funções de base, bem como um número limitado das mesmas. Existem diversos métodos que podem ser usados para construir-se as funções de base que são usadas na expansão de ψ_i , e.g., Pseudopotencial, LMTO e a família dos métodos APW. Abaixo segue a descrição de alguns elementos desse último grupo, porque ele foi usado nesse trabalho.

2.1.2 Os métodos APW

O método APW - *Augmented Planes Waves* -, desenvolvido por Slater, originou uma família de métodos, como por exemplo o LAPW - *Linearized Augmented Planes Waves*. O APW na sua forma simples não é mais usado atualmente, pois, os métodos

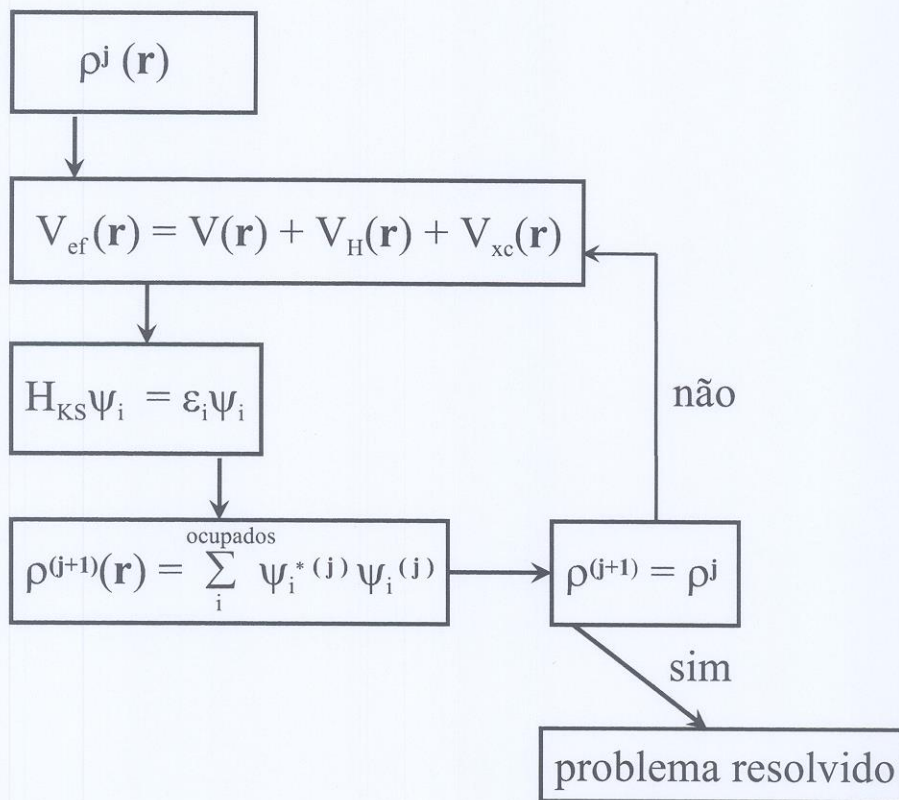


Figura 2.1: Ciclo autoconsistente de uma iteração, aplicado para resolver a equação de Kohn-Sham. Os índices i e j contam os números dos estados eletrônicos e das iterações, respectivamente.

subseqüentes apresentam características de convergência de cálculos bem melhores que ele. Nesse trabalho, usamos a base fornecida pelo método APW+lo (a sigla “lo” significa que é adicionado ao APW um tipo de orbital local). Em todos esses métodos, divide-se a célula cristalina tal como mostrado na figura 2.1.2:

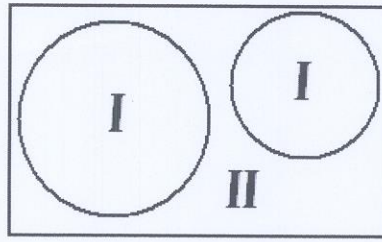


Figura 2.2: Regiões da célula cristalina, dividida segundo a família de métodos APW: I - “muffin-tin” (MT) e II - Intersticial

A região I é uma esfera (de raio R_{MT}) chamada de “muffin-tin” (MT), centrada numa posição atômica na célula unitária; isso é feito para cada um dos átomos¹². A outra, conhecida como região intersticial, representa todo o espaço não preenchido pela primeira, visto que as esferas não podem se sobrepor. Essa divisão é fundamental para os métodos, porque em cada uma das duas regiões associam-se funções de base diferentes. No LAPW¹³, elas são:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}} = \begin{cases} - \text{na região intersticial,} \\ \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}}; \\ - \text{dentro da esfera “muffin-tin”,} \\ \sum_{l,m} (A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha}) + B_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha})) Y_m^l(\hat{r}'). \end{cases} \quad (2.9)$$

Na primeira equação de ϕ , tem-se \vec{K} como os vetores de translação da rede recíproca, \vec{k} é um vetor de onda dentro da primeira zona de Brillouin; V é o volume da célula unitária. Na segunda, os termos que se repetem têm o mesmo significado e os

¹²Inclusive para aqueles que têm a mesma simetria pontual (operações de simetria cristalina iguais), que são chamados de átomos equivalentes.

¹³Não usamos essas funções de base, mas por sentido completeza, para facilitar o entendimento do método que empregamos (APW+lo), o LAPW será discutido, pois historicamente os métodos foram desenvolvidos na seguinte ordem: APW, LAPW, LAPW+LO (LO significa em inglês *Local Orbitals*, eles são utilizados para expansão dos estados de semicarço) e APW+lo. Detalhes sobre os métodos e em quais situações as funções de base LAPW+LO ou APW+lo são mais apropriadas estão no artigo de Schwarz [16]

outros são: α é o índice correspondente a cada átomo da célula cristalina, a “ ’ ” refere-se a região interna da MT; $u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha)$ é a solução regular da parte radial da equação de Schrödinger (para o átomo submetido a parte radial do potencial cristalino) na energia de linearização $E_{1,l}^\alpha$, com $E_{1,l}^\alpha$ sendo a energia mais adequada ao menor estado de um dado índice l (os estados fisicamente importantes s, p, d e f , correspondem respectivamente a $l = 0, 1, 2, 3$); Y_m^l são harmônicos esféricos que representam a dependência angular do potencial (dentro da MT); $\dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha)$ é a derivada de u_l em relação a E_l de uma banda (depois aplica-se $E_l = E_{1,l}^\alpha$); os A_{lm} e B_{lm} são coeficientes dependentes de \vec{k} e \vec{K} , que serão determinados.

No método APW (estendendo-se também aos seus sucessores) poderia-se encontrar uma solução numérica de $u_l^\alpha(r', E)$ para qualquer energia genérica, porque em cristais as condições de contorno de u_l^α são diferentes daquelas de um átomo livre. Com essa possibilidade - que confere versatilidade aos métodos - as funções radiais não terão um significado físico direto. Entretanto, carregarão informações características do cristal estudado. Em outras palavras, isso significa que elas parecerão em formato (distribuição eletrônica no espaço) com as autofunções próximas aos núcleos (orbitais de Kohn-Sham dos elétrons mais internos). Quanto mais parecidas as funções de base (que são formadas pela junção das funções atômicas com as ondas planas) são dos orbitais de KS, menos funções são necessárias para uma representatividade dos orbitais, implicando em um tempo computacional menor na diagonalização do H_{KS} .

Como as auto-energias de KS estão sendo procuradas, isso torna-se um problema para determinar-se u_l^α no APW (ele depende diretamente de uma energia desconhecida). Nesse sentido, o processo de linearização entra como uma solução. Ele consiste em expandir-se as funções radiais numa série de Taylor, em torno de uma energia bem definida (como por exemplo, a energia de um estado, $E_{1,l}^\alpha$). E, considerando-se apenas os dois primeiros termos dessa expansão tem-se a definição do LAPW (equação (2.11) para dentro da MT), que é uma combinação linear da função radial e sua primeira derivada na energia multiplicadas pelos os harmônicos esféricos. Dessa forma pode-se calcular a função radial e a sua derivada, pois, tem-se uma energia conhecida. O autovalor do problema antes

era a incógnita, atrapalhando o cálculo de u_l^α , agora temos a energia conhecida menos o autovalor de KS ($E_{1,l}^\alpha - \epsilon^{\vec{k}}$) como um número desconhecido. Só que essa diferença deixa de ser um inconveniente, entrando no termo B_{lm} que multiplica $u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha)$.

Aqui valem alguns comentários sobre a energia de linearização, $E_{1,l}^\alpha$. Ela é escolhida de tal forma que represente o centro da banda de menor nível energético dentre todos os estados com mesmo momento angular orbital "l" (mesmo índice l , mas com números quânticos principais diferentes \rightarrow níveis energéticos distintos); o índice 1 no termo $E_{1,l}^\alpha$ diz respeito a esse estado¹⁴.

Na esfera *muffin-tin* os potenciais são centrais, variando rápido devido à proximidade ao núcleo. Já fora da esfera, o potencial é quase constante (onde os elétrons são parecidos com elétrons livres), daí o uso de ondas planas - no caso de um potencial constante ou zero a equação de Schrödinger tem como solução ondas planas. Poderia-se usar ondas planas para representar os estados da dentro da esfera *muffin-tin*, contudo uma quantidade enorme de ondas planas seriam necessárias, gastando muito tempo computacional. Usa-se uma energia (usualmente de -6,0 Ry, mas ela pode ser escolhida a critério do pesquisador) para separar os elétrons que são chamados de "estados de caroço" (eles têm energias mais baixas que a energia de separação) e "estados de valência" (as energias são maiores que a energia de separação); normalmente apenas os segundos participam das ligações químicas, pois são eles responsáveis pelas propriedades físico-química dos compostos. Dada essa definição de estados, pode ainda existir uma outra categoria, que apresenta estados com energias intermediárias (-1,0 a -6,0 Ry) e participam das ligações, eles são chamados de estados de semicaróço. E frequentemente são tratados por orbitais locais no LAPW e APW. Já os estados de caroço são expandido em funções do tipo atômicas (simetricamente e sem a interação dos vizinhos) e os estados de valência são representados pelas ondas planas

Nas características dos potenciais que agem nos elétrons de um cristal (mencionadas no parágrafo anterior), está o motivo do processo descrito pela palavra *aug-*

¹⁴Quando adiciona-se um tipo de orbitais locais (LO) considera-se também uma outra energia de linearização, então, o índice muda para 2.

mented. Pois, quando as ondas planas são usadas para descrever os elétrons próximos ao núcleo, mostram-se muito ineficazes - dada a necessidade de uma quantidade enorme delas, inviáveis de serem tratadas até pelos computadores mais avançados. Assim, no APW (e nos métodos baseados nele) as ondas planas deixam de assumir sozinhas a responsabilidade de representarem as funções de ondas eletrônicas em todo espaço; portanto, um novo conjunto de funções de base é necessário, consistindo das “velhas” ondas planas adicionadas por funções tipo atômicas, cada uma para descrever uma região.

Os orbitais de Kohn-Sham serão expandidos em um único conjunto de funções de base, junção dos dois tipos de funções mencionadas. Esse conjunto é feito acoplando-se as funções (em valor ao APW e em valor e inclinação para o LAPW) na fronteira da esfera MT. Para isso, expande-se uma onda plana (na origem da esfera) numa série infinita de harmônicos esféricos vezes a função de Bessel de ordem l , posteriormente, aplica-se $r' = R$ (raio da esfera). Com isso, uma onda plana (escrita como dito anteriormente) e a porção esférica da função de base dentro da MT podem ser igualadas, desde que, na superfície da esfera as duas tenham os mesmos índices l e m de seus harmônicos esféricos. E assim, usando essa condição de contorno determinam-se os coeficientes A_{lm} e B_{lm} , nos quais, está embutida uma aproximação intrínseca da construção teórica do método LAPW (como também nos outros métodos). Pois, como na prática a série de expansão de uma onda plana em harmônicos esféricos não pode ser infinita, ela será truncada em alguma ordem, associando-se assim um erro.

As funções radiais e as suas primeiras derivadas para cada átomo podem ser encontradas via integração numérica da parte radial da equação de Schrödinger dentro de sua respectiva esfera MT.

A escolha dos vetores de onda (\vec{k}) das funções de base é feita dividindo-se a zona irreduzível de Brillouin em tetraedros e os pontos de vértices desses tetraedros correspondem aos \vec{k} 's (esse é o método usado no código WIEN2k). A densidade de carga eletrônica (e outras grandezas físicas) é calculada em cada um dos vetores \vec{k} da zona irreduzível de Brillouin, para ter-se a densidade total é necessário fazer uma integração sobre as contribuições de todos os vetores \vec{k} . Daqui por diante eles serão chamados de pontos- k (\vec{k}).

A quantidade desses pontos é um fator muito importante nos cálculos com os métodos APW, dependendo especificamente de cada problema.

O número de funções de base usadas para expansão de cada uma das autofunções de KS é controlada pelo parâmetro $R_{mt}K_{max}$ (normalmente entre 5 – 9). R_{mt} é o raio da menor esfera *muffin-tin* da célula cristalina e K_{max} é o maior vetor da rede recíproca - que implica na última onda plana que pode ser usada na formação da base (conhecida como onda plana limite). Esse parâmetro é igual ao índice l_{max} , que determina a quantidade dos harmônicos esféricos permitidos para as funções atômicas (dentro da MT). Na verdade l_{max} primeiro define o número de harmônicos esféricos que serão usados na expansão da onda plana (como explicado anteriormente); e, automaticamente esse mesmo número será utilizado aos $Y_m^l(\hat{r}')$ das funções dentro das MT's. Não se deve usar l_{max} diferente da condição $R_{mt}K_{max}$, bem como, valores muito distintos de R_{MT} para as diversas espécies atômicas da célula cristalina, pois, a junção das ondas planas com as funções atômicas talvez não seja a mais adequada que se pode conseguir. Tal como o número de pontos-k, o parâmetro $R_{mt}K_{max}$ é específico de cada problema.

Para o estudo de compostos utilizando os métodos originários do APW, em geral, recomenda-se um cálculo preliminar, para encontrar-se o valor otimizado do parâmetro $R_{mt}K_{max}$ e do número ideal de pontos-k (\vec{k}). Aqui fizemos o procedimento de otimização descrito por Cottenier [5].

O método de adição de orbitais locais ao LAPW, chamado de **LAPW+LO**, é muito importante (mas ele não foi utilizado nesse trabalho). Segue adiante uma descrição das causas de seu uso. Quando trata-se de um átomo em particular, com um estado de valência de mesmo índice l do estado representado pela energia $E_{1,l}^\alpha$ (desse mesmo átomo), e a energia desse estado é bem diferente (e mais baixa) que $E_{1,l}^\alpha$, é muito útil introduzir-se orbitais locais à base LAPW. Porque dessa maneira melhora-se a precisão dos resultados (mas a convergência não muda). O método consiste em aplicar-se ao estado descrito acima um novo tipo de funções de base para dentro da MT. Elas são compostas pelas funções radiais que já aparecem dentro do LAPW para a MT (u_l^α e \dot{u}_l^α , calculadas na energia $E_{1,l}^\alpha$) e mais uma função radial que será determinada numa energia muito bem definida

$E_{2,l}^\alpha$ (e menor que a energia $E_{1,l}^\alpha$), que representa somente esse estado mais interno - como duas energias de linearização são aplicadas, daí o uso do índice 2 para diferenciá-las. Os orbitais locais não dependem do vetor de onda \vec{k} , pois não se conectam às ondas planas. São zero na região intersticial e nas MT's de outros átomos.

No **APW+lo** o conjunto de funções de base será independente da energia (como não acontece no APW puro), pois as funções radiais serão calculadas em $E_{1,l}^\alpha$. O método combina as boas características do APW e LAPW+LO. São dois tipos de funções de base usadas. Uma delas são as ondas planas “continuadas”, que é o próprio APW, para uma energia fixa:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}} = \begin{cases} - \text{na região intersticial,} \\ \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}}; \\ - \text{dentro da esfera “muffin-tin”,} \\ \sum_{l,m} (A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) Y_m^l(\hat{r}')). \end{cases} \quad (2.10)$$

A outra são os orbitais locais (lo) - diferentes daqueles usados no LAPW . Descritos como:

$$\phi_{\alpha,lo}^{lm} = \begin{cases} - \text{na região intersticial,} \\ 0; \\ - \text{dentro da esfera “muffin-tin”,} \\ \sum_{l,m} (A_{lm}^{\alpha,l_0} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,l_0} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha)) Y_m^l(\hat{r}')). \end{cases} \quad (2.11)$$

As mesmas energias de linearização que são aplicadas na parte das APW's podem ser usadas para calcular u_l^α e \dot{u}_l^α dos orbitais locais. Mas isso não é obrigatoriamente necessário, sendo possível uma outra energia diferente de $E_{1,l}^\alpha$ para os orbitais locais. E ainda é possível adicionar-se ao APW+lo os orbitais locais (**LO**) do método LAPW+LO, conferindo maior precisão ao método APW+lo. Usamos em todos os cálculos desse trabalho o método **APW+lo+LO**.

Os coeficientes A_{lm}^{α, l_0} e B_{lm}^{α, l_0} são determinados impondo que o l_0 seja normalizado e tenha valor zero no contorno da *muffin-tin*.

As APW e l_0 têm seus valores contínuos na superfície da esfera, mas as primeiras derivadas não (isso implica que a inclinação não é zero no contorno da esfera e assim há uma maior liberdade variacional).

Dada apresentação acima das características básicas dos métodos APW, LAPW e dos orbitais locais adicionados a ambos, pode-se agora definir o conjunto de base mista (não usado no trabalho). Formado pelo LAPW e APW+ l_0 . Ele é designado por **LAPW/APW+ l_0** . Sua necessidade provém do fato que o APW+ l_0 precisa de um conjunto de funções de base maior que o LAPW para tratar os estados f e d de valência e para representar os estados em átomos que têm suas esferas *muffin-tin* muito menores que as dos outros átomos da célula unitária. Assim, é muito vantajoso usar o LAPW para esses estados e para todos os outros o APW+ l_0 .

Usando o APW+ l_0 para cada átomo, são adicionados ao conjunto de funções de base $2l+1$ orbitais locais. Implicando que para o mesmo $R_{min}^{\alpha} K_{max}$ o APW+ l_0 tem uma base maior que o LAPW. Porém, isso pode ser contornado diminuindo-se $R_{min}^{\alpha} K_{max}$ sem perder a precisão, pois o APW+ l_0 dá bons resultados com uma base menor que o LAPW. Mas mesmo assim é aconselhável usar o LAPW somente para os estados acima citados (f , d e das esferas *muffin-tin* pequenas).

2.1.3 Polarização de Spin na DFT

Na Teoria do Funcional Densidade com polarização de *spin* (SDFT - Spin Density Funcional Theory) existem duas variáveis chave, as densidades de carga eletrônica de *spins* “up” e “down”. Nesse caso a densidade total é escrita como:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}) = \sum_{\sigma=\uparrow, \downarrow} \rho_{\sigma}. \quad (2.12)$$

A SDFT torna-se importante quando simula-se sistemas com aplicação de campo magnético externo (ocasionando assim o efeito Zeeman) ou no caso em que a polarização

de *spin* acontece naturalmente, isto é, sistemas magnéticos a baixa temperatura. Esse é o caso das ligas estudadas aqui, todas apresentam magnetização.

Praticamente toda a SDFT vem diretamente da construção teórica da DFT, na qual, na maioria das vezes basta apenas anexar aos termos os índices de *spin* “up” e “down”, bem como, fazer uma soma sobre eles quando se quer representar um termo como funcional da densidade de carga total. Isso possibilita uma apresentação teórica da DFT ao invés da SDFT, sem negligenciar informações significativas¹⁵ e ganhando na simplicidade, mesmo quando o sistema estudado tem polarização de *spin*.

O Funcional Energia Total (2.3) pode ser escrito da seguinte forma:

$$E = E[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]. \quad (2.13)$$

Para encontrar as densidades eletrônicas (de *spins* “up” e “down”) que minimizem (2.13), é necessário montar-se duas equações de KS, uma para cada *spin*, com seus respectivos potenciais efetivos (2.6). Neles, os termos coulombianos ($V(\vec{r})$ e $V_H(\vec{r})$) não mudam, continuando funcionais da densidade de carga total; enquanto o potencial de troca-correlação torna-se dependente do *spin* polarizado (“up” e “down”) ($V_{xc} \rightarrow V_{xc,\sigma}$); e, o mesmo ocorre com a energia cinética de um sistema não interagente $T_s \rightarrow T_{s,\sigma}$. Obviamente, os orbitais e autovalores de KS também são modificados. Assim, resolvendo-se autoconsistentemente cada uma das equações de KS separadamente, chega-se que as densidades são:

$$\rho_{\sigma}(\vec{r}) = \sum_{\text{ocupados}} \psi_{i,\sigma}^*(\vec{r}) \psi_{i,\sigma}(\vec{r}). \quad (2.14)$$

E por fim, usando a equação (2.12) encontra-se a densidade eletrônica do estado fundamental.

¹⁵Aqui é importante ressaltar que na SDFT não há uma única correspondência entre as densidades de *spins* e o potencial externo. Isso também ocorre para o método das densidades correntes (current-DFT). Outro ponto na SDFT que a distingue da DFT, é que certos funcionais não são montados pela simples introdução do índice de *spin* em suas fórmulas, como por exemplo, o funcional de troca E_x .

2.1.4 Método da Polarização Orbital

Nas simulações apresentadas na tese não aplicamos essa ferramenta, mas no futuro ela será empregada nas simulações com metais magnéticos em óxidos, como no caso do ZnO com Co ou outros átomos magnéticos. Então, discorreremos sobre ela. Ultimamente essa metodologia vem sendo aplicado ao estudo de óxidos não magnéticos com impurezas magnéticas; e em alguns casos, até mesmo nos cátions de camada fechada de óxidos se introduz o efeito de correlação local (pois isso favorece ou aumenta o *gap*), um bom exemplo é encontrado na referência [17].

Para representar a forte repulsão coulombiana local nos elétrons dos estados semi-preenchidos d e f , usa-se o Método da Polarização Orbital (MPO) - representado pela letra U maiúscula -, desenvolvido a partir da combinação da Hamiltoniana de Hubbard (modelo de Hubbard) com a DFT. Pelo método, introduz-se à equação de Kohn-Sham (2.4) um novo potencial, puramente orbital, que é função do número de ocupação de cada sub-nível de uma dada camada (d ou f). Na DFT+U¹⁶ a energia total é escrita como $E = E_0 + E_{DFT+U}$, na qual E_0 é a energia obtida com a DFT simples e E_{DFT+U} corresponde à energia corretiva.

Quando utilizarmos a polarização orbital, aplicaremos o método desenvolvido por Anisimov [18], chamado correção de auto interação, denominado SIC ¹⁷ (Self-Interaction Correction), para implementar na energia total a dependência com $n_{m,\sigma}$, que representa a população eletrônica de um dado sub-nível m com *spin* σ . Assim a energia de correção pode ser escrita como:

$$E_{DFT+USIC} = E_{ee} - E_{cd}. \quad (2.15)$$

Sendo

$$E_{ee} = \langle l, m, \sigma | W | l, m, \sigma \rangle, \quad \text{com} \quad W = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|},$$

¹⁶Com freqüência na literatura também encontram-se os nomes GGA+U e LDA+U para designar a dependência orbital direta na DFT.

¹⁷Existe um outro método de polarização orbital para corrigir a energia total, chamado AMF (Around Mean Field); nos textos [19] e [20] Nývák apresenta de forma inicial o método AMF.

nos quais, E_{ee} é o valor médio explícito do operador de repulsão coulombiana¹⁸ no estado determinado por l, m e σ (em que l é o momento angular da camada, $m = 2l + 1$ valores e σ representa os *spins* “ \uparrow ” ou “ \downarrow ”); E_{cd} é o termo de contagem dupla¹⁹. Escrevendo E_{ee} e E_{cd} com os parâmetros²⁰ de correlação U (conhecido também como parâmetro de repulsão coulombiano) e de troca J , temos:

$$E_{ee} = \frac{U}{2}N^2 - \frac{J}{2} \sum_{\sigma} N_{\sigma}^2 - \frac{U - J}{2} \sum_{m, \sigma} n_{m, \sigma}^2$$

$$E_{cd} = \frac{U}{2}N(N - 1) - \frac{J}{2} \sum_{\sigma} N_{\sigma}(N_{\sigma} - 1) \quad (2.16)$$

$$N_{\sigma} = \sum_m n_{m, \sigma} \quad \text{e} \quad N = \sum_{\sigma=\downarrow, \uparrow} N_{\sigma}$$

nas quais N_{σ} e N correspondem aos números de elétrons com *spin* σ e total, respectivamente.

Portanto, substituindo as equações (2.16) na (2.15), tem-se:

$$E_{DFT+USIC} = \frac{U - J}{2} \left(N - \sum_{m, \sigma} n_{m, \sigma}^2 \right); \quad (2.17)$$

essa é a energia corretiva obtida pelo método *SIC*; como o potencial é um funcional derivativo da energia, chega-se em:

$$v_{m, \sigma} = \frac{\partial E_{DFT+USIC}}{\partial n_{m, \sigma}} = \frac{U - J}{2} (1 - 2n_{m, \sigma}^2). \quad (2.18)$$

¹⁸Usa-se aqui a aproximação do campo elétrico médio para tratar a interação elétron-elétron num átomo esfericamente simétrico.

¹⁹Esse nome é usado pois essa contribuição já aparece dentro da estrutura da DFT, portanto, ela será subtraída da energia corretiva $E_{DFT+USIC}$.

²⁰ U e J também são chamados de parâmetros de Hubbard e Kanamori, respectivamente. Eles aparecem diretamente quando expressamos $E_{ee} = \langle l, m, \sigma | W | l, m, \sigma \rangle$ por meio das integrais de Slater; U corresponde ao valor da primeira dessas integrais e J às todas as outras (essas têm valores numéricos bem menor que a primeira, sendo assim, J é bem menos importante que U).

Agora com o potencial $v_{m,\sigma}$ determinado, escreve-se seu operador relativo (forma matricial de $v_{m,\sigma}$). Esse é então aplicado na equação de KS (já considerando a soma sobre os autovalores apenas dos estados ocupados no lugar da energia cinética não conhecida de uma partícula simples), e assim, a energia total na DFT+U^{SIC} é:

$$E = E_0 + \frac{U - J}{2} \sum_{m,\sigma} n_{m,\sigma}^2. \quad (2.19)$$

Para chegar-se a esta equação usamos o raciocínio mostrado por Nývák nos trabalhos [19] e [20]. Ele também apresenta por meio do texto [21] como a dependência orbital é implementada dentro do pacote WIEN2k; caso o leitor tenha interesse em ter uma idéia de que modo isso é feito.

Segundo Rollmann [22]²¹, a aplicação da aproximação do MPO aos sub-orbitais preenchidos de uma dada camada (localizada em um sítio particular) implica numa diminuição da energia de $\frac{1}{2}(U - J)$ - equação 2.19; enquanto os sub-orbitais dessa mesma camada que estão acima do nível de Fermi (não ocupados) têm sua energia movida por um adicional positivo de $\frac{1}{2}(U - J)$ - equação 2.19. Em ambos os casos os sub-orbitais tornam-se mais localizados. Em geral, na literatura o termo $(U - J)$ é escrito como U_{ef} , chamado de parâmetro de Hubbard efetivo.

A energia total (2.19) perde sua exatidão matemática obtida pelo processo de minimização variacional, pois, os parâmetros U e J são não universais (o operador repulsão coulombiana, W, é diferente em cada composto simulado), sendo seus números ótimos, específicos de cada problema. Seus valores são incluídos na equação (2.19) de maneira *ad-hoc*, sendo ajustáveis “à mão” no cálculo. Por isso, quando se usa estes parâmetros os cálculos são chamados: “não completamente ab initio”. Isso implica que nem sempre a menor energia encontrada corresponde a realidade física do composto estudado. Então, pelo fato da energia total gerada na DFT+U não ser mais uma grandeza variacional, ela não pode ser comparada com a energia total obtida pela DFT simples. Uma discussão importante à esse respeito é feita por Cottenier no artigo [23].

²¹Nesse trabalho os autores usaram a aproximação AMF para implementar a polarização orbital.

2.1.5 Interação Spin-Órbita na DFT

Tal como na subseção anterior (2.1.4), não empregamos na tese cálculos com acoplamento *spin-órbita*, porque num primeiro momento eles não foram necessários. Contudo, eles são necessários quando se aplica a polarização orbital ou quando se trabalha com átomos de alto número atômico (muitos elétrons). Assim, no sentido de completeza, discorreremos sobre esse tema.

Os efeitos relativísticos são importantes em cálculos de estrutura eletrônica²² quando tratamos de átomos “pesados” (e.g., terras raras) e materiais magnéticos leves. Quanto maior o número atômico mais próxima de c será a velocidade dos elétrons.

Para considerar tais efeitos, resolve-se a Hamiltoniana de Dirac. Sua autofunção é escrita em termos de duas componentes, chamadas de “grande” e “pequena”. No Hamiltoniano aparecem diretamente três novos termos que não existem na equação de Schrödinger. São eles, o acoplamento *spin-órbita* e as correções de massa e Darwin. Quando trabalha-se com a equação de Dirac completa diz-se que os cálculos são totalmente relativísticos, no caso contrário, com a negligência do acoplamento *spin-órbita* (no qual, o operador $\vec{l} \cdot \vec{s}$ que representa essa interação é sucumbido da equação) fala-se na aproximação relativística escalar.

Nos estados eletrônicos de caroço (dentro da esfera *muffin-tin*) que são completamente populados é possível fazer cálculos totalmente relativísticos. Já os estados de valência e orbitais locais são tratados pela aproximação relativística escalar; tendo como “bons” números quânticos ℓ e s . Para a equação completa dos estados de caroço, os operadores que formam um “CCOC” (Conjunto Completo de Observáveis que Comutam) são $\vec{j} = \vec{\ell} + \vec{s}$ e K (esse é escrito em termos das matrizes de Pauli e do momento angular orbital, $\vec{\sigma} \vec{\ell}$).

O acoplamento *spin-órbita* une as funções de base do LAPW (APW+lo), misturando funções de *spins* \uparrow e \downarrow , com isso, o resultado é uma matriz não diagonal. Para resolver esse problema transforma-se a matriz $n \times n$ das funções de base (usadas para cada

²²Essa seção foi escrita baseando-se no trabalho de Nývák [24] e no livro de Singh [10].

um dos *spins* separadamente) necessárias em cada ponto- k da célula cristalina em uma nova matriz $2n \times 2n$.

Assim, para evitar-se um tempo computacional da ordem de oito vezes maior num cálculo totalmente relativístico, usa-se o método do segundo variacional. Esse consiste em: resolver-se tradicionalmente a equação relativística escalar para um cálculo com polarização de *spin*, isto é, montam-se duas hamiltonianas, uma para cada *spin*, diagonalizando-se-as independentemente, cada qual com sua respectiva base LAPW ($\phi_{lm,\uparrow}$ e $\phi_{lm,\downarrow}$); e, como o efeito *spin*-órbita é pequeno, escolhe-se um número de estados limitados - bem menor que o número total de estados ocupados - nos quais o acoplamento *spin*-órbita será considerado, com isso monta-se uma nova equação, formada pela hamiltoniana relativística escalar mais um hamiltoniano perturbativo que representa a interação *spin*-órbita (o operador é definido de maneira que atue somente na grande componente dos autovetores relativístico); só que agora os autoestados dessa hamiltoniana serão expandidos em uma nova base LAPW, montada pela mistura das funções de base normais do LAPW com alguns dos orbitais relativísticos escalares de energias menores (autofunções da hamiltoniana de Dirac incompleta) de ambos os *spins*, que são determinados como descrito anteriormente. Como o número de orbitais (N) formadores da nova base LAPW é muito menor que o número de funções de base (n) iniciais do LAPW e além disso, as funções N's são sempre autoestados da hamiltoniana relativística escalar (implicando em uma contribuição de autovalores diagonais na energia da equação secular com a interação *spin*-órbita), existe uma economia significativa no esforço computacional, pois, quaisquer autovalores diagonais ou não são gerados pela "perturbação" da interação *spin*-órbita.

2.2 Gradiente de Campo Elétrico

As Interações Hiperfinas (IH) elétricas e magnéticas ocorrem entre os momentos de multipolos nucleares elétricos (excluindo-se o primeiro termo, que já é a própria carga nuclear) e magnéticos com campos elétricos e magnéticos internos à matéria, ou ainda originados por fontes externas. Como, de forma geral, nossos sistemas estudados não

apresentam magnetismo, discorreremos apenas sobre a interação elétrica.

Usamos as referências Blaha e Schwarz [4, 25, 26], Koch [27, 28], Schatz [29] e para escrever essa seção. A interação hiperfina elétrica dá-se especialmente entre o momento de quadrupolo elétrico do núcleo com o gradiente de campo elétrico das cargas eletrônicas próximas desse núcleo.

O tensor gradiente de campo elétrico (GCE) é originado por uma distribuição de carga não esférica e calculado pela segunda derivada do potencial eletrostático em relação às coordenadas. Cada termo não diagonal é gerado pelas derivadas em duas coordenadas diferentes (x e y, z e x, etc) do potencial; já os termos da diagonal principal têm suas duas derivadas executadas para mesma coordenada. É uma grandeza extramente sutil, que pode sofrer significativas variações quando alterações, mesmo que pequenas, da distribuição de carga (mudanças de estados de carga e/ou posicionais dos átomos) ocorrem. Portanto, ele é uma ótima ferramenta para estudos locais da estrutura eletrônica em um determinado sítio cristalino.

Escrevendo o tensor num sistema de coordenadas apropriado, tem-se:

$$\text{GCE} = (V_{ij})_{3 \times 3} = \begin{pmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{pmatrix}, \quad (2.20)$$

onde impõem a relação $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$, pois a segunda derivada do potencial eletrostático é zero, $\nabla^2 \phi$ (equação de La Place). Assim, a contribuição V_{zz} é definida como a maior componente do tensor GCE.

Impondo-se que o traço seja zero (para a máxima identificação do tensor GCE) são necessários apenas 2 parâmetros para se descrever o tensor: sua maior componente (V_{zz}) e o parâmetro de assimetria (η), que pode-se definir como:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}. \quad (2.21)$$

Por 2.21, verifica-se que $0 \leq \eta \leq 1$. Quando η é zero, significa que a distribuição de carga em torno do ponto de observação é axialmente (eixo de V_{zz}) simétrica, ou quando

atinge o seu maior valor (1), não há qualquer simetria em tal eixo. Normalmente o GCE é calculado na posição central ($r = 0$) de um sítio cristalino.

Pela técnica de correlação angular perturbada (CAP), V_{zz} é identificado experimentalmente pela seguinte equação:

$$V_{zz} = \frac{\hbar\nu_q}{eQ}, \quad (2.22)$$

na qual, e é a carga do próton, \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , Q é o momento quadrupolar do núcleo sonda usado em CAP, e por fim, a frequência de precessão do *spin* nuclear ν_q (associada à largura de desdobramento do nível nuclear metaestável da sonda CAP), que é obtida juntamente com η por meio de ajuste nos espectros CAP. Uma descrição dessa técnica pode ser encontrada no livro de Schatz [29]. CAP é a técnica usada no grupo de Interações Hiperfinas do Ipen, no qual foi desenvolvido esse estudo.

No código WIEN2k [1], V_{zz} é determinado pela densidade de carga eletrônica por meio do método produzido por Blaha [26] através da equação abaixo:

$$V_{zz} = 2 \int \frac{P_2(\cos \theta)}{r^3} \rho(r) dr = \int \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \rho(r) dr, \quad (2.23)$$

na qual, $\rho(r)$ é a densidade de carga de um determinado orbital, θ é o ângulo entre o eixo z e o raio vetor \vec{r} , e r é a distância entre o ponto de interesse até a densidade de carga (normalmente o limite de integração é o raio da esfera *muffin-tin*).

Embora interação magnética hiperfina (IHM) não seja o escopo desse trabalho, por algumas vezes o campo hiperfino magnético (CHM) apareceu nos nossos resultados, por isso, listamos algumas referências sobre o assunto. As explicações sobre IHM e CHM podem ser encontradas no livro de Guimarães [30]. O método de cálculo do CHM (e suas componentes) desenvolvido por Blügel [31] é aplicado no código WIEN2k - mais detalhes das equações apresentadas por Blügel e sua introdução no programa estão no texto de Novák [32].

Capítulo 3

Gradiente de campo elétrico no Cádmio e densidade de estados no Monóxido de Zinco impurificado por Cádmio e/ou Cobalto

Neste capítulo apresentaremos os resultados e as discussões do estudo sistemático do óxido de Zinco em 4 simulações executadas: célula pura (ZnO); impurificado por Cobalto (ZnO-Co); impurificado por Cádmio (ZnO-Cd); e por fim, a dupla dopagem por Cádmio e Cobalto (ZnO-Cd-Co). Focalizaremos as análises na densidade de estados¹ (DOS) e no gradiente de campo elétrico (GCE) no íon de Cd.

Fizemos todos os cálculos desses sistemas com três aproximações ao funcional de troca e correlação - como já mencionado anteriormente. Empregamos as aproximações da densidade local (LDA) [8] e duas diferentes do gradiente generalizado: PBE-GGA [14] e WC-GGA [15]. Contudo, estudos comparativos entre as diversas aproximações desse funcional mostraram que a parametrização PBE-GGA apresenta melhores resultados no

¹Usaremos ao longo do texto a abreviação em inglês para densidade de estados, DOS (Density of States), trataremos esse termo como uma palavra ora feminina ora masculino

estudo de óxidos [12]. Dessa forma, efetuamos as nossas análises sobre a densidade de estados das 4 simulações executadas com o funcional PBE-GGA. Além disso, de forma geral, as outras 2 parametrizações (LDA e WC-GGA) exibem resultados semelhantes àqueles alcançados pelo PBE-GGA.

Em relação ao GCE no Cd, utilizamos as 3 aproximações citadas ao potencial de troca e correlação nos sistemas de ZnO-Cd e ZnO-Cd-Co, discutindo sua origem por camada por *spin* no íon de Cd e qual a influência da inserção de Cobalto nessa grandeza. Bem como, comparamos-a entre os diversos cálculos desenvolvidos e as medidas experimentais.

De forma geral, os gráficos de DOS das simulações ZnO, ZnO-Co e ZnO-Cd estão em acordo com a literatura. Na célula pura, encontramos característica semicondutora, tal como nos estudos anteriores [42] e [43]), com *gap* inferior ao experimento [54]. Verificamos que o sistema de ZnO-Co apresenta comportamento metálico, discrepante das investigações executadas com as aproximações LDA [48] e LDA+U [17], que respectivamente são *half-metallic* e semicondutora; já as medidas indicam a característica semicondutora ao ZnO dopado com Cobalto [44]. A simulação ZnO-Cd exhibe *gap* e tem a densidade de estados análoga a mostrada na referência [52], na qual os autores discutem a diminuição do *gap* do ZnO puro devido a adição de Cd. Para os cálculo de ZnO-Cd-Co, observamos comportamento *half-metallic*, como no trabalho [48] e em contraponto resultados experimentais de ZnO dopado apenas com Co [44].

Os valores de GCE no sítio do Cádmio para os 3 funcionais de troca e correlação nos dois sistemas com Cd (ZnO-Cd e ZnO-Cd-Co) são equivalentes aos resultados experimentais nas amostras de ZnO puras (REF. [36, 37]) e impurificadas por Co (REF. [36] e [38]) - com a aproximação LDA exibindo o valor mais próximo. Todas as simulações indicaram que a principal contribuição ao GCE no Cd provém dos estados *p*, preponderantemente daqueles próximos ao nível de Fermi, embora a ocupação não seja expressiva. Por meio das análises do GCE no Cd, inferimos que sua valência nesses sistemas são 2+ e que a adição de Co não muda significativamente a geometria na qual o Cd está envolto, porque as distâncias dos Oxigênios primeiros vizinhos das supercélulas

ZnO-Cd e ZnO-Cd-Co são bastante parecidas.

Na primeira seção do capítulo, apresentamos a descrição dos principais estudos utilizados para nos ajudar a direcionar nosso trabalho sobre ZnO puro e impurificado por Cobalto e/ou Cádmio. Posteriormente, na seção 3.2, descrevemos o procedimento de cálculo, focando na montagem das supercélulas de ZnO dopada com Cd e/ou Co e nos parâmetros dos métodos APW+lo otimizados que determinamos. Por fim, exibimos os resultados, fazendo suas análises, que foram divididos em 2 subseções para facilitar a argumentação: a densidade de estados (3.3.1) e o gradiente de campo elétrico (3.3.2).

3.1 Revisão Bibliográfica

A quantidade de material científico já desenvolvido no estudo de ZnO puro e impurificado por metais de transição (magnéticos ou não) é enorme devido à gama de aplicações tecnológicas desse composto. Dessa forma, listaremos e explanaremos a importância dos trabalhos que foram fundamentais para as discussões de nossos dados.

O grupo de Interações Hiperfinas do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) desenvolveu uma extensa investigação usando a técnica de correlação angular perturbada (CAP) para determinar o gradiente de campo elétrico na sonda de ^{111}Cd colocada em nanopartículas de ZnO sistematicamente impurificadas por Co [34] - desenvolvido por Márcio Eduardo Mercúrio. As amostras foram impurificadas com Cobalto em concentrações na faixa de 5-35%, verificando-se que elas praticamente não sofrem alterações no valor da frequência quadrupolar (ν_q). Embora exista um segundo sítio com uma frequência mais alta, em geral, a maior fração de átomos de Cd está numa posição regular da rede substituindo um átomo de Zn. O composto com 35% de Co já apresenta a fase de Co_3O_4 , pois a fração de Co está acima do limite de solubilidade no ZnO que é de 30%. As medidas do Cd no sítio do Zinco nas amostras impurificadas por Co na faixa de 5-25% levaram a maior componente do tensor gradiente de campo elétrico (V_{zz} em 10^{21} V/m²) aos valores, por exemplo: 1,550, 1,540 (menor valor assumido) e 1,649 (maior valor assumido) respectivamente para as concentrações de Co de 5, 10 e 15 %. Com isso, visualizamos que o V_{zz}

mantém-se em nível constante, considerando a incerteza das medidas (exceto para 1,649 que foi atípico). Já o parâmetro de assimetria (η) é considerado pequeno, variando 0,07 (9% de Co) até 0,13 (5% de Co). Esses números foram usados para facilitar o ajuste de ν_q nos espectros de CAP, contudo, num sítio tetragonal $\eta = 0$. Assim, η é possivelmente originado das pequenas distorções na rede cristalina ocorridas da introdução do Co.

Na continuidade dessa pesquisa, outro estudo do GCE no ^{111}Cd em amostra nanocristalina de ZnO impurificado por Co e outros metais de transição magnéticos [35] vem sendo desenvolvido em nosso grupo usando a técnica de CAP. A espectroscopia Mössbauer também é aplicada.

Na referência [36] são apresentados os valores da frequência quadrupolar elétrica medida por meio da sonda de ^{111}Cd (utilizando CAP) para amostras pura de ZnO comercial e 2 sintetizadas pelo método sol-gel: pura e com 5% de Cobalto. Nos três casos a maior fração de ocupação do Cd é no sítio substitucional ao Zn e a frequência assumiu o mesmo valor dentro da incerteza da medida, 31,5₁ MHz, implicando que $V_{zz} = 1,555 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$, com valores do parâmetro de assimetria iguais a zero. Os autores comparam esses resultados com o trabalho anterior oriundo das medidas de CAP por ^{111}Cd no ZnO impurificado com 10% de In [37]. Também foi verificando que os valores de V_{zz} e η encontrados na referência [36] são muito próximos a todos os outros artigos da literatura (REF. [34], [37] e [38]). Por meio dos resultados de V_{zz} e η , os autores da referência [36] indicaram que o íon de Cobalto está na posição substitucional ao Zn. Esse trabalho (REF. [36]) será a base de comparação para nossos resultados de cálculos.

No artigo [38] foi usada a mesma metodologia descrita nas 2 referências anteriores (REF. [34] e [36]) para o estudo da adição sucessiva de 5 a 15% de Co no ZnO. Foi visto que todas as amostras assumiram os mesmos valores para V_{zz} e η , e eles são iguais às referências [36] e [37]. A novidade nesse estudo está numa amostra com 10% de Co que apresentou uma interação combinada, na qual foi estimado um campo hiperfino magnético de 1,9 T (em 50 K) no ^{111}Cd .

As técnicas CAP (por meio de ^{111}Cd), de caracterização estrutural e óticas foram empregadas em amostras nanocristalinas de ZnO impurificadas por In (como um doador

de elétrons) [37]. Foi medida a mesma frequência quadrupolar das referências acima, $\nu_q = 31,2_1$ MHz. O parâmetro de assimetria tem $\eta = 0,2$, que foi associado pelos autores às pequenas distorções ocorridas pela introdução do Índio, que poderiam ser geradas na superfície do nanogrão e ou no aumento da força nos vizinhos ao In devido ao seu tamanho ser maior do que o do Zn.

Na referência [39], tem-se um estudo focado em *after effect* e interações dinâmicas em óxidos bixbitas e de Zinco utilizando como sonda $^{111}\text{In}/^{111}\text{Cd}$ desenvolvido com CAP mais cálculos de primeiros princípios. As medidas foram feitas no grupo de interações hiperfinas do IPEN. O autor variou o estado de carga das supercélulas montadas, verificando a correspondência entre os resultados teórico e experimental do GCE no Cd e determinou a valência do íon Cádmio nos óxidos estudados. Resultados iniciais que contaram com a nossa colaboração estão na referência [40].

Na revisão [41] podemos encontrar uma plena discussão sobre as características físicas do ZnO.

Nos artigos [43, 42], os autores usando pseudopotenciais fizeram simulações às 4 estruturas cristalinas possíveis do ZnO puro, empregando diversas parametrizações para o funcional de troca e correlação (entre elas a LDA e o PBE-GGA). São discutidas as propriedades e transições estruturais sob pressão, a estrutura de bandas, a densidade de estados e a energia de *gap*.

No trabalho experimental desenvolvido por espectroscopia de fotoemissão e de absorção de raio-X [44], foi verificado numa amostra de ZnO com 10% de Co que esses íons substituem o Zn numa posição regular na rede de simetria tetraédrica e são divalentes, comprovando que não há distinções proeminentes nas estruturas eletrônicas dos compostos puro e com Co. Nas análises do espectro da banda de valência do composto com Co, os autores afirmaram que a amostra continua isolante e o estado *d* do Co está próximo ao topo da banda de valência junto com os estados *p* do O. Já outro estudo de nanohastes de ZnO com Co (até 9%) utilizando técnicas óticas [45], mostrou que o *gap* é análogo ao ZnO puro (em nanohaste e policristais) e que a estrutura continua sendo a wurtzita.

Nos cálculos utilizando por LDA+U [17], os autores simularam 2 arranjos diferentes

do ZnO adicionado do átomo de Co (acoplados ferro e antiferromagneticamente em supercélulas distintas) focando nas características magnéticas. A concentração de Co nas 2 situações foi a mesma de 25%. Apesar da supercélula empregada ser menor do que a que nós utilizamos nesse trabalho, nossas configurações são similares, pois no lugar do segundo átomo de Co nós colocamos um átomo de Cd. Foi verificado um comportamento semicondutor do ZnO-Co e que a adição do Co não muda significativamente a densidade de estados do ZnO puro. Além dos autores compararem o momento magnético da supercélula com as medidas experimentais.

Na investigação da solubilidade do Co no ZnO pela técnica de espectroscopia de fotoemissão ressonante [46] em filmes de ZnO com 15% desse metal, os autores verificaram a formação de cluster de Co e que sua presença com valência 3+ adiciona seus estados d no *gap* do ZnO puro.

No estudo [47] foi desenvolvido para a LDA e LDA+U em diferentes configurações entre pares de Co vizinhos no ZnO interagindo de forma ferro e antiferromagneticamente. Os resultados de constante de troca e densidade de estados para a metodologia LDA+U concordaram com o experimento, exibindo comportamento semicondutor para esse composto. Em contraposição, a LDA previu um material *half-metallic*. Isso também foi verificado na referência [48], na qual vários semicondutores magnéticos diluídos são simulados, entre eles, o ZnO com alguns metais magnéticos (inclusive o Co) e todos mostraram densidade de estados *half-metallic*.

No trabalho experimental [49], discussões sobre a introdução de Cd no ZnO são feitas, na quais, estão a diminuição do *gap* (em até de 10% de Cd), aumento da condutividade e tamanho do grão e inalteração da estrutura cristalina original do ZnO para concentrações até 25% de Cd.

Nas simulações com a LDA [50] foi verificada a estabilidade das várias fases estruturais do ZnO sob a dopagem por Cd e Mg. O *gap* e a energia de formação são analisados. A mudança da coordenação tetraédrica para octaédrica ocorre quando a concentração de Cd é acima de 62%.

A questão do *gap* também é o tema principal discutido na referência [51], onde os

autores exibiram os resultados de dois cálculos do ZnO impurificados individualmente por Cd ou Co, salientando as diferenças nas bandas de valência e condução geradas por Co ou Cd. Os autores aplicaram PBE-GGA+U nos estados d do Co e Zn. Já no trabalho [52] (sem a correlação local, U) é sugerido uma explicação para o fenômeno de subtração do *gap* devido ao Cd baseada na: hibridização dos estados Zn-4s e Cd-5s, aumento da repulsão $p-d$ no Cd e tensão na célula. Ademais há demonstração que todas as posições cristalinas catiônicas (de um sítio tetraédrico com um Oxigênio no centro) são possíveis para o Cd.

3.2 Procedimento de Cálculo

Fizemos cálculos com polarização de *spin* - no âmbito da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [7] e [8], usando o método *Augmented Plane Waves plus local orbitals* (APW+lo) incorporados no código WIEN2k [1] com as aproximações PBE-GGA [14], WC-GGA [15] e a LDA [8] para o funcional de troca e correlação. Sempre utilizamos como critério de convergência a diferença de carga total da célula simulada entre dois ciclos subsequentes numericamente menor a 10^{-5} ; mesmo após os processos de relaxação das forças atômicas (onde as forças sobre os átomos são usadas para a convergência).

Os dados cristalográficos para os nossos cálculos do Óxido de Zinco foram obtidos da referência [53]. Donde os parâmetros de rede em Å são: 3,250₁; 3,250₁; 5,207₁; o parâmetro interno, $u = 0,3817_3$; e o grupo espacial da estrutura hexagonal ($a = b$) conhecida como wurtzita (rede do ZnS) é $P6_3mc$.

A célula simples wurtzita do Óxido de Zinco é composta por 4 átomos, sendo 2 de cada um dos espécimes e com 12 operações de simetria. Os sítios cristalinos são tetraédricos, formados por 4 íons simetricamente equivalentes, nos quais os 3 íons da base do tetraedro têm a mesma separação (1,975 Å) em relação ao centro, enquanto no outro íon perpendicular à base, a distância é maior (1,988 Å). No caso de um sítio de Zn, existem 12 segundos vizinhos cátions, todos equivalentes, com dois grupos de seis íons que distam 3,209 e 3,250 Å ao Zinco escolhido.

Para essa célula, os raios das esferas *muffin-tins* empregados para Zn e O foram 1,88 e 1,64 bohr, respectivamente. Encontramos os valores ideais dos parâmetros do método APW+lo, que são o número de pontos-*k* na célula e a relação entre o raio da menor esfera *muffin-tin* multiplicado pelo maior vetor de onda da rede recíproca ($R_{mt}K_{max}$) para as 3 parametrizações do funcional trocal e correlação. Todas elas apresentaram os mesmos resultados: $R_{mt}K_{max} = 7$ e pontos-*k* = 150 - o que leva a 14 pontos na zona irreduzível de Brillouin. Dessa forma, esses valores foram aplicados em todas as nossas simulações (sem, com uma ou duas impurezas). Seguimos nesse processo de otimização as características mostradas na referência [5], que indica como critério de seleção a variação da energia da célula cristalina e do GCE num dado sítio (entre outras grandezas) em relação aos dois parâmetros mencionados (pontos-*k* e $R_{mt}K_{max}$), escolhendo-os a partir da saturação dessas grandezas. Adiante estão as figuras que demonstram isso, FIG. 3.1, 3.2 e 3.3 Na continuidade da otimização dos cálculos, foi necessária a variação dos parâmetros de rede *a* e *c* e da razão *c/a*; novamente, as três aproximações ao potencial de troca e correlação exibiram valores muito similares (até 10^{-3}). As posições cristalinas experimentais mostraram força pequenas no átomos, menores que 1 mRy/a.u., assim o processo de relaxação estrutural não foi aplicado. Por fim, os parâmetros de rede ótimos obtidos do cálculo ZnO puro foram: $a = b = 3,2512$ e $c = 5,2088$ Å.

Para diluir os átomos de Cd e Co nas simulações, empregamos a aproximação da supercélula, que consiste em construir células maiores a partir da multiplicação das células simples ao longo dos eixos cartesianos e substituir os íons originais do composto por outros átomos. Assim, aplicando os parâmetros de rede otimizados, nós construímos uma supercélula de 72 átomos por meio da repetição 3x3x2 células simples do ZnO nas direções cartesianas, conduzindo aos parâmetros de rede: $a = 9,7536$ e $c = 10,4177$ Å. Na qual, um dos 36 íons de Zn (que são todos equivalentes) foi aleatoriamente substituído por Cádmiio (ZnO-Cd) ou Co (ZnO-Co), deixando a concentração dessas impurezas em 2,8% ($1/36 \cdot 100 = 2,8$)- esse valor está longe de deixar o ZnO na estrutura wurtzita instável à adição de Cd e Co, REF. [50, 46] Os raios das esferas foram 2,03 e 1,85 bohr, respectivamente, para Cd e Co. As duas supercélulas (FIG. 3.4) apresentaram o mesmo grupo espacial,

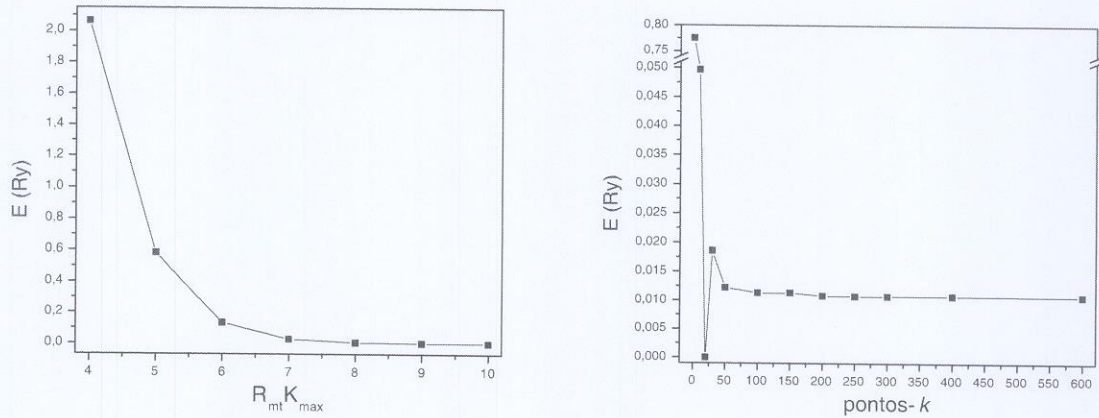


Figura 3.1: Variação de ΔE da célula pura de ZnO pelos parâmetros $R_{mt}K_{max}$ (esquerda) e pontos- k (direita). ΔE é obtido da subtração da menor energia do gráfico com a energia do ponto. Consideramos que as curvas variam pouco a partir de $R_{mt}K_{max} = 7$ e pontos- $k = 150$.

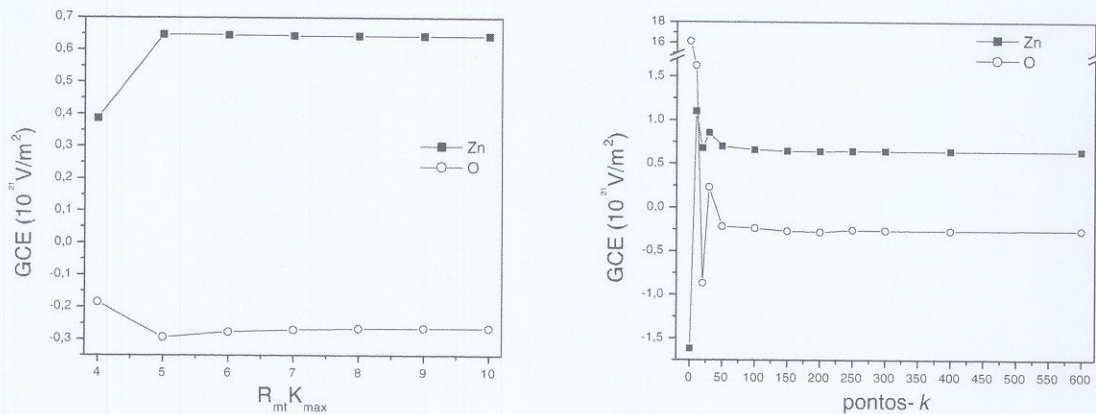


Figura 3.2: Variação do gradiente de campo elétrico nos sítios de Zn e O oriundos da célula pura de ZnO pelos parâmetros $R_{mt}K_{max}$ (direita) e pontos- k (esquerda). Consideramos as curvas já são saturadas para $R_{mt}K_{max} = 7$ e pontos- $k = 150$.

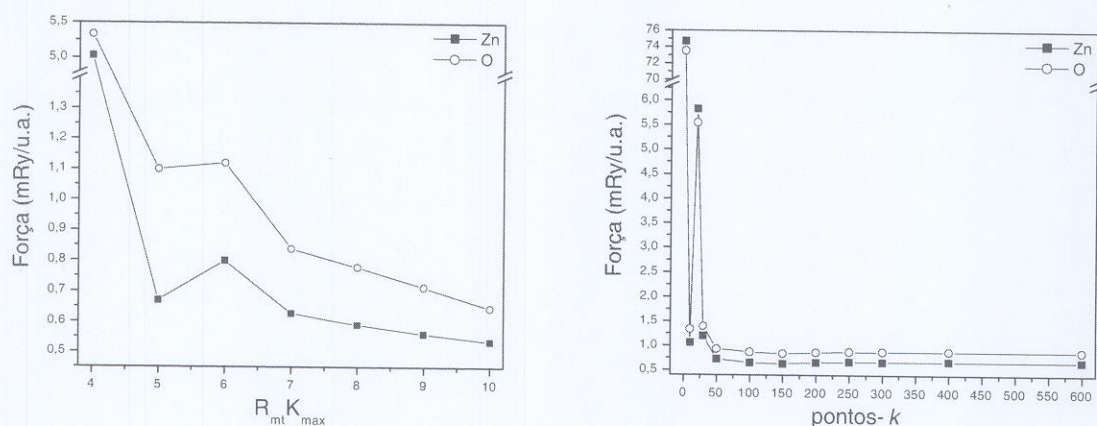


Figura 3.3: Variação forças sobre os íons de Zn e O da célula pura de ZnO pelos parâmetros $R_{mt}K_{max}$ (direita) e pontos- k (esquerda). As forças apresentam valores baixos para $R_{mt}K_{max} = 7$ pontos- $k = 150$

$P3m1$, que leva a 28 átomos inequivalentes, 6 operações de simetria na supercélula e 3 conjuntos de íons de Zn segundo vizinhos as impurezas (totalizando 12 íon de Zn, em dois conjuntos de 3 íons e um grupo composto por 6 íons de Zn). As impurezas em suas respectivas simulações individuais (na supercélula de 28 átomos não equivalentes) e em qualquer cátion no ZnO puro mostram o grupo pontual C_{3v} . Nos cálculos de ZnO-Cd para WC e LDA e ZnO-Co para PBE, usamos essa supercélula. Em todas as outras simulações com uma impureza empregamos uma supercélula hexagonal de 72 átomos inequivalentes com apenas a operação identidade, tal como acontece obrigatoriamente quando se faz uma dupla inserção de Cd e Co. Sempre que houve a introdução de uma impureza independentemente do funcional de troca e correlação utilizado, foi obrigatório relaxar a supercélula para forças menores que 1 mRy/a.u.. Após os parâmetros internos serem deslocados para suas posições de equilíbrio, a convergência na carga foi complementada até 10^{-5} .

Já a montagem da supercélula impurificada por Cd e Co (FIG. 3.4) foi feita a partir da supercélula ZnO-Cd de grupo espacial $P3m1$. Na qual um dos 12 vizinhos cátions ao Cd foi trocado por um Co, cujo o critério de escolha foi exclusivamente devido

a menor distância entre as impurezas. Como mencionado, essa supercélula fica com seus 72 íons cristalograficamente não equivalentes e somente a transformação identidade. A diluição das impurezas é mantida. Houve a necessidade da minimização das forças para os 3 funcionais de troca e correlação, num dispendioso processo temporal. Posteriormente existiu a convergência na carga.

Em seguida exibimos a figura da estrutura relaxada (obtida utilizando PBE-GGA) ZnO-Cd-Co, FIG. 3.4:

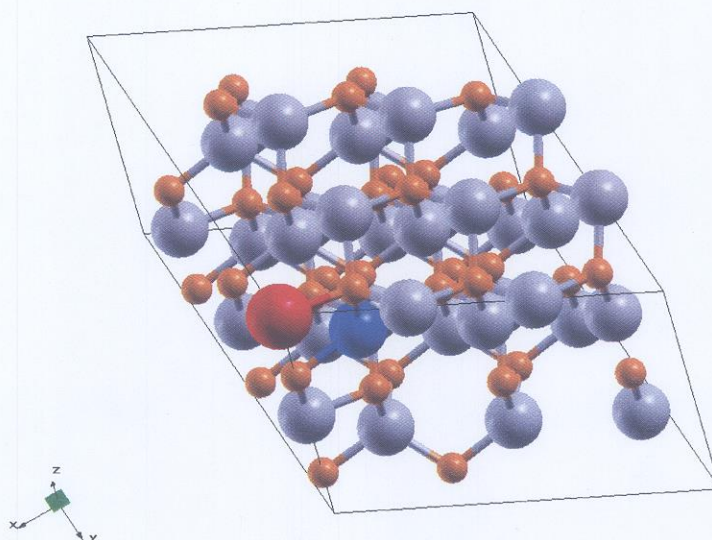


Figura 3.4: Visão esquemática da supercélula de ZnO impurificada com um átomo de Cd (vértice) e um de Co (ZnO-Cd-Co). As esferas vermelha, laranja, azul e cinza são os átomos de: Cádmiio, Oxigênio, Cobalto e Zinco, respectivamente. Para ter-se as supercélulas com uma única impureza, basta trocar as bolas vermelha ou azul por uma cinza. A quantidade de íons inequivalentes (28 ou 72) não altera visualmente o desenho. O sistema de coordenadas cartesianas é mostrado.

Nas seções posteriores, apresentaremos e discutiremos alguns resultados de densidade de estados (DOS) dos sistemas simulados e gradiente de campo elétrico (GCE) no íon de Cádmiio e suas componentes.

3.3 Resultados e Discussões

Nessa seção mostraremos e analisaremos os resultados obtidos por nossas simulações, principalmente nas densidades de estados (DOS) total e projetadas nos átomos, bem como nas componentes do gradiente de campo elétrico (GCE) do Cádmio. Todos os gráficos de DOS têm a energia de Fermi definida como zero, assim o eixo das abcissas representa a energia do estado menos a energia de Fermi ($E-E_F$). Na referência [5] podemos encontrar explicações básicas de como analisar uma curva de densidade de estados.

3.3.1 Densidade de Estados: ZnO, ZnO-Co, ZnO-Cd e ZnO-Cd-Co

ZnO: Célula Simples

A seguir mostramos densidade total de estados do ZnO puro, FIG. 3.5:

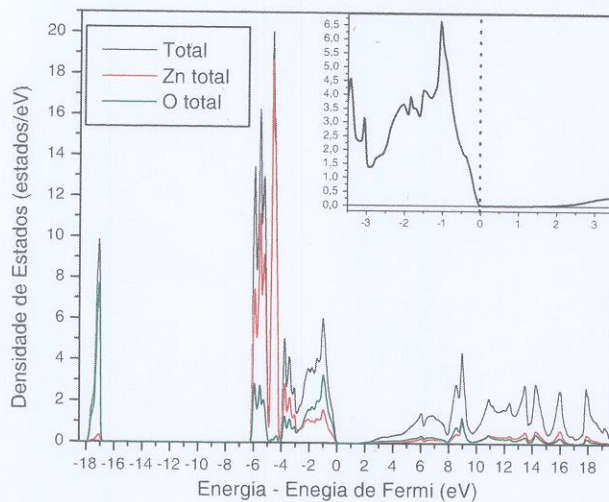


Figura 3.5: DOS total mais projeções sobre os átomos do ZnO puro no cálculo sem considerar o *spin* (sem a SDFT). O topo da banda de valência (Energia de Fermi) foi definido como energia zero. O gráfico menor destaca a região em torno de $E=0$.

A figura 3.5, está em acordo com os resultados anteriores [42, 43], mostrando curvas de mesmo formato, tanto para contribuição total quanto às parciais dos átomos. Em seguida, mostraremos o DOS do mesmo composto numa simulação *spin* polarizada. Ela será importante para nossas discussões pois os cálculos com as impurificações usaram polarização de *spin* (pois o Co é magnético).

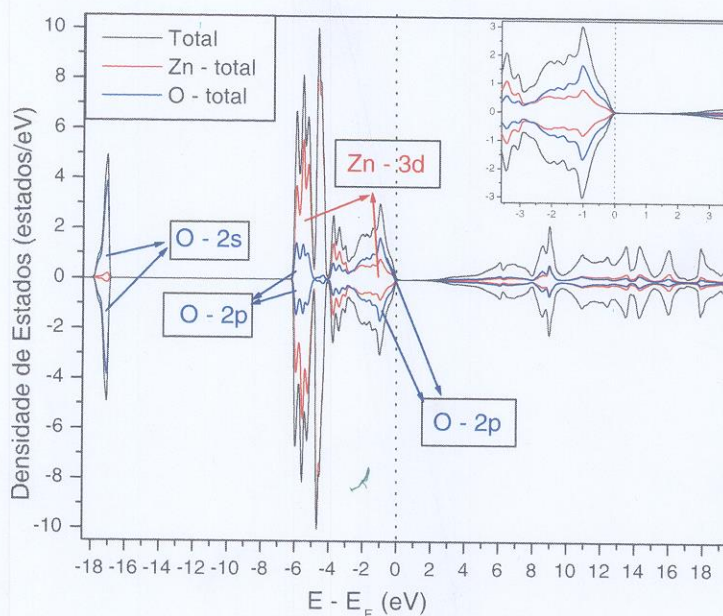


Figura 3.6: DOS total mais projeções sobre cada átomo da célula simples de ZnO no cálculo *spin* polarizado. Nos retângulos estão identificados os estados de cada átomo. O gráfico em destaque mostra a região em torno da energia de Fermi (linha vertical).

No gráfico acima, FIG. 3.6, é possível visualizar um pico localizado com energia bem mais baixa (~ -17 eV) em relação ao nível de Fermi, correspondente ao estado 2s do O. Além disso, existe uma banda bem distribuída (~ -6 até 0 eV) formada pela hibridização entre os subníveis 2p do O e 3d do Zn, que pode ser melhor observada na figura 3.7. Ao longo do texto, no referiremos a ela usando a nomenclatura de banda característica ou tradicional do ZnO puro.

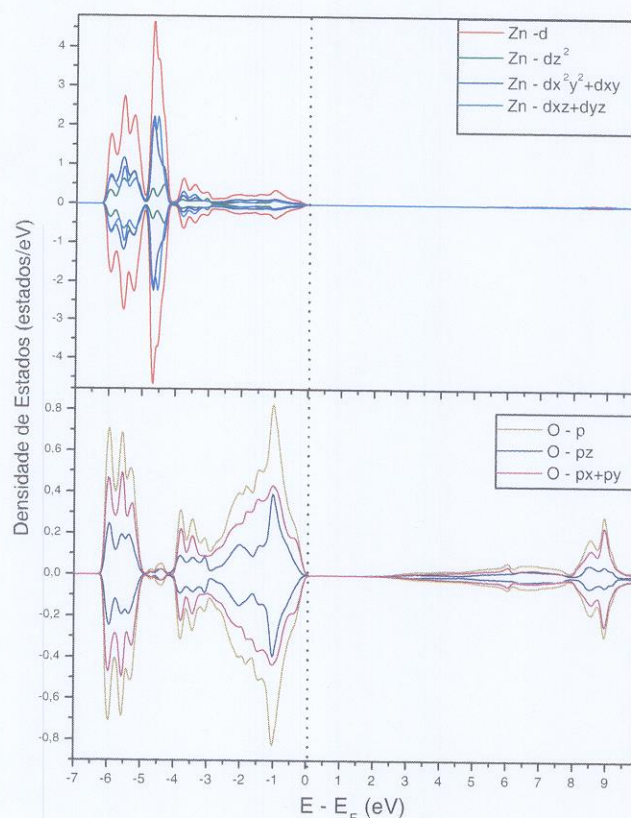


Figura 3.7: DOS parciais dos estados $3d$ do Zn (superior) e $2p$ do O (inferior) na faixa de energia em que estão hibridizados (banda característica do ZnO puro). Simulação da célula pura de ZnO. A linha vertical corresponde à energia de Fermi.

A parte superior da banda característica do ZnO (máximo da banda de valência) estabelece o nível de Fermi, por meio da maior prevalência do estado $2p$ do Oxigênio (FIG. 3.7). Esse mesmo nível define o *gap*, pois é o primeiro estado desocupado correspondendo ao mínimo da banda de condução. O *gap* é subestimado, como é esperado para as aproximações LDA e GGA (REF. [10]), tendo o valor de 1,20 eV. Esse número é similar a 1,27 eV, que foi determinado em cálculos com GGA e pseudopotencial [42]. No entanto, o *gap* experimental é de 3,30 [41] e 3,44 eV [54], em 300 e 2 K, respectivamente.

ZnO-Co: Supercélula Impurificada por Cobalto

Devido ao problema de convergência da supercélula de 72 átomos não equivalentes impurificado por Co (ZnO-Co) para a aproximação PBE-GGA, discutiremos os resultados provindos da supercélula de 28 átomos equivalentes dessa mesma parametrização. Contudo, apesar das expressivas diferenças entre as duas supercélulas, de forma geral, a parte das análises que nós interessam levaram-nos a igual conclusão por ambas as simulações. Seguidamente expomos a densidade de estados total da supercélula de 28 átomos não equivalentes de ZnO impurificada por Cobalto (ZnO-Co), FIG. 3.8:

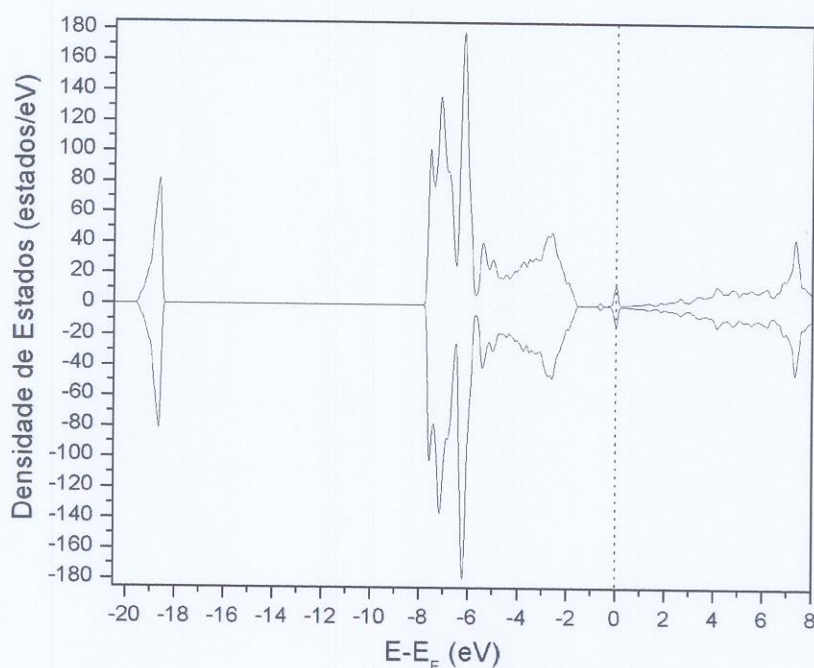


Figura 3.8: DOS total da supercélula de ZnO impurificada por Co. A linha tracejada representa a energia de Fermi.

Numa primeira análise da figura 3.8, observamos no nível de Fermi picos bem definidos em energia para ambos os *spins* parcialmente ocupados. No entanto esses estados não ocorrem no casos da célula pura de ZnO, FIG. 3.6. Dessa forma, por nossos cálculos,

poderíamos dizer que esse óxido impurificado por Co tem um estado metálico (pois ele está em ambas as bandas). Contudo, isso não é verdade, porque resultados experimentais em amostra de ZnO impurificadas por 10% de Co mostraram que ela permanece sendo um semicondutor [44], sem a introdução de algum estado na banda proibida original do ZnO puro.

Essa questão é uma das famosas falhas da LDA e dos métodos GGA's [10], a predição errada do comportamento eletrônico em óxidos. Além do mais, apesar de usarmos o Cobalto como impureza (apenas 1 átomo por supercélula), a previsão correta desse sistema também pode ter sido dificultada devido ao problema (já bem reportado na literatura) dessas aproximações em tratar óxidos de metais magnéticos. A metodologia DFT+U vem mostrando na última década que pode ser uma alternativa a esses equívocos descritos porque seus resultados são melhores em sistemas com íons magnéticos.

Por meio dos artigos [47, 48] é mostrada a densidade de estados para supercélulas diferentes da nossa, com impurificações maiores de Co (que chegam a 25%) - seus focos estão principalmente nos mecanismos de interação entre Cobaltos vizinhos. Contudo, os autores verificaram que seus cálculos com a LDA apresentaram erros, estabelecendo comportamento *half-metallic* ao ZnO-Co. Isso está em contraponto ao que visualizamos na figura 3.8, que indica comportamento metálico com o mesmo número de elétrons para os *spins up* e *down*, tanto no nível de Fermi quanto nas outras bandas, implicando em momento magnético igual zero para nossa supercélula de ZnO-Co. No entanto, tantos os nossos resultados como esses mencionados não condizem com a experiência.

Já trabalhos aplicando a metodologia LDA+U, também interessados na interação entre átomos de Co (e por conseguinte eles usaram supercélulas diferentes das nossas, com concentração maior de Co), é possível ver a existência de *gap* (mesmo que ainda bem menor que o valor experimental), indicando comportamento semicondutor [47, 17], pois nessa metodologia (DFT+U) um estado parcialmente ocupado é forçado a se separar de sua parte desocupada devido a introdução de um potencial específico (potencial Hubbard).

Apesar dos erros mencionados acima, nas previsões dos métodos LDA, GGA e U para o *gap* do ZnO-Co e da supercélula empregada (maior ou menor impurificação

por Co), podemos verificar que todos os estudos, incluindo o nosso (FIG. 3.8), apontam que os estados incrementados pelo Co têm energia acima da banda de valência do ZnO puro (O-2*p* e Zn-3*d*) e eles definem o novo nível de Fermi - isso pode ser averiguado na figura 3.9. Já os resultados experimentais indicam que: o ZnO impurificado por Co praticamente mantém o *gap* do óxido puro [45]; e a adição de Cobalto acrescenta estados que estão situados no final da banda de valência do ZnO puro e a valência do Cobalto no óxido é 2+ [44] (mesma que a do Zn). Dessa forma, podemos concluir que a impurificação por Co pouco muda a estrutura eletrônica do ZnO puro. Tanto que nossos DOS totais dos cálculos ZnO (FIG. 3.6) e ZnO-Co (FIG. 3.8) têm formas similares, excluindo os estados no nível de Fermi.

Na sequência temos as densidades de estados projetada em átomos específicos, FIG. 3.9. Eles foram selecionados dependendo da sua distância ao Co; o número ordinal na legenda do gráfico indica a camada vizinha ao Co a qual pertence o átomo descrito. Para confirmar o que foi dito acima, vemos que a contribuição na $E = 0$ é justamente proveniente do Co - linha vermelha do gráfico. Ademais, abaixo do nível de Fermi, há outro estado do Co (linha vermelha) bem distribuído que começa e termina no intervalo de energia da banda tradicional do ZnO puro, mostrando hibridização com os Oxigênios vizinhos.

Também na FIG 3.9, visualizando a densidade do O primeiro vizinho ao Co (linha verde), que tem seu estado 2*p* diretamente hibridizado com o estados 3*d* do Co, e comparando-o com o do outro O (mais distante), observamos várias diferenças: o Oxigênio perto do Co tem estados no nível de Fermi, sua contribuição na banda característica do ZnO puro e no estado 2*s* são menores; enquanto o Oxigênio mais afastado mostra curvas (linha azul clara) praticamente idênticas àquelas do ZnO puro, FIG. 3.7, inclusive a borda à direita ($\sim -1,5$ eV) antes de $E = 0$. Esse é um bom exemplo da limitação de atuação da impureza e já era esperado. Como o átomo de O afastado do Co está aproximadamente no meio supercélula, podemos inferir que o tamanho da supercélula versus quantidade de átomos de impurezas estão bons, no sentido de não ocorrer interação do tipo Co-Co.

Já para íon de Zinco, verificamos que os cátions próximo e remoto ao Co têm

amplitude dos estados diferentes, contudo suas formas são parecidas e as posição de seus estados são as mesmas - basicamente, eles estão confinados no intervalo de energia de banda característica do ZnO puro. Aquele que está “longe” do Co (linha rosa) é extremamente

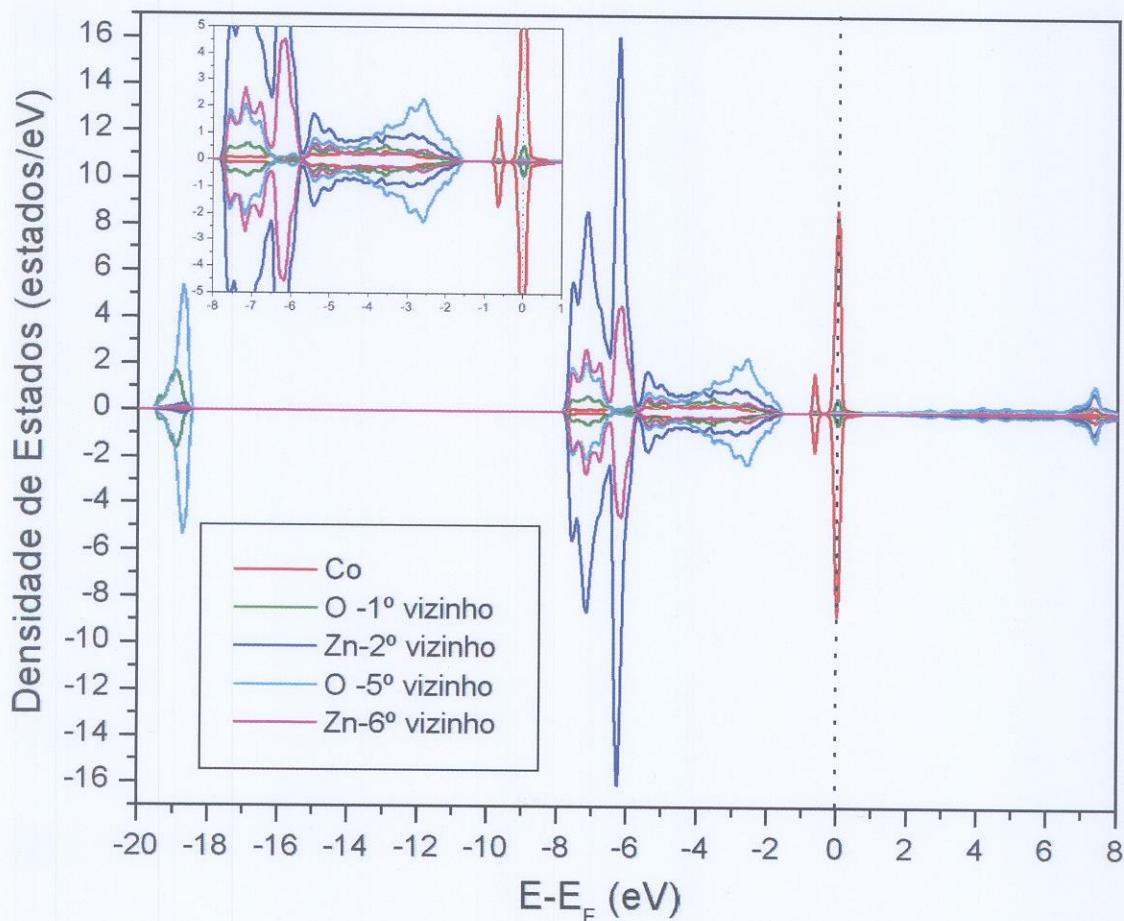


Figura 3.9: DOS projetados em alguns átomos do cálculo ZnO-Co. Além do Co, os seus átomos vizinhos são mostrados, com as distâncias (Å): 1° - 1,92; 2° - 3,19; 5° - 4,95; 6° - 5,19. O gráfico em destaque facilita a visualização das curvas no intervalo -8 até 0 eV. A linha tracejada representa a energia de Fermi.

amplitude dos estados diferentes, contudo suas formas são parecidas e as posição de seus estados são as mesmas - basicamente, eles estão contidos no intervalo de energia da banda característica do ZnO puro. Aquele que está “longe” do Co (linha rosa) é extremamente

similar ao íon de Zn no ZnO puro (FIG. 3.7) - incluindo a amplitude da banda -, enquanto o íon “perto” (linha azul escura) sofre uma certa influência do Co; que aparentemente é menor que a interação entre o Co e o O-1º vizinho, pois não há componente significativa do Zn-2º vizinho na energia de Fermi, por exemplo. Portanto, é isso o que desejamos, mesmo que menor a interação Co com seu 2º vizinho existe. Justamente, o íon de Cádmio será colocado na supercélula nessa posição de primeiro vizinho cátion do Cobalto.

De forma geral, salientamos que as posições dos estados em energia são diferentes para as várias supercélulas simuladas. Porque a adição do Co e ou Cd nas supercélulas altera a energia de Fermi e como desenhamos os gráficos usando esse valor, a localização dos estados acaba mudando, mesmo que esses estados sejam pertencentes a um átomo de igual espécie e que não sinta grande influência da impureza. Nessa simulação, ZnO-Co, a energia de Fermi é $E_F^{\text{ZnO-Co}} = 0.40562 \text{ Ry}$.

Na figura 3.10 vemos as densidades de estados parciais do íon de Co na supercélula ZnO-Co. Como proposto acima, o estado bem localizado na energia de Fermi e logo abaixo (-0,7 eV) pertencem ao Co, sendo constituídos principalmente dos subníveis $3d$; também existe a participação muito pequena do estado p nessa energia. Praticamente em o todo gráfico, os três estados do Co s , p (que são bem pequenos) e d estão hibridizados.

Todas as curvas para *spins up* e *down* na figura 3.10, são idênticas. Dessa forma, como o momento magnético do átomo de Co (μ_{Co}) é gerado pela camada $3d$, o momento magnético na esfera de Co e por conseguinte na supercélula de ZnO-Co serão zero. Também confirmamos isso diretamente no arquivo de saída de nosso cálculo, onde o número de elétrons do Co de ambos os *spins* é igual e normalmente a contribuição orbital ao μ é zero no Co. No entanto, quando se usa a teoria do funcional densidade tratando diretamente a correlação eletrônica num dado sítio (DFT+U) é possível encontrar momento magnético em óxidos de metais não magnéticos impurificados por sondas magnéticas. No caso do ZnO-Co, o trabalho que empregou a LDA+U [17] apresenta $\mu_{\text{Co}} = 2.8\mu_B$, esse valor é razoável ao μ_{Co} experimental no CoO, que é de $2,3 - 2,8\mu_B$ [55], e ao $3.0 \mu_B$ do íon livre de Co^{2+} .

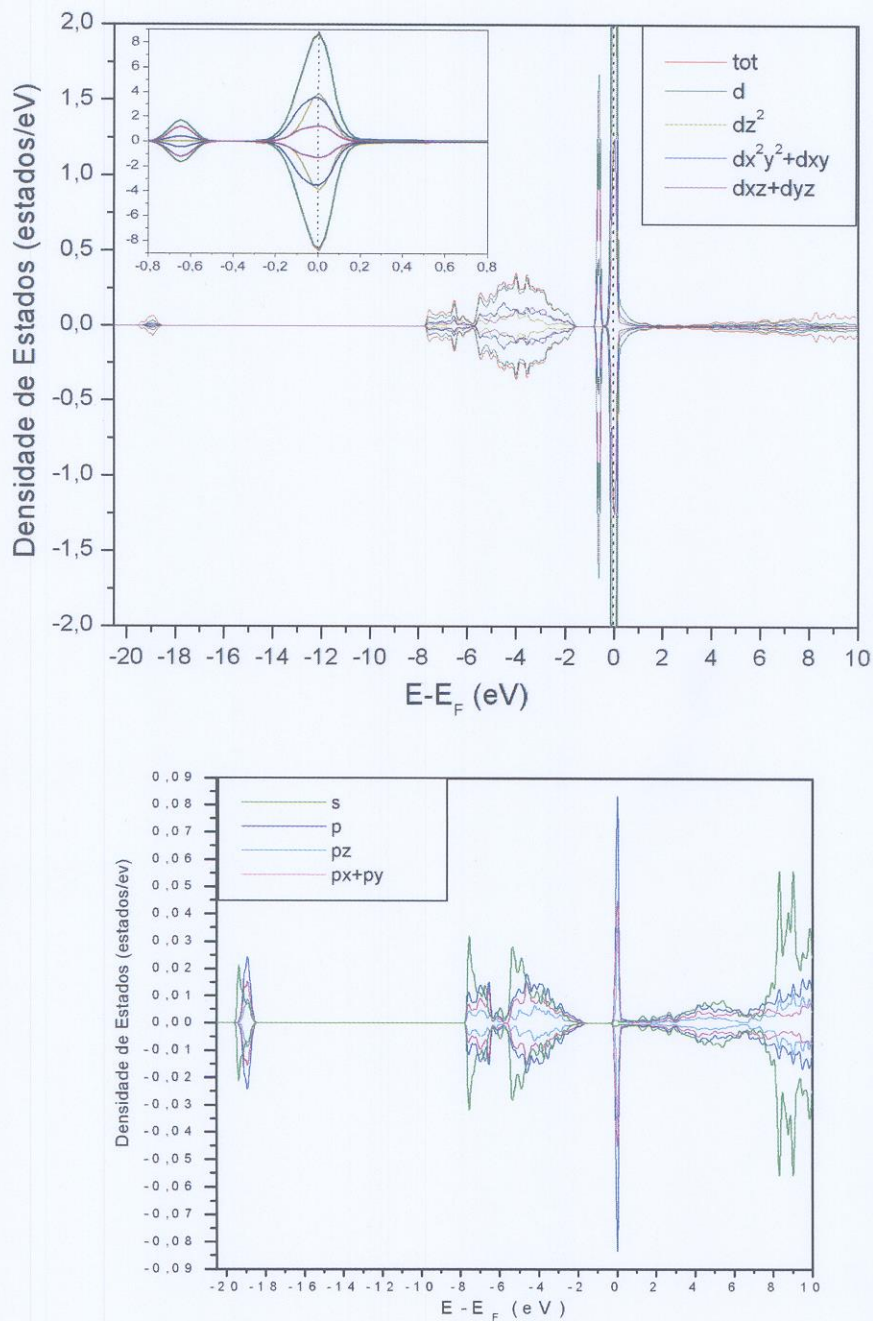


Figura 3.10: DOS parcial do Co projetada nos estados s e p (gráfico inferior) e d (desenho superior), nesse último está realçado os estados no nível de Fermi.

ZnO-Cd: Supercélula Impurificada por Cádmio

Em sequência, apresentaremos as densidade de estados total da supercélula de óxido de Zinco impurificada por Cádmio (ZnO-Cd), FIG. 3.11.

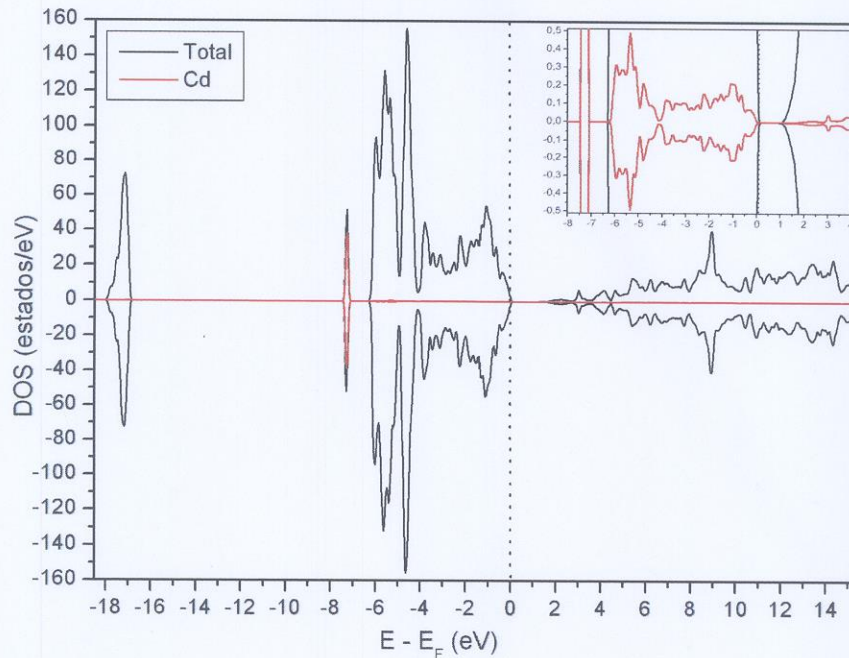


Figura 3.11: DOS total e projeção no íon de Cd para a supercélula de ZnO-Cd. O gráfico menor dá notoriedade à contribuição do Cd na banda (de valência) característica do ZnO e à região da energia de Fermi (linha pontilhada vertical).

Comparando a figura antecedente (FIG. 3.11) com o DOS total da célula pura, FIG. 3.6, observamos poucas diferenças: o estado $2s$ do O e a banda característica do ZnO puro (obtida da hibridização entre os níveis $2p$ do O e $3d$ do Zn) que define o nível de Fermi estão presentes em ambos os casos. Contudo, existe uma discrepância clara, por volta de $\simeq -7,5$ eV na figura anterior (FIG. 3.11), aonde observamos um pico estreito pouco abaixo da banda específica do ZnO. Ele é gerado pelo Cádmio - linha vermelha no gráfico -, sendo a principal contribuição desse íon à densidade total. Ainda há a existência de o *gap*, diferentemente do cálculo do ZnO-Co (FIG. 3.8). Como esperado, não temos quaisquer alterações entre as curvas de ambos os *spins*. De forma geral, essas

semelhanças entre as densidades dos cálculos puro e impurificado por Cd são esperadas, pois os dois cátions em questão (Zn e Cd) são da mesma coluna na tabela periódica, tendo a distribuição eletrônica análoga - Zn: Ar $3d^{10}$ e $4s^2$ e Cd: Kr $4d^{10}$ $5s^2$. A energia de Fermi calculada foi praticamente igual para os dois cálculos (ZnO-Cd e ZnO): $E_F^{\text{ZnO-Cd}} = 0.2989$ e $E_F^{\text{ZnO}} = 0.2895$ Ry.

Apesar de não haver cálculo *spin* polarizado do ZnO-Cd na literatura (ausência de átomos magnéticos), mesmo assim, comparamos nossa densidade total (FIG. 3.11) com esses trabalhos [52, 51]. Esses estudos foram desenvolvidos com concentrações de Cd no ZnO que variaram de 2 - 25%, usando GGA+U no Zn- $3d$ ou não, concluindo que a adição de Cd não muda significativamente a banda de valência do ZnO. Eles verificaram que a introdução de Cd gera um pico agudo entre as energias de -6 até -7 eV e deixa a borda da banda de valência mais perto da banda de condução, diminuindo o *gap* em relação ao ZnO puro. Portanto, podemos dizer que nossos resultados estão em acordo com a literatura.

O valor 0,9 eV de *gap* encontrado nesse cálculo, é parecida àquele que estimamos à célula pura (1,2 eV) e também foi subestimado pelo PBE-GGA. Nos últimos anos, vem sendo estudada a propriedade de diminuição do *gap* no ZnO por adição de Cd, visto que o CdO tem *gap* de 2,30 eV [49]. Como exemplo, o valor experimental encontrado com 25% de Cd no ZnO é 2,96 eV, referência [49]. Enquanto teoricamente foi observado o *gap* de 2,00 eV a 2% de Cd (o autor também fez simulações com 4 a 17% de Cd que apresentaram *gap* de 1,76 a 1,19 eV, respectivamente) [51]. A diferença entre nosso valor e aqueles apresentados na referência [51] foi gerado pelo fato dos autores empregarem (junto ao PBE-GGA) a correlação local (U) no estado $3d$ do Zinco, fazendo com que sua energia diminua em relação ao nível de Fermi. Apesar do Zn possuir a camada $3d$ cheia, normalmente tem-se aplicado essa metodologia nesse íon, pois assim existe compatibilidade dos cálculos com os experimentos: a posição energética da banda Zn- $3d$. A DFT pura apresenta discrepância, exibindo esse estado posicionado numa energia mais alta do que realmente ocorre. As questões da variação do *gap* e estabilidade estrutural no ZnO pela adição do Cd são bem discutidas nas referências teóricas [51, 52, 50].

Na figura seguinte 3.12, colocamos os DOS projetados em alguns átomos seleciona-

dos dentro supercélula de ZnO-Cd por sua distância em relação ao Cd.

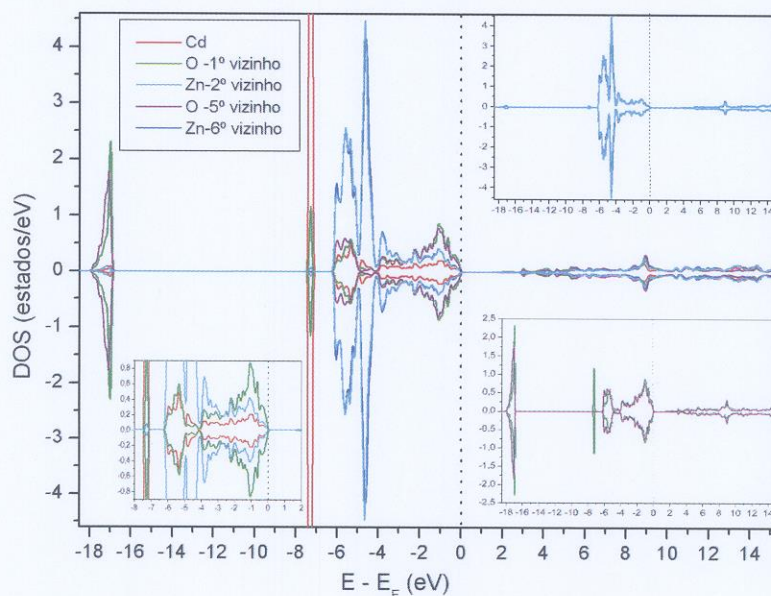


Figura 3.12: DOS projetados em alguns íons do cálculo ZnO-Cd. Além do Cd, as projeções da densidade de estados dos seus átomos vizinhos são mostrados, com as distâncias (Å): 1° - 2,16; 2° - 3,26; 5° - 4,61; 6° - 5,20. Os três gráficos menores em sentido horário são as densidades: parciais dos átomos de Zinco; projetados sobre os 2 Oxigênios; e, do Cádmiio com seus dois vizinhos mais próximos (O-1° vizinho e Zn-2° vizinho) no intervalo de energia de -8 até 2 eV. A linha tracejada representa a energia de Fermi.

No intervalo de energia de -6 a 0 eV, visualizamos que estados de todos íons estão hibridizados, formando uma banda muito similar à do ZnO puro, incluindo o Cd. Os estados $2p$ dos ânions voltam a ser os mais populados a medida em que se aproxima do nível de Fermi (diferentemente na simulação ZnO-Co na qual o Co definia a energia de Fermi). Aparentemente as curvas dos íons de Zn considerados “próximos” ou “distantes” do Cd não têm nenhuma diferença. No entanto, para os Oxigênios encontramos variações sutis: pico bem localizados em $\simeq -7,5$ eV para o O mais próximo ao Cd (na mesma energia do estado $4d$ -Cd), amplitudes diferentes nos estados $2s$ e a parte final (à esquerda) da banda tradicional do ZnO puro; também nessa banda, do lado oposto, vemos que as curvas

referentes aos ânions estão idênticas. Então, a extensão da interferência causada pela colocação de Cd na supercélula é limitada à camada primeira vizinhança, provavelmente devido à semelhança entre os átomos de Cd e Zn. Opostamente à situação da dopagem por Co que é sentida até pelos segundos vizinhos.

Na sequência temos as contribuições total e parciais da densidade de estados no Cd, FIG 3.13.

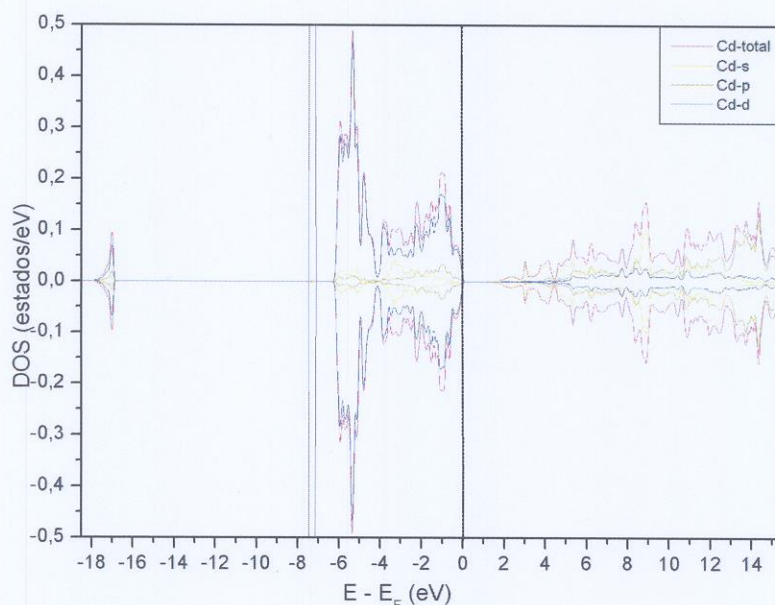


Figura 3.13: DOS total e parciais do íon de Cd na supercélula de ZnO-Cd.

Vemos que a contribuição mais evidente do Cd está na energia $\simeq -7,5$ eV e é oriunda dos estados $4d$ - FIG. 3.15. Contudo, na banda característica do ZnO puro temos a presença de todos os estados s , p e d , onde esse último é maior que os outros. E nas partes final (à esquerda) e inicial (à direita) dessa banda, observamos que a componente total do Cd tem o formato dos estados do Zn e O, respectivamente. Na energia do estado $2s$ do O ($\simeq -17$ eV), há também a hibridização de todos os estados do Cd, tal como na banda anterior. Portanto, não há variações expressivas na densidade de estados dos compostos ZnO-Cd e ZnO.

Prosseguindo, mostramos os subníveis dos estados p e d do Cádmiio, que são to-

talmente degenerados para a supercélula menos simétrica.

Adiante exibimos a densidade de estados obtida por meio da supercélula de ZnO-Cd-Co

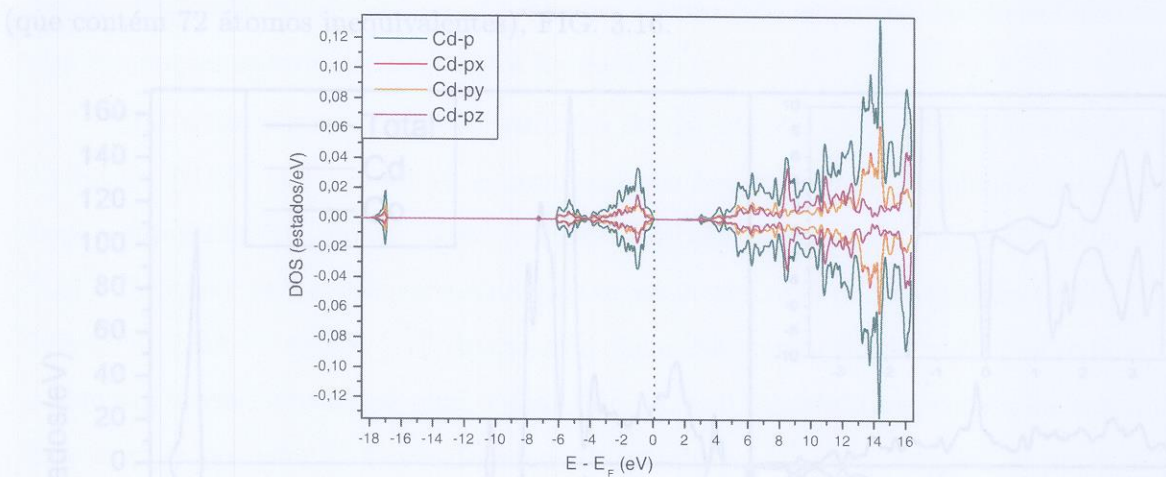


Figura 3.14: Densidade de estados dos subníveis p do íon de Cd no cálculo de ZnO-Cd.

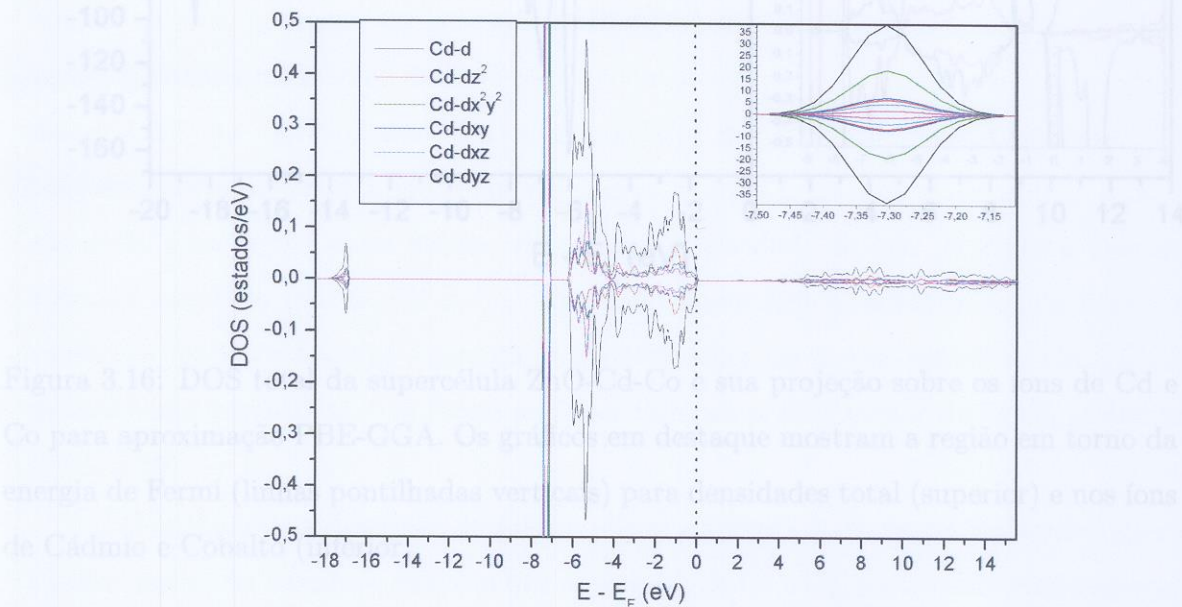


Figura 3.16: DOS da supercélula ZnO-Cd-Co e sua projeção sobre os íons de Cd e Co para aproximação HE-GGA. Os gráficos em destaque mostram a região em torno da energia de Fermi (linhas pontilhadas verticais) para densidades total (superior) e nos íons de Cádmio e Cobalto (inferior).

Figura 3.15: Densidade de estados dos subníveis d do íon de Cd no cálculo de ZnO-Cd.

O gráfico menor mostra a maior contribuição d .

Comparação as três densidades totais dos cálculos ZnO, ZnO-Co e ZnO-Cd, FIG.

ZnO-Cd-Co: Supercélula Impurificada por Cádmi e Cobalto

Adiante exibimos a densidade de estados obtida por meio da supercélula de ZnO-Cd-Co (que contém 72 átomos inequivalentes), FIG. 3.16.

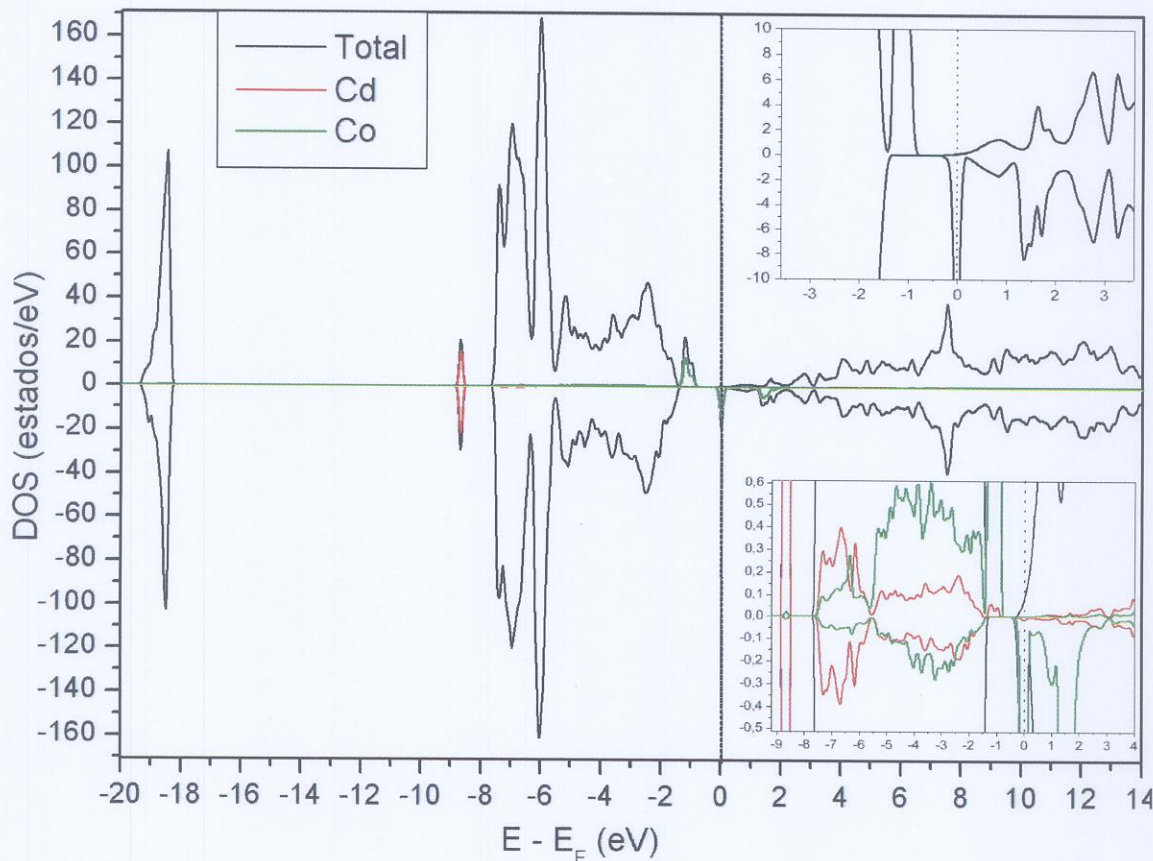


Figura 3.16: DOS total da supercélula ZnO-Cd-Co e sua projeção sobre os íons de Cd e Co para aproximação PBE-GGA. Os gráficos em destaque mostram a região em torno da energia de Fermi (linhas pontilhadas verticais) para densidades total (superior) e nos íons de Cádmi e Cobalto (inferior).

Comparando as três densidades totais dos cálculos ZnO, ZnO-Co e ZnO-Cd, FIG. 3.6, 3.8 e 3.11, com a figura 3.16, observamos (da esquerda à direita): os estados 2s do O ($\simeq -18,5$ eV); a principal contribuição do Cd à densidade (linha vermelha) em $\simeq -8,5$ eV; a banda característica do ZnO puro (estabelecida pelos elétrons dos estados s do O e

p do Zn); já no final da banda de valência, os estados provenientes do Co (linha verde); e por fim, a banda de condução que é iniciada pelo estado do Co (linha verde) no nível de Fermi. Portanto, esquematicamente falando, sobrepondo as curvas das densidades totais das simulações anteriores chegamos à figura 3.16.

Tal como nossos resultados exibidos do cálculo ZnO-Co (FIG. 3.8) e obtidos da literatura (REF. [48]), notamos comportamento *half-metallic* à simulação ZnO-Cd-Co, com a supressão do *gap* que existe nos DOS dos cálculos de ZnO e ZnO-Cd (FIG. 3.6 e 3.11). Contudo, os trabalhos experimental de espectroscopia de fotoemissão (REF. [44]) e teórico de LDA+U (REF. [17]) demonstram que o ZnO impurificado por Cobalto continua sendo um semiconductor, tal qual o ZnO puro. Como discutido nas subseções anteriores, esse erro na previsão da teoria de bandas é intrínseco das aproximações ao potencial de troca e correlação. Mas, de forma geral, ele não nos atrapalhou em nossas análises da simulação do ZnO-Cd-Co, porque visualizamos a contribuição de átomo ao DOS total.

No gráfico menor da figura preliminar (FIG. 3.16), que está localizado no canto inferior direito, podemos ver que as contribuições de Cd (linha vermelha) e Co (linha verde) na banda tradicional do ZnO puro são pequenas se comparadas aos outros estados desses íons, que estão abaixo (Cd) e acima (Co) dessa banda, respectivamente. Isso também ocorre de forma muito mais expressiva quando pensamos na densidade total da supercélula na região dessa banda, visto que a quantidade de íons de Zinco e Oxigênio é muito maior do que de Cd e Co. Por meio dessa figura, notamos que a banda de valência e condução termina e começa, respectivamente, no mesmo estado do Co, que está parcialmente preenchido - conforme pode ser visto no gráfico menor da figura preliminar (FIG. 3.16)

Continuando a descrição do gráfico menor da figura 3.16, vemos na borda superior (última parte) da banda de valência que os estados de Co e Cd estão sutilmente presentes; similarmente ao que verificamos ao longo do resto dessa banda, visto que as amplitudes dos estados (ocupação) de Cd e Co são de mesma intensidade (linhas vermelha e verde). No entanto na parte de cima da banda (acima de -1,5 eV) o estado do Co é extremamente maior do que o nível do Cd. Também existe mais uma faixa de interação desses átomos,

ela está em $\simeq -8,5$ eV, exatamente no principal nível do Cd no DOS total, contudo, ela é muito menor (basicamente um ponto verde) do que a primeira mencionada no começo desse parágrafo (na energia de $\simeq -1,5$ eV, estado essencial do Co). Então podemos concluir que o Cd “enxerga” o seu vizinho cátion de Co, com a interação mais importante entre eles ocorrendo na banda característica do ZnO - tal como acontece entre o Cd e o Zn, tanto nesse cálculo com no ZnO-Cd.

Os estados do Co que definem o final da banda de valência e o começo da banda de condução são de *spins* diferentes (linhas verdes). Isso indica que essa supercélula apresenta momento magnético. O valor encontrado foi de $3.02 \mu_B$. Mesmo sem o uso da DFT+U, ele concorda muito bem com os resultados teórico, experimental e calculado para o íon 2+ isolado, respectivamente: $2.80 \mu_B$ (LDA+U, REF. [17]); $2,30 - 2,80 \mu_B$ no CoO (REF. [55]); $3.00 \mu_B$ (íon isolado).

Na figura 3.17, estão as densidades totais de alguns átomos, que foram selecionados dependendo de sua posição cristalina em relação ao Cd. Foi escolhido o átomo de O que é primeiro vizinho (linha verde) tanto do Cd quanto do Co, ele faz a ligação entre esses dois cátions (O_{Cd-Co}). O íon de Co (linha amarela escura) é um segundo vizinho do Cd, dessa forma ele está na mesma camada de cátions do Zn-2º vizinho (linha azul clara). Já o Zn-6º vizinho (linha azul escura) ao Cd é também 2º vizinho do íon de Co. E o outro ânion de Oxigênio (linha roxa) é 5º vizinho de ambos as impurezas, com a distância até esses cátions sendo quase igual.

Por meio do gráfico, FIG. 3.17, vemos que os ânions apresentam curvas bem distintas. O Oxigênio distante do Cd e Co (linha roxa) tem densidade similar aos ânions da célula pura, FIG. 3.6 e 3.7, confirmando que a interação defeito-defeito é territorialmente pequena, mesmo com duas impurezas na supercélula. Já o O_{Cd-Co} exibe preponderantemente seus subníveis *p* (FIG. 3.18) na banda característica do ZnO puro e hibridizados com os estados específicos adicionados por Cd e Co - que estão no início e fim da banda do ZnO - (FIG. 3.17), implicando que ele é responsável pela ligação entre essas impurezas (gráfico menor da figura FIG. 3.17). Em relação aos cátions de Zinco não há nenhuma diferença perceptível entre as curvas correspondentes no gráfico 3.17, contudo, numa análise mais

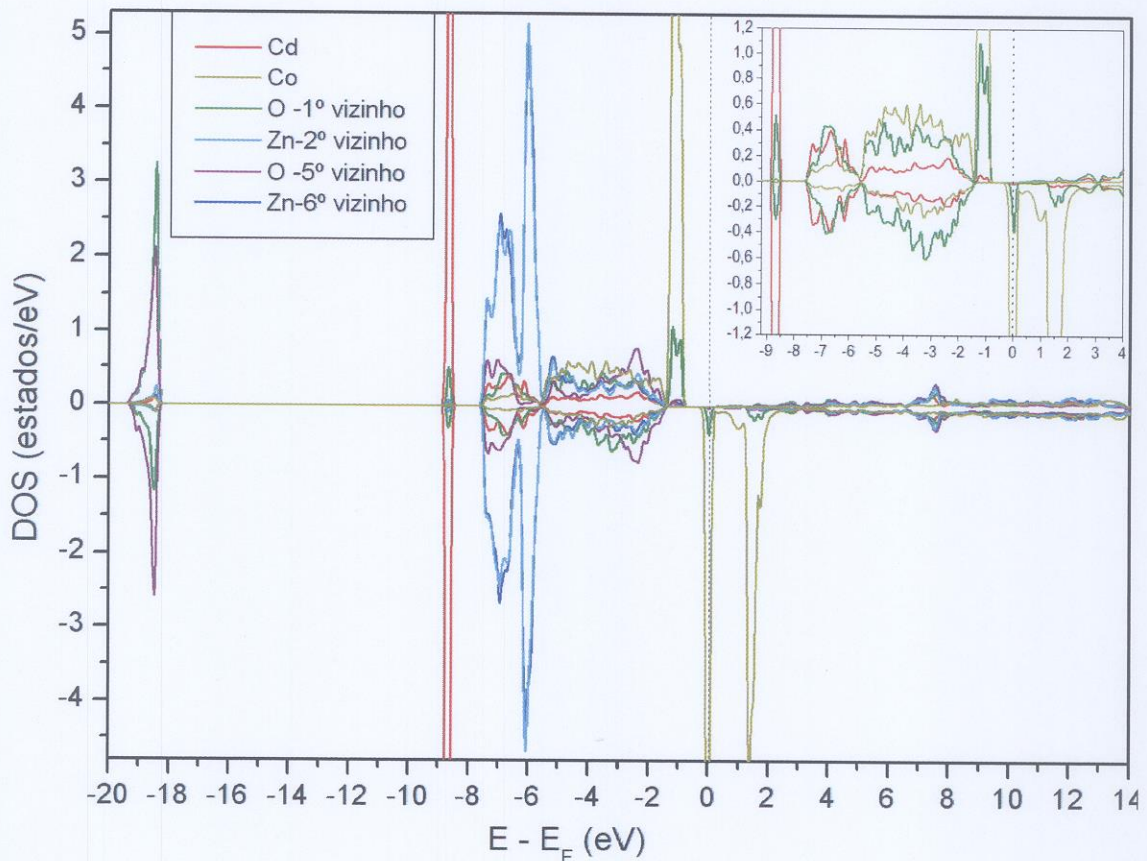


Figura 3.17: DOS total projetados em alguns íons do cálculo ZnO-Cd-Co. Além do Cd, as projeções da densidade de estados dos seus átomos vizinhos são mostradas, incluindo o Co, com as distâncias (Å): 1° - 2,17; 2° - 3,26; 5° - 4,60; 6° - 5,20; Co - 3,25. Lembramos que o Co é um dos 2° vizinhos ao Cd (e vice-versa) e O-1° vizinho liga os íons de Cd e Co. Justamente, nas curvas em destaque (gráfico menor) podemos ver as hibridizações entre esses íons nos estados adicionados por Cd e Co e na banda característica do ZnO puro. O íon de Zn escolhido como 6° vizinho ao Cd é também 2° vizinho ao Co. O ânion O-5° vizinho está a mesma distância de ambas as impurezas. A linha tracejada representa a energia de Fermi.

detalhada confirmamos a existência de uma pequena interação via O dos cátions de Co e Zn-6° vizinho na borda superior da banda de valência (impossível ser vista na FIG. 3.17),

da mesma forma e intensidade que ocorrem entre os íons de impureza. Já o Zn-2º vizinho não mostra nenhuma diferença devido à presença do Cd, assim seu DOS é similar àqueles das simulações do ZnO (FIG. 3.7) e ZnO-Cd (FIG. 3.12).

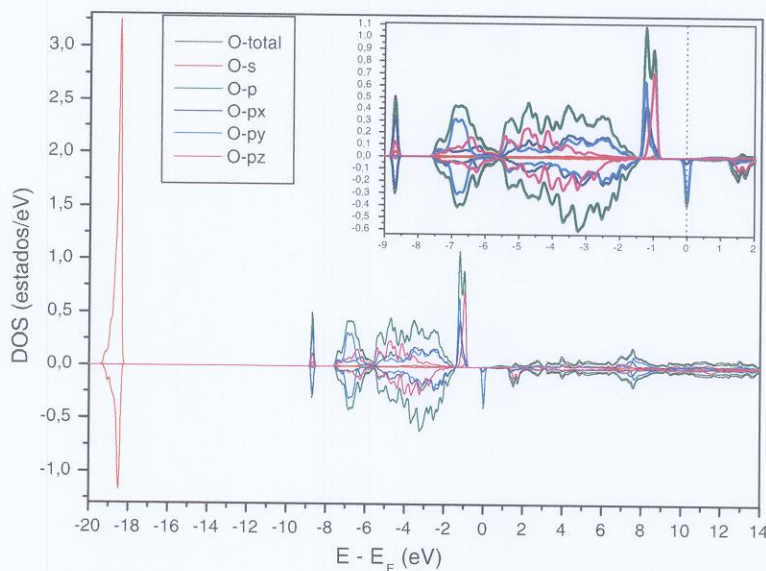


Figura 3.18: Densidade de estados dos subníveis *s* e *p* do íon de Oxigênio (O_{Cd-Co}) primeiro vizinho aos cátions de Cd e Co na supercélula de ZnO-Cd-Co. Por meio da figura menor, conseguimos uma melhor visão das regiões dos estados de Cd e Co e da banda característica do ZnO.

Analisando as curvas referentes aos 2 *spins* para todos os átomos no gráfico 3.17, sob o ponto de vista do momento magnético, inferimos que:

- o Co apresenta momento magnético de $3,02 \mu_B$;
- no O-1º vizinho, há diferenças de amplitudes nas curvas (FIG. 3.17 e 3.18) nas faixas de energia dos estados: $2s$ do O ($\sim 18,5$ eV); mais significativo do Cd ($\sim 8,5$ eV); e essencialmente, do Co na borda da banda de valência ($\sim 1,5$ eV) e no nível de Fermi. Nesses últimos, dá-se a transferência de *spin* para o Oxigênio, gerando o momento

magnético do O_{Cd-Co} , que tem valor de $0.076 \mu_B$;

- no Cd, a pequena descompensação de *spin* que vem da hibridização com o O_{Cd-Co} no final da banda de valência, não é suficiente para gerar um momento magnético expressivo, que está muito perto de zero, $0,0017 \mu_B$;
- os momentos magnéticos dos Zn-6°-vizinho e O-5° vizinho têm a mesma ordem de grandeza do μ_{Cd} , enquanto o Zn-2° vizinho exibe momento uma ordem de grandeza menor do que os outros íons de Zn;
- aqui vale a ressalva que os dois íons de Zinco têm os seus picos máximos na energia de -6 eV que atinge valores distintos para cada *spin* (FIG. 3.17). Isso não implica numa ocupação diferente dos dois *spins*, porque, por exemplo, seus momentos magnéticos são pequenos como mencionado no item anterior.

Posteriormente, temos três gráficos, das componentes parciais (FIG. 3.19) e do subníveis *p* (FIG. 3.20) e *d* (FIG. 3.21) da impureza de Cádmiio.

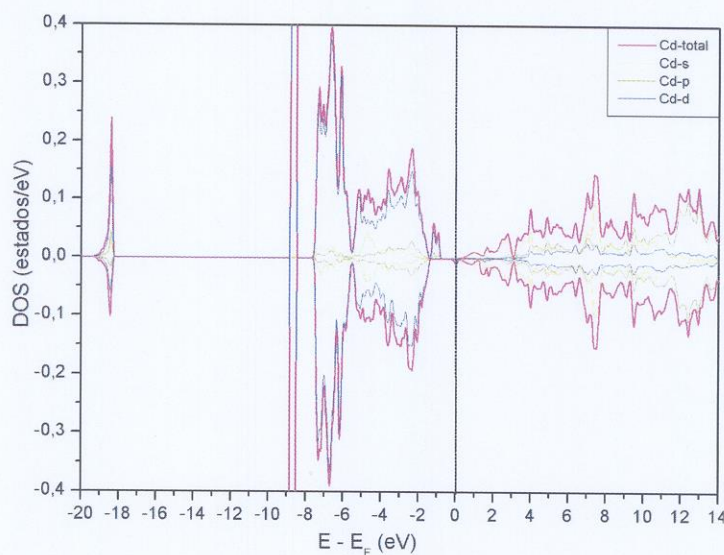


Figura 3.19: Densidade de estados total e parciais do íon de Cd no cálculo de ZnO-Cd-Co. São mostrados os níveis *s*, *p* e *d*

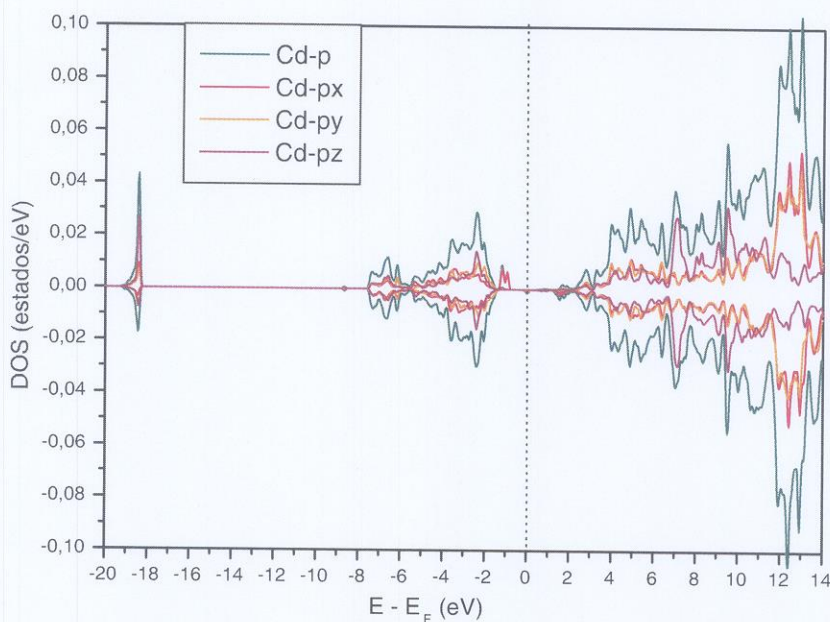


Figura 3.20: Densidade de estados dos subníveis p do íon de Cd no cálculo de ZnO-Cd-Co.

Como era esperado, vemos ao longo da figura 3.19 (desde a energia característica dos estados $2s$ -O até os $3d$ -Co no nível de Fermi) que todos os estados do Cd estão hibridizados e a principal componente provém da camada d , enquanto outros 2 estados assumem valores muito pequenos. Excluindo os estados que estão acima da banda de valência e os picos no nível de Fermi, observamos que todas as curvas (total, s , p e d) são muito semelhantes ao gráfico da projeção da densidade no Cd na supercélula ZnO-Cd (FIG. 3.13). Isso também ocorre quando comparamos os subestados totalmente degenerados p (FIG. 3.20) e d (FIG. 3.21) do cálculo ZnO-Cd-Co com os DOS desses mesmos subníveis obtidos da supercélula ZnO-Cd (p - FIG. 3.15 e d - FIG. 3.14). Contudo, existe diferença entre as curvas de $spins$ up e $down$ no cálculo do ZnO-Cd-Co, sendo verificada no caso do estado p na energia $\sim 18,5$ eV (FIG. 3.20) e para os subníveis d nas energias $\sim 18,5$ e $\sim 8,7$ (FIG. 3.21), nessa última está a maior componente desse estado. Em $\simeq -1,5$ eV, final banda de valência, só há o subnível px como representante

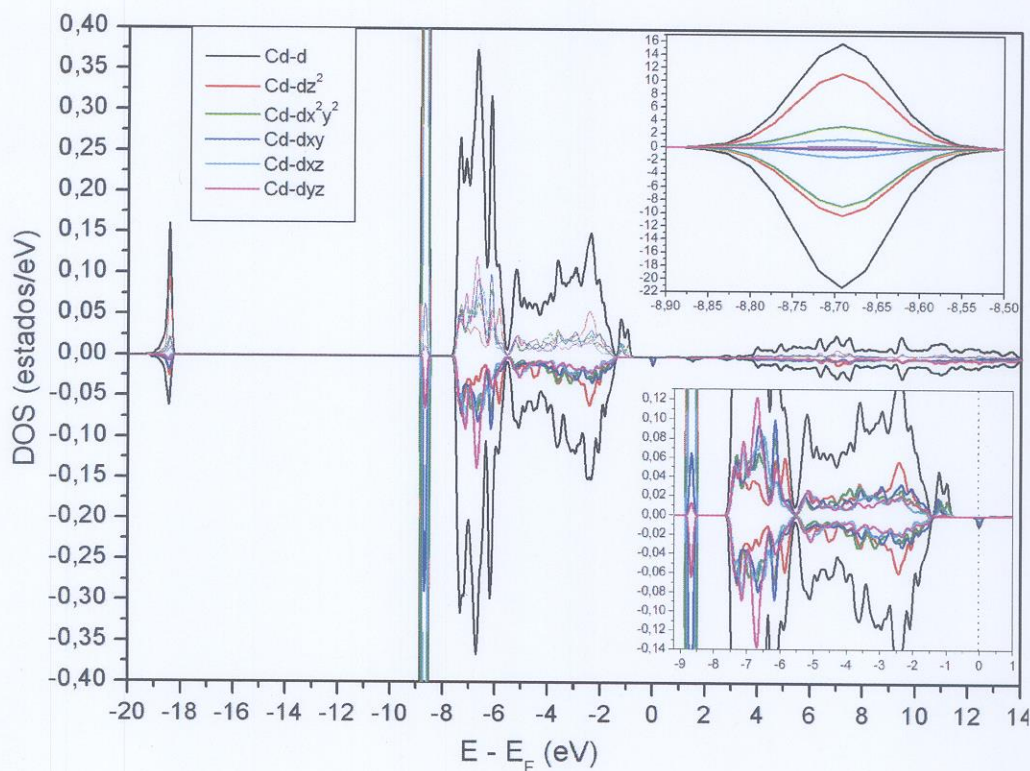


Figura 3.21: Densidade de estados dos subníveis d do íon de Cd no cálculo de ZnO-Cd-Co.

da camada p (FIG. 3.20), enquanto na camada d todos os seus suborbitais coexistem (FIG. 3.21).

Prosseguindo, temos as densidades total e parciais do nível d do Cobalto (FIG. 3.22). Ao longo de todas as curvas da figura 3.22, notamos que as curvas da densidade total e do estado d se sobrepõem, tornando-os estados mais importantes na região de valência desse átomo. Além disso, esse nível está totalmente degenerado, indicando a ausência de simetria em seu sítio. Através dos gráficos menores visualizamos que os cinco subníveis estão juntos nas várias energias aonde temos os estados d .

Em suma, devido à grande sensibilidade do GCE no Cd sob mudanças na estrutura eletrônica e a determinação da densidade de estados por técnicas espectroscópicas no ZnO impurificado por Co (REF. [36] e [44], respectivamente), além de nossos resultados teóricos da supercélula de ZnO-Cd-Co (GCE no Cd e DOS) junto com as simulações anteriores do

ZnO impurificado por Co (REF. [47], [17] e [48]), podemos dizer que a sistemática adição da impureza de Co no ZnO altera levemente a estrutura eletrônica do ZnO puro, porque o GCE no Cd (próxima seção) e a densidade de estados não sofrem significativas variações.

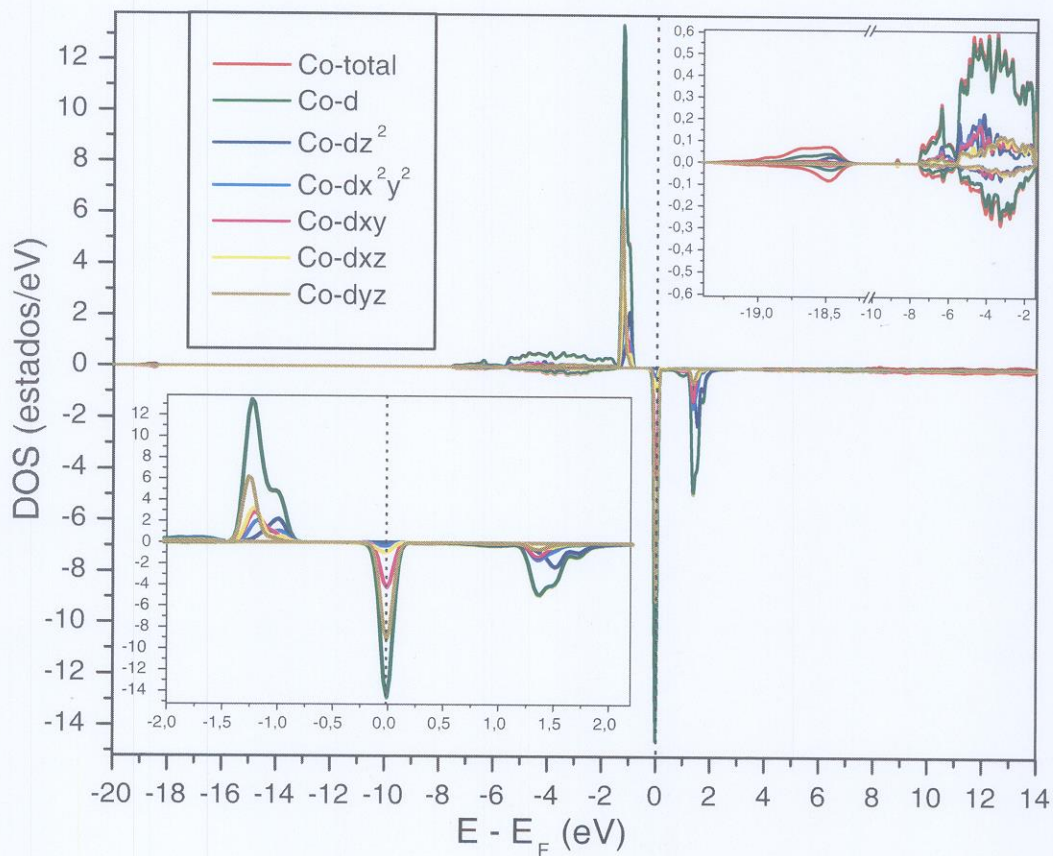


Figura 3.22: Densidade de estados dos subníveis d do íon de Co no cálculo de ZnO-Cd-Co. As figuras menores realçam o final da banda de valência e o nível de Fermi (inferior à esquerda) e a a região da banda do ZnO (superior à direita).

3.3.2 Gradiente de Campo Elétrico no Cádmio nos Sistemas ZnO-Cd e ZnO-Cd-Co

Todos os valores do gradiente de campo elétrico citados ao longo do texto estão em unidades de 10^{21} V/m², incluindo as tabelas. As análises dos resultados dos sistemas ZnO-Cd e ZnO-Cd-Co serão feitas juntas em boa parte do texto. Em ambas as tabelas, 3.1 e 3.2, são válidas as seguintes informações: o termo “GCE” é quantidade a ser comparada com o valor experimental de V_{zz} , ele é obtido pela soma de todas as contribuições por camada por *spin*, incluindo a região intersticial; somente as componentes dos estados puros *p* and *d* são mostradas, enquanto os estados puro (*f*) e mistos (*sp* e *pf*) não exibem quantias expressivas; os valores de $V_{zz} = 1,555$ e $\eta = 0$ experimentais são da referência [36]; se houver pequena variação nas somas das quantidades mostradas, ela provém dos arredondamentos.

Na tabela 3.1, apresentamos os valores do gradiente de campo elétrico (GCE) do Cádmio para os *spins up* e *down* no sistema ZnO-Cd-Co. O gradiente de campo elétrico total é obtido a partir da soma das contribuições por *spin*² por camada, mais o valor da região intersticial. Essa última porção não pertence a nenhum átomo, pois é definida como externa à esfera *muffin-tin*, e normalmente é pequena, REF. [27], isso pode ser constatado nas tabelas 3.1 e 3.2. No código WIEN2k a diferença entre V_{zz} e GCE está justamente na região intersticial, pois o segundo contempla a contribuição dessa porção da supercélula. Aqui sempre compararemos os resultados do GCE (pois é o valor total oferecido pela supercélula) com V_{zz} experimental.

Na tabela 3.2, temos as contribuições ao GCE oriundas dos cálculos de ZnO-Cd. Na aproximação PBE-GGA, usamos uma supercélula de 72 átomos inequivalentes, tal como nos cálculos de ZnO-Cd-Co. Enquanto para os outros funcionais, WC-GGA e LDA, montamos uma supercélula de 28 átomos inequivalentes (72 átomos totais), que implica em $\eta = 0$. O GCE é obtido como explicado anteriormente.

²Em cálculo sem SDFT, *Spin Density Functional Theory*, valor total é obtido diretamente, somente sendo necessário a consideração da parte intersticial ao GCE.

Tabela 3.1: Contribuições por camadas atômicas ao gradiente de campo elétrico (GCE) no Cádmiio na supercélula **ZnO-Cd-Co** (que não tem simetria e assim apresenta 72 átomos inequivalentes) para os *spins up* e *down* nas três diferentes aproximações do funcional de troca e correlação: PBE-GGA, WC-GGA e LDA.

Camada	PBE			WC			LDA		
	<i>up</i>	<i>down</i>	soma	<i>up</i>	<i>down</i>	soma	<i>up</i>	<i>down</i>	soma
<i>p</i>	0,680	0,595	1,275	0,932	0,863	1,794	0,804	0,724	1,527
<i>d</i>	-0,088	-0,057	-0,145	-0,003	0,017	0,014	-0,016	0,0016	-0,0145
<i>p + d</i>			1,130			1,810			1,513
Interst.		-0,004			-0,006			0,035	
GCE		1,125			1,812			1,548	
η		0,15			0,29			0,62	
Exp. REF. [36]		$V_{zz}=1.555$				$\eta=0$			

Tabela 3.2: Contribuições por camadas atômicas ao gradiente de campo elétrico (GCE) no Cádmiio na supercélula **ZnO-Cd** para os *spins up* e *down* nas três diferentes parametrizações do funcional de troca e correlação: PBE-GGA, WC-GGA e LDA. A supercélula utilizada no cálculo com PBE-GGA tem 72 átomos inequivalentes, enquanto a utilizada nas outras duas aproximações (WC-GGA e LDA) são de 28 átomos inequivalentes.

Camada	PBE			WC			LDA		
	<i>up</i>	<i>down</i>	soma	<i>up</i>	<i>down</i>	soma	<i>up</i>	<i>down</i>	soma
<i>p</i>	0,647	0,647	1,293	0,860	0,860	1,719	0,763	0,763	1,526
<i>d</i>	-0,070	-0,070	-0,140	-0,018	-0,018	-0,035	-0,043	-0,043	-0,086
<i>p + d</i>			1,154			1,684			1,440
Interst.		-0,004			-0,002			-0,006	
GCE		1,150			1,682			1,434	
η		0.14			0			0	
Exp. REF. [36]	$V_{zz}=1.555$						$\eta=0$		

Empregamos nos cálculos de ZnO-Cd com PBE-GGA uma supercélula idêntica à usada na simulação do sistema ZnO-Cd-Co (72 átomos inequivalentes e uma operação de simetria) por sentido de completeza nas discussões dos dados. Isto é, como fizemos todas as discussões de densidade de estados para os resultados com PBE-GGA (em todas as supercélulas), então, decidimos explorar mais os aspectos comparativos entre os sistemas ZnO-Cd e ZnO-Cd-Co também nessa aproximação ao funcional de troca e correlação.

O valor de η igual a zero em alguns cálculos com apenas uma impureza (ZnO-Cd ou ZnO-Co) é devido à montagem da supercélula no começo da simulação. Porque dependendo da escolha do grupo espacial dentre aqueles que são permitidos ($P3m1$ ou triclínico, 28 ou 72 átomos não equivalentes), acabamos por ter uma simetria tetraédrica no sítio da impureza, com os três Oxigênios da base (que estão no plano normal ao eixo c) ficando a mesma distância da impureza. Isso não acontece ao Oxigênio que é perpendicular à base - sua separação da impureza é maior do que os outros Oxigênios. Nessa simetria inicial (grupo pontual C_{3v}), esses três Oxigênios pertencentes à base triangular da pirâmide (na qual a impureza está inserida têm os ânions equivalentes na supercélula, ou seja, devem sofrer alterações posicionais (por exemplo, na minimização) idênticas, para que o grupo de simetria pontual da impureza seja mantido. Dessa forma, os eixos do tensor GCE da sonda (após a diagonalização) são os mesmos dos eixos cristalinos e como os átomos vizinhos são iguais com as mesmas distâncias da impureza (para os Oxigênios da base), então, não existe qualquer assimetria no eixo c da supercélula, implicando em $\eta = 0$.

Em contrapartida, nas simulações com Co e Cd no ZnO, não existe a possibilidade de montar uma supercélula mais simétrica, assim há apenas a operação identidade, justamente pela adição dos cátions de impurezas. Como esses 2 átomos apresentam raios iônicos diferentes do Zinco, as forças sobre esses átomos e seus vizinhos aumentam, tornando necessário o processo de relaxação (minimização) da força. Tal como, no caso de uma única impureza no ZnO (simulações das ZnO-Cd e ZnO-Co). Devido à simetria inicial da supercélula de ZnO-Cd-Co, o processo de relaxação conduz às diferentes distâncias entre os ânions constituintes do tetraedro e as impurezas (tanto aqueles da base do tetraedro como o Oxigênio normal a base). Então, a simetria axial no sítio do Cd é

diminuída (em relação ao ZnO-Cd), levando os eixos do GCE não serem paralelos aos eixos cristalinos, o que gera $\eta \neq 0$.

Verificando as tabelas 3.2 e 3.1, vemos que o GCE do Cd nas supercélula de ZnO-Cd-Co e ZnO-Cd (28 átomos inequivalentes) para as aproximações WC e LDA sofreu pouquíssima alteração: [ZnO-Cd-Co]-WC=1,812 e [ZnO-Cd]-WC= 1,682; [ZnO-Cd-Co]-LDA=1,548; [ZnO-Cd]-LDA=1,552. Da mesma maneira, mas para as supercélulas de 72 átomos de ambos os casos (ZnO-Cd e ZnO-Cd-Co), a parametrização PBE levou a quantidades análogas ao GCE e η : [ZnO-Cd-Co]-PBE=1,125 e 0,15; [ZnO-Cd]-PBE=1,150 e 0,14. Nessa análise, obviamente, η só pode ser confrontado nos cálculos com o PBE, pois nos outros para ZnO-Cd (WC e LDA) ele é zero (supercélula simétrica, 28 átomos inequivalentes). Portanto, no caso do ZnO-Cd, com os diferentes funcionais, o GCE do Cd nas supercélula mais ([ZnO-Cd]-WC e [ZnO-Cd]-LDA) ou menos ([ZnO-Cd]-PBE) simétricas tiveram bons resultados em relação aos cálculos com as supercélulas de ZnO-Cd-Co e aos experimentos ($V_{zz}=1.555$, REF. [36]). As comparações porcentuais estão nos próximos parágrafos.

Na tabela 3.2, observamos os resultados das simulações de ZnO-Cd. De forma geral, nas três simulações, o GCE tem valores próximos (PBE=1,150; WC=1,682; LDA=1,434) e também equivalentes ao resultado experimental (1,555, REF. [36]). Com a LDA oferecendo maior compatibilidade, $\approx 7,7\%$ menor que ao V_{zz} -exp.; enquanto, ocorrem as divergências de $\approx 8\%$ maior e $\approx 23\%$ menor dos dados WC e PBE, respectivamente. O GCE no interstício é pequeno quando comparado ao número gerado na esfera do íon de Cd, tal como proposto na referência [27]. Em todas as parametrizações ao potencial de troca e correlação, as contribuições por camadas ao GCE são p e d , apresentando quantidades similares entre si; a camada d sempre exhibe GCE ao menos uma ordem grandeza menor que a primeira; já as outras componentes são insignificantes, com números inferiores ao GCE intersticial.

Continuando nas simulações de ZnO-Cd (TAB. 3.2), tanto para as supercélulas mais (WC e LDA) ou menos simétricas (PBE), as componentes do GCE por camadas por *spins* são similares. Isso provém da proporção entre os *spins* - que pode ser visualizada

nas curvas de DOS parciais do íon de Cd na ZnO-Cd para PBE, FIG. 3.13. Tal comportamento já era esperado porque não existe qualquer efeito (por exemplo, adição de um Co nas supercélulas ou presença de campo magnético externo) nesses cálculos que gere descompensação entre os *spins*. Isso implica que se não fosse apropriada a comparação com a simulação ZnO-Cd-Co, os cálculos *spins* polarizados da ZnO-Cd não seriam necessários.

Embora nossas simulações sejam feitas com concentrações catiônicas (2,8% de Cd e/ou Co no lugar do Zn) diferentes dos experimentos no caso do Cd, nossa introdução é muitíssimo maior que o experimento (que é da ordem de 10^{16} átomos/mol, isso é uma particularidade da técnica de Correlação Angular Perturbada); enquanto para Co, estamos na mesma ordem de grandeza somente dos primeiros experimentos (que variaram de 5 até 35%, REF. [34, 36, 38], como mencionado). Verificamos, em geral, que todos os valores de GCE mostrados nas tabelas 3.2 e 3.1 são correspondentes aos valores experimentais de V_{zz} para as várias concentrações de Co no ZnO, presentes na referência [34] - sabendo que V_{zz} praticamente não sofre alterações durante o aumento da dopagem por Co. Portanto, com essa análise mais os resultados de DOS, podemos concluir que a supercélula montada é uma boa aproximação.

Os valores do GCE e η no Cd na supercélula de ZnO-Cd-Co (TAB. 3.2) para as aproximações WC-GGA, LDA e PBE-GGA foram, respectivamente: 1,812 e 0,29; 1,548 e 0,62; 1,125 e 0,15. Novamente, a LDA (1,548) tem a melhor correspondência com o V_{zz} experimental (1,555), praticamente não existindo nenhuma discrepância entre eles. Por outro lado, os outros dois funcionais têm diferenças bem mais significativas, chegando aos $\approx 16\%$ maior e $\approx 27\%$ menor que o V_{zz} -experimental, respectivamente, para WC e PBE. Em comparação com os cálculos do sistema ZnO-Cd, vemos os erros em relação a V_{zz} -experimental diminuir para a LDA (7,7%), manter-se constante ao PBE (23%) e duplicar-se para o WC (16%). A respeito do parâmetro de assimetria no sistema ZnO-Cd-Co, os autores da referência [34] associaram valores a esse parâmetro para obter um melhor ajuste dos espectros de correlação angular perturbada, e as quantias encontradas para as várias concentrações de Co estão na faixa $\sim 0,1$ - como mencionado, isso possivelmente está associado às pequenas distorções na rede cristalina devido a introdução

de uma ou ambas as impurezas. O valor teórico mais adequado a essa faixa experimental de η está no cálculo com a aproximação PBE (0,15), em contraponto, a LDA está extremamente discrepante (0,62).

As camadas f e s mais externa do Cd tem contribuições nulas ao GCE graças ao primeiro nível não estar preenchido e ao segundo ter simetria esférica. Já à camada d do Cd que é em tese completamente ocupada ($4d^{10}$) e assim sua participação ao GCE deveria ser zero (simetria esférica) apresenta, contudo, em geral, um valor muito pequeno ao GCE (excluindo apenas os dados obtidos do PBE, que são importantes para o GCE total), da mesma ordem de grandeza em ambos os sistemas (ZnO-Cd e ZnO-Cd-Co) e em geral negativo (exceto pelo valor da aproximação WC no cálculo ZnO-Cd-Co, que é positivo). Para facilitar a visualização dos valores do nível d do Cd, os números das tabelas 3.1 e 3.2 estão em sequência para PBE, WC e LDA: -0,14, -0,03, -0,09 (ZnO-Cd); -0,15, 0,01, -0,02 (ZnO-Cd-Co). Constatamos em todos os cálculos que essa camada realmente apresenta menos elétrons do que o esperado (lembrando que praticamente não há cargas para fora da esfera *muffin-tin* do Cd), por exemplo, no caso mais extremo, o Cd do ZnO-Cd-Co com PBE, esse número chega a 9,02 elétrons.

Essa alteração no número de elétrons³ vem da hibridização entre os estados s , p e d - como pode ser visualizado nos DOS das supercélulas de ZnO-Cd (FIG. 3.13) e ZnO-Cd-Co (FIG. 3.19). Dessa forma, o estado $5p$ do Cd que deveria ser vazio, acaba sendo ocupado e se torna a principal contribuição ao GCE no Cd em quaisquer colunas das tabelas 3.2 e 3.1. Nas quais, os valores de GCE são para ZnO-Cd: 1,293, 1,719, 1,526 (PBE, WC e LDA); e ZnO-Cd-Co: 1,275, 1,794, 1,527 (PBE, WC e LDA). Apesar de existirem sutis discrepâncias nos resultados de GCE dos *spins up* e *down* da camada p do cálculo com Co, vemos que quando somados, as mudanças nas 3 aproximações são não significativas. E quando comparamos os valores do mesmo funcional nos dois sistemas, novamente observamos a quase inexistência de alterações na componente p . Em parte,

³Também pode ser gerada quando se escolhe um raio de *muffin-tin* errado, assim as camadas atômicas não são idealmente englobadas pela esfera e as cargas “escapam” da *muffin-tin*. Porém, aqui esse não é o caso.

isso é reflexo, no caso dos cálculos com PBE, da pouca alteração entre os DOS do estado p das simulações ZnO-Cd e ZnO-Cd-Co, como pode ser visto nas figuras 3.14 e 3.20. A maior variação do GCE, inclusive fazendo análise cruzada dos três funcionais nas tabelas, se dá entre os funcionais PBE e WC na supercélula de ZnO-Cd, onde o primeiro equivale a 72% do segundo.

Agora discorremos como GCE por *spin* varia em relação a energia dos estados, determinando qual o intervalo de energia contempla a origem do GCE. Em outras palavras, estimamos o GCE selecionando faixas de energia, baseando-nos nas densidade de estados, e confrontamos-o com um resultado específico do GCE (obtido na maior região de energia da tabela 3.1). Para esse processo, escolhemos a supercélula de ZnO-Cd-Co para LDA, pois ela apresenta o melhor resultado ao GCE em relação ao experimento, porém poderíamos ter utilizado qualquer uma das outras duas aproximações que as conclusões seriam as mesmas. Como a diferença entre o GCE para os *spins* é pequena no sistema ZnO-Cd-Co e o comportamento do GCE por *spin up* ou *down* é idêntico durante a mudança da energia, optamos por somente discutir a soma das contribuições originada dos elétrons *up* (nas camadas p e d), chamaremos essa grandeza de GCE-ensaio. A energia que seleciona os níveis eletrônicos que contribuem ao GCE-ensaio foi variada numa faixa grande, desde os estados mais internos (chamados de estados de caroço) até perto ao nível de Fermi (nos estados de valência). A soma das componentes *up* ($p+d$) do GCE na tabela 3.1 é igual a 0,78 (primeiro valor do GCE-ensaio), ele foi obtido considerando-se os estados bem profundos de ≈ -150 eV até a energia 0. Iniciando no valor de -150 eV, aumentamos gradualmente a energia e computamos o GCE-ensaio. Só começamos a visualizar qualquer número discrepante de 0,78 a partir de ≈ -16 eV (0,87). Apesar de não mostrarmos aqui a densidade de estados do Cd para os cálculo com a LDA no sistema ZnO-Cd-Co, podemos nos basear nos DOS desse sistema gerados pelo PBE. Assim, olhando a figura 3.19, temos que na energia -16 eV, os picos do Cd hibridizados com o estado $2s-O$ já não estão mais sendo considerados para estimar o GCE-ensaio, esses estados levam a um GCE de -0,09. No seguinte valor testado para a energia, utilizamos $\approx -7,5$ eV; que corresponde ao início dos estados do Cd na banda característica do ZnO e exclui a parte expressiva dos

estados d do Cd ($\approx -9,5$ eV); chegando ao valor de 0,68 ao GCE-ensaio. Então, os estados p (≈ -18 eV) e d (≈ -18 e $\approx -9,5$ eV) nas energias inferiores a $-7,5$ eV mais os estados internos (caroço) participam em somente 0,1 do GCE-ensaio. Com isso, é esperado que os níveis nas energias mais altas sejam os responsáveis pelo GCE, e isto acontecerá. Vejamos, na energia menos negativa, de $-0,005$ eV, o GCE-ensaio sofreu uma alteração expressiva em relação aos números de partida do teste (0,78) e vindo do início da banda do ZnO (0,68), atingindo o valor de 1,64 (a diferença dele com o de partida é 0,86). Então, numa faixa de energia razoavelmente pequena, de $\approx -7,5 - 0$ eV, (no nível de Fermi, $E=0$), estão os estados p e d que realmente são os formadores essenciais do GCE do Cd na supercélula de ZnO-Cd-Co. É fisicamente esperado e conhecido que a distribuição de carga mais externa e os estados mais imediatos à energia de Fermi (chamados de valência) sejam responsáveis pelo GCE.

É bem conhecido que o GCE em um sítio cristalino é influenciado pela simetria da primeira vizinhança, tanto no sentido posicional (distância) - por isso o processo de relaxação (minimização) das forças nos cálculos é tão importante -, quanto pela distribuição de cargas a qual está envolto o íon estudado. Essa contribuição do GCE proveniente dos vizinhos recebe o nome de gradiente de campo elétrico da rede. Dessa forma, quaisquer alterações de ordem estrutural e/ou de estado de carga do íons vizinhos, implicam em modificações no módulo e simetria do GCE. Nesse intuito, os 4 íons de Oxigênio que são os primeiros vizinhos ao Cd nas diversas simulações após a minimização das forças têm suas distâncias em relação à impureza nos compostos ZnO-Cd-Co e ZnO-Cd mostradas na tabela 3.3. Salientamos que nos cálculos de ZnO-Cd com WC e LDA, utilizamos uma supercélula mais simétrica e assim dos 4 Oxigênio vizinhos, 3 são ânions equivalentes (O1-O3 na tabela 3.3) com separações iguais ao Cd (que formam a base do tetraedro). Também, pela mesma explicação, o grupo espacial da célula, temos apenas um O equivalente (os 4 ânions têm a mesma simetria pontual) no composto puro (coluna ZnO na tabela 3.3), com dois deslocamentos desiguais (O1-O3 e O4, TAB. 3.3) em relação a um Zn primeiro vizinho (o qual foi substituído pelo Cd nos sistemas ZnO-Cd e ZnO-Cd-Co ou Co no cálculo ZnO-Co). Ainda na célula simples, nos três funcionais usados as forças foram pe-

quenas, não sendo necessária a relaxação, portanto as distâncias apresentas (coluna ZnO na tabela 3.3) são as experimentais.

Tabela 3.3: Distâncias dos primeiros vizinhos ânions (O1, O2, O3, O4) e cátions (Co e Zn) do Cd nas simulações ZnO-Cd-Co e ZnO-Cd para as três aproximações do funcional de troca e correlação após o processo de minimização das forças atômicas. O Zinco mostrado (do cálculo ZnO-Cd) foi o íon substituído por Co no sistema ZnO-Cd-Co. O Oxigênio em negrito, **O3**, é o ânion em meio aos cátions de Cd e Co e entre Cd e Zn no sistema ZnO-Cd. Todos os valores estão em Å.

	Distâncias dos vizinhos ao Cd (em Å)						ZnO
	ZnO-Cd-Co			ZnO-Cd			
Íon	PBE	WC	LDA	PBE	WC	LDA	Exp./Teor.
O1	2,1648	2,2020	2,1925	2,1648			
O2	2,1650	2,2044	2,1931	2,1651	2,1596	2,1586	1,9750
O3	2,1691	2,2084	2,2042	2,1653			
O4	2,1878	2,2308	2,2164	2,1858	2,1844	2,1819	1,9876
Co	3,2536	3,2627	3,2633	—	—	—	—
Zn	—	—	—	3,2722	3,2492	3,2605	3.2093

Pela tabela 3.3, vemos que as sucessivas impurificações aumentam as distâncias entre o Cd e os Oxigênios nas supercélulas em relação à distância do Zn aos O's na célula simples de ZnO. Isso é esperado pois o Cd (0,97 pm) tem o raio iônico maior que o do Zn (0,74 pm). Apesar dos raios iônicos de Zn e Co (0,78 pm) serem parecidos, as distâncias do Cd aos O's são maiores no composto ZnO-Cd-Co do que ZnO-Cd. As distinções mais proeminentes em meio às supercélulas e entre a célula simples com os sistemas impurificados ocorrem para O4 no caso do [ZnO-Cd-Co]-WC (2,2308 Å), porque quando confrontado com os sistemas [ZnO-Cd]-LDA (2,1819 Å) e puro (1,9876 Å), em termos

percentuais, ele é $\approx 2\%$ e $\approx 12\%$ maior, respectivamente. Com isso, as discrepâncias nas distâncias dos Oxigênios ao Cd nos diversos funcionais das células impurificadas por Cd e/ou Co são significativamente menores (2%) do que quando elas são comparadas com a célula simples (12%). Ou seja, uma vez sofrida a acomodação dos Oxigênios devido a introdução do Cd, a adição de Co em sequência não ocasionará um rearranjo espacial significativo desses Oxigênios.

Na tabela 3.3, temos que as separações entre os cátions (Cd-Co e Cd-Zn) nos vários funcionais aplicados às duas supercélulas não mostram expressivas variações ($\approx 0,6\%$ entre [ZnO-Cd-Co]-PBE e [ZnO-Cd]-PBE). Contudo, quando comparamos essas separações catiônicas com aquela oriunda da célula simples (distância Zn-Zn de $3,2093 \text{ \AA}$), há uma variação mais perceptível, que no máximo é $\approx 2\%$ maior para simulação [ZnO-Cd]-PBE ($3,2722 \text{ \AA}$). Todavia relacionando esse número com os 12% originados da análise dos ânions vizinhos, temos uma ordem de grandeza maior para transformações posicionais do Oxigênio em relação ao Zn quando da inserção de impurezas no ZnO. Isso corrobora a afirmação do parágrafo anterior sobre a relaxação ocorrer principalmente na primeira vizinhança ao Cd e não gerar protuberantes alterações cristalinas quando da dupla dopagem por Cd e Co. Portanto, concluímos que a inserção de Co no sistema ZnO-Cd não causa alterações posicionais evidentes se comparadas à adição de Cd no ZnO puro. Então, no sentido posicional o Cd “vê” o Co praticamente como mais um átomo de Zn.

Analisando conjuntamente as tabelas de distância 3.3 e GCE 3.1 e 3.2, podemos encontrar a possível explicação da contribuição por uma determinada camada ao GCE ser diferente para as várias aproximações ao funcional de troca e correlação aplicadas a uma mesma supercélula. Contudo, lembramos que as contribuições do GCE por estados nas duas supercélulas de ZnO-Cd e ZnO-Cd-Co para a mesma parametrização ao funcional de troca e correlação são praticamente idênticas, principalmente no caso do estado p . E, justamente como essa parcela é soberana no GCE, nossa discussão será sobre ela, podendo ser expandida literalmente ao GCE. Dessa forma, entendemos que os valores do GCE oriundos dos estados p (GCE_p) obtidos das 3 aproximações são distintos pois: as

posições de equilíbrio dos íons depende da parametrização usada; com isso as distâncias entre o Cd e seus primeiros vizinhos são diferentes; assim o processo de hibridização entre os estados do Cd e Oxigênios conduzem a uma ocupação relativa distinta nos subníveis p (p_x , p_y e p_z) para cada uma das 3 parametrizações empregadas; como o GCE da camada p e assim o GCE total dependem da ocupação desses subníveis, então eles são característicos do funcional de troca e correlação utilizado.

No sistema ZnO-Cd-Co, observamos a existência de uma sistemática em meio aos GCE _{p} e GCE total com as separações do Cd aos ânions vizinhos nas 3 aproximações ao potencial de troca e correlação (TAB. 3.3). Sucessivamente as distâncias e os GCE's aumentam do PBE à LDA e ao WC-GGA. Já no sistema ZnO-Cd não conseguimos confirmar tal comportamento no GCE. Aqui vale uma ressalva sobre a separação do Cd aos Oxigênios, mesmo nas supercélulas de menor simetria (ZnO-Cd-Cd e [ZnO-Cd]-PBE) para o mesmo funcional, os O1, O2 e O3 (que formam um plano no espaço abaixo do Cd) têm distâncias bem parecidas.

Da mesma forma que o GCE da rede (discutido acima), existe o GCE eletrônico, que engloba as contribuições ao GCE total originadas do próprio átomo de interesse. Ele é a porção mais importante do GCE nos nossos sistemas e vem sendo estudado durante todo esse capítulo. Assim, mudanças, mesmo que sensíveis, na estrutura eletrônica do átomo de interesse geram alteração nessa componente. Exatamente por isso, o GCE é uma ótima ferramenta para estudar alterações nas valência dos íons. Dessa maneira, apesar de todas as características (distribuição eletrônica, raio iônico, propriedades estruturais) indicarem que a valência do Cd é 2+ (tal como a do Zn) nos dois sistemas, nós experimentamos para averiguar as diferenças no GCE três estados de carga na supercélula mais simétrica do sistema ZnO-Cd (28 átomos inequivalentes) com LDA e sem polarização *spin*. Ela foi escolhida graças a sua boa proporção ao valor experimental de V_{zz} . Adicionamos ([ZnO-Cd]¹⁻) e retiramos ([ZnO-Cd]¹⁺) um elétron dessa supercélula, além de deixá-la neutra ([ZnO-Cd]⁰). Todas as supercélulas foram relaxadas. Os resultados estão a seguir, TAB. 3.4.

Checando as informações da tabela 3.4, não há uma sistemática em meio a valência

Tabela 3.4: Gradiente de campo elétrico (GCE) do Cádmiio às valências 1- ($[\text{ZnO-Cd}]^{1-}$), 0 ($[\text{ZnO-Cd}]^0$), 1+ ($[\text{ZnO-Cd}]^{1+}$) da supercélula mais simétrica de ZnO-Cd. Foi aplicado o funcional LDA ao cálculo sem polarização de *spin*. Também são exibidas as contribuições da esfera *muffin-tin* do Cd e a intersticial. Todos as quantidades estão em múltiplos de 10^{21} V/m². O valor de $V_{zz} = 1,555$ experimental é da referência [36].

	$[\text{ZnO-Cd}]^{1-}$	$[\text{ZnO-Cd}]^0$	$[\text{ZnO-Cd}]^{1+}$
GCE	1,304	1,434	1,071
V_{zz}	1.309	1.440	1.089
Interstício	-0,005	-0,006	-0,018
Exp. REF. [36]	$V_{zz}=1.555$		

e o GCE. Porque a adição e a subtração de um elétron ocasionaram a diminuição do GCE em contraposição à supercélula neutra, afastando ainda mais esses resultados do valor experimental. Assim, a supercélula neutra apresenta a melhor concordância com o V_{zz} medido. Portanto, podemos inferir que o estado de carga do Cd nos experimentos com amostras de ZnO impurificadas por Cd ou Cd e Co é realmente 2+.

Na referência [38] os autores mediram campo hiperfino magnético no Cd da ordem de 2 T em amostras nanoparticuladas de ZnO impurificadas com 15% de Co. Já os nossos cálculos do sistema ZnO-Cd-Co exibiram pequenos valores de tal grandeza, atingindo para as aproximações PBE, WC e LDA os valores em sequência de: 0,4, 0,5 e 0,4 (em T). Para todos os casos, o campo magnético hiperfino foi originado da sua componente de contato de Fermi, que provém da desproporção no núcleo de *spins* dos elétrons *s*, que aqui estão principalmente abaixo da energia de -7,5 eV (curva de DOS, FIG. 3.19).

Inclusive nossas análises podem ser estendidas para os casos de maior adição de Co na supercélula ZnO-Cd-Co. Porque com aumento dos íons de Co, a densidade de estados (FIG. 3.16) continuará sendo como aquela mostrada na seção 3.3.1 (sem alteração na posição em energia dos estados) e como os raios (atômico, covalente e iônicos) do Co

e Zn são semelhantes, a inserção de Co na supercélula não levará a um rearranjo expressivo (distância) nos ânions vizinhos ao Cd. Experimentalmente, em amostras com altas impurificações por Co (REF. [34] e [44]), os autores não observaram alterações nos níveis eletrônicos e no GCE. Como discutido na seção 3.3.1, nossos DOS na supercélula de ZnO-Cd-Co são similares as apresentadas nas referências [48] e [17], que usaram supercélulas com 25% de Co ao ZnO puro. Portanto, por nossos resultados, agregados aos trabalhos experimentais e teóricos da literatura, podemos dizer que o GCE e a DOS não sofrerão alterações expressivas em simulações nas quais o Cd tenha mais de íon de Co como segundo vizinho.

Após todas estas explicações e principalmente pelo fato do GCE nos sistemas ZnO-Cd e ZnO-Cd-Co não apresentarem significativas diferenças, concluímos que a adição do íon de Co pouco muda estrutural e eletronicamente o ambiente vizinho ao Cd na supercélula de ZnO-Cd-Co. Isso corrobora os resultados experimentais de correlação angular perturbada (REF. [36]) e espectroscopia de fotoemissão (REF. [44]).

Então, concluímos que GCE da sonda de Cd não notará nenhuma modificação devido a adição de Co na amostra, independentemente da porcentagem do Co (até o limiar de solubilidade para a fase cristalográfica wurtzita).

Capítulo 4

A impureza de Tântalo no Óxido de Háfênio com vacância de Oxigênio: um estudo de gradiente de campo elétrico e densidade de estados

Neste capítulo temos o objetivo de ampliar o conhecimento sobre os aspectos locais da estrutura eletrônica do Óxido de Háfênio nanoestruturado. Isso será desenvolvido por meio do estudo da densidade de estados (DOS) e do gradiente de campo elétrico (GCE) no Tântalo nas simulações volumétricas das supercélulas de Óxido de Háfênio impurificado por Ta sem (HfO₂-Ta) e com vacância de Oxigênio (HfO₂-Ta-vac).

Nosso foco preponderante será identificar e discutir as características dos dois sítios geradores de GCE no Ta, que foram verificados em amostras nanoestruturas medidas pela técnica de Correlação Angular Perturbada (CAP). Com especial atenção a um dos sítios que ainda não é bem definido na literatura, mas vem sendo associado à presença de vacância de O próxima ao Ta.

De forma geral, nossos resultados de densidade de estados dos cálculos da célula simples e impurificados por Ta estão em acordo com as previsões anteriores [56, 57, 78].

Nossas previsões ao GCE no Ta no estado de carga neutro não corresponde aos valores experimentais [62, 61], mas está em acordo com resultados teóricos [56], dessa forma o estado de carga do Ta não é neutro no HfO_2 . As referências [56, 57] indicaram que a carga no Ta nas amostras medidas é +1, o que implica na perda de um de seus elétrons para rede. Já na densidade de estados dos sistemas com Ta-vacância descarregado de várias cargas, mostra a ocupação sucessiva de estados do Ta da banda de condução com a retirada subsequente de elétrons da supercélula. Ao GCE no Ta nesse sistema (vacância e alteração de cargas) fizemos duas proposições que se encaixam aos resultados experimentais (REF. [60, 61]) de amostras nanoestruturadas: existe a presença de um sítio associado à vacância com estado de carga 3+ ao Ta que mostra resultados de GCE idênticos aos valores experimentais no sítio regular substitucional ao Hf e sem vacâncias; além disso, o GCE do segundo sítio visualizado em amostra nanoestruturada pode corresponder ao Ta vizinho a uma vacância com estado de carga neutro. Portanto, para amostras nanoscópicas de HfO_2 com impureza de Ta pode haver a existência conjunta dos dois sítios mencionados.

Esse capítulo foi dividido em 5 seções. Na primeira, descrevemos somente alguns trabalhos que foram utilizados durante este estudo. Na próxima, discorremos sobre a execução dos cálculos, montagem das supercélulas, salientando aspectos importantes sobre o uso de vacâncias carregadas. No terceiro, exibiremos as densidades de estados para célula simples monoclinica do HfO_2 . Na seção subsequente, as densidade de estados e discussões a respeito do GCE na supercélula de HfO_2 impurificada com Ta com estado de carga neutro ($\text{HfO}_2\text{-Ta}$) são mostradas. Por fim, nossos resultados de GCE no Ta e DOS são apresentados para as supercélulas com vacância de Oxigênio ($\text{HfO}_2\text{-Ta-vac}$) nos estados de carga neutro ($[\text{HfO}_2\text{-Ta-vac}]^0$), com a exclusão de 1 ($[\text{HfO}_2\text{-Ta-vac}]^{1+}$), 2 ($[\text{HfO}_2\text{-Ta-vac}]^{2+}$) ou 3 ($[\text{HfO}_2\text{-Ta-vac}]^{3+}$) elétrons.

4.1 Revisão Bibliográfica

A produção científica sobre o HfO_2 é muito expressiva, porém em menor número quando comparada com os ZnO puro ou ZnO impurificado por metais magnéticos. Houve

aumento significativo das publicações de HfO_2 a partir de 2005, quando foi verificado o fenômeno de magnetismo em filmes finos de óxidos (incluindo o HfO_2). Contudo, quando o HfO_2 é impurificado por Ta, a quantidade de estudos é pequena, dessa forma podemos contribuir com o conhecimento desse sistema e do HfO_2 nanoestruturado. Abaixo, descreveremos somente os trabalhos que foram fundamentais na condução do nosso estudo e para as discussões dos nossos resultados.

No grupo de Interações Hiperfinas do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, duas investigações foram executadas para o HfO_2 na fase estrutural monoclinica ($m\text{-HfO}_2$), em amostras de filmes finos [59, 60] e nanopartículas [63] por meio da técnica de correlação angular perturbada diferencial no tempo (CAP) - que utilizando em pequeníssima quantidade do núcleo de prova de ^{181}Ta (10^{18} átomos por mol). Nos dois casos, há a presença do GCE no Ta respectivo a um sítio substitucional catiônico (sítio regular ou sítio 1), que é bem conhecido das previsões anteriores, temos como exemplo a referência [62]. Além disso, foram confirmados pelo menos mais um sítio em filmes de 25 nm [59, 60] e nos grãos menores a 20 nm [63]; nesses dois casos, os autores variaram a temperatura e a atmosfera (ar, Nitrogênio ou vácuo) de tratamento térmico. Apenas aos filmes, as medidas foram feitas em temperaturas altas (até 1000 °C).

No estudo com grãos houve ainda a introdução de átomos magnéticos nas amostras. Tal pesquisa (REF. [63]) está em desenvolvimento, mas já foi verificado que os nanogrãos de HfO_2 puro (com diferentes temperaturas de tratamento térmico executado em vácuo) medidos na temperatura ambiente sistematicamente apresentam pelo menos dois sítios distintos. Na temperatura de tratamento térmico mais alta, que é 800 °C, no sítio (regular) elétrico tradicional substitucional de Ta por Hf, os valores encontrados nas medidas realizadas na temperatura ambiente para a frequência quadrupolar elétrica (ν_q), o parâmetro de assimetria (η) e a principal componente do gradiente de campo elétrico (V_{zz}) são respectivamente: 794 MHz; 0,36; $13,91 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$. Nessas mesmas temperaturas de *annealing* (800 °C) e medida, o outro sítio mostra uma interação hiperfina combinada, com $\nu_q = 1448 \text{ MHz}$, $\eta = 0,30$, $V_{zz} = 25,38 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ e $\nu_M = 43 \text{ MHz}$, mesmo sem a presença de quaisquer átomos magnéticos.

Já no trabalho de filmes, REF. [59, 60], foi observado em todos os filmes o GCE característico do Ta ocupando o sítio regular com valores similares aos nanogrãos mencionados no parágrafo anterior (REF. [63]). Somente no filme menos espesso (25 nm) identificou-se uma segunda frequência quadrupolar elétrica (sítio 2), que foi se tornando mais importante quando a temperatura das medidas das amostras seladas em quartzo (vácuo) era mais alta. Como exemplo, na medidas a 1000 °C os números encontrados no sítio 2 foram: $\nu_q = 1181$ MHz, $\eta = 0,46$ e $V_{zz} = 20,70$. Esse sítio foi associado aos defeitos cristalinos, que tinha a sua fração acrescida com o aumento da temperatura de medida, pois, segundo os autores, a quantidade de defeitos de Oxigênio (principalmente vacâncias) crescia com a temperatura. Segundo nossas análises e da referência [64], esse sítio poderia ter uma interação magnética e elétrica, tal como nos casos de nanopartículas [63, 61]. Também houve uma medida na temperatura de 10 K num filme de 100 nm, os autores verificaram apenas um sítio de característica regular (com $\nu_q = 782,7$ MHz, $\eta = 0,33$ e $V_{zz} = 13,72$).

Nanopartículas de HfO_2 e ZrO_2 da ordem de 5 nm foram extensivamente estudadas na referência [61] - esse trabalho até poderia ser considerado uma revisão experimental sobre o tema. Uma das técnicas empregadas pelos autores foi CAP, com as sondas de ^{181}Ta e ^{111}Cd . Do mesmo modo das referências [60, 59, 63], por CAP com ^{181}Ta , Forker [61] verificou a existência de dois sítios cristalinos, um regular com fração de 70% (sítio 1) e o outro (sítio 2) associado aos defeitos de Oxigênio, mais precisamente vacâncias carregadas. No sítio 1, os parâmetros hiperfinos foram: com $\nu_q = 793$ MHz, $\eta = 0,34$ e $V_{zz} = 13,9$. Já, no sítio 2: com $\nu_q = 1300$ MHz, $\eta = 0,3 - 0,4$ e $V_{zz} = 22,8$. Foi proposto que a impureza de Ta poderia aprisionar elétrons a baixa temperatura e que sua valência no HfO_2 seria $1+$ (Ta^{1+}). Usando os resultados do ^{181}Ta desse trabalho (REF. [61]), os autores da referência [64] reajustaram os espectros de CAP, mostrando também a existência de 2 sítios, ambos do Ta substitucional ao Hf, um puramente elétrico (de resultados similares ao sítio 1 da referência [61]) e outro tem uma interação elétrica e magnética combinada, com os valores: $\nu_q = 1295$ MHz, $\eta = 0,47$, $V_{zz} = 22,7 \times 10^{21}$ V/m² e CHM (campo magnético hiperfino) = 11,2 T.

Vários estudos experimentais de investigação do GCE (por CAP) no Óxido de Háfênio monoclinico ($m\text{-HfO}_2$) em partículas macroscópicas já foram desenvolvidos, tanto com átomos ^{181}Ta como ^{111}Cd . Um dos trabalhos mais novos com ^{181}Ta foi feito por Ayala [62], com as seguintes características: o autor apresenta uma boa estatística de dados (diferentemente dos artigos anteriores), faz medidas na faixa de temperatura de 77 até 1373 K na fase monoclinica do HfO_2 para observar a variação das componentes do GCE, encontra três sítios possíveis para a sonda e a maior fração do ^{181}Ta está na posição do Hf (sítio regular). O valor ajustado da maior componente do GCE na temperatura ambiente no sítio regular, foi de $13,5 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ e $\eta=0,35$.

Existem alguns artigos teóricos que empregaram cálculos de primeiros princípios (pseudopotenciais, LAPW - *Linearized Augmented Plane Wave*, LMTO - *Linear Muffin-Tin Orbitals*, entre outros) para estudar as propriedades de filme, macro ou nanopartículas do HfO_2 ; alguns serão mencionados abaixo. Contudo, um deles é bem expressivo e devemos elucidá-lo agora: o trabalho publicado por Alonso [56] é semelhante ao que desenvolvemos ao HfO_2 puro e com Ta (seções 4.3 e 4.4), inclusive seus resultados são semelhantes aos nossos. Na época, esse artigo era muito recente, seus autores e nós desenvolvemos a mesma pesquisa concomitante e independentemente. Tomamos conhecimento do referido artigo quando essa parte de nosso trabalho (análoga a desenvolvida nessa referência) já estava praticamente terminada (incluindo os cálculos *spin* polarizados da supercélula de $\text{HfO}_2\text{-Ta}$, que não foram o alvo do artigo [56]). Ademais, o mesmo grupo de pesquisa publicou um outro trabalho, mostrando seus cálculos *spin* polarizados do sistema de $\text{HfO}_2\text{-Ta}$ [64].

Com recorrência, nós usaremos os trabalhos acima em nossas análises, REF. [56, 64]. No primeiro, o autor calculou utilizando o método APW+lo numa supercélula de HfO_2 de 96 átomos (exatamente igual a empregada em nossas simulações, na qual, são 64 átomos de O, 31 de Hf e 1 de Ta), com 2 diferentes estados de carga para o Ta, sendo determinados gráficos de densidade de estado e o GCE no átomo de Ta. Os autores verificaram que o valor do GCE quando retira-se um elétron da supercélula simulada ($V_{zz} = 13,6 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ e $\eta = 0,40$) é praticamente idêntico ao resultado experimental.

Assim foi inferido que a valência do Ta nas amostras de HfO_2 em temperatura ambiente é $1+$. Outro trabalho [64] que é a complementação do artigo [56] será muito citado ao longo do texto, ele é também análogo ao estudo que apresentamos nessa tese, ele nos mostra as investigações por meio de cálculos *spin* polarizados do mesmo sistema da referência [56], no qual (REF. [64]), foi proposta a presença de dois estados de cargas diferentes ao Ta substituindo um Hf numa posição regular da rede, implicando em 2 sítios diferentes tal como é visto nas medidas de CAP para nanopartículas [61, 60]. Um deles corresponderia ao sítio regular com a exclusão de um elétron da supercélula (Ta^{1+} no HfO_2) - tal como indicado em [56]. Já a novidade está no outro sítio, que teria a carga total da supercélula neutra - correspondendo à valência igual a zero do Ta (Ta^0) no HfO_2 devido à permanência de seu elétron (a mais do que o Hf) -, e estaria associado a uma interação hiperfina combinada (frequências quadrupolar elétrica e dipolar magnética), com existência de V_{zz} e campo hiperfino magnético (CHM): $\nu_q = 1295$ MHz, $\eta = 0,47$, $V_{zz} = 22,7 \times 10^{21}$ V/m² e CHM=11,2 T.

Casali [57] e [65] estudou, por cálculos *ab-initio* (LMTO), a estrutura eletrônica dos óxidos HfO_2 e ZrO_2 dopados com Ta em várias fases cristalinas. Em [57], o GCE no Ta e os gráficos de densidade de estados para diferentes estados de carga (0 e $1+$) do Ta foram mostrados. No artigo [65] sobre o ZrO_2 , há simulações considerando vacâncias vizinhas ao Ta em diferentes estados de carga. Os artigos [56, 57, 64] e o nosso trabalho apresentam certas semelhanças, contudo a referência [56] demonstra que a supercélula empregada no artigo [57] é pequena (48 átomos, $2 \times 2 \times 1$ células unitárias), e assim interações entre cátions de Ta ocorrem. Esse efeito não representa a experiência, conduzindo às previsões erradas ou não tão boas quanto nas supercélulas maiores. Mas mesmo assim, o GCE encontrado em [57] na fase monoclinica está razoável quando comparado com os experimentos - na supercélula $1+$ tem-se: $\eta = 0,4$, $V_{zz} = 14,30 \times 10^{21}$ V/m²; e neutra: $\eta = 0,5$, $V_{zz} = 17,11 \times 10^{21}$ V/m².

Utilizamos o trabalho de difração de nêutrons em um monocristal monoclinico de HfO_2 (*m*- HfO_2 representará a fase monoclinica) de Adams [66] para extrair os parâmetros de rede a serem aplicados nos cálculos. Nele existe uma comparação dos parâmetros de

cela encontrados em vários artigos (tanto em amostra policristalinas como monocristais).

A título comparativo, usamos do artigo de Broqvist [67] os parâmetros de rede teóricos (do HfO_2 na fase monoclinica) obtidos por cálculos de pseudopotencial para verificar, se eles são mais ou menos apropriados para nossas simulações com LAPW que os parâmetros experimentais. Isto é, fizemos dois cálculos à célula simples com os dois conjuntos de parâmetros (experimental e teórico), convergimos os mesmos, comparamos os valores de energia da formação de célula cristalina e assim escolhemos o conjunto de parâmetros de rede que foi usado em todas as simulações (e que para cada uma delas houve a otimização dos parâmetros internos quando necessário).

Como pode ser visto nos artigos [61, 57, 66], os Óxidos de Zircônio e Háfênio apresentam propriedades similares (fase cristalina, alta constante dielétrica, estabilidade química e térmica e etc). Como o ZrO_2 também atrai muito interesse, futuramente, um trabalho similar ao que desenvolvemos para HfO_2 pode ser estendido ao ZrO_2 .

Atualmente, outro foco muito importante nas investigações em óxidos semicondutores e isolantes, é a característica de apresentar e ser possível controlar magnetismo. Assim, muitos dos membros dessa família de compostos têm sido exaustivamente estudados, principalmente, quando impurificados por metais magnéticos devido as predições teóricas de Dietl [68] (de ferromagnetismo na temperatura ambiente nesses sistemas) e na forma nanoestruturada (nanogrãos, nanohastes, filmes finos), pois a quantidade de defeitos torna-se mais importante em amostras reduzidas. E há uma série de irregularidades na estrutura cristalina que vem sendo associada à causa do ferromagnetismo (como responsável por momento magnético local e/ou mediadoras da interação magnética) aparente e inesperado nesses sistemas. O primeiro trabalho a mostrar curvas de histerese em óxidos de metais não magnéticos (entre eles o HfO_2) sem impurezas magnéticas em amostras de filmes finos é a referência [69]. Tal fenômeno recebeu o nome de magnetismo d^0 [69], pois é originado de átomos metálicos de camadas d ou f completamente ocupadas, contrariando assim, a perspectiva da inexistência de momento magnético localizado. Porém, esse modelo está longe de ser aceito como o mais provável para explicar os experimentos. Mais especificamente no caso do HfO_2 puro (sem dopantes magnéticos), que é uma das

principais substâncias no estudo de magnetismo em óxidos (que concepcionalmente não têm magnetismo), temos a referência [70], que foi um dos primeiros trabalhos publicados no enfoque mencionado acima a confirmar uma curva de histerese em filmes finos. De forma geral, essas duas referências [69, 70] exibem medidas de magnetização de óxidos em pó e filmes finos crescidos em substratos de Silício ou Safira (Al_2O_3). Nesses dois artigos é concluído que as amostras em pó são diamagnéticas, enquanto nos filmes a magnetização não dependia de suas espessuras (mas, da área do filme) e poderia ocorrer por causa de defeitos estruturais, indicando preponderantemente as vacâncias de Oxigênio. Outro trabalho [71] de 2006 mostrou que os métodos de diminuição de vacâncias de Oxigênio em filmes (incluindo HfO_2) transformava-os de paramagnéticos à diamagnéticos; e posteriormente, sob a nova perda de Oxigênios, eles voltavam a ser paramagnéticos.

Ghua [72], por meio de um modelo próprio para o movimento dos átomos de Oxigênio, aponta as vacâncias de Oxigênio (em estado de carga não neutro) como o principal defeito cristalino num filme de HfO_2 num substrato de Si.

Por outro lado, o trabalho desenvolvido por Abraham [73] realça a discussão sobre o magnetismo encontrado em filmes finos de óxidos, porque suas investigações em alguns compostos em filmes, entre eles o HfO_2 , exibiram de forma extremamente pequena (quando comparado com as referências anteriores) ou a inexistência de ferromagnetismo. Somente foi observado magnetismo nos filmes de HfO_2 similar às referências [70, 71], quando essas amostras entraram em contato com instrumentos de laboratório feitos a base de aço.

Defeitos cristalinos têm sido muito estudados no HfO_2 experimental e teoricamente; principalmente os originados do Oxigênio, pois a mobilidade desses ânions é muito maior que a dos cátions, com as vacância de Oxigênio no HfO_2 sendo a mais trabalhadas. Na referência [74] são investigados praticamente todos os tipos de defeitos imagináveis no HfO_2 (principalmente intrínsecos), entre eles estão as vacâncias de O com a exclusão de até 2 elétrons, pois, segundo o autor, as vacâncias podem aprisionar 2 elétrons da banda de condução. A distribuição de cargas em torno de vacâncias carregadas de Oxigênio são mostradas em [75]. Já estudos de vacâncias carregadas e descarregadas de 2 elétrons no

HfO_2 é feito na referência [76]. O trabalho [77] mostra que vacância de Hf gera um estado de alto *spin*, implicando em momentos magnéticos localizados e de sinais contrários entre os átomos de Hf e O, sendo a contribuição dos Oxigênios a principal para o momento magnético da célula simulada; por outro lado, quando se mantém átomos de Hf e os de O são retirados da célula, o estado fundamental é não magnético.

No trabalho [78], medidas de espectroscopia e cálculos são usados para estudar a adição de Ta (substitucional ou intersticial) no HfO_2 . A introdução do Ta no estado de carga neutro no HfO_2 gera estados ocupados na parte de baixo da banda de condução, pois ele é uma impureza doadora de elétrons, levando à característica metálica. Não há expressiva diferença nos estados dos Oxigênios devido a presença do Ta. O cátion de Ta na posição substitucional é mais favorável energeticamente do que na intersticial. É proposto que o Ta teria estado de carga diferente do neutro numa amostra de HfO_2 e com isso um estado no *gap* do HfO_2 seria adicionado, diferentemente das densidade de estados encontradas pelo autor.

4.2 Procedimento de Cálculo

Fizemos todos cálculos deste capítulo com e sem polarização de *spin* - no âmbito da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [7, 8] -, utilizando código WIEN2k [1]. Para solução do hamiltoniano de Kohn-Sham no cristal foi aplicado o método *Augmented Plane Waves plus local orbitals* (APW+lo). O potencial de troca e correlação foi aproximado por meio do gradiente generalizado (GGA) na parametrização de PBE (Perdew, Burke, Ernzerhof) [14]. Sempre utilizamos como critério de convergência a diferença de carga da célula simulada entre dois ciclos subsequentes menor a 10^{-6} ; mesmo após os processos de relaxação das forças cristalinas (cuja convergência aplicada foi de 1 mRy/bohr).

O HfO_2 tem estrutura monoclinica com grupo espacial $P2_1/c$ (*m*- HfO_2) até temperatura de 2000 K, depois assume a fase tetragonal ($P4_2/mnc$) e acima de 2870 K a estrutura cúbica de face centrada ($Fm\bar{3}m$), REF. [74]. Usamos os parâmetros de rede obtidos do trabalho [66]; que são: $a = 5,1187 \text{ \AA}$, $b = 5,1693 \text{ \AA}$, $c = 5,2970 \text{ \AA}$, $\beta = 99,18$; para montar a célula simples de cálculo (na fase monoclinica), que segue:

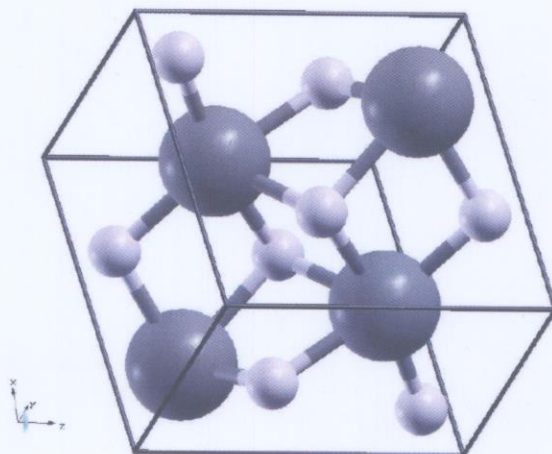


Figura 4.1: Célula monoclinica do HfO_2 (*m*- HfO_2), será chamada de célula simples (CS) ou original (CO) ao longo do texto. As esferas mais escuras representam os 4 cátions de Hf e as outras 8 mais claras são os ânions de O.

Como pode ser visualizado (FIG. 4.1), a célula simples do cálculo de $m\text{-HfO}_2$ apresenta 12 átomos, dos quais há 3 não equivalentes: 4 átomos de Háfnio, de Oxigênio "1" (O1) e Oxigênio "2" (O2). Empregamos nomes diferentes aos dois ânions pois não apresentam as mesmas operações de simetria, o que do ponto de vista cristalográfico torna-os átomos diferentes. Essa célula é monoclínica e apresenta 4 operações de simetria cristalina. O átomo de Hf tem uma camada de primeiros vizinhos formadas por 7 Oxigênios, sendo 3 e 4 dos tipos O1 e O2, respectivamente. Essa célula monoclínica foi a base (de repetição) de todos os cálculos (de supercélulas) deste capítulo.

Tal como na seção 3.2 do capítulo de ZnO, fizemos o processo de otimização dos parâmetros dos métodos LAPW ($R_{mt}K_{max}$ e pontos- k) utilizando a célula simples de HfO_2 , seguindo o processo descrito na referência [5] - que, sucintamente, corresponde a variar esses parâmetros e (em cada cálculo) determinar o valor da energia da célula bem como o CGE nos sítios cristalinos, observando que os valores ótimos dos parâmetros devem ser adquiridos na região de saturação das curvas (nos gráficos abaixo haverá exemplos claros). Os raios das esferas *muffin-tins* dos métodos LAPW empregados para Hf e O foram 1,84 e 1,60 bohr. Os números ideais obtidos $R_{mt}K_{max} = 8$ e pontos- $k = 29$ (válido para a

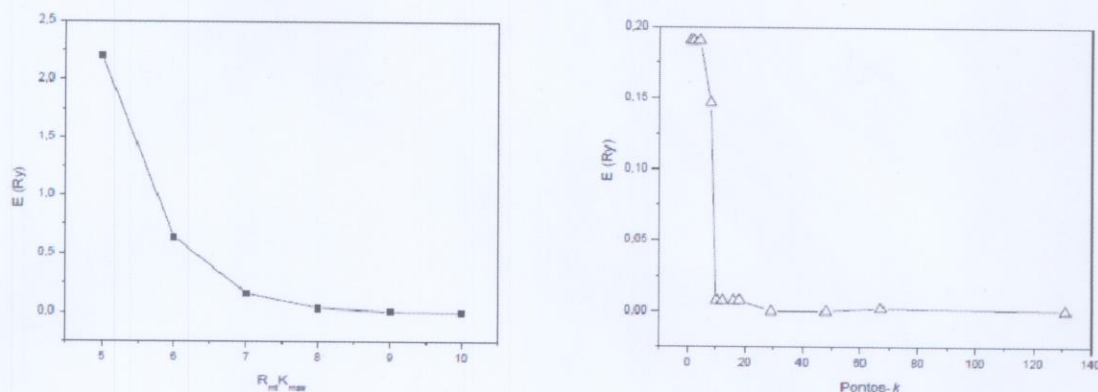


Figura 4.2: Variação de ΔE da célula pura de HfO_2 pelos parâmetros $R_{mt}K_{max}$ (esquerda) e pontos- k (direita). ΔE é obtido do módulo da subtração da menor energia do gráfico com a energia do ponto.

célula real e correspondente a 10 pontos- k na zona irreduzível de Brillouin). Por meio dos gráficos subsequentes (FIG. 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5) é possível verificar os valores mencionados.

Na FIG. 4.2, o eixo das ordenadas corresponde a uma diferença de energia, gerada a partir da subtração dos módulos da energia de maior valor com as outras. Dessa forma, a visualização do gráfico é melhorada e o valor igual a zero corresponderia ao melhor parâmetro para os cálculos. Embora, todas as vezes que aumentamos $R_{mt}K_{max}$ verificamos a tendência do melhor valor ser sempre o mais alto, existe a ponderação da relação tempo-precisão do cálculo. Isto é, quanto maior $R_{mt}K_{max}$, maior o tempo e a precisão de cálculo, portanto um determinado valor desse parâmetro pode inviabilizar o cálculo. A mesma análise vale para o número de pontos- k . No entanto, quando comparamos os dois parâmetro (pontos- k e $R_{mt}K_{max}$), temos que a saturação de uma grandeza com a variação dos pontos- k é muito mais notável em relação a $R_{mt}K_{max}$, e seu incremento não conduz a tão expressiva mudança no tempo de simulação tal como $R_{mt}K_{max}$. Em seguida, estão as curvas da variação do gradiente de campo elétrico no sítio do Hf.

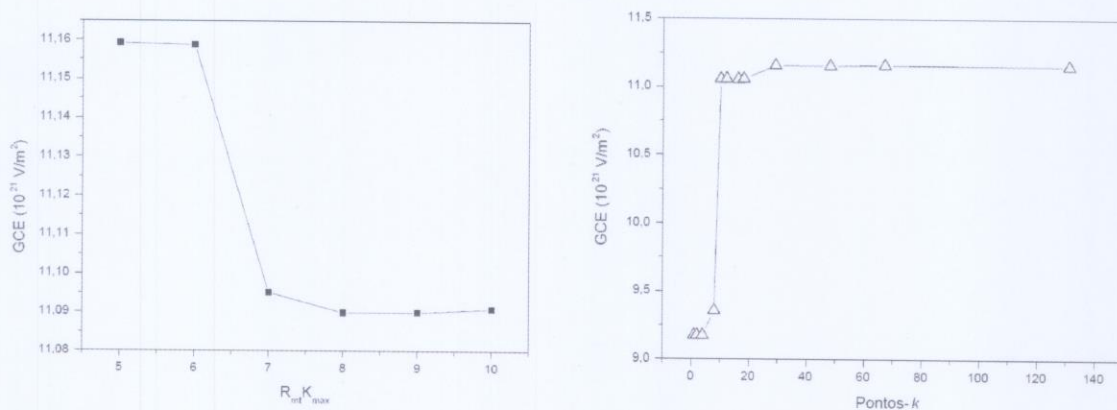


Figura 4.3: Variação do gradiente de campo elétrico no sítio do íon de Hf no composto de HfO_2 pelos parâmetros $R_{mt}K_{max}$ (esquerda) e pontos- k (direita).

Por meio dos gráficos 4.2 e 4.3, verificamos que os valores otimizados (ponto cuja curva tem pouca variação) dos parâmetros do método APW+lo, são exatamente aqueles descritos anteriormente - $R_{mt}K_{max} = 8$ e pontos- $k = 29$. Em contraponto, as figuras 4.4 e 4.5 - que mostram a variação do GCE nos sítios dos dois Oxigênios pelos parâmetros

pontos- k = (figuras da direita) e $R_{mt}K_{max}$ (figuras da esquerda) - praticamente impossibilitam a identificação ideal de $R_{mt}K_{max}$; já no caso dos pontos- k , o valor ótimo é o mesmo das figuras anteriores (FIG. 4.2 e 4.3).

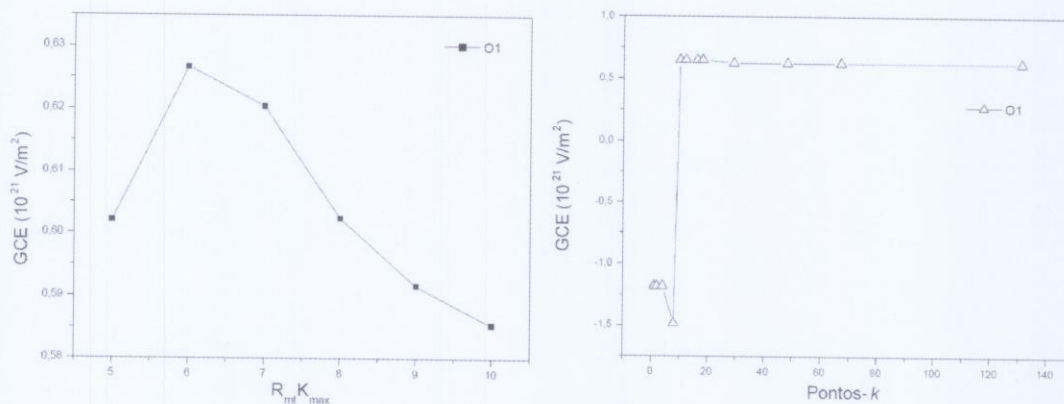


Figura 4.4: Variação do gradiente de campo elétrico no sítio de um dos dois átomos de O (O1) no HfO_2 pelos parâmetros $R_{mt}K_{max}$ (esquerda) e pontos- k (direita).

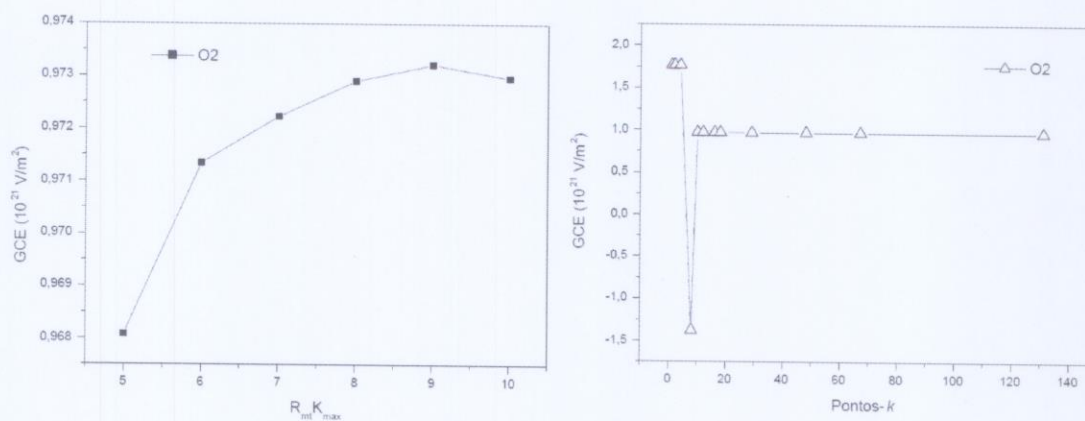


Figura 4.5: Variação do gradiente de campo elétrico no sítio do O2 no composto de HfO_2 pelos parâmetros $R_{mt}K_{max}$ (esquerda) e pontos- k (direita).

Como as estruturas monoclinicas são complexas e trabalhosas para os cálculos de estado sólido, utilizamos os parâmetros de rede teóricos otimizados de uma previsão anterior (REF. [67]) para tentar agilizar a determinação de nossos parâmetros de rede ideais. Dessa forma, empregamos os parâmetros de rede teórico ([67]: $a = 5.09 \text{ \AA}$, $b = 5.12 \text{ \AA}$,

$c = 5.34 \text{ \AA}$, $\beta = 99.61$) e experimental (referência [66]) no intuito de montar a célula simples para fazermos 2 simulações, verificando qual delas originou uma célula mais estável. Para isso, comparamos as energias obtidas em cada um dos cálculos. Seguidamente, mostramos ΔE (que é a energia de cada um dos cálculos menos a menor energia dentre as 2 células simuladas) - quando seu valor é 0 temos a célula mais estável -, e também (a título ilustrativo) η e o V_{zz} no sítio do átomo de Hf:

Tabela 4.1: Tabela comparativa de 2 cálculos simples do $m\text{-HfO}_2$ executados com parâmetros de rede experimental (REF. [66]) e teórico (REF. [67]). $\Delta E = 0$ indica a célula simples mais estável.

Parâmetro de rede	$\Delta E \text{ (Ry)} = E_i - E_{\text{mínimo}} $	CGE no Hf* ($\times 10^{21} \frac{\text{V}}{\text{m}^2}$)	η no Hf*
Teórico	$5,8 \times 10^{-3}$	10,06	0,43
Experimental	0	11,09	0,53

* O CGE e η experimentais sentido pelo ^{181}Ta no sítio de Hf no filme de $m\text{-HfO}_2$, respectivamente, são $14 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ e 0,33 - referência [60].

Por meio da tabela 4.1, verificamos que os parâmetros de rede teóricos da referência [67] não nos levou a uma célula mais estável - a diferença entre as duas simulações da ordem de alguns mili Rydberg é bem expressiva. Portanto, os parâmetros de rede obtidos no experimento foram aplicados em todos os nossos cálculos, desde o próprio processo de otimização do parâmetros de cela até a confecção das supercélulas de HfO_2 impurificadas por Ta, com e sem a retirada de um íon de Oxigênio vizinho.

Com a identificação da melhor origem dos parâmetros de rede estabelecida, falta ainda determinar se esses parâmetros experimentais (de rede e internos dos átomos) realmente nos levam às células (simples ou supercélula) energeticamente mais estáveis, pois devido aos funcionais de troca e correlação nem sempre os parâmetros experimentais são os melhores do ponto de vista de energia. Por isso, fizemos os processo de otimização de volume e minimização das forças. O primeiro consiste em simularmos várias células

cristalinas simples com distintos volumes - ou seja, variando exatamente da mesma forma porcentual os parâmetros a , b e c -, estimando suas energias de formação. Esses resultados estão em seguida no gráfico de energia versus volume, FIG. 4.6.

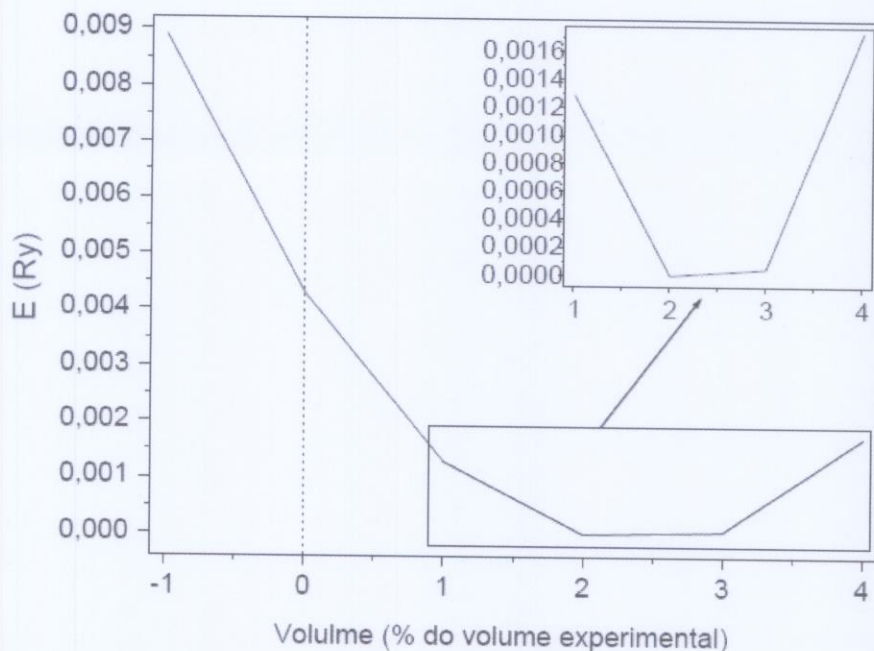


Figura 4.6: Variação da energia pelo volume da célula simples de HfO_2 . O gráfico menor realça a região de mínimo da curva. O ponto mínimo é 2% maior que o volume obtido dos parâmetros de rede experimentais (traço vertical pontilhado em 0%).

Verificando a figura 4.6, vemos que o ponto de energia mínima da curva está no volume 2% maior que o experimental. Esse resultado já era previsto e está razoável, pois, recorreremos ao funcional PBE [14] pertencente à Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) para tratar a energia de troca e correlação. Nesse caso, é sabido que os parâmetros de rede mínimos sofrem um aumento (em geral) de alguns porcentos em relação aos números experimentais [5, 10], levando a uma célula maior. Então, todos os nossos cálculos daqui por diante foram feitos com os parâmetros de rede 2% maiores que os experimentais: $a = 5,1526 \text{ \AA}$, $b = 5,2035 \text{ \AA}$, $c = 5,3320 \text{ \AA}$. Eles não são similares àqueles determinados por pseudopotencial na referência [67].

O leitor pode se perguntar porque não fizemos nenhum comentário sobre o quarto grau de liberdade de uma estrutura monoclinica, que aqui corresponde ao ângulo β . Na verdade, modificamos também esse parâmetro, porém, a alteração na energia para as várias células foi ínfima. Assim empregamos o valor experimental de β em nossos cálculos.

Também executamos o processo de relaxação ou minimização das forças sobre os átomos na célula simples, cuja ideia central é deslocar dentro da célula cristalina os átomos (sem aumentar os parâmetros de rede) que apresentem forças internas grandes (normalmente maiores que 5 mRy/bohr), no intuito de diminuir o valor das mesmas. Como mencionado nos cálculos do ZnO, essa etapa do processo de otimização dos cálculos consome um elevado tempo de computação, fundamentalmente quando tratamos das supercélulas (onde há uma “grande” quantia de átomos e a introdução de espécimes “estranhos” à célula original). Além disso, em qualquer mudança estrutural (variação de algum parâmetro de cela, incorporação ou retirada de carga ou átomos em um cálculo, troca dos parâmetros $R_{mt}K_{max}$ e pontos- k , entre outras) há a necessidade de se repetir essa etapa.

Em seguida, mostraremos os resultados da etapa de relaxação das forças da célula simples de volume 2% maior que o volume experimental, TAB. 4.2. São confrontadas as posições atômicas internas iniciais (parâmetros experimentais, referência [66]) e após o processo de relaxação da forças, bem como as forças sobre os átomos nos dois casos. Os valores das forças encontrados no cálculo com os parâmetros de rede experimentais (sem aumentarmos o volume experimental em 2%) foram praticamente iguais aos do cálculo no volume mínimo antes do processo de minimização, por isso eles não serão apresentados.

Por meio da tabela 4.2, verificamos que os átomos sofreram deslocamentos. Foram necessárias aproximadamente 10 simulações diferentes (isso significa que foram feitas 10 mudanças nos parâmetros internos dos íons) para chegarmos nas forças mínimas. Esses resultados estão de acordo com aqueles apresentados por Alonso [56]. Contudo, nossas supercélulas não puderam ser geradas com essas novas posições internas, pois, como será melhor discutido à frente, não usamos $R_{mt}K_{max} = 8$ para elas e substituímos um cátion de Hf por um de Ta com e sem vacância. Essas alterações mudam drasticamente as forças nos átomos e portanto uma nova minimização é obrigatória.

Tabela 4.2: Posições internas (em Å) dos íons constituintes do HfO_2 obtidas experimentalmente [66] e por cálculo de relaxação de forças para a células simples de volume 2% maior que o experimental. As forças nos átomos nas posições cristalinas experimentais e teóricas (obtidas depois do processo de relaxação) estão em mRy/bohr .

	Hf			O1			O2		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Exp. [66]	0,2764	0,0402	0,2074	0,0709	0,3319	0,3438	0,4464	0,7554	0,4796
Teórico	0,2766	0,0412	0,2078	0,0708	0,3330	0,3455	0,4469	0,7583	0,4792
Força antes da relaxação	4,6			6,5			9,1		
Força depois da relaxação	0,3			1,1			0,3		

Com os valores ideais de $R_{mt}K_{max}$, pontos- k e os parâmetros de rede, montamos uma supercélula de HfO_2 com 96 átomos. Ela provém da duplicação da célula original (12 átomos) nas direções x , y e z ($2 \times 2 \times 2$), assim seus parâmetros de rede são $a = 10,305$ Å, $10,407$ Å, $c = 10,664$ Å. Substituímos aleatoriamente um dos 32 cátions por um átomo de Tântalo (raio *muffin-tin* = 1.81 a.u.) - figura 4.7 -, correspondendo a uma impurificação de 3,1%. Empregados o recurso da supercélula porque nos experimentos de CAP em questão a quantidade de núcleos de ^{181}Ta é da ordem de 0,0001 %. Embora a diferença entre impurificação real e simulada seja absurdamente distintas, podemos garantir por meio dos nossos resultados do GCE no Ta e aqueles da referência [56] que não há perceptível interação Ta-Ta em nossos cálculos (tal como nos ensaios de CAP). Diferentemente de alguns trabalhos anteriores [57, 65] que não exibem uma boa diluição da impureza de Ta, pois seus autores montaram uma supercélula de $2 \times 2 \times 1$ repetições da célula simples (metade da que utilizamos). Nas nossas estruturas cristalinas, a distância entre os cátions de Ta de duas supercélulas vizinhas é 10,30 Å, com muitas camadas atômicas separando as duas impurezas. Para nos referirmos a essa supercélula (FIG. 4.7) durante o texto, escreveremos o rótulo $\text{HfO}_2\text{-Ta}$.

Com adição do átomo de Tântalo na supercélula de 96 átomos (ou na própria

célula simples), como pode ser visualizado na figura 4.7, perde-se o grupo de simetria ($P2_1/c$) da célula simples (4 transformações), existindo apenas a operação identidade. Isso, descaracteriza a supercélula de $\text{HfO}_2\text{-Ta}$ da fase monoclinica, passando-a para uma estrutura triclinica. O volume real desse sistema é 8 vezes maior do que o espaço ocupado pela célula original, dessa forma, o número dos pontos- k usados pode ser menor. Com isso empregamos 8 pontos na zona irredutível de Brillouin.

Já em relação ao parâmetro $R_{mt}K_{max}$, tivemos que abaixá-lo ao valor de 6,5 nas simulações com as supercélulas de 96 átomos ($\text{HfO}_2\text{-Ta}$ e $\text{HfO}_2\text{-Ta-vac}$), porque estávamos no limite de nossos recursos computacionais. Concluímos que essa diminuição não nos trouxe qualquer prejuízo nos resultados, pois, pelos gráficos de GCE no sítio do Hf por $R_{mt}K_{max}$ (FIG. 4.3), existe uma pequeníssima variação de $\sim 0,05 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ no valor de GCE quando $R_{mt}K_{max}$ passa de 6,5 para 8. Pudemos corroborar essa proposição por meio do artigo [56], que apresenta simulações numa supercélula idêntica à nossa com uma precisão inferior, $R_{mt}K_{max} = 6$. Dada a inserção do Ta na supercélula de 96 átomos, o duradouro processo de relaxação da forças foi necessário. Por fim, após a mudança dos parâmetros internos dos átomos, os cálculos foram convergidos na diferença de carga.

As informações dos últimos três parágrafos sobre os cálculos do sistema $\text{HfO}_2\text{-Ta}$ se aplicam às simulações com a vacância de Oxigênio ($\text{HfO}_2\text{-Ta-vac}$). As supercélulas de ambos os sistemas foram montadas da mesma forma, a exceção está na exclusão do Oxigênio mais próximo ao Tântalo, que conduz a um sistema de 95 átomos. Justamente por sua distância ao Ta, esse Oxigênio foi negligenciado do cálculo; ele pertenceria ao grupo de 4 ânions equivalentes (O1) se pensássemos na célula original.

Realçamos que o Tântalo tem um elétron a mais que o Hf e isso é muito importante para ser emulado, pois diversas grandezas físicas nos átomos normalmente sofrem expressivas variações com as mudanças na simetria da distribuição de carga a qual o átomo está envolto - reconhecidamente o GCE é uma das mais sensíveis. A distribuição de carga pode ser modificada de várias maneiras, como: por meio de alterações da valência; de posições de equilíbrio devido à própria valência; presença de impurezas; existência de defeitos; migração de elétrons de interface; e, excitação eletrônica pela temperatura. Também,

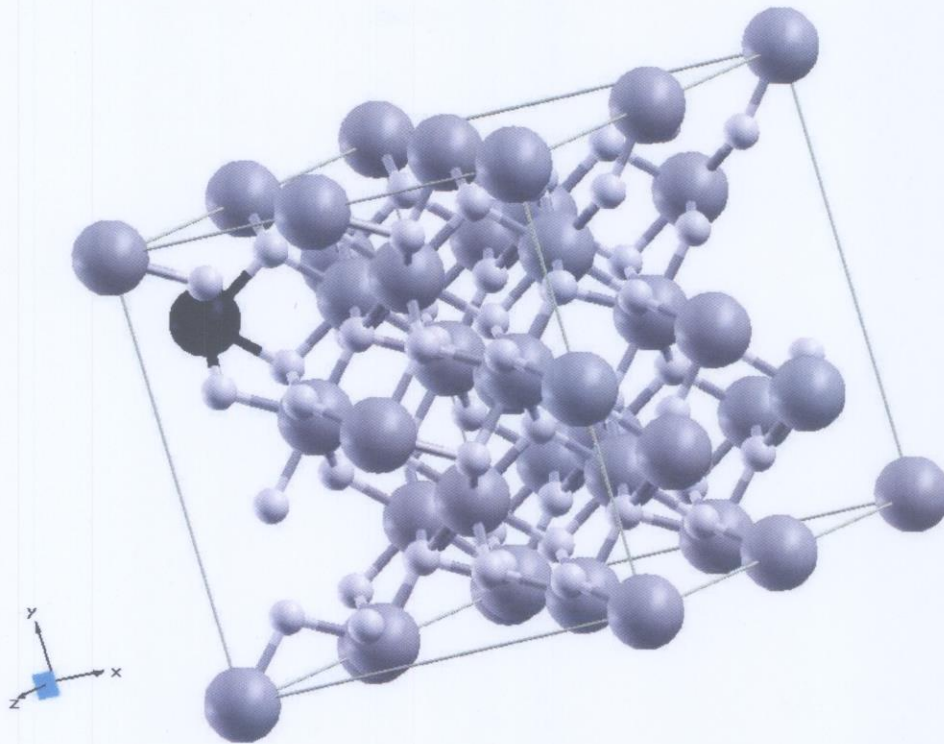


Figura 4.7: Supercélula do $\text{HfO}_2\text{-Ta}$ originada por $2 \times 2 \times 2$ células simples (contabilizando 96 átomos) e a substituição do Hf por um Ta. As esferas representam os elementos: Ta (1 átomo - preto), Hf (31 átomos - cinza escuro) e O (64 átomos - cinza claro).

numa condição ideal (estrutura razoavelmente perfeita e temperatura igual a 0 K), tal como podemos “fabricar” nos cálculos, o Ta tem valência 5+, sendo uma impureza do tipo n (doadora de elétrons no HfO_2). Assim o sistema $\text{HfO}_2\text{-Ta}$ poderia assumir caráter metálico (ou *half metallic*) (REF. [64, 57, 78]), com um dos seus cinco elétrons de valência sendo facilmente excitado - inclusive isso será verificado nas nossas análises (seção 4.4). Contudo, quando desejamos confrontar os resultados teóricos e experimentais, temos que ter em mente que as amostras têm defeitos estruturais e as medidas nunca são realizadas no zero absoluto, o que pode levar a uma valência da impureza não tradicionalmente prevista, tanto do ponto de vista da experiência quanto das simulações. Dessa forma, no HfO_2 , o Ta poderia ter valência 4+, tal como o Hf.

Para tratar as duas questões anteriores, que são a diferença na quantidade de

elétrons de um sistema devido a introdução de uma impureza e a real valência dessa impureza nas amostras, variar o estado de carga de um sistema simulado como um todo é uma ótima ferramenta. Embora a alteração da quantidade de carga seja feita em toda a célula calculada, em geral, as mudanças primordiais ocorrem na impureza (ou em seu sítio) - isso poderá ser verificado na seção 4.5 -, pois, ela é justamente a parte não homogênea da estrutura simulada (sendo mais formal, isso é um resultado variacional). No caso do Ta, como é uma impureza doadora, espera-se que a exclusão de um elétron de todo o sistema altere principalmente a sua condição eletrônica - isso poderá ser visto nos seus resultados do GCE e momento magnético das supercélulas com vacância, na seção 4.5.

E graças a boa característica do GCE, que é a sua essencial susceptibilidade aos aspectos locais, ele é enormemente dependente da simetria da sua distribuição de carga geradora e sua intensidade diminui com $1/r^3$. Dessa forma, em simulações com diferentes estados de carga ele se torna um dos principais parâmetros de análise e no confronto com o experimento [56]. Como exemplo, nos últimos anos o estudo teórico do fenômeno de *after effect* no GCE, no núcleo de ($^{111}\text{In} \rightarrow$) ^{111}Cd , que é verificado em medidas de CAP, em sistemas com poucos elétrons livres vem sendo realizado por meio da mudança de estado de carga dos sistemas tratados [79].

Mais especificamente entre Hf e Ta, a retirada de um elétron do sistema, estabelece uma supercélula de $\text{HfO}_2\text{-Ta}$ desprovida de uma carga negativa, o que pode representar o Ta interagindo com a vizinhança aos moldes de um Hf. Ou seja, a introdução normal do Ta implica em 5 elétrons num lugar previamente estabelecido para 4 e a exclusão de um elétron do sistema pode do ponto de vista da quantidade de cargas local representar a perda de um elétron do Ta nas amostras por causa de defeitos ou temperatura. Tal processo foi empregado e é bem abordado nas referências [56, 64, 65], nas quais, as supercélulas $\text{HfO}_2\text{-Ta}$ neutra e descarregada foram utilizadas, na qual essa última mostrou o GCE mais condizente com os experimentos (como descrito na revisão bibliográfica). Por isso, somente nas simulações com a vacância de Oxigênio, fizemos o uso do recurso da variação da carga, pois, nesse sistema a exclusão de um O vizinho ao Ta poderia implicar em várias valências distintas ao Tântalo. Isto é, antes, 2 elétrons do Ta estavam associ-

ados ao Oxigênio, que foi suprimido da supercélula, levando ao número de 3 elétrons de diferença entre o Ta e um Hf regular da rede. Reconhecidamente a vacância de Oxigênio é um defeito de caráter n , pois a ausência do O implica na não ligação de 2 elétrons do cátion vizinho e esses elétrons por sua vez, por efeitos de temperatura e outros defeitos, podem ser perdidos para a rede, deixando de ser localizados [61, 74, 76]. Como justamente queremos descobrir qual a característica do Ta num segundo sítio nas amostras nanoestruturadas, nossos estados de carga simulados possibilitam distintos sítios ao Ta, por meio da subtração¹ de elétrons no sistema $\text{HfO}_2\text{-Ta-vac}$, e assim confrontar o GCE de nossos resultados com os experimentais. Portanto, o sistema de $\text{HfO}_2\text{-Ta-vac}$ pode ter 4 estados de carga distintos: da valência neutra ($[\text{HfO}_2\text{-Ta-vac}]^0$) até 3+ ($[\text{HfO}_2\text{-Ta-vac}]^{3+}$).

Com a confecção da supercélula de $\text{HfO}_2\text{-Ta-vac}$, 4 simulações com distintos estados de carga foram realizadas. Iniciando num sistema não carregado ($[\text{HfO}_2\text{-Ta-vac}]^0$), passando pela subtração de um ($[\text{HfO}_2\text{-Ta-vac}]^{1+}$) e dois ($[\text{HfO}_2\text{-Ta-vac}]^{2+}$) elétrons e chegando até a retirada de 3 elétrons (implicando no estado de carga 3+, $[\text{HfO}_2\text{-Ta-vac}]^{3+}$). Para cada um desses, houve a necessidade de um dispendioso tempo para a minimização das forças - no qual, em um deles houve 32 variações dos parâmetros internos, por exemplo. Em seguida, os cálculos foram melhores convergidos na diferença de carga de um ciclo ao outro.

Nossas análises e discussões nos dois principais sistemas estudados ($\text{HfO}_2\text{-Ta}$ e $\text{HfO}_2\text{-Ta-vac}$) foram feitas por meio da densidade de estados (DOS) e do GCE no Ta.

Após descrever a metodologia de cálculo, as seções subsequentes serão de resultados e discussões. Começamos pela densidade de estados (DOS) da célula simples. Na sequência, temos a apresentação e análise dos DOS e do GCE no Ta da supercélula de $\text{HfO}_2\text{-Ta}$. E por fim, os DOS e o GCE são argumentados aos sistemas com vacância ($\text{HfO}_2\text{-Ta-vac}$) em vários estados de carga.

¹Embora, sem sentido físico, tenhamos desenvolvido cálculos no sentido contrário, adicionando 1 ou 2 elétrons na supercélula $\text{HfO}_2\text{-Ta-vac}$. Tal como na referência [76], cujo o interesse está em verificar se determinadas respostas experimentais poderiam vir de vacâncias com elétrons adicionados, que as deixa ainda mais eletropositivas.

4.3 Densidade de Estados da Célula Simples de HfO_2

Discorreremos sobre a célula simples HfO_2 de 12 átomos, que foi simulada desconsiderando o grau de liberdade de *spin* (significa que a DFT foi usada e não SDFT). Abaixo, veremos seu gráfico de densidade de estado total (FIG. 4.8). Nossa curva e a energia de separação entre as bandas de valência e condução (4,2 eV) estão em acordo com a literatura (4,1 eV) [56]. Nosso valor é discrepante do *gap* experimental, que é de 5,68 eV [74].

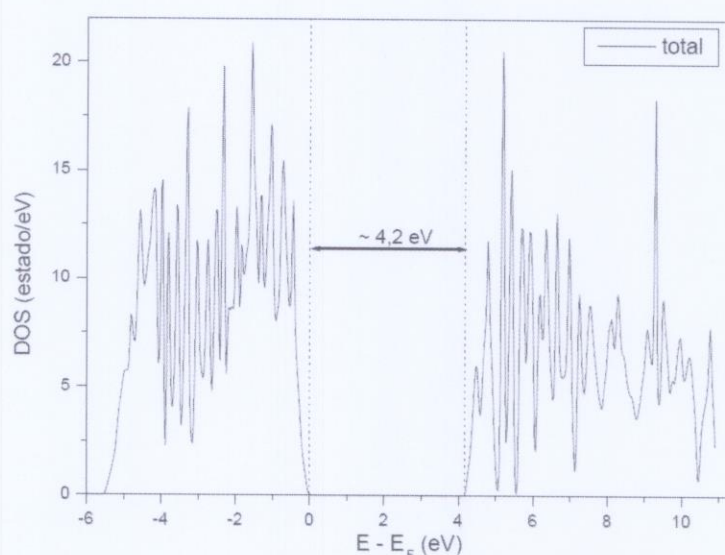


Figura 4.8: Densidade de estados total da célula simples de *m*- HfO_2 . O final da banda de valência (energia de Fermi) foi definido como energia zero. As linhas picotadas transversais facilitam a verificação do intervalo (4,2 eV) de separação das bandas de valência e condução. Esse valor não está de acordo com o resultado experimental (5,68 eV), porém a característica não condutora do HfO_2 é confirmada.

Contudo, a característica de semicondutor de *gap* largo é verificada. Como salientado no capítulo 3 (ZnO), a dificuldade em determinar o tamanho correto do *gap* para óxidos metálicos é intrínseca das aproximações ao funcional de troca e correlação [10], que sempre exhibe valor subestimado.

Na figura 4.9, veremos a projeção total da densidade de estados nos dois átomos

constituintes do composto, na qual, a principal contribuição para a banda de condução, vem do átomo de Hf; enquanto os dois Oxigênios são os principais formadores da banda ocupada entre $-5,5$ eV até o nível de Fermi (banda de valência característica do HfO_2). Visualizamos que nessa faixa de energia (FIG. 4.9), os estados dos 3 íons ocorrem juntos, implicando que estão hibridizados. Nossa densidade de estados é similares aos resultados prévios [56]. Nos gráficos 4.10 e 4.11, iremos realçar os componentes orbitais dos DOS desses 3 íons.

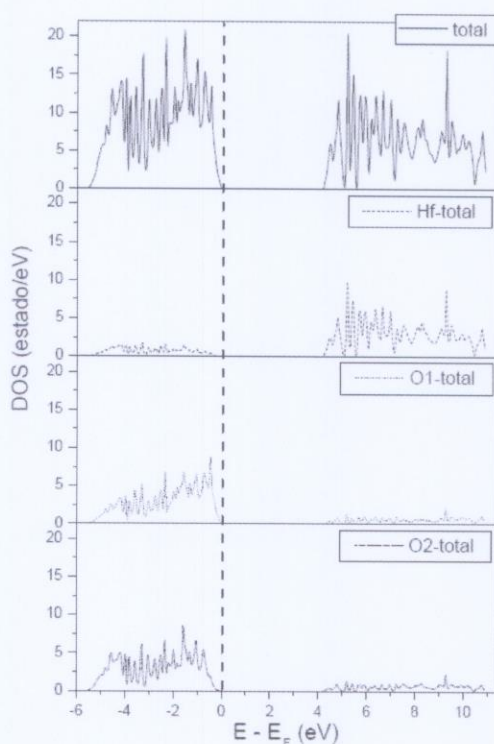


Figura 4.9: Densidade de estados total e projetada sobre os íons da célula simples (CS) de HfO_2 . De cima para baixo: total da CS e totais individuais de cada átomo na ordem Hf, O1 e O2. A linha tracejada realça o nível de Fermi.

Na sequência, mostraremos as componentes parciais mais importantes para cada átomo, começando pelos Oxigênios (FIG. 4.10) da célula simples de HfO_2 . Vemos que eles têm curvas muito parecidas, dessa forma, podemos discuti-los conjuntamente. De

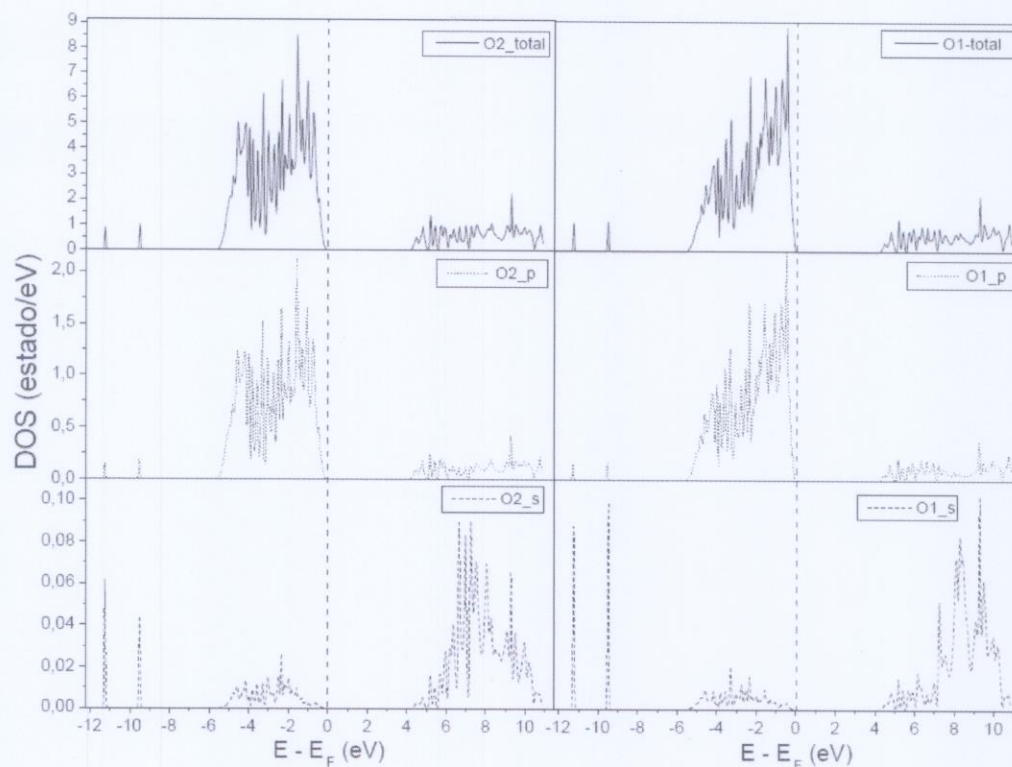


Figura 4.10: DOS das componentes orbitais (*s* e *p*) dos ânions O1 e O2 na célula simples de HfO_2 . Do lado esquerdo, estão as curvas do O2, enquanto do lado direito estão as do O1. De cima para baixo os gráficos representam os níveis: total, *p* e *s*. As escalas dos eixos das ordenadas são diferentes em cada gráfico. O traço vertical picotado representa o nível de Fermi.

maneira geral, os estados *s* são poucos significativos em relação aos níveis *p* na faixa de energia mostrada, isso confere característica preponderantemente *p* aos elétrons do final da banda valência e nos níveis desocupados. Esse resultado é esperado, porque os Oxigênios interagem principalmente por seus elétrons (orbitais) $2p$. As contribuições *s* mais ocupadas estão nas energias mais baixas, a primeira delas, provém da camada $2s$ bem localizada em torno de -17 eV (não exibida nos gráficos). No intervalo de energia dos DOS, vemos que os dois níveis (*s* e *p*) ocorrem juntos, indicando que estão hibridizados.

Já o íon de Hf, FIG. 4.11, têm os níveis *f* internos e estreitos localizados nas

energias -11,2 e -9,7 eV, que estão hibridizados com níveis *s* e *p* dos Oxigênios, FIG. (4.10). Em torno de -17 eV, observamos outra sobreposição dos estados *p* do Hf com os *s* dos Oxigênios. Nas bandas características do HfO₂ (-5,5 até 0 eV) e de condução, ocorrem os orbitais *d* (5*d*) e *p*, os primeiros são bem mais importantes; nessas duas faixas de energia também temos os níveis *p* e *s* dos ânions. Visualizamos que as banda *d* do Hf e *p* do O são as principais responsáveis à instituição do *gap*, além de sofrerem uma inversão de papéis nas duas regiões mencionadas: na parte final da banda de valência, os estados 2*p* dos Oxigênios assumem maiores valores em relação ao orbital 5*d* do Hf; mas, na banda de condução, os estados 5*d* são bem mais importantes que os níveis dos Oxigênios. Portanto, no HfO₂ puro uma possível condução será *a priori* executada pelos elétrons de caráter *d* do Hf.

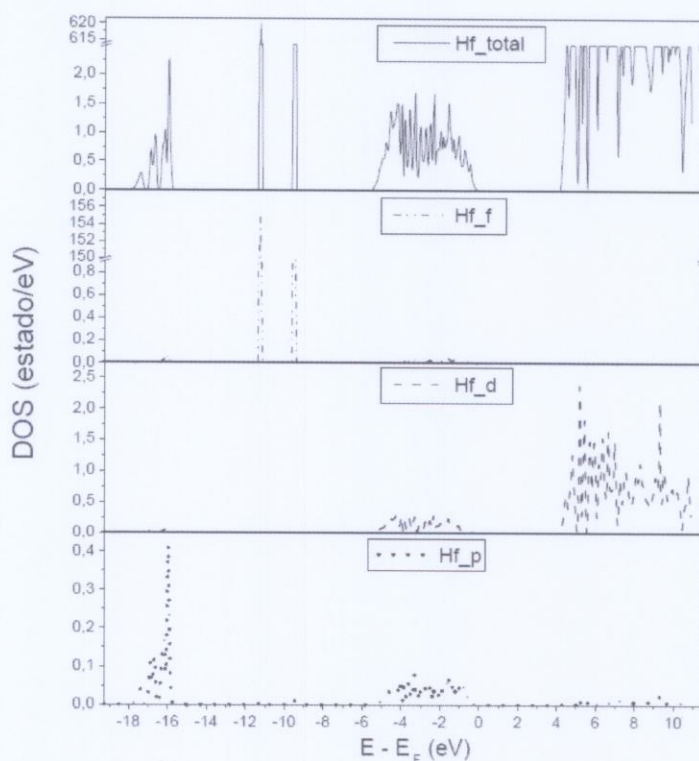


Figura 4.11: DOS das componentes parciais do íon de Hf na CS de HfO₂. De cima para baixo os gráficos representam os níveis: total, *f*, *d* e *p*. As escalas dos eixos das ordenadas são diferentes em cada painel.

4.4 Densidade de Estados e Gradiente de Campo Elétrico no Ta na Supercélula de 96 Átomos de HfO₂

Como citado, os cálculos *spin* polarizados ou não do sistema HfO₂-Ta, nos estados de carga neutro e carregado com um elétron, já foram bem discutidos nas referências [56, 57, 64].

Desenvolvemos na nossa supercélula neutra de HfO₂ impurificada por Ta (HfO₂-Ta) uma simulação não magnética, isto é, o *spin* não foi considerado. As células simples e o HfO₂-Ta exibem DOS total similares, exceto pelas mudanças na região da energia de Fermi (FIG. 4.12) originadas pelo Ta. Tal como na célula simples que apresenta *gap* da ordem de 4 eV (FIG. 4.8), o sistema HfO₂-Ta tem essa mesma energia separando o nível de Fermi (que agora é ocupado essencialmente pelo estado *d* do Ta) da banda característica do HfO₂. Justamente pela diferença entre a célula simples e o cálculo HfO₂-Ta estarem na energia de Fermi, focalizaremos as análises de DOS nessa faixa de energia. A principal e drástica alteração entre os dois sistemas pode ser confirmada no gráfico seguinte, FIG. 4.12.

Vimos que a adição de Ta à supercélula de 96 átomos transforma esse semicondutor de *gap* largo em um metal, fundamentalmente devido ao estado *d*, que é parcialmente preenchido, estreito e estabelece o nível de Fermi (FIG 4.12). A introdução desse estado está principalmente localizado na parte inferior da banda de condução do *m*-HfO₂ puro e caso haja uma quota mínima de portadores, dar-se-ia a condução por elétrons de caráter *d*. Todo esse processo ocorre justamente por causa da valência do Ta, visto que ele tem um elétron (5 e⁻) a mais que o Hf (4 e⁻) substituído na supercélula, assim esse elétron não está de forma iônica ou covalente ligado a um O vizinho. O estado *p* do Ta (FIG 4.12) também está no nível de Fermi e é bem estreito, contudo sua ocupação é muito baixa, deixando-a praticamente desprezível.

Nosso DOS total projetado no Ta e suas componentes (FIG. 4.12) são similares ao encontrado na literatura para uma supercélula idêntica a nossa [56, 78] e também para uma estrutura da metade do tamanho da nossa (2x2x1 células simples) [57], nos

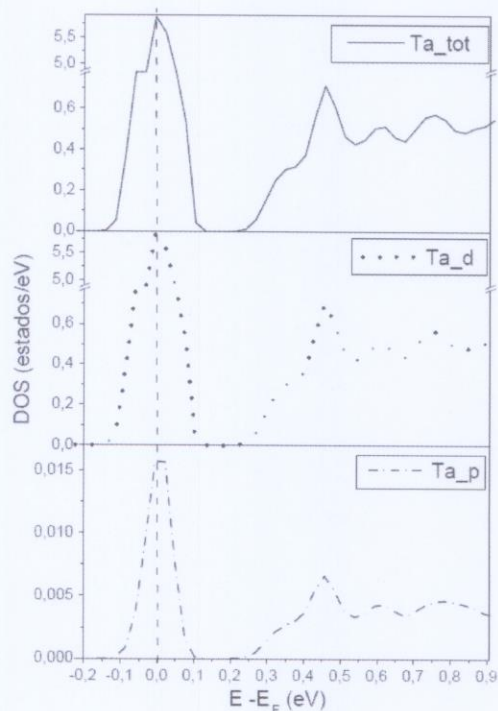


Figura 4.12: Densidade de estados total projetada no íon de Ta e suas componentes em torno do nível de Fermi (linha vertical tracejada) da supercélula de 96 átomos do $\text{HfO}_2\text{-Ta}$. As curvas Ta-tot e Ta-d apresentam uma interrupção no eixo das ordenadas, pois assim é possível ver a extensão desses estados.

três artigos o estado de carga da supercélula era neutro. No entanto, é diametralmente oposto quando essa mesma supercélula tem estado de carga $1+$ (REF. [56, 57]), pois esse sistema se mostra semicondutor, com *gap* um pouco menor que o HfO_2 puro teórico e o nível $5d$ do Ta está totalmente desocupado, mas continua na parte mais baixa da banda de condução.

Nos gráficos adiante, FIG. 4.13, temos as componentes parciais dos DOS ao Ta e seus vizinhos mais próximos. Visualizamos os principais níveis em torno da energia de Fermi de cada um dos 4 elementos integrantes da supercélula de HfO_2 impurificada por Ta. As densidades exibidas são dos íons vizinhos mais próximos ao Ta. Os níveis Hf- $5d$ e O's- $2p$ só existem nessa região de energia devido sua hibridizados com estado $5d$ do Ta.

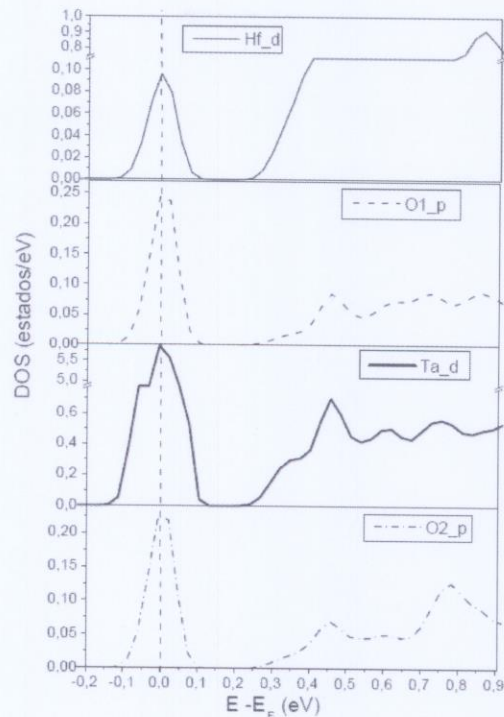


Figura 4.13: DOS do sistema do $\text{HfO}_2\text{-Ta}$ em torno do nível de Fermi ($E=0$) para os orbitais: d do átomo de Hf, p do O1, d do Ta e p do O2. Os íons em questão são os vizinhos mais próximos ao Ta. Há uma interrupção no eixo das ordenadas das curvas Ta-d e Hf-d (essa apresenta um erro de impressão, devido a quebra no eixo).

As componentes de Hf e O's têm amplitudes da mesma ordem, porém muito inferiores ao nível do Ta.

Em seguida, temos a tabela dos valores das componentes por estados ao GCE, TAB. 4.3. Somente as contribuições expressivas são mostradas.

Observamos que a principal contribuição ao CGE vem dos elétrons d para as três componentes do tensor. Isso está relacionado ao fato da maior ocupação do estado d existir em torno do nível de Fermi, como pode ser verificada na figura 4.12. Tal efeito, já era esperado, pois, como demonstrado no capítulo 3, o GCE é essencialmente definido pelos elétrons no final da banda de valência. Em geral, todas as quantidades que estimamos (TAB. 4.3) são similares à literatura [56].

Tabela 4.3: Principais componentes orbitais do gradiente de campo elétrico (GCE) no átomo de Ta na supercélula de $\text{HfO}_2\text{-Ta}$ neutra. O valor total é obtido pela soma de V_{zz} entre os estados e o interstício. As contribuições mistas e intersticial são insignificantes. Os valores são dados em $\times 10^{21} \frac{V}{m^2}$. O parâmetro de assimetria, η , no sítio do Ta também é mostrado, bem com os resultados experimentais do Ta no sítio substitucional ao Hf. Quaisquer sutis diferenças de valores são geradas por arredondamentos.

estados	V_{yy}	V_{xx}	V_{zz}	η
<i>p</i>	-6,74	-2,00	8,73	
<i>d</i>	-11,06	-3,90	14,96	0.32
Soma	-17,80	-5,90	23,69	
	REF. [60]	14	0,33	
Experimental	REF. [61]	13,9	0,34	
	REF. [62]	13,5	0,35	

Podemos confrontar nosso resultado de GCE com a experiência por meio da soma das contribuições V_{zz} , desconsiderando as porções provindas de outros estados e do interstício. Dessa maneira, somando as duas partes de V_{zz} (TAB. 4.3) seu valor é $23,7 \times 10^{21} V/m^2$. Portanto, temos que nossos resultados não estão em acordo com as medidas de CAP ($13,5\text{-}14 \times 10^{21} V/m^2$), TAB. 4.3. Em relação ao grau das distorções cristalinas no sítio do Ta, verificamos expressiva semelhança entre os valores experimentais e os nossos. Já no caso teórico da referência [56], para uma supercélula idêntica à nossa no estado de carga neutro, os valores de V_{zz} e η (24,50 e 0,29) são semelhantes ao que nós encontramos na tabela 4.3.

Através de nossas simulações junto com aquelas da referência [56, 57], além dos valores empíricos de GCE, podemos concluir que o estado de carga do sistema $\text{HfO}_2\text{-Ta}$ não é neutro e nem o Ta tem valência 5+ nas amostras citadas nas referências (REF. [60, 61, 62]) da tabela 4.3. O trabalho teórico [56] exhibe os valores GCE e η no Ta nas

supercélulas de $\text{HfO}_2\text{-Ta}$ neutra e descarregada de um elétron de 24,5, 0,29 e 13,6, 0,40, respectivamente. Pelo último valor, os autores da referência [56] assumiram que a valência do Ta mais provável no HfO_2 é $4+$ nas medidas.

4.5 Densidade de Estados e Gradiente de Campo Elétrico no Tântalo na Supercélula de 95 Átomos de HfO_2 com Vacância de Oxigênio para Diferentes Estados de Carga

Esta seção é a parte mais original do trabalho, pois não há na literatura estudos HfO_2 impurificado por Ta e vacância de O com a variação de carga desse sistema.

4.5.1 Gradiente de Campo Elétrico no Tântalo

A primeira parte de discussão dos dados da tabela 4.4 será feita individualmente sobre os 2 sítios possíveis ao Ta. Um deles é definido e representa o Ta numa posição catiônica com uma vizinhança “normal” (REF. [62, 59, 61, 56]) - chamaremos-o de **sítio regular ou sítio 1**. O outro ocorre em amostras nanoestruturadas (filmes ou partículas) e não é bem caracterizado ainda, porém verificou-se que o Ta é substitucional ao Hf e que depende crucialmente da quantidade de defeitos (REF. [61, 60]) - os ensaios experimentais revelam a vacância de O como o principal defeito -; esse sítio receberá o nome **sítio com vacância ou sítio 2**. Após abordar esses dois temas, as argumentações sobre a tabela serão gerais, sem tratar especialmente de algum dos dois sítios. Quando citados no texto os números de GCE estarão em unidades 10^{21} V/m^2 , incluindo a tabela.

Tântalo no Sítio Substitucional Regular de Hf - Sítio 1

Observando os valores de GCE obtidos da tabela 4.4, vemos que as supercélulas com 2 (2+) ou 3 (3+) elétrons retirados exibem resultados análogos às medidas de V_{zz} no sítio 1 (substitucional regular sem defeitos cristalinos): todos da ordem de 13. No estado de carga 3+, o GCE é negativo. Para η , somente a supercélula 3+ mostra bom resultado ($\eta_{exp} \sim 0,35$, $\eta_{3+} = 0,36$ e $\eta_{2+} = 0,53$). Esse sítio sempre ocorre na medida, independente do tipo de amostra empregada - seja em filmes finos, nano ou micropartículas. [60, 61, 62].

Tabela 4.4: Contribuições por camadas atômicas à maior componente (V_{zz}) do gradiente de campo elétrico no Ta no HfO_2 -Ta-vac para os *spins up* e *down* nas quatro supercélulas estudadas. Os nomes “Neutro”, “1+”, “2+” e “3+” no cabeçalho, representam os sistemas: sem a introdução ou retirada de elétron e com a exclusão de 1, 2 ou 3 elétrons, respectivamente. O GCE é a quantia a ser comparada ao valor experimental de V_{zz} (Exp.), ele é obtido pela soma das contribuições por camada por *spin* de V_{zz} teórico (Σ), incluindo o interstício (Int.). A componente mista dos estados *p* e *f* não é exibida (~ 0.1).

		Estado de carga da supercélula de HfO_2 -Ta-vacância											
		Neutro			1+			2+			3+		
Cam		<i>up</i>	<i>down</i>	Σ	<i>up</i>	<i>down</i>	Σ	<i>up</i>	<i>down</i>	Σ	<i>up</i>	<i>down</i>	Σ
p		2,35	7,40	9,76	-8,26	-8,26	-16,52	-17,63	23,40	5,77	-2,36	-2,36	-4,72
d		16,24	2,31	18,55	20,20	20,20	40,40	51,12	-35,81	15,30	-14,87	-14,86	-29,73
f		0,18	0,28	0,45	0,34	0,34	0,67	-0,84	0,40	-0,44	1,07	1,07	2,14
sd		-0,51	0,38	-0,13	-0,31	-0,31	-0,63	-4,40	-2,42	-6,82	9,77	9,77	19,55
Σ				28,56			23,81			13,81			-12,87
Int.			0,02			0,06			0,06			-0,17	
GCE			28,58			23,87			13,87			-13,03	
η			0,46			0,55			0,53			0,36	
Exp.	sítio 1:	$V_{zz} = 12,62$ [59, 60]; 13,56 [61, 64]; 13,5 [62]						$\eta = 0,49$ [59, 60]; 0,36 [61, 64]; 0,35 [62]					
	sítio 2:	$V_{zz} = 20,70$ [59, 60]; 22,7 [61, 64]						$\eta = 0,46$ [59, 60]; 0,47 [61, 64]					

Como mencionado, na referência [56] foi proposto por meio da comparação entre os valores experimentais e teóricos do GCE, que quando o Ta está nesse sítio 1 (regular), seu estado de carga (ou do sistema $\text{HfO}_2\text{-Ta}$) é 1+ no HfO_2 . Nas medidas de V_{zz} no sítio que tem uma vizinhança “normal”, sem uma quantidade expressiva de defeitos, essa análise é muito contundente. Contudo, podemos trazer uma nova proposta aos sistemas nanoestruturados de HfO_2 com a impureza de Ta: a existência de um segundo sítio substitucional vizinho a uma vacância de O com estado de carga 3+, além do próprio sítio 1 apresentado no trabalho [56] ($[\text{HfO}_2\text{-Ta}]^{1+}$: $V_{zz} = 13,6$ e $\eta_{exp} = 0,4$). Isso poderia ocorrer porque: primeiro, há a correspondência entre os valores teórico (nossos e da referência [56]) e experimental (REF. [62]: $V_{zz} = 13,5$ e $\eta = 0,35$); e, segundo, não se pode determinar experimentalmente o sinal de V_{zz} ². Dessa forma, a principal diferença de nossos resultados ($[\text{HfO}_2\text{-Ta-vac}]^{3+}$: GCE = $-13,03$ e $\eta = 0,36$) com aqueles da referência [56], estaria no sinal do GCE, que não poderia ser visualizado nas medidas de CAP. Portanto, o íon de Ta poderia estar em 2 sítios diferentes, um deles com sete O vizinhos e carga 1+ (REF. [56]) e outro com 6 O vizinhos e carga 3+, que por coincidência apresentam valores análogos de V_{zz} , impossibilitando assim a identificação por CAP de cada um deles.

Toda a discussão acima poderia ser aplicada ao estado de carga 2+, porém os valores de η e do campo magnético hiperfino (CHM), TAB. 4.5, descredenciam isso, pois não são de acordo com os valores teórico (REF. [64]) e experimentais (REF. [62, 64]). No primeiro termo (η), o valor é maior ($\eta_{exp} \sim 0,35$ $\eta_{2+} = 0,53$); e o CHM simplesmente não ocorre empiricamente no sítio cristalino em questão (enquanto teoricamente nós encontramos $-6,0$ T).

Já os outros dois sistemas, neutro e 1+, têm valores de GCE totalmente discrepantes em relação as referências experimental e teórica [62, 56], inviabilizando, assim, quaisquer análises sob a ótica do sítio 1.

Na referência experimental [62], além da medida de V_{zz} , as outras componentes do

²Na verdade é possível encontrar o sinal de V_{zz} , mas isso não é procedimento simples pois necessita-se de amostra e aparato experimental mais complexo do que as medidas convencionais por CAP.

GCE (V_{xx} e V_{yy}) foram estimadas para o Ta no sítio em questão (regular) à temperatura ambiente em amostras micrométricas - sem presença significativa de defeitos. Os valores encontrados foram: $V_{xx} \sim -4,5$; $V_{yy} \sim -9,0$; e $V_{zz} \sim 13,5$. Já os nossos resultados da supercélula 3+ ($[\text{HfO}_2\text{-Ta-vac}]^{3+}$), são: $V_{xx} = 4,11$; $V_{yy} = 8,76$; e $V_{zz} = -12,87$. Enquanto os valores teóricos da supercélula sem vacância e descarregada de 1 elétron ($[\text{HfO}_2\text{-Ta}]^{1+}$) da referência [56] são: $V_{xx} = -4,1$; $V_{yy} = -10,0$; e $V_{zz} = 14,1$. Excluindo o sinal da análise (que dá o tipo de formato da distribuição da carga no espaço), os 3 conjuntos de dados têm valores similares entre si para cada componente, embora o resultado experimental citado (REF. [62]) não seja para nanopartículas e as simulações (nossas e da referência [56]) serem extremamente distintas (estados de cargas diferentes e a presença ou não de vacância). Dessa forma, mesmo que a simetria da distribuição de carga em torno do núcleo de Ta seja diferente (ou não tão diferente) entre os casos mencionados, as componentes do tensor CGE têm módulos semelhantes. Isso corrobora a afirmação anterior, que em nanopartículas poderia haver a existência de dois sítios tão distintos levando a um mesmo valor de V_{zz} medido.

Tântalo no Sítio Substitucional de Hf com Vacância de O - Sítio 2

Focalizaremos agora no sítio 2 do Ta em amostras nanoestruturadas, que foi experimentalmente relacionado a defeitos nas subredes dos Oxigênios [60, 61, 63], com a vacância sendo a principal alteração (em detrimento de outras, como: O, Hf e a molécula de Oxigênio intersticiais). Na referência [64] foi proposto um modelo para tratar nanopartículas: há a coexistência entre dois estados de cargas diferentes (neutro e 1+) para um Ta substitucional ao Hf num sítio regular, onde o Ta com valência neutra (Ta^0) seria responsável pela segunda interação (sítio 2) e o Ta 1+ (Ta^{1+}) corresponderia ao estado de carga num sítio regular (tal como também foi apresentado em [56]). Esse modelo não considera defeitos na rede em sua formulação, exceto pela própria adição de Ta na supercélula simulada. Com isso, discutiremos sobre como uma vacância de O vizinha ao Ta (num determinado estado de carga) poderá representar a problemática do segundo sítio verificado em nanosistemas de HfO_2 .

Os valores experimentais do sítio 2 estão nas tabelas 4.4 e 4.5, nas quais, por exemplo, temos os valores $V_{zz} \sim 22,7_3$, $\eta = 0.47_3$ e $CHM=11,2_3$ T da referência [64]. Confrontando essas quantias com nossos resultados da tabela 4.4, verificamos que a melhor adaptação dar-se-á entre os cálculos “Neutro” ($[HfO_2-Ta-vac]^0$: $GCE= 28,58$ e $\eta = 0.46$ e $CHM= 5,3$ T) ou “1+” ($[HfO_2-Ta-vac]^{1+}$: $GCE= 23,87$ e $\eta = 0.55$ e $CHM=0$). Numa primeira análise, a supercélula descarregada de 1 elétron tem o melhor resultado experimental para V_{zz} , mas η e principalmente o CHM estão aquém dos valores experimentais, com o primeiro (η) sendo superior e o segundo não existindo, graças ao número par de elétrons na simulação. Como os resultados empíricos (REF. [61, 63]), mostram interação magnética e isso não é possível no sistema 1+, então, ele foi automaticamente descartado. Portanto, ficamos com a supercélula neutra, pois apresenta CHM e η são mais ajustado às medidas, embora, V_{zz} simulado seja $\sim 20\%$ maior com resultados experimentais [61, 64].

Modelamos o problema do Ta em HfO_2 monoclinico (nanoestruturado) levando em conta uma vacância de O para uma supercélula com vários estados de cargas distintos. Mesmo que provavelmente o número de vacâncias que empregamos seja muitíssimo inferior ao problema real, não poderíamos deixar de considerá-las, pois como descrito na referência experimental [61] elas são os defeitos cristalinos mais importantes (ainda mais em amostras da ordem de 5 nm, como é o caso da referência [61]). Dessa forma, representamos a vizinhança na qual o Ta está inserido de forma mais realística àquela apresentada na referência [64] (que negligência vacância e o estado de carga do Ta é neutro) - que pode funcionar melhor para amostras que de alguma forma apresentem um segundo sítio não associado às vacâncias de O. Portanto, acreditamos que nossa proposição é a melhor representação até o momento dos sistemas nanoestruturados de HfO_2 dopado com Ta.

A diferença de 20% no GCE entre os resultados experimental (REF. [61]) e da nossa simulação poderia estar associada ao Oxigênio excluído da supercélula e/ou ao número de vacâncias vizinhas ao Ta. Nós retiramos um O de coordenação 4, fundamentalmente pela proximidade ao Ta. Contudo, no caso do HfO_2 monoclinico puro para o estado neutro foi verificado que vacância originada do conjunto de 3 ânions é um pouco mais favorável que aquela oriunda do grupo de 4 Oxigênios [74]; e isso se acentua na simulação do estado

Tabela 4.5: Campo hiperfino magnético (CHM) no Ta e os momentos magnéticos (μ) totais das supercélulas (μ_{SC}), intersticiais (μ_{Int}) e nas esferas dos íons de O e Ta para os 4 estados de cargas distintos do sistema HfO₂-Ta-vac. Os μ 's do O mostrados são os maiores de todos os constituintes da supercélula (exceto pelo Ta) e são íons diferentes nas 4 simulações. Os resultados teóricos (Teo.) dizem respeito a uma simulação sem vacância de Oxigênio. O valor experimental (Exp.) de CHM é mostrado.

	Estado de carga da supercélula de HfO ₂ -Ta-vacância			
	Neutro	1+	2+	3+
μ_O	0,015 μ_B	0	0,022 μ_B	0
μ_{Ta}	0,307 μ_B	0	0,290 μ_B	0
μ_{Int}	0,570 μ_B	0	0,573 μ_B	0
μ_{SC}	1 μ_B	0	1 μ_B	0
CHM	5,3 T	0	-6.0 T	0
Teo. (REF. [64])	[HfO ₂ -Ta] ⁰ : $\mu_{Ta} = 0,34$; $\mu_{SC} = 1$; CHM = 11.8 T			
Exp. (REF. [64])	CHM = 11.2 T			

de carga 1+ [74]. Um outro enfoque, poderia ser a simulação de um Oxigênio intersticial vizinho ao Ta. Portanto, para uma representação mais realística, aumentando o número de vacâncias e considerando outros defeitos, a simulação de filmes seria ideal.

Toda essa argumentação é importante para aumentar o conhecimento local de sistemas nanoscópicos de HfO₂.

Discussões Gerais

Na tabela 4.5, temos as contribuições CHM e momento magnético (μ). A existência das grandezas dependentes de spin assumem quantias distintas de zero quando o número de elétrons é ímpar [64], pois sempre haverá um elétron desemparelhado (como pode ser

visto nas densidades de estados totais, FIG. 4.14) - esse é o caso das supercélulas neutra (Ta^{5+}) e $2+$ (Ta^{3+}). Já se o número de elétrons total da supercélula for par, o estado fundamental magnético será diamagnético (DOS, FIG. 4.14) - o que ocorre nas supercélulas $+1$ (Ta^{4+}) e $+3$ (Ta^{2+}). Naturalmente, o íon de Ta não exibe momento magnético. Contudo, apesar da limitação na física do problema montado (números de elétrons par ou ímpar definindo o estado fundamental magnético do sistema), esses cálculos podem ajudar a mostrar as propriedades de um sistema que por concepção seria diamagnético (HfO_2) e não o é; as referências [64, 77] são um bom exemplo dessa questão.

Confrontado nossos resultados de momentos magnéticos (TAB. 4.5) da supercélula, na esfera do Ta e no interstício (nos sistemas de número de elétrons ímpares) com aqueles de um ambiente sem vacância (REF. [64]), vemos uma excelente correspondência (todos da ordem de $\sim 0,3 \mu_B$). Isso implica que a vacância de O não tem expressiva interferência direta no μ_{Ta} . Esse resultado concorda com a previsão teórica anterior no HfO_2 puro [77], na qual foi mostrado que vacâncias de qualquer um dos dois O distintos não levam a momento magnético no HfO_2 puro (e sim as vacâncias de Hf). Dessa forma, além das vacâncias não serem geradoras de momento magnético, elas não transfeririam *spin*. Portanto, o CHM medido no Ta nas amostras nanoscópicas, não é fruto do ordenamento magnético ocorrido pela mediação de vacâncias de O, e sim, algum outro efeito responde pela magnetização da matriz de HfO_2 que alinharia os μ localizados (que são compostos pelo μ_{Ta} e pela possível existência de μ gerado por defeitos). A retirada de 2 elétrons não muda o valor absoluto de CHM (o sinal é contrário), isso pode implicar que as alterações no estado de carga no Ta não influem essencialmente nem no CHM no Ta e nem na magnetização da rede.

Mas quando comparamos o módulo do CHM, nossos resultados (TAB. 4.5) são a metade dos valores teórico e experimental (REF. [64]); essa questão torna-se mais intrigante porque os momentos magnéticos locais do Ta são bem semelhantes. No Ta, a origem do CHM é a diferença nas densidades de *spins up* e *down* no núcleo (campo hiperfino de contato de Fermi), essa descompensação de spin no núcleo pode ser gerada de várias formas (momentos magnéticos localizados do próprio íon, momento dos elétrons de

condução e etc); como nosso sistema é bem complexo, os efeitos de descompensação são possivelmente diferentes em relação ao ocorrido na referência [64]. Esses efeitos poderiam estar relacionados ao uso da vacância de coordenação 4 ou a componente orbital do campo (que tem sinal oposto ao campo de contato) devido ao elétron d localizado ao Ta. Além disso, também existe a dificuldade da DFT prever com grande precisão uma grandeza tão sensível quanto o CHM. A discussão mais profunda do CHM não é o escopo desse trabalho no momento.

Como proposto na seção (4.2) de procedimento de cálculo, a impureza deveria ser o principal átomo a sofrer as consequências da mudança do estado de carga da supercélula. Isso pode ser verificado diretamente na densidade de estados (subseção 4.5), no GCE e nas suas componentes (TAB. 4.4) que sofrem mudanças expressivas com a variação da carga. Ou mesmo nos valores de momento magnético, tabela 4.5, porque, só o íon de Ta contribui com 30% de todo o momento magnético da supercélula, enquanto a segunda maior porção vem de um O vizinho e é 20 vezes menor. A parcela dos outros 94 íons é da ordem de 11%. A contribuição intersticial não pertence a nenhum átomo, porque está fora das esferas circundantes dos íons; os elétrons gerados dessa porção são tratados como livres na metodologia LAPW.

As contribuições do GCE são ferramentas poderosas para observarmos as alterações da simetria da densidade de carga que (localmente) envolve o núcleo de Ta. Isso acontece justamente porque a medida que os elétrons vão sendo excluídos da supercélulas (saindo das proximidades do Ta) um rearranjo posicional, buscando a configuração de mínima energia, ocorre e assim uma nova distribuição é obtida. Na tabela 4.4, vemos que ocorrem expressivas alterações nos valores das contribuições de V_{zz} para as várias supercélulas e em todos os casos a distribuição de carga de caráter d é a principal. Também podemos observar o efeito do número de elétrons nas componentes por $spin$ de V_{zz} , pois quando ele é par as parcelas $spin$ e $down$ são análogas e quando é ímpar, elas assume valores distintos. Como descrito acima, em contraposição ao GCE, o CHM parece não sofrer expressiva mudança com as alterações locais na densidade eletrônica devido às translações dos íons (principalmente do O vizinhos), que são motivadas pela retirada de cargas do sistema

HfO₂-Ta-vac.

Simulamos as supercélulas de HfO₂-Ta-vac carregadas com 1 ou 2 elétrons, pois existem trabalhos (por exemplo, REF. [75, 76]) que mostram cálculos de HfO₂ puro monoclinico com vacância para cinco estados de carga: neutro, adição e exclusão de um ou dois elétrons. Os resultados encontrados para V_{zz} e η nas supercélulas com o incremento de 1 ([HfO₂-Ta-vac]¹⁻) ou 2 ([HfO₂-Ta-vac]²⁻) elétrons são, respectivamente: 38,67 e 0,91; 33,81 e 0,38. Exceto por η no caso [HfO₂-Ta-vac]²⁻, eles são totalmente incompatíveis a literatura (tanto para os quantias experimentais e teóricos), TAB. 4.4. Novamente, devido a quantidade de elétron desemparelhados temos ou não a existência de CHM, nos valores de 0,03 e 28,16 T, respectivamente para [HfO₂-Ta-vac]¹⁻ e [HfO₂-Ta-vac]²⁻. Como pode ser visualizado na tabela 4.5, esses valores de CHM estão em desacordo com quaisquer números que nós encontramos para os sistemas com exclusão de elétrons ou com as previsões anteriores (empíricas e simuladas). Então, não estenderemos mais a argumentação sobre essas duas simulações.

Figura 4.14: Densidade de estados total para cada uma das 4 supercélulas simuladas. Vemos que a remoção de elétrons causa mudanças no nível Fermi dependendo da quantidade de carga excluída. Quando esse número é par ou zero (neutro ou +2), observamos uma descompensação nas curvas do spin da densidade de estados (figuras 4.14 à esquerda). Tal como discutido na seção anterior, isso ocorre justamente porque o número total de elétrons da supercélula é ímpar, implicando em momento magnético (1 μ_B) e campo hiperfino. Já quando há a retirada de 1 ou 3 elétrons, os sistemas mostram-se não magnéticos (gráficos 4.14 à direita), da mesma maneira que ocorre no HfO₂ com vacância e sem a inserção do Ta [77].

No DOS da supercélula neutra (superior à esquerda na FIG. 4.14), verificamos comportamento *half metallic* por meio dos estados do Ta que definem o nível de Fermi (FIG. 4.15), tal como nos nossos cálculos do sistema somente com Ta ([HfO₂-Ta] - seção 4.4) e nos trabalhos anteriores [56, 57, 78]. Todas as outras 3 curvas mostram característica metálica (FIG. 4.14), essa questão será discutida à frente. No cálculo [HfO₂-Ta-vac]²⁻, a diferença entre as curvas dos dois spins se dá principalmente nos primeiros estados ocupados logo abaixo do nível Fermi (gráfico menor superior das figuras 4.14 à esquerda). Esses estados, além daqueles exatamente no nível de Fermi são responsáveis pelo momento magnético das supercélulas [HfO₂-Ta-vac]¹⁻ e [HfO₂-Ta-vac]²⁻.

Visualizando os gráficos da figura 4.14 em sentido horário partindo do cálculo neutro até a simulação com a retirada de 3 elétrons, vemos que gradativamente o nível

de Fermi vai “subindo” no sentido da banda de condução, pois os estados da parte mais

4.5.2 Densidade de Estados

Nos próximos conjuntos de gráficos de densidade de estados (DOS), haverá 4 figuras em cada grupo. Onde as curvas da direita sempre representarão as supercélulas neutra ($[\text{HfO}_2\text{-Ta-vac}]^0$) e com a exclusão de 2 elétrons ($[\text{HfO}_2\text{-Ta-vac}]^{2+}$). Enquanto à direita, o leitor visualizará os resultados das simulações com a exclusão de 1 ($[\text{HfO}_2\text{-Ta-vac}]^{1+}$) ou 3 ($[\text{HfO}_2\text{-Ta-vac}]^{3+}$) elétrons.

Nas figuras 4.14 é mostrada a densidade de estados total para cada uma das 4 supercélulas simuladas. Vemos que a remoção de elétrons causa mudanças no nível Fermi dependendo da quantidade de carga excluída. Quando esse número é par ou zero (neutro ou +2), observamos uma descompensação nas curvas de *spins* da densidade de estados (figuras 4.14 à esquerda). Tal como discutido na seção anterior, isso ocorre justamente porque o número total de elétrons da supercélula é ímpar, implicando em momento magnético ($1 \mu_B$) e campo hiperfino. Já quando há a retirada de 1 ou 3 elétrons, os sistemas mostram-se não magnéticos (gráficos 4.14 à direita), da mesma maneira que ocorre no HfO_2 com vacância e sem a inserção do Ta [77].

No DOS da supercélula neutra (superior à esquerda na FIG. 4.14), verificamos comportamento *half metallic* por meio dos estados do Ta que definem o nível de Fermi (FIG. 4.15), tal como nos nossos cálculos do sistema somente com Ta ($[\text{HfO}_2\text{-Ta}]$ - seção 4.4) e nos trabalhos anteriores [56, 57, 78]. Todas as outras 3 curvas mostram característica metálica (FIG. 4.14), essa questão será discutida à frente. No cálculo $[\text{HfO}_2\text{-Ta-vac}]^{2+}$, a diferença entre as curvas dos dois *spins* se dá principalmente nos primeiros estados ocupados logo abaixo do nível Fermi (gráfico menor superior das figuras 4.14 à esquerda). Esses estados, além daqueles exatamente no nível de Fermi são responsáveis pelo momento magnético das supercélulas $[\text{HfO}_2\text{-Ta-vac}]^0$ e $[\text{HfO}_2\text{-Ta-vac}]^{2+}$.

Visualizando os gráficos da figura 4.14 em sentido horário partindo do cálculo neutro até a simulação com a retirada de 3 elétrons, vemos que gradativamente o nível de Fermi vai “subindo” no sentido da banda de condução, pois os estados da parte mais baixa dessa banda vão se “desprendendo” do resto da banda e sendo ocupados. Esses

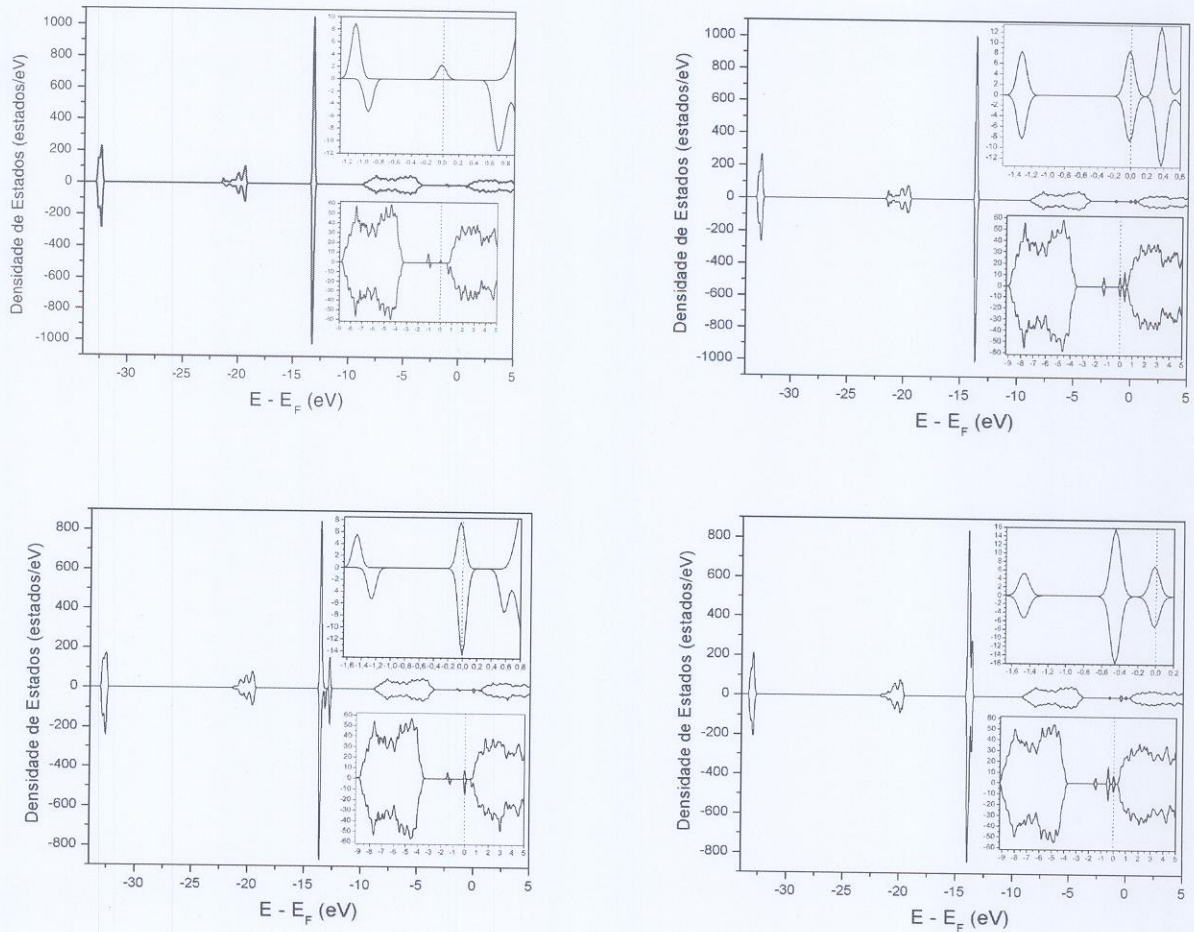


Figura 4.14: Densidade de estado total da supercélula de $\text{HfO}_2\text{-Ta-vac}$ nos vários estados de cargas simulados. Os dois gráficos da esquerda correspondem aos estados “neutro” e “2+”, onde o número total de elétrons das supercélulas é ímpar. Já as figuras da direita são dos cálculos com a exclusão de 1 (“1+”) ou 3 (“3+”) elétrons (carga total da supercélula par). Os gráficos menores realçam a região do nível de Fermi, que é definido como o zero da energia (traço vertical).

estados são bem localizados em energia, estando logo acima e abaixo do nível de Fermi e são formados justamente pelos estados d dos cátions vizinhos a vacância [74, 77], tendo aqui como principal componente o nível d do Ta (FIG. 4.16).

Na figura 4.15 está a densidade de estados total projetada sobre o íon de Ta para

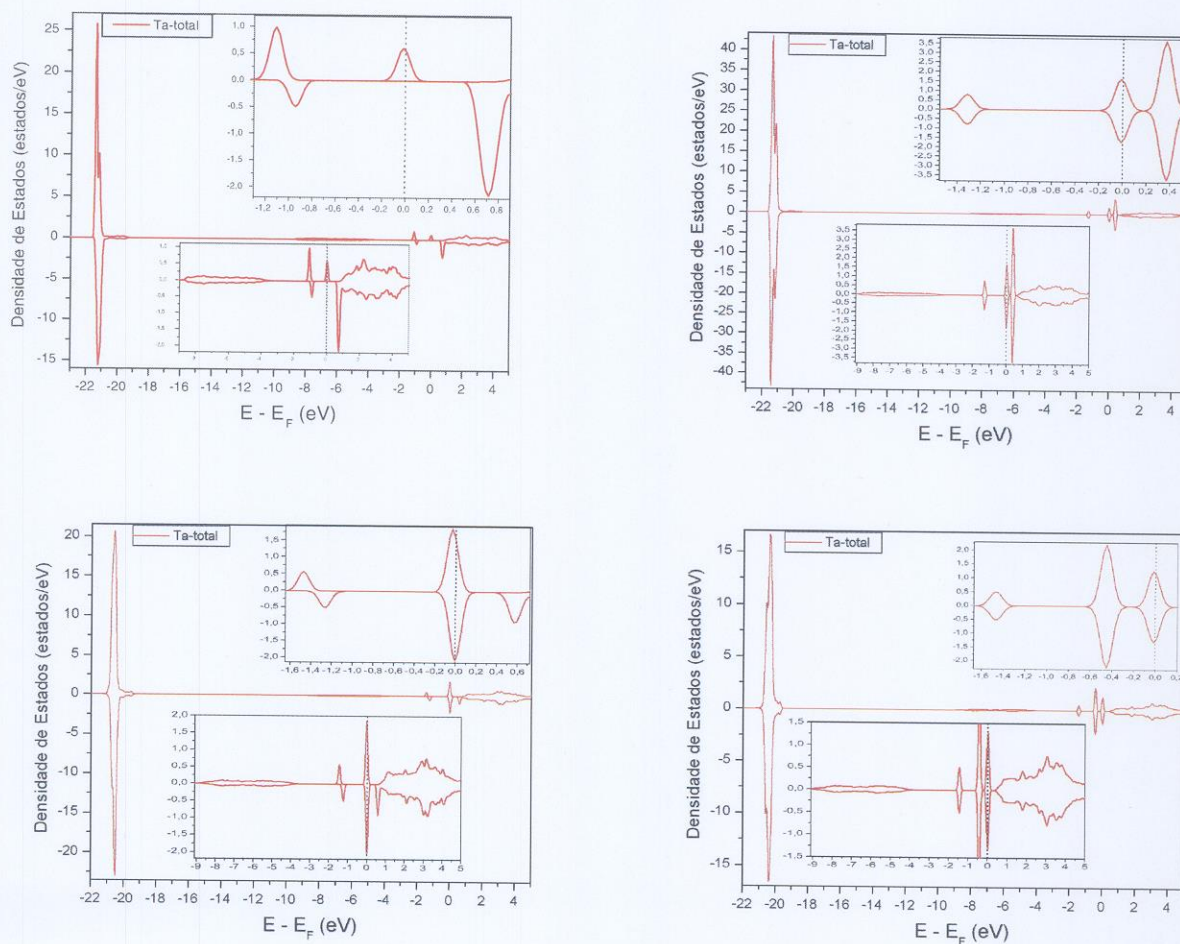


Figura 4.15: Densidade de estado total projetada no íon de Ta na supercélula de $\text{HfO}_2\text{-Ta-vac}$ para os vários estados de cargas simulados. Os dois gráficos da esquerda correspondem aos estados “neutro” e “2+” (número de elétrons é ímpar). As figuras da direita são dos cálculos com a exclusão de 1 (“1+”) ou 3 (“3+”) elétrons (carga total par). Os gráficos menores realçam a região da energia de Fermi, que é definida como zero (traço vertical).

os 4 estados de carga. Obviamente, esse conjunto de gráficos mostra curvas análogas à densidade total da supercélula (FIG. 4.14). Na região do nível de Fermi (gráficos em destaque na figura 4.15), temos que os estados do Ta são muito importantes. Porque primeiro, igualmente aos outros cátions vizinhos a vacância, o Ta mostra aqueles estados que são característicos de um cátion devido à perda de um O próximo (tal como discutido

no parágrafo anterior) e que estão localizados abaixo e acima do nível Fermi - veremos que esses estados (ocupados ou não) são de característica d , FIG. 4.16. E segundo, como o Ta é uma impureza de tipo n (pois tem um elétron a mais na sua camada $5d$, $5d^3$, enquanto o Hf é $5d^2$), ele adiciona níveis preenchidos na parte de baixo da banda de condução, alterando assim o nível de Fermi - da mesma maneira como pode ser verificado nos cálculos de HfO_2 com Ta e sem vacância [64, 78]. Resultados anteriores dos sistemas HfO_2 com vacância neutro ou descarregados mostram que elas não definem um novo nível de Fermi [74, 77], pois adicionam estados ocupados no meio do *gap* do HfO_2 e desocupados na parte debaixo da banda de condução, onde já está o nível de Fermi no HfO_2 puro. Portanto, a característica metálica das nossas supercélulas de HfO_2 -Ta-vac vem primordialmente da impureza de Ta.

Adiante temos as contribuições parciais por camadas da densidade de estados projetada no Ta, FIG. 4.16. Como esperado e para todos os estados de carga, vemos os níveis f bem localizados e significativamente abaixo do nível de Fermi e os estados s e p têm pequenas contribuições na região de valência. Embora para os estados p , essas diminutas ocupações impliquem em valores importante ao V_{zz} (TAB. 4.4).

Os aspectos principais da densidade de estados desses sistemas (em torno do nível de Fermi) se dão pelos estados d do Ta - linha azul clara nas figuras 4.16 -, mais especificamente os $5d$. Isso é confirmado pois essas curvas d têm a mesma forma dos DOS's total (FIG. 4.14) e projetados no Ta (FIG. 4.15). Além disso, os estados bem localizados que se “desgarram” da banda de condução e tornam-se ocupados a medida da exclusão dos elétrons das supercélulas são d . Como a principal contribuição a V_{zz} no Ta é oriunda desses estados na região de valência, ela sofre expressivas mudanças com a retirada de elétrons do sistema HfO_2 -Ta-vac (TAB. 4.4). Os estados s , p e d estão hibridizados em várias faixas de energia, por isso na região de valência há uma ocupação pequena no nível p que gera uma componente importante para V_{zz} (TAB. 4.4). Da mesma forma, a hibridização entre os níveis s e d em torno da energia de Fermi é responsável pela contribuição mista sd ao V_{zz} , que exhibe valores significativos nos sistemas $[\text{HfO}_2\text{-Ta-vac}]^{2+}$ e $[\text{HfO}_2\text{-Ta-vac}]^{3+}$ (TAB. 4.4).

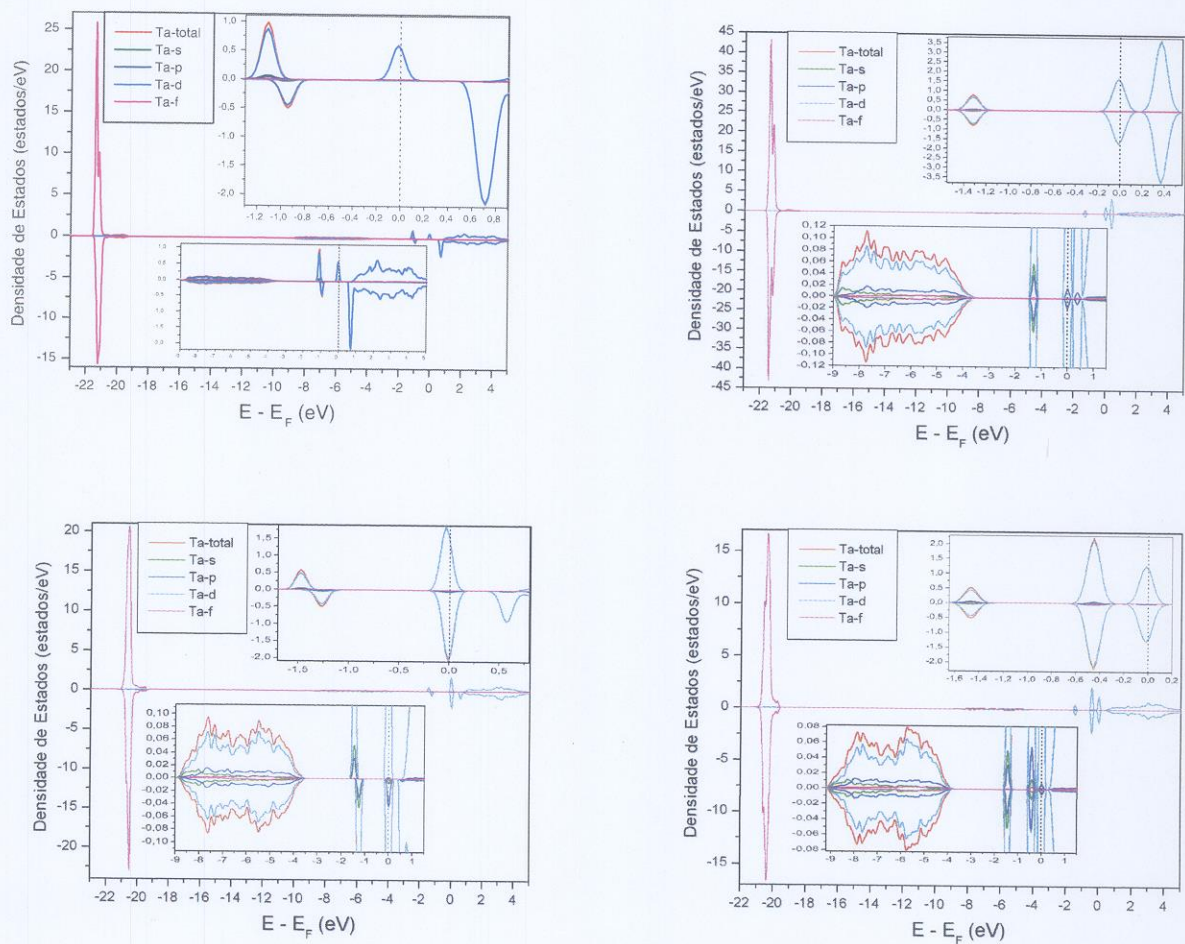


Figura 4.16: Contribuições parciais da densidade de estado total do íon de Ta na supercélula de $\text{HfO}_2\text{-Ta-vac}$ nos vários estados de cargas simulados. Os dois gráficos da esquerda correspondem aos estados “neutro” e “2+” (número de elétrons é ímpar) e os dois à direita são dos cálculos “1+” e “3+” (carga total par). Os gráficos menores realçam a região da energia de Fermi, que é definida como zero no eixo das abcissas (traço vertical).

Ainda nas figuras 4.16, temos os estados de caráter $5d$ que são esparramados (-9 a -4 eV) e têm pequena ocupação (intensidade da curva), eles estão na faixa de energia da banda característica do HfO_2 . Embora os subníveis d não sejam apresentados, podemos dizer que eles são totalmente degenerados, os cinco são verificados nas mesmas energias e em geral são igualmente populados.

Capítulo 5

Conclusão e Perspectivas

Por meio de cálculos de primeiros princípios usando metodologia APW+lo para resolver o hamiltoniano de Kohn-Sham no cristal, estudamos a estrutura eletrônica de dois sistemas óxidos individualmente, focalizando no gradiente de campo elétrico (GCE) de impurezas adicionadas ao sistemas e na densidade de estados desses compostos. A escolha das impurezas simuladas foi feita segunda a necessidade de reprodução dos experimentos de correlação angular perturbada (CAP), que determina em núcleos sondas (nossas impurezas) o GCE. Assim, os sistemas investigados mais importantes foram o Óxido de Zinco duplamente impurificado por Co e Cd (ZnO-Co-Cd) e o Óxido de Háfnio impurificado por Ta e com vacância de Oxigênio (HfO₂-Ta-vac). No primeiro, a questão chave é compreender o por que dos resultados de CAP com ¹¹¹Cd em amostras sucessivamente impurificadas por Co não apresentarem variações no parâmetro de assimetria (η) e na maior componente do tensor GCE (V_{zz}). Já a discussão primordial no nosso cálculo do sistema de HfO₂-Ta-vac foi pontuada pela presença de dois sítios cristalinos distintos na sonda de ¹⁸¹Ta no HfO₂, que implicam em η e V_{zz} diferentes nos resultados de CAP em amostras nanoestruturadas desse óxido; a questão se torna mais interessante pois é conhecido por meio de medidas de CAP realizadas em partículas maiores (e em filmes espessos também) que o ¹⁸¹Ta só apresenta um sítio.

O estudo de ZnO impurificado por Co e/ou Cd foi feito pela introdução nas supercélulas de ZnO de uma impureza individualmente ou juntas (Cd e Co sendo vizinhos).

Observamos que o GCE no Cd nas supercélulas com e sem Co são muito similares. A presença do Cd praticamente não altera a densidade de estados no ZnO puro e assim o sistema ZnO-Cd continua semiconductor, pois as principais mudanças oriundas do Cd são estados internos afastados no nível de Fermi. Contudo quando o Co é adicionado (ZnO-Co e ZnO-Cd-Co), há uma expressivamente modificação na densidade de estados do ZnO puro ou com Cd, pois os sistemas com Co migram para a característica *half metallic* - mas isso não gera mudanças no GCE. Isso se deve ao estado *d* do Co que definem o nível de Fermi na parte inferior da banda de condução. Além disso, distribuição de carga em volta do Cd quando um Co é inserido na supercélula não muda significativamente, pois o GCE e η no Cd tem o mesmo valor nas supercélulas de ZnO-Cd e ZnO-Cd-Co. O mesmo ocorre ao ^{111}Cd na medidas CAP com e sem Co nas amostras. Experimentalmente, isso implica que o Co não deve alterar a valência do Cd e a acomodação dos vizinhos ao Cd diante da introdução de Co na amostra deve ser pequena. Justamente por nossas simulações, verificamos essas duas questões; no primeiro caso, os cálculos somente com Cd em supercélulas sem Co com vários estados de carga, mostraram que o GCE no Cd para o estado de carga neutro (Cd^{2+} no ZnO) é idêntico à supercélula com Co (ZnO-Cd-Co) e ao GCE experimental (com ou sem Co). Na introdução somente do Cd no ZnO vimos que ocorre o afastamento dos átomos vizinhos, que principalmente é mais proeminente nos Oxigênios primeiros vizinhos, contudo com a adição do Co (como segundo vizinho ao Cd), as posições de equilíbrio entre os ânions e a sonda de Cd praticamente não mudam em relação ao sistema ZnO-Cd. Portanto, a transformação na simetria da densidade eletrônica que circunda o Cd devido a inserção do Co no ZnO não ocorre ou não é percebida pelo mesmo.

Para melhorar as curvas de densidade de estados (devido as falhas intrínsecas da parametrização do funcional de troca e correlação) nos casos com Co no ZnO (ZnO-Co e ZnO-Cd-Co), isto é, mudar a característica condutora que elas apresentaram, pois resultados experimentais no sistema ZnO-Co exibem *gap*, usaremos a correlação local (U) para os cátions dessas supercélulas em cálculos futuros. Ela também poderá ser aplicada nas simulações de outros átomos magnéticos no ZnO, pois nesse composto com

as impurezas de Fe, Mn, Ni, Va foi visto no grupo de Interações Hiperfinas do Ipen por medidas CAP que as amostras de ZnO com 5% dessas impurezas magnéticas não mostraram nenhuma alteração no valor do GCE no ^{111}Cd em relação às amostras de ZnO pura e impurificadas por Co. Da mesma forma como nos nossos cálculos do ZnO-Cd e ZnO-Cd-Co, a resposta para isso poderá estar na não modificação do estado de carga do Cd e das distâncias do Cd ao seus primeiros vizinhos após a inserção da impurezas magnéticas. Então, essas simulações poderão ser a extensão do trabalho dessa tese com ZnO-Co.

As amostras de ZnO impurificadas por Co mantiveram a mesma fase cristalográfica até a fração de 30% de Co, todas foram medidas por PAC, exibindo o mesmo V_{zz} e η . Lembrando que um ponto catiônico da estrutura (hexagonal) desse óxido tem 12 cátions segundos vizinhos divididos em 3 grupos de átomos não equivalentes. Dessa forma, na prática, as três simetrias pontuais poderiam ser ocupadas homogeneamente. Embora, como mencionado, o GCE não tenha sofrido alterações sob a sistemática dopagem durante o processo de medida, as simulações com mais átomos de Co juntos nas diferentes posições catiônicas vizinhas ao Cd poderiam uma próxima etapa interessante na investigação do ZnO-Cd-Co.

Nas simulações de HfO_2 na fase monoclinica verificamos que os resultados da célula pura e impurificada por Ta com estado de carga neutro estão em acordo com as previsões teóricas: a densidade de estados (DOS) do HfO_2 puro mostrou *gap* inferior ao experimental (falha no funcional de troca e correlação); enquanto que, com a impureza de Ta no estado neutro, gerou um nível semipreenchido na parte inferior da banda de condução e o valores de V_{zz} e η não são condizentes com os resultados experimentais do sítio regular substitucional do Ta em Hf. Dessa incongruência, trabalhos anteriores simularam o estado de carga 1+ (graças a exclusão de 1 elétron da supercélula) no sistema HfO_2 -Ta e encontraram números para V_{zz} e η excelentes em relação ao experimento.

Na parte mais relevante no estudo do HfO_2 aqui apresentado, estão as análises do sistema com vacância (HfO_2 -Ta-vac), que teve objetivo de aumentar a compreensão sobre amostras nanoestruturadas de HfO_2 . Mais especificamente essas amostras quando

medidas com CAP por meio do núcleo sonda de ^{181}Ta exibem duas interações hiperfinas, levando a dois valores de GCE, um deles é bem estabelecido e visto em todas as amostras que já foram medidas, já o outro foi associado a defeitos de vacâncias de O. Assim, simulamos essas vacâncias por meio da retirada do O mais próximo ao Ta no HfO_2 e vários estados de cargas foram considerados - do neutro até a retiradas de 3 elétrons da supercélula (pois defeitos, temperatura, tamanho da partícula podem ocasionar perda de elétrons para a rede). Em todos os cálculos das supercélulas do $\text{HfO}_2\text{-Ta-vac}$ nos vários estados de carga, observamos que as principais modificações (componentes por camadas de V_{zz} , η , campo hiperfino magnético, DOS) se davam no átomo de Ta. Daí, por meio da comparação dos resultados teóricos e experimentais de V_{zz} , η e campo hiperfino magnético, inferimos as características dos dois sítios em nanoestruturas. Portanto, o sítio que é sempre visualizado (em amostras maiores ou nanoscópicas) corresponde ao Ta sem vacância com estado de carga 1+ (resultado da literatura) e ao Ta primeiro vizinho a uma vacância de O com a perda de 3 elétrons (Ta^{3+}) para a rede; já no sítio específico de sistemas “pequenos”, o Ta seria associado a uma vacância com estado de carga neutro. Medidas em baixas temperaturas, devido a pequena mobilidade dos elétrons, em nanoamostras colaborariam para verificação desses estados de carga.

Na sequência deste trabalho, a simulação de um filme fino de HfO_2 impurificado por Ta poderia ser interessante, pois representaria os efeitos de superfície de filmes e nanopartículas, onde várias imperfeições na rede e em número expressivo poderiam ser considerados. Esse sistema seria muito mais complexo ao que nós empregamos aqui (apenas um vacância vizinha o Ta), mas ajudaria a testar o modelo proposto. Também na linha de filmes, uma outra simulação que é bem importante, seria a adição de Fe e Ta em superfícies de HfO_2 , pois algumas medidas recentes de CAP com ^{181}Ta em filmes de HfO_2 impurificado com Fe tem mostrado sistematicamente um terceiro sítio originado de uma interação hiperfina elétrica e magnética combinadas, com as presenças de GCE e campo hiperfino magnético.

Bibliografia

- [1] BLAHA, P.; SCHWARZ, K.; MADSEN, G.K.H.; KVASNICKA, D.; LUITZ, J. **WIEN2k: An Augmented Plane Waves + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties.** Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Wien, Austria. 2001. Disponível em: <<http://www.wien2k.at/>>.
- [2] IGAMI, M.P.Z.; ZARPELON, L.M.C. **Guia:** para preparação de dissertações e teses. São Paulo. Brasil. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2002. Disponível em: <<http://www.ipen.br/biblioteca/guias.htm>>
- [3] SCHWARZ, K.; BLAHA, P. Solid state calculations using WIEN2k. **Computational Materials Science**, v. 28, p. 259, 2003.
- [4] SCHWARZ, K.; BLAHA, P.; TRICKEY, S.B. Solid state calculations using WIEN2k. **Molecular Physics**, v. 108, p. 3147, 2010. Disponível em: <http://publik.tuwien.ac.at/files/PubDat_189303.pdf>.
- [5] COTTENIER, S. **Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods:** a step-by-step introduction. Instituut voor Kern - en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium. 2002. ISBN 90-807215-1-4. Disponível em: <<http://www.wien2k.at/reg-user/textbooks>>.(um
- [6] CAPELLE, K. A bird´s eye view of density-functional theory. **Condensed Matter**, p. 1-43, 2005. Disponível em: <<http://arxiv.org/abs/cond-mat/0211443>>.
- [16] SCHWARZ, K.; BLAHA, P.; MADSEN, G.K.H. Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences **Computer Physics Communications**, v. 147, p. 71, 2002.

- [7] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev.**, v. 136, n. 3B, p. B864-B871, 1964. Section B.
- [8] KOHN, W.; SHAM, L.J. Self-consistent equations including exchange and correlations effects. **Phys. Rev.**, v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138, 1965. Section A.
- [9] DUARTE, H. A. Índices de reatividade química a partir da teoria do funcional de densidade. **Química Nova**, v. 24, n. 4, p. 501-508, 2001.
- [10] SINGH, D.J. **Planewaves, pseudopotentials and LAPW method**. Dordrecht, Netherlands: Kluwer, 1994.
- [11] VIANA, J.D.M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S.; **Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional**. São Paulo. Brasil: Livraria da Física, 2004.
- [12] TRAN, F.; LASKOWSKI, R.; BLAHA, P.; SCHWARZ, K. Performance on molecules, surfaces, and solids of the Wu-Cohen GGA exchange-correlation energy functional. **Phys. Rev. B**, v. 75, p. 115131, 2007.
- [13] D. M. CEPERLEY; B. J. ALDER. **Phys. Rev. Letters**, v. 45, p. 566, 1980.
- [14] PERDEW, J.P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Phys. Rev. Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865-3868, 1996.
- [15] WU, Z.; COHEN, R.E. More accurate generalized gradient approximation for solids. **Phys. Rev. B**, v. 73, p. 235116, 2006.
- [16] SCHWARZ, K.; BLAHA, P.; MADSEN, G.K.H. Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences **Computer Physics Communications**, v. 147, p. 71, 2002.
- [17] HU, S.; YAN, S.; ZHAO, M.; MEI, L. First-principles LDA+U calculations of the Co-doped ZnO magnetic semiconductor. **Phys. Rev. B**, v. 73, p. 245205, 2006.

- [18] ANISIMOV, V.I.; SOLOVYEV, I.V.; KOROTIN, M.A.; CZYŻYK, M.T.; SAWATZKY, G.A. Density-functional theory and NiO photomission spectra. **Phys. Rev. B**, v. 48, n. 23, p. 16929-16934, 1993.
- [19] NOVÁK P. Notes about double-counting corrections in orbital potential: expression for total energy in LDA+U methods. 2001. Disponível em: <<http://www.wien2k.at/reg-user/textbooks>>.
- [20] NOVÁK P. Notes about crossterm (spin-up/dn in SO-calculations) corrections in orbital potential: LDA+U, energy and potencial, why there is *spin* nondiagonal part and what is its form. 2003. Disponível em: <<http://www.wien2k.at/reg-user/textbooks>>.
- [21] NOVÁK P. Notes about orbital potential in WIEN2k: orbital package in WIEN. 2002. Disponível em: <<http://www.wien2k.at/reg-user/textbooks>>.
- [22] ROLLMANN, G.; ROHRBACH, A.; ENTEL, P.; HAFNER, J. First-principles calculation of the structure and magnetic phases of hematite. **Phys. Rev. B**, v. 69, p. 165107-1/165107-12, 2004.
- [23] TORUMBA, D.; COTTENIER, S.; VANHOOF, V.; ROTS, M. Hyperfine interactions at lanthanide impurities in Fe. **Phys. Rev. B**, v. 74, p. 014409, 2006.
- [24] NOVÁK P. Notes about spin-orbit: calculation of spin-orbit coupling. 2003. Disponível em: <<http://www.wien2k.at/reg-user/textbooks>>.
- [25] BLAHA, P.; SCHWARZ, K.; FABER, W.; LUITZ, J. Calculation of electric field gradients in solids: How theory can complement experiment **Hyperfine Interactions**, v. 126, p. 329, 2000.
- [26] BLAHA, P.; SCHWARZ, K.; HERZIG, P. First-Principles Calculation of the Electric Field Gradient of Li₃N **Physical Review Letters**, v. 54, p. 1192, 1985.

- [27] KOCH, K.; COTTENIER, S. **Analysis of an Electric-Field Gradient (EFG): the EFG-switch in LAPW2**. 2006. Disponível em: <<http://www.wien2k.at/reg-user/textbooks>>.
- [28] KOCH, K. **Crystal structure, electron density and chemical bonding in inorganic compounds studied by the Electric Field Gradient**. 2009. Tese (Doutorado). Max-Planck-Institut für chemische Physik fester Stoffe angefertigt, Berlin. Disponível em: <<http://www.cpfs.mpg.de/>>.
- [29] SCHATZ, G.; WEIDINGER, A. **Nuclear condensed matter physics: Nuclear Methods and applications**. 2nd. New York, N.Y.: Wiley, 1996.
- [30] GUIMARÃES, A.P.; OLIVEIRA, I.S. **Magnetism and Magnetic resonance in solids**. New York, United States: Wiley 1998.
- [31] BLÜGEL, S.; AKAI, H.; ZELLER, R.; DEDERICHS, P.H. Hyperfine fields of 3d and 4d impurities in nickel. **Physical Review B**, v. 35, n. 7, p. 3271-3283, 1987.
- [32] NOVÁK P. Calculation of hyperfine field in WIEN2k. Technical Report. 2006. Disponível em: <<http://www.wien2k.at/reg-user/textbooks>>.
- [33] MERCURIO, M.E.; CARBONARI, A.W.; CORDEIRO, M.R.; SAXENA, R.N. **Hyperfine Interactions**, v. 178, p. 247, 2007.
- [34] MERCÚRIO, M. E. **Investigação de Interações Hiperfinas em ZnO e Zn_{1-x}Co_xO pela técnica de Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada**. 2009. Dissertação (Mestrado) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br>>.
- [35] CORDEIRO, M. R. **Estudo de Interações Hiperfinas em ZnO dopado metais de transição magnéticos pela técnica de Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada**. 2011. Tese (Doutorado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. A ser apresentada.

- [36] MERCURIO, M.E.; CARBONARI, A.W.; CORDEIRO, M.R.; SAXENA, R.N. **Hyperfine Interactions**, v. 178, p. 247, 2007.
- [37] AGNE, T.; GUAN, Z.; LI, X.M.; WOLF, H.; WICHERT, T.; NATTER, H.; HEMPELMANN, R. Doping of the nanocrystalline semiconductor zinc oxide with the donor indium. **Appl. Phys. Lett.**, v. 83, p. 1204, 2003.
- [38] MERCURIO, M.E.; CARBONARI, A.W.; CORDEIRO, M.R.; SAXENA, R.N.; D'AGOSTINO, L.Z. Local investigation of hyperfine interactions in pure and Co-doped ZnO. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 322, p. 1195, 2010.
- [39] MUÑOZ, E.L. **Estudio Experimental y de Primeros Principios de Interacciones Hiperfinas Dinámicas en Óxidos Semiconductores Dopados con Impurezas ($^{111}\text{In}(\text{EC}) \rightarrow ^{111}\text{Cd}$)**. 2011. Tese (Doutorado). Departamento de Física, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina. Disponível em: <<http://sedici.unlp.edu.ar/>>.
- [40] MUÑOZ, E.L.; MERCURIO, M.E.; CORDEIRO, M.R.; PEREIRA, L.F.D.; CARBONARI, A.W.; RENTERÍA, M. Dynamic hyperfine interactions in $^{111}\text{In}(\text{Cd})$ -doped ZnO semiconductor: PAC results supported by ab initio calculations **Physica B**, 2011. Submetido para publicação.
- [41] OZGUR, U.; ALIVOV, YA.I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M.A.; DOGAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S.-J.; MORKOÇ, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **J. Appl. Phys.**, v. 98, p. 041301, 2005.
- [42] UDDIN, J.; SCUSERIA, G.E. Theoretical study of ZnO phases using a screened hybrid density functional. **Phys. Rev. B**, v. 74, p. 245115, 2006.
- [43] JAFFE, J.E.; SNYDER, J.A.; LIN, Z.; HESS, A.C. LDA and GGA calculations for high-pressure phase transitions in ZnO and MgO. **Phys. Rev. B**, v. 62, n. 3, p. 1660, 2000.

- [44] WI, S.C.; KANG, J.-S.; KIM, J.H.; et al. Electronic structure of $Zn_{1-x}Co_xO$ using photoemission and x-ray absorption spectroscopy. **Appl. Phys. Lett.**, v. 84, p. 4233, 2004.
- [45] WU, J.-J.; LIU, S.-C.; YANG, M.-H. Room-temperature ferromagnetism in well-aligned $Zn_{1-x}Co_xO$ nanorods. **Appl. Phys. Lett.**, v. 85, p. 1027, 2005.
- [46] KNUT, R.; WIKBERG, J.M.; LASHGARI, K.; COLEMAN, V.A.; WESTIN, G.; SVEDLINDH, P.; KARIS1, O. Magnetic and electronic characterization of highly Co-doped ZnO: An annealing study at the solubility limit. **Phys. Rev. B**, v. 82, p. 094438, 2010.
- [47] CHANIER, T.; SARGOLZAEI, M. ; OPAHLE, I.; HAYN, R.; KOEPERNIK, K. LSDA+U versus LSDA: Towards a better description of the magnetic nearest-neighbor exchange coupling in Co- and Mn-doped ZnO. **Phys. Rev. B**, v. 73, p. 134418, 2006.
- [48] SATO, K.; KATAYAMA-YOSHIDA, H. First principles materials design for semiconductor spintronics. **Semicond. Sci. Technol.**, v. 17, p. 367, 2002.
- [49] VIJAYALAKSHMI, S.; VENKATARAJ, S.; JAYAVEL, R. Characterization of cadmium doped zinc oxide (Cd:ZnO) thin films prepared by spray pyrolysis method. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 41, 245403, 2008.
- [50] ZHU, Y. Z.; CHEN, G. D.; YE, H.; WALSH, A.; MOON, C.Y.; WEI, S.-H. Electronic structure and phase stability of MgO, ZnO, CdO, and related ternary alloys. **Phys. Rev. B**, v. 77, p. 245209, 2008.
- [51] PALACIOS, P.; AGUILERA, I.; WAHNÓN, P. Electronic structure and optical properties in ZnO:M(Co, Cd) Effect of band-gap variation. **Thin Solid Films**, v. 518, 4568, 2010.
- [52] TANG, X.; LU, H.-F.; ZHAO, J.-J.; ZHANG, Q.-Y. Study on the doping stability and electronic structure of wurtzite $Zn_{1-x}Cd_xO$ alloys by first-principle calculations.

- [61] **Journal Physical Chemistry Solids**, 2010, doi:10.1016/j.jpcs.2009.12.086, a ser impresso.
- [53] KISI, E.H., ELCOMBE M.M. u parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction. **Acta Cryst. C**, v. 45, p. 1867 (1989).
- [54] LOOK, D.C. Recent advances in ZnO materials and devices. **Materials Science and Engineering**, v. B80, p. 383, 2001.
- [55] BREDOW, T.; GERSON, A.R. Effect of exchange and correlation on bulk properties of MgO, NiO, and CoO. **Phys. Rev. B**, v. 61, p. 5194, 2000.
- [56] ALONSO, R.E.; ERRICO L.A.; PELTZER y BLANCÁ, E.L.; LÓPEZ-GARCÍA, A.; SVANE, A.; CHRISTENSEN, N.E. Ab-*intitio* study of structural and electronic properties and hyperfine interactions at the Ta nucleus in Ta-doped monoclinic HfO₂. **Phys. Rev. B**, v 78, p. 165206, 2008.
- [57] CASALI, A.C.; CARAVACA, M. de los A. Theoretical study of hyperfine interactions at the Ta site in Hafnia polymorphs. **Solid State Communications**, v. 205, p. 413-418, 2005.
- [58] JIN, H.; OH,S.K.; KANG, H.J.; CHO, M.-H. Band gap and band offsets for ultrathin (HfO₂)_x(SiO₂)_{1-x} dielectric films on Si (100). **Appl. Phys. Lett.**, v. 89, p. 122901, 2006.
- [59] CAVALCANTE, F.H. de M. **Estudo de Interações Hiperfinas em Óxidos RCoO₃ (R = Gd e Tb) e Filmes Finos de HfO₂ por Meio da Técnica de Espectroscopia de Correlação Angular Gama-Gama Perturbada**. 2009. Tese (Doutorado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br>>.
- [60] CAVALCANTE, F.H. de M.; CARBONARI, A.W.; SOARES, J.C. Temperature dependence of the electric field gradient at ¹⁸¹Ta in nanostructured HfO₂ Film. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 249, p. 012051, 2010.

- [61] FORKER, M.; PRESA, P. de la. Structure, phase transformations, and defects of HfO_2 and ZrO_2 nanoparticles studied by ^{181}Ta and ^{111}Cd perturbed angular correlations, ^1H magic-angle spinning NMR, XPS, and x-ray and electron diffraction. **Phys. Rev. B**, v. 77, p. 054108, 2008.
- [62] AYALA, A.; ALONSO, R.; LÓPEZ-GARCÍA. Temperature dependence of the hyperfine electric-field-gradient tensor at ^{181}Ta in HfO_2 . **Phys. Rev. B**, v. 50, n. 6, p. 3547-3552, 1994.
- [63] ROSSETTO, D. de A. **Estudo de Interações Hiperfinas em amostras nanoparticuladas de HfO_2 impurificadas por metais magnéticos por meio da técnica de correlação angular $\gamma - \gamma$ perturbada**. 2011. Dissertação (Mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. A ser apresentada.
- [64] TAYLOR, M.A.; ALONSO, R.E.; ERRICO L.A.; LÓPEZ-GARCÍA, A.; PRESA, P. de la; SVANE, A.; CHRISTENSEN, N.E. Coexistence of different charge states in Ta-doped monoclinic HfO_2 : Theoretical and experimental approaches. **Phys. Rev. B**, v 82, p. 165203, 2010.
- [65] CASALI, A.C.; CARAVACA, M. de los A. Ab-initio study of the hyperfine parameters in $P2_1/c$, $P42nmc$ and $Fm3m$ zirconia phases doped with Ta_{Zr} and the vacancy- Ta_{Zr} complex. **Physica B**, v. 389, p. 116-119, 2007.
- [66] ADAMS, D.M.; LEONARD, S.; RUSSELL, D.R. X-Ray diffraction study of Hafnia under high pressure using synchrotron radiation. **Journal Physical Chemistry Solids**, v. 52, n. 9, p. 1181-1186, 1991.
- [67] BROQVIST, P.; PASQUARELLO, A. First principles investigation of defects at interfaces between silicon and amorphous high- κ oxides. **Microeletronic Engineering**, v. 84, p. 2022-2027, 2007.

- [68] DIETL, T.; OHNO, H.; MATSUKURA, F.; CIBERT, J.; FERRAND, D. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. **Science**, v. 287, p. 630-63, 2000.
- [69] VENKATESAN, M.; FITZGERALD, C.B.; COEY, J.M.D. Thin films: unexpected magnetism in a dielectric oxide. **Nature**, v. 430, p. 630-63, 2004.
- [70] COEY, J.M.D.; VENKATESAN, M.; STAMENOV, P.; FITZGERALD, C.B.; DORNELES, L.S. Magnetism in hafnium dioxide. **Phys. Rev. B**, v. 72, p. 024450/1-024450/6, 2005.
- [71] HONG, N.H.; SAKAI, J.; POIROT, N.; BRIZÉ, V. Room-temperature ferromagnetism observed in undoped semiconducting and insulating oxide thin films. **Phys. Rev. B**, v. 73, p. 132404/1-132404/4, 2006.
- [72] GUHA, S.; NARAYANAN, V. Oxygen Vacancies in High Dielectric Constant Oxide-Semiconductor Films. **Phys. Rev. B**, v. 98, p. 196101/1-196101/4, 2007.
- [73] ABRAHAM, D.W.; FRANK, M.M.; GUHA, S. Absence of magnetism in hafnium oxide films. **Applied Physics Letters**, v. 87, p. 252502, 2005.
- [74] FOSTER, A.S.; LOPEZ-GEJO, F.; SHLUGER, A. L.; NIEMINEN, R.M. Vacancy and interstitial defects in hafnia. **Phys. Rev. B**, v. 65, p. 174117, 2002.
- [75] CLARK, S.J.; LIN, L; ROBERTSON, J. On the identification of the oxygen vacancy in HfO_2 . **Microelectronic Engineering**, v. 88, p. 1464, 2011.
- [76] RAMO, D.M; GAVARTIN, J.L.; SHLUGER, A.L. Spectroscopic properties of oxygen vacancies in monoclinic HfO_2 calculated with periodic and embedded cluster density functional theory **Phys. Rev. B**, v. 75, p. 205336, 2007.
- [77] PEMMARAJU, H.D.; SANVITO, S. Ferromagnetism Driven by Intrinsic Point Defects in HfO_2 . **Phys. Rev. Lett.**, v. 94, p. 217205, 2005.

- [78] YANG, M.; BAIK, HIONSUCK; IVANOVSKAYA, V.; COLLIEX, C.; BENAYAD, A. O K-energy loss near-edge structure change induced by tantalum impurity in monoclinic hafnium oxide. **J. of Appl. Phys.**, v. 109, p. 053723, 2011.
- [79] MUÑOZ, E.L.; CARBONARI, A.W.; ERRICO, L.A.; BIBILONI, A.G.; PETRILLI, H.M.; RENTERÍA, M. TDPAC study of Cd-doped SnO. **Hyperfine Interactions**, v. 178, p. 283, 2008.