UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE FÍSICA

Análise de modelos de defeitos dipolares no espinélio MgAl₂O₄ através da técnica de Simulação Computacional Estática

Saulo Soares de Souza

SBI-IFUSP



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

Orientadora: Profa. Dra. Ana Regina Blak

Banca Examinadora

Prof. Dr. Adalberto Fazzio

Profa. Dra. Ana Regina Blak ha Rigno Mak

Prof. Dr. Bernhard Joachim Mokross Prof. Dr. Mario Ernesto Giroldo Valério

64 4

Prof. Dr. Reginaldo Muccillo

São Paulo 1999

539.7 5729c 2x.1

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

Souza, Saulo Soares de

Análise de modelos de defeitos dipolares no espinélio Mg 'Al IND.2' 'O IND.4' atraves da técnica de simulação computacional estática. São Paulo, 1999.

Tese (Doutorado) Universidade de São Paulo. Instituto de Física - Departamento de Física Nuclear.

Orientador: Profa. Dra. Ana Regina Blak Área de Concentração:Física do Estado Sólido

Unitermos: 1. Espinélio; 2. Mg 'Al IND.2' 'O IND.4'; 3. Simulação computacional; 4. Dipolos; 5. Defeitos

USP/IF/SBI-012/99

à Ester, Leticia e Luisa

Agradecimentos

à Ana Regina pela orientação, apoio e dedicação ao longo de todos estes anos ao Julian Gale por ter cedido o programa GULP e inúmeras sugestões ao Adilson por ter adaptado e instalado o programa GULP na Alpha aos companheiros da Dosimetria pelo apoio e compreensão aos meus pais porque sempre estão dispostos a apoiar à CAPES pela bolsa de estudo ao meu DEUS

RESUMO

Estudamos os processos de formação e de agregação de defeitos dipolares no LiF dopado com Mg²⁺, nos haletos alcalinos KCl, KBr e KI dopados com Ge²⁺, Ga⁺ e Sn²⁺ e no espinélio (MgAl₂O₄) dopado com Cr²⁺, Cr³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, Fe²⁺ e Fe³⁺ através da técnica de simulação computacional estática. A técnica consiste em calcular a energia dos defeitos segundo uma metodologia muito bem sucedida incorporada nos programas Hades II e Gulp. Os resultados obtidos no estudo do LiF:Mg²⁺ indicam que os trimeros são obtidos mediante a agregação de três dipolos isolados não havendo uma fase intermediária de dimerização. A energia obtida para a reorientação de um dipolo impureza – vacância (I - V) foi de 0,864eV enquanto que para o modelo impureza – intersticial (I – I) foi de 0,661eV indicando uma possível coexistência dos dois tipos de defeitos.

Analisamos os cristais KBr, KCl e KI dopados com as impurezas Ga⁺, Ge²⁺ e Sn²⁺ e, a partir da energia de ligação dos agregados de defeitos dipolares, verificamos que os dímeros I - V são preferencialmente formado nos casos KBr:Sn²⁺, KCl:Sn²⁺ e KCl:Ge²⁺. Os resultados obtidos para o Ga⁺ indicam que não ocorre um deslocamento "off – centre".

Analisando o espinélio MgAl₂O₄ verificamos que a não estequiometria presente nas amostras artificiais é determinada pela substituição do Mg²⁺ pelo Al³⁺ e que a possibilidade da troca entre os sítios provoca no material normal um comportamento similar ao do espinélio invertido. As impurezas Cr³⁺, Co³⁺ e Mn³⁺ ocupam preferencialmente os sítios octaédricos em substituição ao Al³⁺. Por outro lado, observamos que no caso do ferro os ions Fe²⁺ ocupam preferencialmente os sítios tetraédricos podendo também ocupar sítios octaédricos e que os ions Fe³⁺, em sítios octaédricos, seriam provenientes da oxidação do Fe²⁺ que já estaria ocupando este sítio. A partir do comportamento dos defeitos, gerados pela inserção das impurezas, verificamos que, ao menos, dois dipolos podem ser formados nos espinélios. Comparando os cálculos efetuados com os resultados de Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (CDTE) concluímos que o dipolo formado pelo par [Mg²⁺]_{Al}³⁺ - O⁻ seria responsável por uma banda de CDTE em 160K, que não se modifica nem com tratamentos térmicos nem com a irradiação, e que o dipolo [Fe²⁺]_{Al}³⁺ - O⁻ seria responsável por um pico em 260K que é favorecido pela irradiação da amostra.

ABSTRACT

Computer modelling methods, based on the lattice energy minimisation, have been used to study the possibility of dipolar defect configuration in LiF:Mg2+, KCl, KBr and KI doped with Ge^{2+} , Sn^{2+} and Ga^{+} and $MgAl_2O_4$ spinels doped with Cr^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} Co³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, Fe²⁺ and Fe³⁺. Calculations have been carried out using standard defect simulation procedures, programmed in the GULP and HADES programs. In the case of LiF:Mg²⁺ the activation energy 0.661eV for impurity-interstitial (I-I) and 0,864eV for impurity-vacancy (I-V) dipoles are near enough to consider the possible coexistence of both. It was also shown that three dipoles form a trimer without the occurrence of an intermediary dimer. The results for KCl, KBr and KI indicate that I-V dimers are more stable than single dipoles in KBr:Sn²⁺, KCl:Sn²⁺ and KCl:Ge²⁺ and that there is no Ga+ off-centre displacement. MgAl₂O₄ spinels present intrinsic defects originate from cation antisite disorder due to partial interchange of the positions of Mg²⁺ and Al3+. It was also found that the probability of Al3+ replacing Mg2+ is higher than the inverse process. The results of the simulation studies indicate that the configuration energy is lower for Al3+ being replaced by the trivalent impurities Cr3+, Co3+ and Mn3+ than for the replacement of Al3+ and Mg2+ by the divalent impurities Cr2+, Co2+ and Mn2+. It was also verified that Fe2+ may occupy both tetrahedral and octahedral sites. The observed Fe³⁺ in octahedral sites are provided by the oxidation of Fe²⁺ in these positions. Following the behaviour of the defects in MgAl₂O₄ spinels, two types of dipoles may occur. Thermally Stimulated Depolarisation Current (TSDC) curves show two dipolar bands at 160K and 260K. The 160K band is affected neither by heat treatments nor irradiation and the 260K band is favoured by the irradiation of the samples. In comparison with the TSDC results the two observed dipolar bands may be attributed to the dipoles $[Mg^{2+}]_{Al}^{3+}$ - O and $[Fe^{2+}]_{Al}^{3+}$ - O respectively.

RELAÇÃO DE SIGLAS

- 1. HADES Harwell Automatic Defect Evaluation System.
- 2. GULP General Utility Lattice Program.
- 3. PLUTO / CERES Perfect Lattice Unrestricted Testing Operation.
- HERSKILL Nome dado ao programa desenvolvido por F. Hermann e S. Skillman para o cálculo das densidades eletrônicas na aproximação do gás de elétrons.
- WEDEPOHL Programa que calcula as energias da aproximação do gás de elétrons.
- 6. **CDTE** Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas.
- 7. SCE Simulação Computacional Estática.
- 8. RMN Ressonância Magnética Nuclear.
- 9. RPE Ressonância Paramagnética Eletrônica.
- 10. AO Absorção Óptica

FIGURAS E TABELAS DO TEXTO

I Figuras	
Figura 1.1: Representação esquemática da (a) super célula de defeitos (D) e agregado de defeitos imerso numa vizinhança de ions (Q) numa representação simp da rede (L).	
Figura 1.2: Modelo Casca-Caroço idealizado por Dick e Overhauser. As constantes y representam a carga do caroço e da casca respectivamente., k é a constante de m	
Figura 1.3: Divisão do cristal em duas regiões. A região I contém o defeito e a regiã	io
IIa é a interface entre as regiões interna e externa.	22
Figura 3.1: Modelos de mecanismos de difusão de vacâncias.	55
Figura 4.1-1: Abaixo apresentamos os esquemas dos defeitos formados a partir do dipolo I-V. Os desenhos representam respectivamente: a) dímero nn, b) dimero nn co dipolos no mesmo sentido c) dímero nnn d) dímero com dipolos nas faces do cubo e e trímero 'hexagonal'.	
Figura 4.1-2: Abaixo apresentamos os modelos propostos (modelos I-I) neste trabalh	10.
Os desenhos representam: a) dipolo, b) dímero, c) trímero I, d) tetrâmero I, e) tetrâmero 2, f) trímero com um flúor extra e g) trímero com falta de um flúor.	67
Figura 4.3-1a: Representação esquemática do espinélio evidenciando os sítios tetraédricos e os sítios octaédricos.	76
Figura 4.3-1b: Estrutura do Espinélio. Cadeias de sítios ocupados e desocupados se alternam, conforme as linhas tracejadas na direção (1,1,0).	76
II Tabelas	
Tabela 2.I : Arquivo de entrada de dados para o cálculo dos parâmetros do potencial para o LiF usando o programa CERES.	<i>l</i> 38
Tabela 2.II: Arquivo de entrada de dados para o programa Herskill.	39

Tabela 2.III: Arquivo de entrada de dados para o programa Expand. O programa

Tabela 2.IV: Arquivo de entrada para o programa Wedepohl contendo dados para o

Tabela 2.V: Arquivo com os dados necessários para calcular a energia de um dipolo

40

41

43

calcula as densidades eletrônicas dos ânions.

cálculo do potencial entre o Li - F.

impureza - vacância no LiF:Mg²⁺.

Tabela 2.VI : Arquivo de entrada de dados do programa GULP. Cálculo da energia coesão do $MgAl_2O_4$.	de 46
Tabela 4.1-I: Parâmetros calculados para o potencial interiônico de curto alcance	63
Tabela 4.1-II: Energias dos defeitos elementares no LiF.	63
Tabela 4.1-III : Valores calculados e experimentais para a energia dos defeitos Schottky e Frenkel.	64
Tabela 4.1-IV: Energias dos agregados de dipolos I-V.	65
Tabela 4.1-V: Energias dos agregados de dipolos I-I.	66
Tabela 4.2-I: Dados sobre as estruturas cristalinas.	69
Tabela 4.2-II: Parâmetros para o potencial interiônico.	69
Tabela 4.2-III: Energias obtidas por simulação computacional para defeitos intrinsecos em eV. Tabela 4.2-IV: Energias de formação dos defeitos Schottky e Frenkel em eV.	70 70
Tabela 4.2-V: Energia de migração do íon K ⁺ .	71
Tabela 4.2-VI: Energias dos defeitos extrínsecos (eV).	72
Tabela 4.2-VII: Energia de ativação para o processo de reorientação dipolar.	73
Tabela 4.2-VIII: Energia de associação dos dipolos e dos dímeros.	73
Tabela 4.2-IX: Raios dos ions da rede e das impurezas.	74
Tabela 4.3-I: Compostos do grupo do espinélio.	77
Tabela 4.3-II: Propriedades e características do espinélio.	78
Tabela 4.3-III: Parâmetros do potencial interiônico para os íons da rede.	81
Tabela 4.3-IV: Energia dos defeitos intrínsecos no MgAl ₂ O ₄	82
Tabela 4.3-V: Parâmetros obtidos para as interações entre as impurezas e o O ⁻² .	84
Tabela 4.3-VI : Energia de ativação dos defeitos originados pela substituição impurezas Cr, Co e Mn.	<i>das</i> 85
Tabela 4.3-VII: Energia das soluções sólidas apresentadas nas reações 7-13 (eV).	87
Tabela 4.3-VIII: Energia de coesão dos compostos usados na construção das soluç sólidas.	ções 87

<u>ÍNDICE</u>

Introdução e	Objetivos		1	
Capítulo 1	Simulação Computacio	onal Estática	6	
	Introdução		6	
	1.1 Energia de um def	•	9	
		Cálculo da energia de uma rede perfeita	10	
	1.1.2	Cálculo da energia de um defeito pontual	21	
	1.2 Potenciais Interiôn	nicos	28	
	1.2.1	Cálculo explícito dos parâmetros	29	
	1.2.2	Ajuste empírico	34	
Capítulo 2	Os Programas de Simu	ılação Computacional Estática	36	
-	2.1 Cálculo dos poteno	ciais de curto alcance	36	
	2.1.1	Programas CERES e PLUTO	36	
	2.1.2	Programa Electron-Gas	39	
	2.1.3	Considerações sobre o cálculo dos potenciais	41	
	2.2 Cálculo da energia	dos defeitos	42	
		Programa HADES II	42	
		Programa GULP	44	
	2.2.3	HADES x GULP	46	
Capítulo 3	Metodologia de Trabal	Metodologia de Trabalho		
-	3.1 A determinação de	os parâmetros do potencial de curto alcance	49	
		Interações entre os ions da rede	50	
	3.1.2	Interação entre os íons da rede e as impurezas	51	
	3.2 A estrutura do ma	terial	51	
	3.3 A modelagem dos	defeitos	52	
	3.4 A elaboração dos	defeitos	53	
	•	Energia dos defeitos do tipo Schottky e do tipo		
		Frenkel	53	
	3.4.2	Movimentação de vacâncias	54	
		Defeitos formados por impurezas	55	
Capítulo 4	Resultados e Discussõ	es	60	
•	4.1 Formação de defeitos dipolares no LiF:Mg ²⁺			
	4.1.1 R		61 61	
	4.1.2 In	ntrodução	61	
		obtenção dos parâmetros do potencial de curto		
		cance	62	
	4.1.4 C	álculo da energia de formação e de ligação de		
		polos, dímeros e trímeros	64	

	XI

	4.2 Investigação dos defeitos dipolares em KBr, KCl e KI:Ge ²⁺ ,	Ga⁺ e
	Sn ²⁺	68
	4.2.1 Introdução	68
	4.2.2 Descrição dos materiais	68
	4.2.3 Defeitos intrínsecos	70
	4.2.4 Migração do K ⁺	71
	4.2.5 Defeitos extrínsecos	71
	4.2.6 Energia de reorientação dipolar	72
	4.2.7 Agregação de dipolos	73
	4.3 Investigação de defeitos no MgAl ₂ O ₄ :Cr, Mn, Co e Fe	75
	4.3.1 Introdução	75
	4.3.2 Descrição da estrutura do material	76
	4.3.3 Resultados experimentais conhecidos	78
	4.3.4 Resultados obtidos neste trabalho	81
Conclusões		89
Proposta para	trabalhos futuros	92
Apêndice 1	Cálculo da energia de uma rede defeituosa	93
		0.5
Apêndice 2	Arquivo de saída do programa Wedepohl	97
Referências Bi	bliográficas	104

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Caracterização de defeitos em materiais através de simulação computacional

A simulação computacional assume um papel muito importante no estudo de defeitos em cristais iônicos e nos demais materiais, principalmente, quando é dificil desenvolver um método experimental capaz de fazer tal estudo. Geralmente a simulação computacional atua na previsão ou na interpretação de resultados, auxiliando as técnicas experimentais ou até mesmo substituindo algumas delas, nos casos em que há uma grande dificuldade na construção de um aparato experimental.. Vários métodos de simulação foram desenvolvidos com a finalidade de estudar a configuração dos defeitos sendo, alguns destes, baseados em ajustes empíricos e outros fundamentados em cálculos teóricos.

Apesar de existirem técnicas que levam em conta os efeitos da temperatura, a simulação computacional estática é muito eficaz quando estamos interessados na determinação das posições de íons na rede. Embora os efeitos de temperatura sejam muito importantes, as energias das configurações dos defeitos servem como um guia para a sua identificação no material. A principal característica da simulação computacional estática é a possibilidade de construir e testar modelos de defeitos, dando ao pesquisador a possibilidade de prever algumas das propriedades que o material venha a possuir. A técnica permite a simulação de materiais cujas propriedades já sejam conhecidas e, desta forma, podemos verificar a viabilidade das configurações de defeitos propostas para estes materiais.

Usamos os programas HADES II, Harwell Automatic Defect Evaluation System, e o GULP, General Utility Lattice Program, fundamentados na aproximação de Mott-Littleton e na estratégia das duas regiões. Os programas foram executados, respectivamente, num PC-Pentium (DOS) e numa Alpha Digital (VMS). Outros programas complementares tais como PLUTO, CERES e Electron-Gas, rodando no ambiente DOS, proporcionaram o cálculo dos potenciais interatômicos.

Este trabalho teve como meta a análise da formação e da agregação de defeitos dipolares em cristais iônicos. A partir dos valores obtidos para as energias de formação, ligação, associação, de substituição de defeitos e de impurezas conseguimos determinar os defeitos mais favorecidos nos materiais estudados. Os modelos de defeitos são gerados com base nos mecanismos de formação de defeitos intrínsecos tipo Schottky e Frenkel. A partir do momento em que já definimos os modelos de defeitos, executamos os cálculos para verificar a sua viabilidade. Tais cálculos têm como pré-requisitos uma série de detalhamentos, de tal forma que estabelecemos o cronograma para a sua execução que consistiu em:

- 1. Escolha do material a ser estudado.
- Levantamento bibliográfico das propriedades conhecidas do material (estruturais e físicas).
- 3. Determinação dos parâmetros do potencial que age entre os íons da rede hospedeira.
- 4. Determinação dos parâmetros do potencial impureza íon da rede via electron-gas.
- 5. Investigação dos defeitos intrínsecos, determinação do mecanismo predominante de formação do defeito e, consequentemente, o da compensação local de cargas.
- Idealização dos modelos de agregação de defeitos baseados no mecanismo de compensação local de cargas.
- 7. Cálculo das energias dos defeitos para cada modelo proposto.
- Cálculo da energia de formação dos defeitos levando-se em consideração todo o processo de geração do defeito.
- 9. Determinação dos mecanismos de migração de vacâncias.
- 10. Cálculo da energia de reorientação dipolar.
- 11. Investigação da estabilidade de agregados de dipolos.
- 12. Comparação com valores experimentais se disponíveis.

Objetivando o estudo de cristais cujas aplicações concentram-se na construção de dispositivos ópticos, semicondutores e de dosímetros, analisamos três materiais buscando revelar, do ponto de vista de formação de defeitos pontuais, algumas das suas

características. Estudamos, especificamente, o LiF:Mg²⁺, o MgAl₂O₄:Cr²⁺, Cr³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, Fe²⁺ e Fe³⁺ e a família KBr (KCl, KI):Sn²⁺, Ge²⁺, Ga⁺ que representam, respectivamente, candidatos a aplicação em dosimetria termoluminescente, construção de laser e semicondutores.

Os materiais estudados têm em comum o tipo de rede, todas são cúbicas de face centrada, variando a quantidade de pontos por célula unitária. Esta diferença é a responsável pela variação da complexidade do material e pela dificuldade em representá-lo. Especificamente no caso no espinélio, a visualização é muito árdua e a definição das posições dos íons é obtida mediante o conhecimento do grupo de simetria ao qual o material pertence.

Iniciamos o trabalho com a investigação do processo de trimerização que ocorre no LiF:Mg²⁺. Este processo ainda é motivo de várias polêmicas, pois vários autores na tentativa de esclarecer o processo de trimerização não chegaram a um modelo definitivo. A questão envolve a formação de trímeros impureza - vacância, que podem ser oriundos da agregação de três dipolos¹ isolados ou da passagem por uma dimerização inicial, ou seja, há uma formação inicial de dímeros que se agregam a dipolos para formar os trímeros. Esta situação se adapta muito bem à filosofia da simulação computacional pois, através de seus cálculos, podemos obter os valores de energia para as duas situações e através de um balanço energético determinar qual das duas é a mais favorável. Com a finalidade de contribuir para a identificação do mecanismo de agregação dipolar no LiF:Mg²⁺, utilizamos os programas de simulação computacional estática HADES e GULP auxiliados pelos programas de ajuste de potenciais PLUTO/CERES e Electron-Gas.

Em seguida, estudamos uma série de comportamentos na família de haletos alcalinos KBr, KCl e KI, dopados com as impurezas Sn²⁺, Ge²⁺ e Ga⁺. O objetivo específico foi a determinação da energia de ativação do processo de reorientação dipolar e a avaliação da possibilidade de um deslocamento "off-centre²" do Ga⁺ ocupando um sítio de K⁻. Tal comportamento ocorre em materiais nos quais um dos íons da rede é

O modelo de dipolo considerado no LiF:Mg²⁺ é formado a partir da substituição do Li⁺ pelo Mg²⁺ juntamente com uma vacância de Li⁺ em posição de primeiro vizinho.

² Distorção da distribuição eletrônica do íon devido às características locais do material.

substituído por uma impureza com raio iônico muito inferior como por exemplo o KCl:Li⁺ no qual o raio do Li⁺ é menor do que o do K⁺. Dentro do perfil geral do trabalho, analisamos algumas possibilidades de formação e de agregação de dipolos.

O trabalho em haletos alcalinos, materiais amplamente estudados, forneceu a segurança necessária para a investigação de óxidos, proposta central desse nosso estudo.

Estudamos o MgAl₂O₄: Cr²⁺, Cr³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, Fe²⁺ e Fe³⁺, material com grandes aplicações tecnológicas devido a sua elevada resistência à radiação. Medidas de Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas (CDTE) indicam a presença de dipolos em amostras dopadas. O objetivo dessa investigação foi a determinação dos mecanismos responsáveis pelos picos dipolares, através da avaliação das possibilidades de formação de defeitos no material. Neste estudo usamos especificamente o programa GULP devido às limitações do programa HADES.

Este trabalho é composto por quatro capítulos nos quais apresentamos desde os conceitos básicos relacionados aos cálculos das propriedades dos materiais até a análise dos resultados obtidos através das técnicas que utilizamos.

No capítulo I apresentamos os aspectos mais importantes envolvidos na teoria da simulação computacional. Discutimos o cálculo da energia potencial do cristal, a inclusão da polarizabilidade iônica e a obtenção dos potenciais de curto alcance sendo estes últimos os grandes responsáveis pela fidelidade das informações obtidas a partir desta técnica. Discutimos também neste capítulo o cálculo da energia de um defeito criado numa rede bem como os seus principais aspectos.

No capítulo II, comentamos os programas de simulação computacional estática que usamos para o cálculo dos potenciais interiônicos e das energias dos defeitos dos materiais.

Apresentamos, no capítulo III, a metodologia empregada para o cálculo da energia dos defeitos, isto é, a sequência de passos que seguimos para caracterizá-los. Mostramos como configurar os programas para representar os defeitos e os mecanismos mais comuns que abordamos neste trabalho e discutimos alguns artificios relacionados com este tipo de cálculo.

No capítulo IV, apresentamos os resultados obtidos na investigação dos materiais já citados anteriormente bem como as discussões pertinentes. Neste momento, é conveniente dizer que várias partes deste trabalho foram apresentadas em congressos e publicadas em revistas especializadas. A seguir, relacionamos essas publicações.

ARTIGOS PUBLICADOS E ACEITOS PARA PUBLICAÇÃO

- Mixed dimers in rare-earth-doped fluorides, Radiation Effects and Defects in Solids 134, 117-121(1995).
- Dipole Aggregation Processes in Calcium Fluorides Doped with Lanthanides Ions,
 Radiation Protection Dosimetry 65, 131-134 (1996).
- 3. Aggregation Processes in LiF:Mg²⁺, Materials Science Forum <u>239-241</u>, 699-702 (1997).
- Defect Simulation in MgAl₂O₄ Spinels, Radiation Effects and Defects in Solids <u>146</u>, 123-129 (1998).
- Computer Modelling in MgAl₂O₄ spinels (aceito para publicação na Radiation Effects and Defects in Solids).
- 6. Defect Simulation in KBr, KCl and KI doped with Ge²⁺, Ga⁺ and Sn²⁺ (aceito para publicação na Radiation Effects and Defects in Solids).
- Thermally stimulated depolarization currents (TSDC) and Defect simulation in MgAl₂O₄ spinels (aceito para publicação na Radiation Protection Dosimetry).

1 - SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL ESTÁTICA

Introdução

A simulação computacional constitui atualmente um caminho muito importante e eficiente para compreendermos as propriedades dos materiais^(1, 2) bem como o comportamento dos defeitos que neles existam. Este sucesso na utilização de técnicas de simulação computacional impulsionou o desenvolvimento das teorias envolvidas e, também, das técnicas numéricas usadas nestes procedimentos. O objetivo principal da simulação computacional em ciência dos materiais é descrever o material através de um conjunto de potenciais de interação. A partir desta descrição matemática do material, cristal iônico no nosso caso, uma das aplicações mais importantes é o estudo da formação de defeitos intrínsecos e extrínsecos presentes no material e consequentemente a compreensão de suas propriedades. A simulação nos permite prever algumas das características dos materiais e, desta forma, somos capazes de produzi-los sabendo antecipadamente que poderão ser utilizados para um fim específico. Podemos separar os resultados obtidos a partir da simulação computacional nos dois níveis a seguir:

Quantitativos:

- Cálculos de entalpias e entropias de formação de defeitos, ou seja, quantidades que controlam a concentração dos defeitos no regime de defeitos intrínsecos.
- ii) Cálculos das energias de formação das redes e das constantes da rede perfeita.
- ii) Cálculos de energias e entropias de migração de defeitos que controlam os mecanismos de transporte.
- Cálculos de energias de ligação de defeitos e de agregados de defeitos.
- iv) Cálculo da energia dos níveis eletrônicos e da energia de excitação dos defeitos.

Qualitativos:

- i) Avaliação de parâmetros críticos (polarizabilidade, raio iônico, etc.) que controlam os processos de formação de defeitos.
- ii) Previsão dos efeitos da temperatura e da pressão sobre as propriedades dos defeitos.

iii) Desenvolvimento de modelos para a agregação de defeitos em materiais altamente defeituosos.

Podemos dividir os métodos de simulação usados para o estudo de defeitos em Simulação Clássica e Simulação Quântica. Existem basicamente três métodos clássicos de simulação, diferenciados através da abordagem utilizada para a descrição do material e do modelo de potencial usado. A Simulação Estática envolve o cálculo das relaxações da rede em torno do defeito e a determinação da energia e da entropia de uma configuração defeituosa, sem levar em consideração os movimentos térmicos, a Dinâmica Molecular que inclui os efeitos térmicos explicitamente, parte da solução das equações do movimento do conjunto de partículas que representam o sistema sob condições de contorno periódicas. A última das três técnicas é o Método de Monte Carlo, método estatístico, que pode ser empregado para o estudo de difusão de defeitos em materiais altamente dopados.

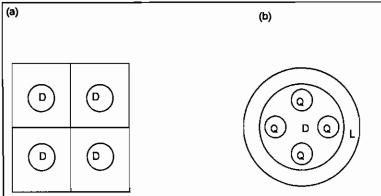


Figura 1.1: Representação esquemática da (a) super célula de defeitos (D) e (b) agregado de defeitos imerso numa vizinhança de ions (Q) muma representação simples da rede (L).

Os Métodos de simulação Quânticos⁽³⁾ consistem em tentativas de se conseguir uma aproximação melhor da solução da equação de Schroedinger para o sistema defeituoso. O tratamento do problema é feito de duas maneiras: A primeira considera o defeito e a sua

vizinhança mais próxima (cluster calculations) e a segunda forma trata o defeito dentro de uma super célula, isto é, o cálculo é efetuado sobre uma matriz que reproduz periodicamente a região contendo o defeito. Na figura 1.1 são mostrados os esquemas dessas duas últimas técnicas.

Neste capítulo, apresentaremos o desenvolvimento teórico utilizado na determinação das propriedades dos cristais iônicos através da simulação computacional estática e também os fatores que impulsionaram a escolha desta técnica.

O modelo do potencial, responsável pela descrição matemática da energia do sistema em função das coordenadas das partículas, é a base da simulação computacional estática e deve ser o mais próximo possível da realidade pois a precisão dos resultados obtidos depende exclusivamente disto. Não podemos ignorar que a escolha de procedimentos matemáticos e computacionais adequados também colaboram para a precisão dos resultados. Empenhamos, desta forma, uma grande parte dos nossos esforços à determinação dos potenciais interiônicos que nos permitiram o cálculo de várias propriedades e de características dos materiais, dentre as quais destacamos as propriedades estruturais, físicas e dos defeitos.

a) Características Estruturais

Calculamos os elementos que definem a estrutura do material tais como, os parâmetros de rede e a localização dos íons dentro do cristal (configuração do cristal). Os resultados nos permitem verificar se os modelos idealizados correspondem aos materiais reais e também comparar os vários modelos propostos como, por exemplo, para a agregação de dipolos no material e para o mecanismo de compensação local de carga. Ainda, em termos de propriedades estruturais, podemos estudar as relaxações da rede em torno dos elementos de desordem. Justamente neste ponto a técnica de simulação computacional é de grande eficácia, pois nos permite obter a localização dos íons da rede e, consequentemente, as configurações dos defeitos.

b) Propriedades Físicas

Em termos de simulação computacional, as propriedades físicas mais importantes são as constantes elástica, dielétrica e as curvas de dispersão de fônons. Os valores obtidos para estas constantes podem ser comparados aos valores experimentais e como estes cálculos dependem basicamente do potencial, os resultados são usados como parâmetros para medir a credibilidade do modelo adotado.

c) Características dos defeitos

As energias de formação, de migração, de ligação e de interação dos defeitos são as mais estudadas na simulação porque envolvem a relaxação do cristal em torno do defeito e representam um parâmetro importante na comparação com valores

experimentais. A utilização da simulação contribui muito para o conhecimento mais detalhado dos vários materiais, permitindo que alguns modelos de defeitos sugeridos para o material sejam testados⁽⁴⁻⁸⁾.

1.1 - Energia de um defeito pontual

Definimos a energia de um defeito pontual como a diferença entre a energia da rede contendo o defeito e a energia do cristal perfeito. Desta maneira, estabelecemos o primeiro passo para a determinação da energia de formação de um defeito pontual. A conveniência desta estratégia está fundamentada na utilização de vários artificios, desenvolvidos para as redes perfeitas, que facilitam a manipulação das expressões e simplificam de maneira significativa os cálculos.

Considerando:

• . . /

 E_D = a energia da rede defeituosa e

 E_P = a energia da rede perfeita.

a energia E_{DEF} de um defeito é dada por:

$$E_{DEF} = E_D - E_P \tag{1.1}$$

A energia do defeito não decide se o defeito é energeticamente favorável, pois para isto, devemos considerar todo o processo relativo à inserção da impureza no cristal. Porém, este é o primeiro passo para a avaliação de toda a reação envolvida e através deste cálculo, obtemos também a configuração dos íons da rede próximos ao defeito. Desta forma, apresentaremos os cálculos necessários para a obtenção da energia do defeito, isto é, aquela que não leva em consideração o processo de formação, e posteriormente, apresentaremos a metodologia empregada para calcularmos a energia de formação dos defeitos e as energias dos demais processos envolvidos na análise de defeitos.

O problema, inicialmente, é calcular a energia do cristal perfeito (energia de coesão ou energia reticular) e a energia do cristal com defeitos que, por questão de simplicidade, apresentaremos em duas etapas. O método consiste no tratamento das relaxações da rede em torno do defeito. Este tratamento é importante tanto para cristais iônicos quanto para semi-iônicos quando os defeitos considerados são eletricamente carregados que, desta forma, provocam um campo de relaxação de longo alcance devido às forças coulombianas. A relaxação da rede em torno do cristal é então tratada segundo uma estratégia conhecida como de duas regiões⁽⁹⁾ que consiste na divisão do cristal em duas regiões, a primeira, interna, incluindo o defeito e a segunda abrangendo o restante do cristal, que é considerado contínuo e infinito. A região I é tratada atomisticamente e as posições dos íons são ajustadas até que nenhuma força resultante atue sobre os mesmos. A simulação da região I é essencial uma vez que as forças que agem sobre os íons são muito intensas.

A região II, por estar distante do defeito, é submetida a forças relativamente fracas e o tratamento é feito segundo a aproximação de Mott e Littleton⁽⁹⁾ aplicável exclusivamente aos cristais iônicos. Nesta aproximação consideramos a região II como um dielétrico contínuo sob a influência de uma carga posicionada na origem do material.

Em seguida, apresentamos os cálculos usados nos programas de simulação computacional estática sendo que as discussões sobre os aspectos mais específicos do assuntos podem ser encontrados na literatura⁽¹⁰⁻¹⁵⁾.

1.1.1 - Cálculo da energia de uma rede perfeita

O termo rede perfeita, para efeito de simulação computacional, significa a rede idealizada, sem nenhuma distorção ou impureza. O cálculo mais importante quando lidamos com este tipo de estrutura é o da energia da rede. Existe uma pequena diferença entre os termos energia da rede e energia de coesão, sendo o segundo atribuído aos sistemas não iônicos, porém as duas terminologias em geral são usadas indistintamente.

A energia de coesão é a responsável pela manutenção da estrutura do cristal. O cálculo desta energia envolve milhares de interações entre os íons de tal forma que as dividimos em interações de íons da mesma célula unitária e íons de células distintas.

Podemos simplificar as contas fazendo o cálculo da energia de coesão por célula unitária, considerando o cristal como infinito, de modo que o total de interações será o mesmo para cada uma das células unitárias. Estes cálculos foram muito bem detalhados por Catlow (13), de modo que apresentamos apenas algumas das etapas mais importantes.

O cálculo da energia de coesão por célula unitária deve ser precedido pela análise dos tipos de interações que ocorrem entre os íons. Inicialmente atribuímos uma expressão genérica para a energia de coesão numa rede estática e levamos em consideração que a energia potencial pode ser escrita, em termos das coordenadas das partículas, como uma soma de funções das coordenadas de 2, 3 ou mais partículas.

$$V(r_1, r_2, ..., r_n) = \sum_{i>i} \varphi_{ij}(r_i, r_j) + \sum_{i>i>k} \varphi_{ijk}(r_i, r_j, r_k) + ...$$
(1.2)

A expressão 1.2 descreve as interações entre pares, trios e um número ainda maior de íons. Nos cristais iônicos as interações entre pares de íons são as mais importantes e apenas quando o material apresenta ligações covalentes podemos introduzir as interações entre três ou mais corpos, que influem, principalmente, sobre as propriedades vibracionais. Estamos interessados na representação do potencial para cristais iônicos que, deste modo, assume a forma:

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_n) = \sum_{i>j} \varphi_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$$
(1.3)

e na hipótese do potencial ser do tipo central, obtemos uma função que depende apenas da distância relativa $r_{ij} = \left| \vec{r}_i - \vec{r}_j \right|$ entre as partículas:

$$V(r) = \sum_{i>l} \varphi_{ij}(r_{ij}) \tag{1.4}$$

Separando na expressão do potencial os termos de origem coulombiana dos não coulombianos :

$$V(r) = \sum_{i>j} \left[\frac{q_i q_j}{r_{ii}} + \phi_{ij}(r_{ij}) \right]$$
 (1.5)

onde o termo $\phi_{ij}(r_{ij})$ é chamado de potencial de curto alcance. Dentre os vários modelos existentes para o potencial de curto alcance, em cristais iônicos, destacamos os de Lennard-Jones e de Buckingham, sendo o último mais usado na forma:

$$V(r_{ij}) = A_{ij} \cdot \exp(-r_{ij}/\rho_{ij}) - C_{ij} r_{ij}^{-6}$$
(1.6)

O termo exponencial é repulsivo e está relacionado com o princípio da exclusão de Pauli devido à superposição das nuvens eletrônicas dos íons. O segundo termo -C.r-6 é atrativo e está relacionado com as forças que têm origem nos dipolos induzidos no cristal (forças de van der Waals) e em algumas contribuições covalentes.

Os termos devidos às interações de três corpos são responsáveis por efeitos significativos sobre as propriedades vibracionais dos materiais iônicos, porém sua contribuição para a energia da rede é desprezível e, de qualquer modo, será omitida por se tratar de uma representação estática da rede. Os cálculos relacionados com simulação dinâmica e que, por conseqüência, levam em consideração as propriedades vibracionais, são bem discutidos por Tosi⁽¹⁶⁾. As constantes elástica, dielétrica e as curvas de dispersão de fônons são obtidas a partir das derivadas da energia potencial em relação às coordenadas dos íons da célula unitária. O conhecimento destas derivadas permite o cálculo das forças que agem sobre os íons dentro da célula unitária e sobre a célula como um todo. Em resumo, a precisão destes cálculos depende unicamente de uma escolha adequada do potencial de curto alcance.

Uma vez conhecido o potencial que representa as interações entre os íons, a energia de coesão da rede pode ser escrita como:

$$E_p = \frac{1}{2} \sum_{nn'l} \left[\frac{q_n q_{n'}}{r_{nn'l}} + \phi_{nn'}(r_{nn'l}) \right]$$
 (1.7)

onde

n, n' - representam os ions da célula unitária

l - representa as células unitárias do cristal

 $q_{n'}$, $q_{n'}$ - as cargas dos ions

 $\phi_{m'}(r_{m'l})$ - o potencial de curto alcance

r_{nn'l} - a distância de separação entre ions

r₁ - a distância entre as células unitárias.

A somatória dos termos coulombianos não converge porque à medida que a distância entre os íons que estão interagindo aumenta, a quantidade de contribuições do mesmo tipo também aumenta. O truncamento da soma deveria ocorrer a uma dada distância da origem do material pois o potencial é proporcional a I/r, porém quando r é muito grande, a quantidade de íons que se encontram sobre uma superficie esférica imaginária de raio r também é muito grande, contribuindo significativamente para a energia potencial. Esta situação é contornada usando a conhecida transformação de Ewald^(16, 17) que, em resumo, transforma a expressão divergente numa soma convergente no espaço recíproco.

Na transformação de Ewald, a carga do íon é distribuída segundo uma curva de Gauss. A distribuição gaussiana garante uma suavidade maior para a distribuição das cargas dos íons e isto acelera a convergência da série. Matematicamente a transformação de Ewald é representada pela expressão:

$$\frac{1}{r} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{0}^{\infty} \exp\{-r^2 t^2\} dt \tag{1.8}$$

que podemos dividir em duas partes:

; ;

$$\frac{1}{r} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[\int_{0}^{\pi} \exp\{-r^{2}t^{2}\} dt + \int_{\pi}^{\infty} \exp\{-r^{2}t^{2}\} dt \right]$$
 (1.9)

Uma mudança adequada de variáveis nos permite identificar a segunda parcela da integral com a função erro:

$$\int_{\eta}^{\infty} \exp\{-r^2 t^2\} dt = \frac{1}{r} \int_{\eta r}^{\infty} \exp\{-s^2\} ds = erfc(\eta r)$$
 (1.10)

onde fizemos a mudança de variável a seguir:

$$rt = s \Rightarrow rdt = ds : dt = \frac{1}{r}ds$$

 $quando \quad t \to 0 \Rightarrow s \to \infty$
 $t \to \eta \Rightarrow s \to \eta r$

A função erfc é rapidamente decrescente para valores grandes de η e atua como se fosse um potencial de curto alcance no espaço direto. Analisando a primeira integral da expressão 1.9, reconhecemos que o integrando pode ser escrito como uma transformada de Fourier e assim obtemos a expressão:

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{0}^{\eta} \left(\frac{1}{2t\sqrt{\pi}}\right)^{3} dt \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\frac{k^{2}}{4t^{2}}\right\} \exp\left\{-i\vec{k}\cdot\vec{r}\right\} d^{3}\vec{k}$$
 (1.11)

onde usamos a seguinte equivalência:

$$\exp\{-r^2t^2\} = (\frac{1}{2t\sqrt{\pi}})^3 \int_{-\infty}^{\infty} \exp\{-\frac{k^2}{4t^2}\} \cdot \exp\{-i\vec{k}\cdot\vec{r}\} d^3\vec{k}$$
 (1.12)

Aplicando a mudança de variável abaixo:

$$s = -\frac{k^2}{4t^2} \implies ds = \frac{k^2}{2t^2}dt$$

com

$$t \to 0 \Rightarrow s \to -\infty$$
$$t \to \eta \Rightarrow s \to -\frac{k^2}{4\eta^2}$$

podemos rescrever a integral 1.12 como $\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{-k^2 \cdot 4r^2} \frac{1}{2\pi^2 k^2} \exp(s) ds \cdot \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) d^3 \vec{k}$

$$= \frac{1}{2\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{k^2} \exp\left\{-\frac{k^2}{4\eta^2}\right\} \exp\left\{-\vec{k} \cdot \vec{r}\right\} d^3 \vec{k}$$
 (1.13)

Como o número de estados de energia é finito, podemos trocar a integral por uma soma discreta:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d^3 \vec{k} \to \frac{(2\pi)^3}{NV_C} \sum_{k} \tag{1.14}$$

e obter a expressão abaixo:

$$\frac{4\pi}{NV_c} \sum_{\underline{k}} \frac{1}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\eta^2}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} d^3\vec{k}$$
 (1.15)

onde:

N número de células unitárias,

V_C volume da célula unitária,

$$\frac{(2\pi)^3}{NV_c}$$
 densidade de estados.

e
$$\vec{k} = 2\pi(n_1\vec{k}_1 + n_2\vec{k}_2 + n_3\vec{k}_3)$$

onde n_1 , n_2 e n_3 são inteiros. Os vetores k_i satisfazem a relação $k_i a_j = \delta_{ij} / N^{\frac{1}{3}}$ onde \vec{a}_j são vetores da rede direta.

1.1.1.1 Cálculo da parte coulombiana da energia potencial de uma rede

Com as considerações efetuadas podemos, então, representar a parte coulombiana da energia de coesão como:

$$\frac{1}{2} \sum_{\underline{k}} \frac{q_{n} q_{n'}}{r_{nn'\ell}} = \left(\frac{1}{2}\right) \frac{4\pi}{NV_{c}} \sum_{\underline{k}} \frac{\exp\left\{-k^{2} \cdot 4\eta^{2}\right\}}{k^{2}} \sum_{nn'\ell} q_{n} q_{n'} \exp\left\{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{nn'\ell}\right\}
+ \frac{1}{2} \sum_{nn'l} q_{n} q_{n'} \frac{erfc(\eta r_{nn'l})}{r_{nn'l}} \tag{1.16}$$

evidenciando a soma sobre ℓ :

$$\frac{1}{2} \frac{4\pi}{NV_{C}} \sum_{\vec{k}} \frac{\exp\left\{-k^{2} 4\eta^{2}\right\}}{k^{2}} \sum_{\underline{k}} q_{n} q_{n'} \exp\left\{-i\vec{k} \cdot (\vec{r}_{n} - \vec{r}_{n'})\right\} \sum_{\ell} \exp\left\{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\ell}\right\}
+ \frac{1}{2} \sum_{nn'l} q_{n} q_{n'} \frac{erfc(\eta r_{nn'l})}{r_{nn'l}}$$
(1.17)

A soma $\sum_{i} \exp(-i\vec{k}\vec{r}_{i})$ é nula para qualquer vetor $\vec{k} \neq 2\pi\vec{G}$ (\vec{G} vetor da rede recíproca), e no caso contrário :

$$\vec{G}.\vec{r}_{l} = 2\pi \implies \sum_{l} \exp\{i\vec{G}.\vec{r}\} = N \tag{1.18}$$

onde N é o total de células unitárias do cristal.

a) Inclusão da polarização iônica

Podemos incluir a influência da polarização dos íons na expressão da energia de coesão. Esta inclusão torna os cálculos mais precisos uma vez que a constante dielétrica e outras propriedades do material dependem da polarização iônica.

O modelo mais simples para a polarização dos íons, quando submetidos a um campo elétrico, é expresso por $\vec{\mu} = \alpha \vec{E}^{(18)}$, onde $\vec{\mu}$ é o momento de dipolo magnético, α a polarizabilidade e \vec{E} o campo elétrico. A simplicidade deste modelo acarreta imprecisões no cálculo das propriedades dinâmicas e dielétricas dos sólidos. Isto ocorre porque o acoplamento entre a polarização e a repulsão de curto alcance não é prevista

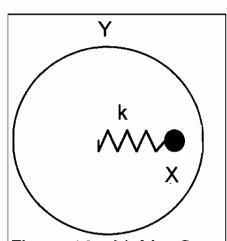


Figura 1.2: Modelo Casca-Caroço idealizado por Dick e Overhauser. As constantes X e Y representam a carga do caroço e da casca respectivamente., k é a constante de mola.

neste modelo superestimando a polarização dentro do cristal.

O modelo mais bem sucedido que descreve a polarização e inclui o acoplamento entre as forças de curto alcance e a polarização é o modelo casca сагосо (shell-model), originalmente desenvolvido por Dick Overhauser⁽¹⁹⁾. O modelo consiste de uma representação mecânica simples do dipolo iônico onde a camada eletrônica tem massa nula e está conectada ao caroço, que contém toda massa do íon, por uma mola. O dipolo surge do deslocamento da casca em relação ao caroco.

Representamos o modelo na figura 1.2.

Apesar da simplicidade, o modelo tem conseguido um excelente sucesso no cálculo de propriedades dinâmicas em cristais iônicos e óxidos. A constante de mola K e as cargas Y são geralmente inseridas no modelo do potencial como parâmetros variáveis e são obtidas a partir de ajuste empírico sobre as propriedades do cristal. Neste modelo, a carga da casca é definida pela expressão:

$$\alpha = \frac{Y^2}{k} \tag{1.19}$$

e a interação entre o caroço e a casca do mesmo íon é dada pela constante de mola $k e \alpha$ é a polarizabilidade iônica.

b) Cálculo da energia potencial incluindo a polarização iônica

Quando inserimos a representação da polarização do íon na expressão 1.17 devemos retirar da somatória os termos correspondentes às interações entre o caroço e a casca do mesmo íon bem como os outros termos proibidos ($\ell=0$ e n=n). Para aproveitarmos os cálculos desenvolvidos antes da inclusão da polarização usamos um artificio que é adicionar e subtrair os termos com as interações proibidas e assim mantemos a soma sobre todos os vetores da rede. A expressão assume a seguinte forma:

$$\frac{1}{2} \sum_{nn'l} \frac{q_n q_{n'}}{r_{nn'l}} = \left(\frac{1}{2}\right) \frac{4\pi}{V_C} \sum_{\vec{G}} \frac{\exp\left\{-G^2/4\eta^2\right\}}{G^2} \sum_{nn'} q_n q_{n'} \exp\left\{-i\vec{G}.(\vec{r}_n - \vec{r}_{n'})\right\}
- \frac{1}{2} \sum_{nn'l} q_n q_{n'} \frac{erfc(\eta r_{nn'l})}{r_{nn'l}} + \frac{1}{2} \sum_{nn'l} q_n q_{n'} \frac{erfc(\eta r_{nn'l})}{r_{nn'l}} \tag{1.20}$$

Usamos um termo para completar a soma que representa as interações proibidas e por uma questão de facilidade, definimos uma nova função para a expressão obtida, ou seja:

$$H_{m'i}(x) = \frac{erfc(x)}{x} \tag{1.21}$$

para todos os valores de n, n' e ℓ exceto aqueles que representam as interações proibidas onde a função é definida como:

$$H_{nn'l}(x) = -\frac{erfc(x)}{x} \tag{1.22}$$

Quando $\ell=0$ e n=n', será necessário conhecer o valor desta função para x=0 (singularidade), porém isto não será problema pois a função tem limite bem definido neste ponto. Podemos simplificar ainda mais a expressão separando as partes real e imaginária do fator de fase e usando as representações:

$$C_{n}(\vec{G}) = q_{n}\cos(\vec{G}.\vec{r}_{n})$$

$$S_{n}(\vec{G}) = q_{n}\sin(\vec{G}.\vec{r}_{n})$$
(1.23)

quando substituímos na somatória as expressões 1.23:

$$\sum_{m'} q_n q_{n'} \exp\{-i\vec{G}.(\vec{r}_n - \vec{r}_{n'})\} = \sum_{m'} \{C_n(\vec{G}) - iS_n(\vec{G})\} \{C_{n'}(\vec{G}) + S_{n'}(\vec{G})\}$$
(1.24)

$$= \sum_{n} \{C_{n}(\vec{G}) - iS_{n}(\vec{G})\} \sum_{n'} \{C_{n'}(\vec{G}) + S_{n'}(\vec{G})\}$$
 (1.25)

$$=C^{2}(\vec{G})+S^{2}(\vec{G}) \tag{1.26}$$

onde

$$C(\vec{G}) = \sum_{n} C_{n}(\vec{G})$$

$$S(\vec{G}) = \sum_{n} S_{n}(\vec{G})$$
(1.27)

Definimos a função

$$\theta(x) = \frac{\exp(-x)}{x} \tag{1.28}$$

que substituída na expressão da energia de coesão implica na inclusão de um termo singular para x=0. Entretanto, neste caso, as fases são iguais para todos os sítios do cristal anulando os fatores $S(\vec{G})$ e $C(\vec{G})$ devido à neutralidade da célula unitária. Baseado em todas as simplificações anteriores, podemos escrever uma expressão final para a energia de coesão:

$$E = \frac{1}{2} \frac{\pi}{\eta^2 V_C} \sum_{G} \theta(\frac{G^2}{4\eta^2}) \{C^2(\underline{G}) + S^2(\underline{G})\} + \frac{1}{2} \sum_{nn'l} V_{nn'l}(r_{nn'l})$$
 (1.29)

onde

$$V_{nn'l} = \phi_{nn'}(r_{nn'l}) + \eta H_{nn'l}(\eta r_{nn'l}) \tag{1.30}$$

O último termo da energia de coesão pode ser visto como um potencial de curto alcance pois o termo que depende da função erro cai rapidamente a zero e devemos lembrar que as contribuições devidas às interações referentes aos termos n=n' e $\ell=0$ não existem, de modo que podemos assumir o valor zero para o potencial quando a distância entre as entidades for nula.

c) Cálculo da quantidade de termos usados nas somatórias

Vamos analisar alguns aspectos importantes deste modelo que dizem respeito à convergência das séries obtidas. A convergência depende da escolha do parâmetro η e pode ser acelerada com o aumento do valor de $|\vec{G}|$ e de $r_{mn'l}$ pois, quanto maior a quantidade de termos incluídos melhor é a precisão dos cálculos. No entanto, isto não é conveniente pois certamente, a partir de um certo instante, os termos passam a ser desprezíveis e, desta forma devemos truncar a soma. Para isto, estabelecemos um parâmetro comparativo $A.q^2/r_O$ com a dimensão de carga ao quadrado por distância, onde A é a precisão desejada, q é a carga e r_O é a distância característica da rede dada por $V^{1/3}$. Vamos ainda definir os parâmetros G_m e r_m tais que:

a soma no espaço direto inclua termos $r_{nn'}$ | $\leq r_m$. e a soma no espaço recíproco inclua os termos tais que $\left| \vec{G} \right| \leq G_m$

Analisando o módulo da expressão da energia de coesão, podemos estabelecer as seguintes condições:

$$\frac{4\pi}{V_C} \frac{\exp\{-\frac{G_m^2}{4\eta^2}\}}{G_m^2} \le \frac{A}{r_0} \tag{1.31}$$

$$\frac{erfc(\eta r_m)}{r_m} \le \frac{A}{r_0} \tag{1.32}$$

Como A é pequeno, podemos expandir a função erro obtendo, dessa forma, uma aproximação exponencial:

$$\frac{erfc(\eta r_m)}{r_m} = \frac{\exp\{-\eta^2 r_m^2\}}{\eta^2 r_m^2 \sqrt{\pi}} \le \frac{A}{r_0}$$
 (1.33)

Podemos tentar soluções para G_m e r_m assumindo as seguintes hipóteses:

$$\exp\{-G_m^2/4\eta^2\} = A \implies \frac{V_C G_m^2}{4\pi} \ge r_0 \tag{1.34}$$

$$\exp\{-\eta^2 r_m^2\} = A \implies \eta r_m^2 \sqrt{\pi} \ge r_0 \tag{1.35}$$

neste caso, as soluções são dadas por:

$$G_m = 2\eta f$$

$$r_m = f/\eta \tag{1.36}$$

onde

$$f = \sqrt{(-\ln A)} \tag{1.37}$$

Para uma escolha de G_m e r_m , determinamos o número total de termos da série necessários para atingirmos o valor de energia dentro da precisão preestabelecida. Relacionando os parâmetros anteriores com o fator de eficiência η é possível encontrar um valor otimizado para o mesmo. Para r_m fixo, o volume correspondente no espaço direto é dado pela expressão:

$$\frac{4\pi r_m^3}{3} \tag{1.38}$$

o número de termos relativos ao volume V_c definido por r_m é dado por:

$$\frac{s^2 4\pi r_m^3}{3V_C} \tag{1.39}$$

onde s representa o número de ions por célula unitária.

De forma análoga, consideramos o vetor recíproco G_m . O total de termos correspondentes ao volume definido para este vetor é dado pela expressão:

$$\frac{V_c G_m^3 s}{6\pi^2} \tag{1.40}$$

Apesar do primeiro termo da energia conter uma somatória dupla, implicando em s² termos, é possível transformá-lo numa soma simples envolvendo apenas s termos. O número total de termos da soma é obtido através da expressão abaixo:

$$N_{T} = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{r_{m}^{3} s^{2}}{V_{C}} + \frac{G_{m}^{3} V_{C} s}{8\pi^{3}} \right)$$
 (1.41)

Escrevemos N_T em termos da eficiência e do parâmetro A e assim temos a seguinte expressão:

$$N_{\tau} = \frac{4\pi f^3}{3} \left(\frac{s^2}{V_C \eta^3} + \frac{V_C \eta^3 s}{\pi^3} \right) \tag{1.42}$$

O valor da eficiência que minimiza a expressão de N_T é dado por:

$$\frac{dN_{\tau}}{d\eta}\bigg|_{\bar{\eta}} = 0 \implies \bar{\eta} = \left(\frac{s\pi^3}{V_c^2}\right)^{1/6} = \frac{s^{1/6}\sqrt{\pi}}{r_0}$$
 (1.43)

Os valores otimizados obtidos para r_m e G_m , são expressos por:

$$r_{m} = \frac{r_{0} f}{s^{16} \sqrt{\pi}} \tag{1.44}$$

$$G_{m} = \frac{2s^{1/6}\sqrt{\pi} f}{r_{0}} \tag{1.45}$$

1.1.2 - Cálculo da Energia de um defeito pontual.

Os cálculos de energias relacionadas com defeitos estruturais introduzem uma formulação extra nos métodos do cristal perfeito. Isto ocorre devido à relaxação dos átomos em torno dos defeitos da rede, ou seja, a energia do sistema é minimizada pela relaxação dos íons próximos aos defeitos. O efeito é grande porque geralmente o defeito provoca uma perturbação extensiva à vizinhança e no caso de cristais iônicos o campo de relaxação é de longo alcance quando a perturbação provocada pelo defeito é do tipo

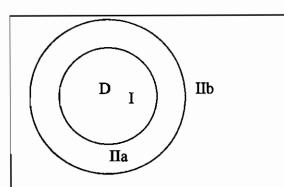


Figura 1.3: Divisão do cristal em duas regiões. A região I contém o defeito e a região IIa é a interface entre as regiões interna e externa.

coulombiana na origem. A simulação de defeitos reais requer um tratamento preciso da relaxação da estrutura cristalina.

O método geralmente usado é baseado na divisão do cristal em 2 regiões^(20, 21) conforme mostramos na figura 1.3, ou seja, uma região interna onde os íons são simulados segundo um modelo específico de potencial e a região externa constituindo-se do restante do

cristal, tido como infinito. A justificativa para a utilização da estratégia das duas regiões está no fato de que a rede deforma-se mais nas proximidades do defeito, em contrapartida nas regiões mais distantes a perturbação é bem menor.

Uma simulação para a região interna é essencial pois as forças exercidas pelo defeito sobre a vizinhança são fortes. Na região externa as forças são relativamente fracas de modo que a mesma pode ser tratada por teorias tais como a aproximação de Mott-Littleton⁽⁹⁾. Nesta aproximação a resposta da região externa é essencialmente dielétrica em relação à carga total dos defeitos e pode ser expressa pela relação:

$$\vec{P} = \frac{Vq\vec{r}}{4\pi r^3} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) \tag{1.46}$$

onde \vec{P} é a polarização induzida num ponto qualquer a uma distância r em relação à carga q do defeito e V é o volume da célula unitária. A polarização \vec{P} pode ser dividida em duas componentes, uma devido ao deslocamentos dos íons e a outra, conforme descrevemos anteriormente, devido a polarização dos íons.

Podemos escrever a energia total da rede defeituosa, assumindo a divisão do cristal em duas regiões, da forma abaixo:

$$E_{D} = E_{I}(\vec{x}) + E_{I-II}(\vec{x}, \vec{y}) + E_{II}(\vec{y})$$
 (1.47)

 E_{I} - energia potencial em função das coordenadas x dos íons dentro da região interna. E_{I-II} - energia potencial da interação entre os íons da região I e com os íons da região II. E_{II} - energia que depende apenas dos deslocamentos dos íons na região II.

Os vetores \vec{x} e \vec{y} representam respectivamente as posições dos íons na região interna e os deslocamentos dos íons na região externa. Como a perturbação causada pelo campo elétrico do defeito se reduz acentuadamente na região Π , assumimos uma aproximação harmônica para esta região, de tal maneira que podemos expressar a sua contribuição para a energia como:

$$E_{II}(\vec{y}) = \frac{1}{2} \vec{y}^T \underline{A} \vec{y} \tag{1.48}$$

onde \underline{A} é uma matriz constante de força. Ao assumirmos esta aproximação, estamos na verdade considerando que a região Π se comporta como um dielétrico contínuo submetido à ação de um campo elétrico provocado por um defeito carregado, localizado na origem do cristal.

Impondo a condição de equilíbrio sobre os deslocamentos dos íons da região II, podemos estabelecer uma expressão alternativa para a energia, ou seja:

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \vec{y}} = \frac{\partial \mathcal{E}_{I-II}(\vec{x}, \vec{y})}{\partial \vec{y}} \bigg|_{\vec{y} = \vec{y}'} + \underline{A} \vec{y}' = 0 \tag{1.49}$$

onde \vec{y}' é a coordenada que minimiza a energia e, desta maneira, o termo $E_{\rm II}$ assume a forma

$$E_{II} = -\frac{1}{2} \frac{\partial E_{I-II}(\vec{x}, \vec{y})}{\partial \vec{y}} \bigg|_{\vec{y} = \vec{y}'} \cdot \vec{y}$$
 (1.50)

e, finalmente, podemos apresentar a energia total sem a dependência do termo $\mathbf{E}_{\mathbf{II}}$

$$E = E_{I}(\vec{x}) + E_{I-II}(\vec{x}, \vec{y}) - \frac{1}{2} \frac{\partial E_{I-II}(\vec{x}, \vec{y})}{\partial \vec{y}} \bigg|_{\vec{y} = \vec{y}'} \cdot \vec{y}'$$
(1.51)

os vetores \vec{y} correspondem aos deslocamentos dos íons na região II devido à modificação das posições dos íons na região I sendo assim funções implícitas das coordenadas da região interna. Formalmente, a energia de formação de um defeito pode ser obtida através da minimização da expressão de E com relação à variável x, ou seja, fazendo

$$\frac{dE}{d\bar{x}} = 0 \tag{1.52}$$

onde a derivada total com relação à variável x implica na derivação explícita de \vec{y} em relação a esta mesma variável. Este cálculo, apesar de consistente, é impróprio pois é dificil a obtenção da relação entre \vec{y} e x. Alternativamente, podemos obter E impondo que a força resultante sobre cada ion na região interna seja nula, isto é, resolvemos a equação diferencial parcial:

$$\frac{\partial E}{\partial \bar{x}}\Big|_{\bar{y}} = 0 \tag{1.53}$$

A condição anterior é idêntica à condição (1.52) se assumirmos o equilíbrio na região II e, desta maneira, a equação que descreve o equilíbrio das forças adquire a forma:

$$\frac{\partial E_{I}}{\partial \vec{x}} + \frac{\partial E_{I-II}(\vec{x}, \vec{y})}{\partial \vec{x}} \bigg|_{\vec{y} = \vec{y}'} - \frac{1}{2} \frac{\partial^{2} E_{I-II}(\vec{x}, \vec{y})}{\partial \vec{x} \partial \vec{y}} \bigg|_{\vec{y} = \vec{y}'} \cdot \vec{y} = 0$$
(1.54)

Podemos fazer um desenvolvimento mais detalhado das expressões se as funções que representam os potenciais interatômicos forem especificadas. Para isto, escrevemos energia de um defeito pontual através da expressão:

$$E = \sum_{i>j} \Phi_{ij} \left(\vec{r}_i - \vec{r}_j \right) - \sum_{i>j} \Phi_{ij} \left(\vec{R}_i - \vec{R}_j \right)$$
(1.55)

Na expressão (I.55) assumimos que o potencial é par e central, isto é, atua apenas entre pares de íons e depende exclusivamente da separação entre os mesmos. O primeiro termo corresponde à energia do cristal contendo o defeito e o segundo termo a energia do cristal perfeito e os vetores \vec{r} e \vec{R} representam as coordenadas dos íons para a rede defeituosa e perfeita, respectivamente. As duas somatórias são distintas pois existem elementos extras (impurezas ou defeitos) na expressão que representa a rede defeituosa. A adoção de algumas convenções nos permite condensar as duas somas:

- i) a posição inicial de um ion intersticial é assumida como sendo o infinito,
- ii) a posição final de um íon removido da rede para formar uma vacância também é assumida como sendo o infinito e
- iii) íons substitucionais são tratados como sendo combinações de vacâncias e intersticiais.

E, assim, a energia do defeito é dada por:

$$E = \sum_{i>j} \left\{ \Phi_{ij} \left(|\vec{r}_i - \vec{r}_j| \right) - \Phi \left(|\vec{R}_i - \vec{R}_j| \right) \right\}$$
(1.56)

Para prosseguirmos com os cálculos, estabeleceremos uma identificação entre as expressões (1.51) e (I.56) o que facilitará o desenvolvimento dos cálculos. Este desenvolvimento é simples para uma parte da expressão, mas exige uma série de manipulações principalmente na identificação do termo referente à energia de interação entre as regiões I e II. O termo E_I assume então a forma:

$$E_{I} = \sum_{\substack{i>j\\i,j\in I}} \left\{ \Phi_{ij} \left(|\vec{r}_{i} - \vec{r}_{j}| \right) - \Phi \left(|\vec{R}_{i} - \vec{R}_{j}| \right) \right\}$$
(1.57)

e, em princípio, podemos escrever a energia de interação entre as regiões I e II como:

$$E_{I-II} = \sum_{\substack{i \in I \\ i \in II}} \left\{ \Phi_{ij} \left(\left| \vec{r}_i - \vec{r}_j \right| \right) - \Phi_{ij} \left(\left| \vec{R}_i - \vec{R}_j \right| \right) \right\}$$
(1.58)

e da mesma forma, o termo E_{II} pode ser escrito de acordo com a expressão:

$$E_{II} = \sum_{\substack{i,j \in II \\ i>j}} \left\{ \Phi_{ij} \left(\vec{r}_i - \vec{r}_j \right) - \Phi_{ij} \left(\vec{R}_i - \vec{R}_j \right) \right\}$$

$$(1.59)$$

que não é uma representação conveniente, pois não descreve a energia como uma função quadrática dos deslocamentos conforme foi mostrado na equação (1.48). A energia da região II é obtida após uma série de manipulações algébricas e a expressão completa para a energia de um defeito pontual é dada pela equação:

$$E_{D} = \sum_{\substack{i,j \in I \\ i > j}} \left\{ \Phi_{ij} \left(\vec{r}_{i} - \vec{r}_{j} \right) - \Phi_{ij} \left(\vec{R}_{i} - \vec{R}_{j} \right) \right\}$$

$$+ \sum_{\substack{i \in I \\ j \in II}} \left\{ \Phi_{ij} \left(\vec{r}_{i} - \vec{r}_{j} \right) - \Phi_{ij} \left(\vec{R}_{i} - \vec{R}_{j} \right) \right\}$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{\substack{i \in I \\ i \in II}} \left\{ \frac{\partial \Phi_{ij} \left(\vec{r}_{i} - \vec{r}_{j} \right) \partial \Phi_{ij} \left(\vec{R}_{i} - \vec{r}_{j} \right)}{\partial \vec{r}_{j}} \partial \vec{r}_{j} \right\} \cdot \left(\vec{r}_{j} - \vec{R}_{j} \right)$$

$$(1.60)$$

que envolve apenas interações entre os íons presentes na região I e interações entre os íons das regiões I e II, ou seja, as interações envolvendo íons exclusivamente da região II foram eliminadas o que nos leva a uma equivalência total entre as equações (1.60) e (1.51). O aspecto mais importante que notamos é que as expressões obtidas são gerais e aplicáveis a praticamente todos os tipos de potenciais, uma vez que as únicas hipóteses assumidas são:

- i) a divisão da energia total do defeito conforme equação (1.47),
- ii) a energia da região II é quadrática nos deslocamentos,
- iii) o potencial é do tipo central e par.

Discutiremos agora como são avaliadas as somas para obtermos o valor da energia do defeito. Independentemente do tipo de potencial, a parcela da energia correspondente à região interna (I) será calculada explicitamente pois o número de termos é finito. Isto garante uma precisão maior ao resultado obtido. Devemos dar mais atenção ao cálculo da parcela que corresponde à interação entre os íons presentes nas

regiões I e II pois, quando levamos em conta os potenciais de curto alcance, a soma é afetada apenas pelas contribuições dos íons da região II situados numa região muito próxima à região I (denominada região IIa) porque à medida que a distância aumenta, as contribuições de curto alcance se tornam desprezíveis. Por outro lado, a região IIa gera uma vizinhança para os íons que se encontram no limite da região interna, o que possibilita a obtenção de suas posições de equilíbrio.

No caso das interações que envolvem potenciais de longo alcance, como nos cristais iônicos, devemos adotar outro mecanismo para avaliar as somatórias. Neste caso, os problemas de convergência retornam e o melhor a fazer é utilizar os mesmos procedimentos adotados no cálculo da energia de coesão do cristal perfeito em conjunto com a aproximação de Mott e Littleton que fornece os deslocamentos dos íons na presença de um defeito carregado situado na origem do sistema.

Seguindo a metodologia destinada ao cristal perfeito, podemos conseguir o valor da energia, relativa à parte externa da região II, pela simples subtração da energia da região I calculada explicitamente, ou seja, calculamos analiticamente a soma completa e então subtraímos a energia da parte interna calculada explicitamente. O cálculo da energia de um defeito pontual pode ser separado em duas partes, sendo a primeira obtida explicitamente e a segunda a partir da metodologia aplicada ao cristal perfeito conforme as expressões a seguir:

$$E_{D} = \sum_{\substack{i,j \in J \\ i>j}} \left\{ \Phi_{ij} \left(|\vec{r}_{i} - \vec{r}_{j}| \right) - \Phi_{ij} \left(|\vec{R}_{i} - \vec{R}_{j}| \right) \right\}$$

$$+ \sum_{\substack{i \in J \\ j \in IIa}} \left\{ \Phi_{ij} \left(|\vec{r}_{i} - \vec{r}_{j}| \right) - \Phi_{ij} \left(|\vec{R}_{i} - \vec{r}_{j}| \right) \right\}$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{\substack{i \in J \\ j \in IIa}} \left\{ \frac{\partial \Phi_{ij} \left(|\vec{r}_{i} - \vec{r}_{j}| \right) - \partial \Phi_{ij} \left(|\vec{R}_{i} - \vec{r}_{j}| \right)}{\partial \vec{r}_{j}} \right\} \cdot (\vec{r}_{j} - \vec{R}_{j})$$

$$+ \sum_{\substack{i \in J \\ j \in IIb}} \left\{ \Phi_{ij} \left(|\vec{r}_{i} - \vec{r}_{j}| \right) - \Phi_{ij} \left(|\vec{R}_{i} - \vec{r}_{j}| \right) \right\}$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{\substack{i \in J \\ j \in IIb}} \left\{ \frac{\partial \Phi_{ij} \left(|\vec{r}_{i} - \vec{r}_{j}| \right) - \partial \Phi_{ij} \left(|\vec{R}_{i} - \vec{r}_{j}| \right)}{\partial \vec{r}_{j}} \right\} \cdot (\vec{r}_{j} - \vec{R}_{j})$$

$$(1.61)$$

Um desenvolvimento mais cuidadoso e complexo da contribuição proveniente da parte externa da região II feito por Norgett^(20, 21) levou a seguinte expressão a energia da região externa:

$$E_{II(externa)} = -Q \sum_{j \in IIb} q_j \left(\vec{y}_j . \vec{R}_j \right) / \left| \vec{R}_j \right|^3$$
(1.62)

que, para materiais cúbicos, pode ser reduzida a:

$$E_{II(externa)} = \frac{1}{2} Q^2 \sum_{j \in IIb} q_j k_j / \left| \vec{R}_j \right|^4$$
 (1.63)

1.2 - Potenciais Interiônicos

O conhecimento dos potenciais interiônicos é de fundamental importância em simulações computacionais, principalmente os potenciais de curto alcance pois é através deles que determinamos as propriedades dos cristais. Porém, o esforço para obtermos os parâmetros que definem estes potenciais é muito grande e envolve muito conhecimento do material analisado. Muitas propriedades⁽¹⁵⁾ dos materiais dependem diretamente do potencial, de modo que o melhor modelo é aquele que as reproduz com maior fidelidade e este fato pode ser usado para testar a qualidade desses modelos.

Representamos as interações de curto alcance através da expressão

$$V(r) = A \exp\{-r/\rho\} - C r^{-6}$$
 (1.64)

que recebe o nome de potencial de Buckingham.

O primeiro termo do potencial é repulsivo e está relacionado com o princípio de exclusão de Pauli (superposição dos orbitais) e o segundo termo representa uma

interação atrativa devido aos efeitos de polarização dos íons. Calculamos os parâmetros A, ρ e C para cada par de íons por dois métodos distintos: 1) cálculo explícito dos parâmetros usando métodos quânticos (ab initio) e 2) ajuste dos parâmetros através de rotinas que reproduzem as propriedades do cristal (ajuste empírico).

1.2.1 - Cálculo Explícito dos Parâmetros

Os métodos mais usados para a obtenção dos parâmetros do potencial de curto alcance através de teorias quânticas são: a aproximação do gás de elétrons e o método dos orbitais moleculares.

1.2.1.1 - Aproximação do Gás de Elétrons

Em Física do Estado Sólido é sempre necessário o conhecimento das forças que agem entre os íons. De maneira geral, podemos definir as interações entre os íons como sendo do tipo ligante ou não ligante. A interação chamada de ligante ocorre entre espécies com camadas abertas e envolve uma modificação da densidade eletrônica devido ao compartilhamento de elétrons, sendo também denominada ligação covalente. No caso das interações não ligantes, comuns entre as espécies num cristal iônico, não ocorre o compartilhamento de elétrons, existe uma doação definitiva de elétrons entre os elementos.

A teoria de perturbação e os métodos variacionais podem ser usados para o estudo de interações entre íons separados por pequenas ou grandes distâncias. Porém, para distâncias intermediárias, nenhum destes dois métodos proporciona resultados de boa qualidade. Na tentativa de solucionar tal problema, Wedepohl⁽²²⁾ e Nikulin⁽²³⁾ propuseram vários métodos, entretanto a solução mais usada é baseada no modelo do gás de elétrons apresentada por Gordon e Kim⁽²⁴⁾. Neste método, a estrutura dos átomos permanece a mesma quando estes são mantidos próximos e a energia de interação é obtida a partir da aproximação do gás de elétrons que trata as densidades totais de cargas como uma simples superposição das densidades individuais. A técnica foi usada em íons com camadas abertas porém sem sucesso⁽²⁵⁾. Neste modelo, a energia cinética

de um pequeno volume é relacionada à densidade local de elétrons por uma simples lei de potências. A energia de troca é incluída usando a aproximação de Slater-Dirac⁽²⁶⁾, de forma que a energia total de dois átomos ou íons que interagem é dada por:

$$E_{int} = E_{estat} + E_{cin} + E_{ex} + E_{cor} + E_{disp}$$
 (1.65)

onde E_{estat} é a energia coulombiana, E_{cin} é a energia cinética, E_{ex} é a energia de troca, E_{cor} é a energia de correlação de curto alcance e E_{disp} é a energia de correlação de longo alcance que engloba a interação de van der Waals. Neste tipo de cálculo, habitualmente, escolhemos uma forma analítica para o potencial e em seguida fazemos o ajuste.

Energia Eletrostática: Podemos expressar esta parcela de energia em termos de três componentes originadas das interações núcleo-núcleo, núcleo-elétron e elétron-elétron.

$$E_{estat} = E_{nn} + E_{en} + E_{ee} \tag{1.66}$$

Se os átomos que estão interagindo têm cargas Z_a e Z_b e estão separados por uma distância R e ρ_a e ρ_b são as respectivas densidades eletrônicas, a energia passa a ser escrita como:

$$E_{nn} = \frac{Z_a Z_b}{R} \tag{1.67}$$

$$E_{en} = -\int \frac{Z_a \rho_b(\vec{r})}{|\vec{R}_a - \vec{r}|} d\vec{r} - \int \frac{Z_b \rho_a(\vec{r})}{|\vec{R}_b - \vec{r}|} d\vec{r}$$
(1.68)

$$E_{ee} = \iint \frac{\rho_a(\vec{r})\rho_b(\vec{s})}{|\vec{r} - \vec{s}|} d\vec{r} d\vec{s}$$
 (1.69)

Os detalhes do cálculo da interação eletrostática são os mesmos desenvolvidos por Wedepohl (1967) e Gordon e Kim (1972). O método é baseado na expansão bipolar da integral feita por Bueler⁽²⁷⁾ e colaboradores onde a energia eletrostática é obtida através de uma integral simples envolvendo E_{nn} , E_{en} e E_{ee} .

Energia Cinética: Efetuamos o cálculo diretamente a partir da energia cinética do gás de elétrons uniforme, no qual a energia é proporcional a uma potência da densidade eletrônica e está relacionada com a interação entre dois átomos, assumindo a forma:

$$E_{cin} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int (\rho_a(\vec{r}) + \rho_b(\vec{r}))^{\frac{5}{3}} - \rho_a(\vec{r})^{\frac{5}{3}} - \rho_b(\vec{r})^{\frac{5}{3}} d\vec{r}$$
 (1.70)

Algumas correções foram introduzidas por Rae⁽²⁸⁾ ao modelo para torná-lo apropriado a não uniformidade do gás de elétrons. Esta correção seria proporcional ao quadrado do gradiente da densidade eletrônica. Outras tentativas foram efetuadas no sentido de se obter uma melhoria na correção da densidade de energia cinética porém, ficou claro que os métodos baseados em gases não homogêneos superestimam a correção e por este motivo, até este momento, apenas são usados os métodos baseados em um gás de elétrons homogêneo.

Energia de troca: Na aproximação do gás de elétrons uniforme a energia de troca é proporcional à potência 4/3 da densidade eletrônica⁽²⁹⁾. Uma representação mais rigorosa para a energia de troca, baseada na teoria do funcional da densidade foi proposta por Kohn e Sham⁽³⁰⁾. Desta forma, Overhauser propôs uma função densidade com uma forma analítica que representa simultaneamente a energia de troca e o termo de correlação. Escrevendo o potencial de troca como $V_{exch} = -k\rho^n$, os potenciais de troca de Slater e de Kohn-Sham são dados pelos parâmetros n = 1/3 e $k = 3/2a(3/8\pi)^{1/3}$. No tipo Slater a = 1 e no outro tipo a = 2/3. Na expressão proposta por Overhauser n = 0,3 e k = 1,035. Um modelo muito comum de potencial de troca é conhecido como potencial $Xa^{(31)}$ que utiliza o potencial de Slater com um valor a que depende do átomo envolvido. Em sistemas com muitos átomos é costume usar diferentes valores de a para cada região do espaço em função da proximidade com um átomo em particular. Lindgren⁽³²⁾ comparou o modelo de Xa com os resultados obtidos via método de Hartree-Fock constatando a eficácia do modelo. Wedepohl⁽³³⁾ definiu uma expressão para a energia de troca que reúne todos os requisitos exigidos e que apresenta resultados mais precisos:

$$E_{\text{exch}} = -\frac{3}{2} a \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \left(\left(\rho_a(\vec{r}) + \rho_b(\vec{r}) \right)^{\frac{4}{3}} - \rho_a(\vec{r})^{\frac{4}{3}} - \rho_b(\vec{r})^{\frac{4}{3}} \right) d\vec{r}$$
 (1.71)

onde a é a média dos valores fornecidos por Schwarz⁽³⁴⁾ para os átomos interagentes. Se a interação cai para grandes distâncias é preciso usar a média ou mesmo uma interpolação destes valores de a. Outras expressões que levam em conta inúmeros efeitos foram discutidas de tal forma que potenciais cada vez mais precisos podem ser obtidos porém, os esquemas anteriores já descrevem de maneira satisfatória as interações de troca.

Energia de Correlação: A energia de correlação é convenientemente separada em componente de curto alcance e de longo alcance. A contribuição de curto alcance pode ser descrita de forma consistente através do modelo do gás de elétrons porém, a contribuição de longo alcance, também chamada de força de dispersão, é representada por potências negativas da distância r. Gordon e Kim usaram a expressão desenvolvida por Carr⁽³⁵⁾ e Carr e Maradudin⁽³⁶⁾ para representar os limites de alta e de baixa densidade da energia de correlação de um gás de elétrons. O gás de elétrons tem uma energia de correlação de longo alcance por elétron que é praticamente independente da densidade eletrônica de modo que a contribuição de longo alcance do potencial de correlação não é significativa sendo, então, necessário adicionar separadamente as interações dispersivas.

$$V_{corr} = -\left(9.810 + 21.437 \rho^{\frac{-1}{3}}\right)^{-1}$$

Energia de dispersão: Este tipo de interação não possui um análogo clássico e, portanto, será tratado quanticamente por teoria de perturbação. A expansão em multipolos pode ser expressa por:

$$E_{disp} = -\sum_{n>2} C_{2n} R^{-2n} \tag{1.72}$$

A expansão acima inclui excitações dos dois átomos e os coeficientes C_n podem ser obtidos a partir das densidades eletrônicas dos átomos. Este método apresentou bons resultados para gases inertes⁽²⁸⁾.

1.2.1.2 - Método dos Orbitais Moleculares

Os métodos originados da hamiltoniana do sistema, são os mais poderosos para o estudo de pequenos agregados. Todas as integrais são calculadas exatamente e nenhuma forma específica de potencial é usada. As únicas aproximações efetuadas consistem no truncamento da base de funções utilizada e na forma dos orbitais moleculares. Assumimos que cada elétron se move no campo médio dos outros elétrons, de modo que o problema se reduz à solução de um sistema de equações de um elétron acopladas. A correlação entre os elétrons, desprezada nesta aproximação, pode ser inserida, posteriormente, através de alguns métodos como a teoria de perturbação para sistemas com muitos corpos.

Os orbitais moleculares para agregados são geralmente expressos como combinações lineares de um conjunto de orbitais atômicos que são centrados sobre os núcleos. A forma das funções que descrevem os átomos são, usualmente, do tipo Slater(a) ou do tipo Gaussiano(b) conforme as expressões abaixo:

a)
$$Nr^{n-1}e^{-\zeta r}Y_l^m(\theta,\phi)$$

b) $Ne^{-\zeta r^2}x^py^qz^r$ (1.73)

onde n é o número quântico principal e Y_{ℓ}^{m} são os harmônicos esféricos. Nos dois casos, N é uma constante de normalização para as funções. Os orbitais do tipo gaussiano, em geral, não fornecem uma representação tão boa quanto a dos orbitais do tipo Slater porém, na avaliação de algumas integrais tais como a repulsão inter eletrônica, são muito mais práticos e simplificam os cálculos.

Um conjunto completo de funções contém infinitos termos de modo que devemos necessariamente truncá-lo. Esta operação deve ser feita com cautela pois a precisão do cálculo depende principalmente da qualidade do conjunto de funções. A maior vantagem desta técnica sobre as demais está no fato do valor obtido para a energia do sistema encontrar-se acima do valor exato e que, com alguns refinamentos, podemos nos aproximar bastante deste valor.

Desde que a escolha do conjunto de auto funções é muito importante para a precisão dos cálculos, alguns conjuntos de funções foram tabulados para vários átomos inclusive para os metais de transição. Os conjuntos mais usados são aqueles obtidos por Dunning⁽³⁷⁾, Veillard⁽³⁸⁾ e Watchers⁽³⁹⁾ apesar da existência de muitos outros. Estes conjuntos são, geralmente, otimizados para íons livres e, em alguns casos, levam em consideração os estados iônicos porém, são flexíveis o suficiente para incorporarem as mudanças na distribuição eletrônica dos átomos quando os mesmos fazem parte de uma molécula. Muitas vezes, é preciso incluir nas funções outros termos que representem funções com um momento angular maior, conhecidos como funções de polarização, que descrevem com maior precisão a contribuição das ligações entre os átomos.

De uma forma geral, algumas modificações sobre o conjunto de funções para o átomo livre mostram-se necessárias para um modelo realístico de íons em sólidos. Numa rede de ânions, o uso de uma representação para íons livres é um excelente ponto de partida mas, quando se trata de uma rede de cátions com a camada de valência fechada, uma descrição baseada em átomos neutros é mais adequada. Se a camada de valência não está totalmente preenchida, muitas vezes é necessário a adição de funções mais difusas na descrição do íon.

1.2.2 - Ajuste Empírico

Esta técnica consiste em ajustar os parâmetros do potencial de curto alcance até que as propriedades calculadas do material atinjam os valores obtidos experimentalmente. O cálculo utiliza algumas propriedades do cristal tais como: constante dielétrica, constante elástica e uma estimativa inicial para os parâmetros desejados. O processo estará terminado quando a diferença entre os valores experimentais e os calculados forem menores do que um erro preestabelecido. Geralmente, usamos materiais com fartura de informações e transferimos os resultados obtidos para aqueles que não são tão conhecidos⁽⁴⁰⁾.

Dado um conjunto de potenciais que descrevem as interações entre os íons da rede é possível calcular as constantes dielétrica, piezelétrica, elástica e também as curvas de dispersão de fônons. Sobre os métodos usados para o cálculo destas constantes é

importante notar que, quando se trata das constantes elástica e dielétrica e frequências de vibração de fônons, o cálculo não depende <u>diretamente</u> dos potenciais interatômicos mas da primeira e da segunda derivadas do potencial com respeito à separação entre os íons. A extração destas informações requer o conhecimento prévio de uma forma analítica para o potencial em função da separação interiônica.

O procedimento usado para a determinação dos parâmetros do potencial é a inversão das rotinas de cálculo das propriedades dos cristais, ou seja, estima-se um valor inicial para os parâmetros e calcula-se uma propriedade já conhecida do cristal. Deste modo, as propriedades do cristal são ajustadas, geralmente, por meio do método dos mínimos quadrados até que os valores obtidos sejam tão próximos quanto o possível dos valores medidos através de técnicas experimentais.

Existem procedimentos computacionais elaborados para este fim, onde podemos citar como exemplo o programa PLUTO¹. Na prática, usamos o cálculo das constantes elástica e dielétrica para a determinação dos parâmetros do potencial e as curvas de dispersão de fônons são usadas para testar a validade do mesmo.

Os procedimentos de parametrização empírica têm sido utilizados com bastante sucesso para alguns óxidos e haletos cristalinos inclusive os haletos de alcalinos terrosos e metais de transição. Existe, entretanto, uma fragilidade no método pois os cálculos são baseados em informações tiradas do cristal perfeito e o uso destes resultados para o cristal contendo imperfeições, onde as distâncias interiônicas são diferentes das distâncias no cristal perfeito, depende da validade do modelo de potencial assumido. Catlow e seus colaboradores^(14, 40) estudaram este problema e conseguiram uma representação para o potencial de interação entre Cl⁻ - Cl⁻ válida para um certo intervalo de separação entre íons. Entretanto, a obtenção de potenciais interiônicos válidos para certos intervalos de separação, usando a técnica de parametrização empírica, não é o mais indicado e por este motivo foram desenvolvidos métodos não empíricos de parametrização.

¹ PLUTO: Perfect Lattice Unrestricted Testing Operation

2 - PROGRAMAS DE SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL ESTÁTICA

No presente trabalho, utilizamos os programas de simulação PLUTO, CERES, EXPAND, HERSKILL, WEDEPOHL, HADES e GULP. Os programas PLUTO e CERES foram usados para ajustar os parâmetros dos potenciais interiônicos para os íons da rede (CERES) e para calcular as constantes dielétrica e elástica do material bem como os parâmetros para o modelo de polarização iônica (PLUTO). Já os programas EXPAND, HERSKILL e WEDEPOHL foram utilizados para o cálculo explícito dos parâmetros dos potenciais através da aproximação do gás de elétrons. Estes últimos foram empregados no cálculo das interações entre os íons da rede e as impurezas inseridas no cristal. HADES e GULP são os programas que, de fato, calculam as energias referentes aos defeitos no material sendo diferenciados apenas pela possibilidade de representar defeitos mais complexos e também por rodar em sistemas operacionais mais sofisticados (GULP).

Os programas são usados para o cálculo dos potenciais e das energias dos defeitos dos materiais e, por este motivo, apresentamos os programas em dois blocos.

2.1 - Cálculo dos Potenciais de curto alcance

Apresentaremos os programas usados para obter os potenciais de curto alcance em duas partes. Discutiremos primeiramente os programas de ajuste empírico e, posteriormente, o conjunto de programas que calculam explicitamente os parâmetros.

2.1.1 - Programas CERES e PLUTO

Descrevemos as principais características dos programas PLUTO (Perfect Lattice Unrestricted Testing Operation) e CERES (subrotina do programa PLUTO) através de alguns arquivos de entrada de dados usados em nossos cálculos sendo que detalhes mais específicos podem ser encontrados na literatura (41, 42, 43).

Na prática, usamos o programa CERES para o ajuste dos parâmetros do potencial de curto alcance e do modelo da polarização iônica (shell model). O ajuste é

efetuado sobre alguns dos parâmetros conhecidos do material tais como as constantes dielétrica, elástica e piezelétrica. Geralmente usamos os parâmetros do potencial a partir de materiais similares ou através do cálculo direto como um valor inicial para o ajuste.

O programa PLUTO calcula as propriedades do material a partir do conhecimento dos parâmetros do potencial de curto alcance e do modelo de polarização iônica.

Apresentamos na tabela 2-I um arquivo de entrada de dados para o programa CERES com a finalidade de ajustar os parâmetros do potencial de curto alcance para o LiF. A numeração das linhas não é necessária, servindo unicamente para identificá-las e para facilitar a explicação. As três primeiras linhas representam os vetores primários da rede, neste caso uma rede FCC. Descrevemos as distâncias como unidades de parâmetro de rede, o que será definido mais adiante. A linha 4 é destinada à quantidade de espécies atômicas compreendidas na célula unitária, sendo a casca e o caroço contados separadamente devido ao modelo de polarização iônica. Da quinta à oitava linha, definimos as localizações das espécies dentro da célula unitária identificando-as com um número. A linha nove é destinada ao título do cálculo "potencial para o LiF". Na décima linha, novamente informamos a quantidade de espécies na célula unitária junto com o valor da unidade de repetição da rede, usada na definição dos vetores primários que, no presente exemplo, corresponde à metade do parâmetro da rede. Fornecemos nas 4 linhas subsequentes a carga e a massa atômica de cada espécie considerando a massa da nuvem eletrônica nula e as cargas em unidades da carga do elétron. Da linha 15 à linha 21, definimos os potenciais de curto alcance indicando, inicialmente, quais os íons que interagem e qual a forma do potencial. O programa permite apenas o uso de duas expressões básicas para o potencial:

a) Buckingham:
$$\phi(r) = A \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) - \frac{C}{r^6} - \frac{D}{r^8}$$

b) Spline: $\phi(r) = \begin{cases} A \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) & \text{se } r < r_b \\ polinômio de \ 5^a & \text{ordem se } r_b < r < r_m \\ polinômio de \ 3^a & \text{ordem se } r_m < r < r_a \\ -\frac{C}{r^6} & \text{se } r > r_a \end{cases}$

onde r_a, r_m e r_b são as posições onde ocorre a troca das funções.

As unidades dos parâmetros são:

A: eV; $r \in \rho$: Å; C: eVÅ⁶ e D:eVÅ⁸

Tabela 2.1: Arquivo de entrada de dados para o cálculo dos parâmetros do o LiF potencial para usando programa CERES. 1.0 1.0 0.0 0.0 1.0 1.0 0.0 1.0 1.0 0.0 0.0 0.0 6 0.0 0.0 2 0.0 0.0 3 0.0 1.0 8 0.0 1.0 0.0 4 POTENCIAL para LIF 9 10 4 1.996 11 -.267 6.941 12 1.267 0.0 13 0.405 19.0 14 4 -1.405 0.0 15 1.5 0393.7 0.2767 0.0 0.0 16 17 2 0.1364 0.0 0.0 1153.8 18 1127.7 19 4 0.2753 26.8 20 2.0 2.833 3.457 21 0 22 2 0.1 23 79.85 24 4 36.5 25 26 'potentials to be fitted' 27 0 0 0 28 1 0 0 1 29 2 2 Ω 0 0 0 30 1 31 3 4 0 32 'data to be fitted' 33 6.49 35 36 8.50 1 37 38 1 1.93 1

O primeiro elemento da linha 15 indica a quantidade de interações que usam o potencial Buckingham e a linha 18 indica a quantidade de interações envolvendo o potencial na forma segmentada (spline). Nas linhas 16 e 17 indicamos como as nuvens eletrônicas interagem. Neste caso, como dissemos anteriormente, usamos os parâmetros de outros fluoretos como valores iniciais para o ajuste. O segundo elemento da linha 15 refere-se ao alcance máximo do potencial de curto alcance. A linha 19 define os parâmetros do potencial de curto alcance na forma segmentada que, segundo Catlow, reproduz com maior precisão a interação entre os ions de flúor. Finalmente, encerrando parte de descrição do material, fornecemos ao programa, nas linhas 23 e 24, os valores

iniciais dos parâmetros usados no modelo da polarização iônica. Da linha 26 a 31, definimos quais dos parâmetros serão ajustados, levando em consideração que não é conveniente ajustar todos de uma só vez. Os parâmetros que serão ajustados estão marcados com o número um e o número zero indica que o parâmetro será mantido fixo durante o processo.

A partir da linha 32, fornecemos os valores experimentais das constantes elástica e dielétrica sobre as quais faremos o ajuste.

2.1.2 - Programa Electron-Gas (Herskill, Expand e Wedepohl)

Os programas Herskill, Expand e Wedepohl são códigos baseados no método do

```
Tabela 2.II: Arquivo de entrada de dados
para o programa Herskill.
 TITLE
Litio atomic structure, started from
minimal basis.
   This is a calculation in which the
potential is estimated
       from the minimal basis set stored
in the program.
1 ATOM 3
2 CHARGE 1
3 EXCHANGE OVERHAUSER
4 MADELUNG 1.7476 8
5 TOLERANCE 2
6 THRESH 5
7 PRATT 0
8 ITERATIONS 100
9 ENTER
10 STOP
```

gás de elétrons. Através dos dois primeiros, calculamos as densidades eletrônicas de cada íon e, a partir destes dados, calculamos as interações entre os íons em função das distâncias que os separam, utilizando o programa Wedepohl⁽³³⁾. No programa Herskill inserimos as informações necessárias para caracterizar cada íon. Na tabela 2-II apresentamos um arquivo de entrada

de dados para o cálculo da densidade eletrônica do Li⁺. O número da linha somente foi colocado para facilitar a explicação. As linhas iniciais, não numeradas, servem para a descrição do cálculo, títulos e informações mais gerais. Na linha 1 definimos o átomo ou íon usado no cálculo através do seu número atômico e na segunda linha indicamos a sua carga. A palavra-chave EXCHANGE está relacionada com o potencial de troca que será selecionado. Na presente situação usamos o potencial de OVERHAUSER, sendo que poderíamos ter feito outras escolhas (Slater, Gordonkin e Handler). Quando definimos o parâmetro MADELUNG (linha 4) o cálculo será realizado simulando o ambiente do material onde o átomo será inserido. O valor do parâmetro TOLERANCE (tol) é usado para definir a convergência dos cálculos, isto é, quando a variação no potencial é inferior a 10^{-tol}. THRESH representa a precisão no cálculo dos autovalores em cada iteração. PRATT representa um esquema auxiliar para corrigir problemas de convergência e o valor indicado define o número de vezes que o esquema será usado. O número máximo de iterações nos cálculos auto consistentes é definida pelo parâmetro ITERATIONS sendo que, geralmente, 20 iterações são suficientes. Outras informações podem ser inseridas no arquivo de entrada de dados porém as informações discutidas aqui são suficientes para obtermos uma representação da densidade eletrônica.

Uma outra opção para obtermos as densidades eletrônicas é a partir do programa EXPAND. No presente trabalho, usamos esta possibilidade para obter as densidades eletrônicas dos ânions. O código utiliza os orbitais atômicos expandidos em função dos orbitais do tipo Slater encontrados em tabelas⁽⁴⁴⁾ apropriadas. Na tabela 2-III apresentamos um arquivo de dados para a execução do código.

Para usarmos o programa Expand devemos obter inicialmente as constantes que representam a expansão dos orbitais atômicos em funções de Slater. ATOM indica o número atômico do elemento e OCCUPANCIES a distribuição dos elétrons nos níveis eletrônicos. No parágrafo ORBITALS, escrevemos os coeficientes da expansão dos orbitais atômicos.

Finalmente, para calcularmos o potencial entre pares de íons, fazemos uso do programa Wedepohl. Este programa utiliza as densidades eletrônicas obtidas através do Herskill e do Expand e calcula todas as integrais envolvidas em função da separação entre os íons. A função desta parte do programa é, basicamente, obter os valores das

```
Tabela 2.III: Arquivo de entrada de dados para o programa
Expand. O programa calcula as densidades eletrônicas dos ânions.
TITLE
Expansion of fluoride wavefunction
MESH 441
ATOM 9
OCCUPANCIES 2 2 6
ORBITALS
         F- ION CLEMENTI
   9
  0 5 1 14.7007
                             0.03607
                                           -25.82944
0
                    0.89485
1
  8.9165
                    0.08584
2
  8.0477
2
   3.2762
                   0.00398
2
   1.8485
                   -0.00035
  0 5 1 14.7007
                            -0.00806
                                           -1.07436
1
   8.9165
                   -0.20209
   8.0477
                   -0.09702
2
   3.2762
                    0.62940
   1.8485
2
                    0.48231
-1 1 5 2 8.2943
                              0.01709
                                            -0.18079
2
                    0.30959
   3.9288
2
   2.0519
                    0.49534
2
   1.4496
                    0.05258
  0.9763
                   0.26664
   0 -5
   1 -5
ENTER
STOP
```

integrais envolvidas no cálculo (troca, correlação, energia cinética e energia de dispersão). Os valores obtidos para a energia são ajustados às expressões analíticas

previamente definidas. Para executarmos o programa, fornecemos dados tais como a variação da distância entre os íons, forma analítica sobre a qual os dados serão ajustados e outras informações relacionadas com o número de iterações e a precisão dos cálculos. Mostramos, na tabela 2-IV, um arquivo para o cálculo do potencial entre o Li⁺ e o F.

```
Tabela 2.IV: Arquivo de entrada para o programa Wedepohl contendo
dados para o cálculo do potencial entre o Li^+ - F.
TITLE
Lithium fluoride potential
     Distances are to be 1.0, 1.5,.... 4.0 angstrons
UNITS EV ANGSTROM
DISTANCES FROM 1.85 TO 2.15 STEP 0.001
SCAN
EXCHANGE OVERHAUSER
     Every fourth point in the radial integration mesh is used
MESH 3
     If the potential goes negative, the program continues
ZERO CONTINUE
     Atomic densities are in sequential positions 3 and 2 on file
ATOMS 2 3{posição dos átomos no arquivo de densidades eletrônicas}
     Request a fit to an analytic form
FIT BORN-MAYER
ENTER
STOP
```

Para completar a sequência usada para o cálculo dos potenciais entre pares de íons, apresentamos, no apêndice 2, um arquivo contendo os resultados obtidos após a execução de todos os passos discutidos.

2.1.3 - Considerações sobre o cálculo dos potenciais

O cálculo dos potenciais é uma tarefa muito árdua e o seu sucesso depende muito dos resultados experimentais disponíveis acerca do material em questão. Existem vários fatores que influem no perfil do potencial de curto alcance dentre os quais podemos citar a polarização, a distância e a simetria dos sítios onde os íons estão localizados. Alguns

trabalhos foram desenvolvidos com a finalidade de estabelecer as relações entre o potenciais obtidos em materiais similares. Lewis (40) e Sangster (45) mostraram que podemos obter os parâmetros do potencial de um material pouco conhecido através do comportamento dos potenciais de espécies similares, levando em conta os fatores que podem modificá-los. Lewis deixou claro que os potenciais empíricos são mais precisos que os calculados através dos métodos diretos, uma vez que o processo de ajuste reduz as deficiências do modelo de potencial adotado.

Lewis também mostrou que é possível usar os potenciais obtidos para MgO e Al₂O₃, com as devidas correções, para simular os potenciais do MgAl₂O₄.

2.2 - Cálculo da Energia dos Defeitos

Obtivemos as energias dos defeitos através dos programas Hades II e Gulp. As características de cada material foram fundamentais para a escolha do programa a ser utilizado. Os dois códigos se mostraram eficientes na realização das tarefas dentro da limitação de cada um deles. Discutimos a seguir cada um dos programas usados.

2.2.1 - Programa HADES П

O programa de simulação computacional estática HADESII^(11, 46, 47) (Harwell Automatic Defect Evaluation System) é um conjunto de rotinas para o cálculo da energia de defeitos pontuais em cristais iônicos bem como das distorções introduzidas pelos mesmos na rede. Este código pode ser usado apenas para as estruturas cúbicas cujos íons estão localizados em sítios com simetria cúbica ou tetraédrica.

A metodologia aplicada consiste na divisão do cristal em duas regiões, sendo a região interna um círculo que contém os defeitos, geralmente localizados na sua origem e a região externa considerada como um dielétrico contínuo. As interações entre os íons são calculadas explicitamente através de um modelo de potencial e as distorções introduzidas na rede, pela presença dos defeitos, são obtidas fazendo com que cada íon relaxe até que a força resultante sobre o mesmo seja nula. A contribuição da região externa é obtida considerando que os deslocamentos dos íons ocorrem em resposta ao campo elétrico dos defeitos carregados. A energia da rede é calculada explicitamente

para a região 1 e é obtida, na região 2, a partir do produto entre os deslocamentos dos ions e as forças que surgem das distorções da região interna. A interação entre os ions na região interna leva em conta a polarização dos ions, descrita através do modelo cascacaroço^(13, 42), no qual o ion é constituído de um núcleo ligado a uma camada eletrônica por uma força elástica.

Construímos os defeitos através da remoção ou da inserção de elementos na região interna do cristal e, para o cálculo da energia do defeito, o programa identifica as propriedades de simetria do material, trabalhando apenas com um número reduzido de variáveis.

Tabela 2.V: Arquivo com os dados necessários para calcular a energia de um dipolo impureza - vacância no LiF:Mg²⁺.

```
LiF:Mg2+ Calculations
 1.0
        1.0
              0.0
               1.0
 1.0
        0.0
 0.0
        1.0
              1.0
 0.0
        0.0
               0.0
 1.0
        0.0
               0.0
                     2
 0.0
        0.0
               0.0
                     1
 1.0
        1.0
               0.0
                     1
 1
 0.0
               0.0
        0.0
                     3
 0
        7.0
 1
 21
       -1
      0
 1
 Catlow-Diller-Norgett Potentials
 1.996 0.0
 1
     1.00
              1.267
                        79.85
 2
    -1.00
             -1.405
                        36.50
 3
     2.00
              1.267
                        79.85
 3
    1.5
 1
          1153.8
                    0.1364
                                 0.0
                                           0.0
 1
           393.7
                                 0.0
    2
                    0.2767
                                           0.0
 1
    3
          2902.29
                    0.2367
                                 1.8658
                                           0.0
 1
 2
    2
          1127.7
                    0.2753
                                 26.8
             2.0
                    2.833
                                  3.457
 0
```

O programa HADES II foi elaborado em 1976 e tem permitido a evolução do conhecimento na área sólidos de cristalinos. 0 desenvolvimento da computação possibilitou a otimização programa e a obtenção de versões mais sofisticadas e completas como o HADESIII, disponível apenas para estações de trabalho, o CASCADE, para computadores CRAY e o programa GULP que pode ser executado nos sistemas operacionais UNIX, VMS e LINUX.

Apresentamos na tabela 2-V um arquivo para o programa Hades II no qual o objetivo é o cálculo da energia de um dipolo, formado a

partir da substituição de um cátion da rede por uma impureza divalente (Mg²⁺) ao lado de uma vacância catiônica. Neste arquivo indicamos o tipo da rede, através de seus vetores primários, caracterizamos os defeitos indicando a sua localização na célula unitária e os elementos que o compõem (vacância ou intersticial). Definimos, também, o tamanho da região explícita e o número de classes de simetria que definem a região 1.

Neste ponto, devemos cuidar para que a diferença entre os raios das duas regiões citadas seja suficiente para garantirmos que entre a região interna e a externa só existem interações de longo alcance, isto é, que esta diferença seja maior que o alcance do potencial de curto alcance. Nas linhas finais do arquivo definimos as cargas dos íons bem como os parâmetros do potencial de curto alcance e do modelo iônico.

2.2.2 - Programa GULP

O programa de simulação computacional GULP⁽⁴⁸⁾ (General Utility Lattice Program) é um conjunto de rotinas para cálculos baseados na minimização da energia de uma rede cristalina, desenvolvido por Julian Gale do Imperial College, Inglaterra, que gentilmente nos proporcionou o seu uso. Este programa, assim como outros do gênero, permite o cálculo de energias de defeitos através da metodologia já descrita no capítulo I, em Simulação Computacional Estática. Outras características tais como propriedades de defeitos, potenciais interatômicos, propriedades do cristal e os parâmetros para o modelo de polarizabilidade iônica, também podem ser obtidas através do programa. Iniciamos com a descrição dos parâmetros exigidos pelo programa para o cálculo da energia do defeito. Independente do defeito, a descrição da configuração do cristal deve ser feita em primeiro lugar. A descrição consiste em informar os elementos que compõem a célula unitária do cristal bem como as suas posições e o grupo de simetria do material. O cristal pode ser descrito usando-se apenas o grupo de simetria e as posições dos ions na célula assimétrica (ions da célula unitária que estão em posições diferentes quanto a simetria). Esta tática permite a economia de muito tempo de cálculo assim como torna desnecessária a dificil tarefa de visualizar a célula unitária de alguns materiais. A exceção ocorre quando o uso da simetria restringe o relaxamento da rede, isto é, quando aplicamos uma condição de simetria estamos impedindo que aconteçam relaxações em direções diferentes. Porém, isto faz parte da metodologia de obtenção dos resultados que prevê este fato e estuda as duas situações quando é preciso. Continuando com a descrição do material, devemos informar os parâmetros do modelo de polarização iônica, carga da casca, carga do caroço e constante elástica do modelo casca - caroço (shell model). Em algumas situações, podemos usar o modelo do ion rígido, principalmente quando lidamos com as impurezas. Habitualmente, usamos como parâmetros do modelo de polarização, os mesmos dos íons que estão sendo substituídos, a menos que tais valores já sejam conhecidos.

A parte do potencial eletrostático devido às interações de curto alcance é descrita mediante a introdução dos parâmetros do modelo utilizado, sendo que o programa permite que usemos várias formas analíticas para representar o potencial (Buckingham, Born-Mayer, Morse, etc). Os parâmetros são encontrados na literatura⁽⁴⁹⁾ ou são obtidos via ajuste empírico através do programa PLUTO/CERES ou do próprio GULP. No caso das interações entre os íons da rede e as impurezas, os parâmetros são calculados através da aproximação do gás de elétrons sistematizada nos programas Herskill, Expand e Wedepohl nos quais é possível incluir a influência da rede através do potencial de Madelung. Apresentamos na tabela 2-VI um exemplo de arquivo de entrada para o código Gulp.

O GULP oferece várias possibilidades de entrada de dados, porém cada uma delas está relacionada a um cálculo específico ou que, de alguma maneira, privilegia um resultado. Mais especificamente, quando desejamos avaliar a possibilidade de difusão de um defeito devemos retirar as restrições impostas pela simetria e, desta forma, estamos abrindo mão de uma facilidade na descrição do material. Outra questão importante é a localização dos ions ou dos defeitos que pode ser feita através de coordenadas cartesianas ou fracionárias. As coordenadas fracionárias descrevem as posições a partir de frações do parâmetro de rede. O uso deste sistema de coordenadas simplifica a localização de um defeito após a relaxação da rede, isto porque, após o processo de relaxação, não sabemos a posição exata dos ions e, desta forma, podemos adicionar uma impureza numa posição diferente daquela que desejamos. Existem várias informações complementares no arquivo de saída do programa, dentre elas podemos citar as posições dos ions após a relaxação, a constante elástica, a constante dielétrica, a frequência de fônons, a curva de dispersão de fônons e a energia livre de Helmholtz. Além das propriedades já descritas, o programa Gulp pode também ser usado para ajustar os parâmetros do potencial de curto alcance, nas mais variadas formas analíticas.

O programa Gulp é uma versão que vem sendo bastante usada atualmente pois utiliza de forma mais eficiente os recursos das estações de trabalho e também pode ser executado em microcomputadores pessoais com sistema Linux.

Tabela 2.VI: Arquivo de entrada de dados do programa GULP. Cálculo da energia de coesão do MgAl₂O₄.. optimise comp properties defect regi{tipos de cálculos} cell 8.08 8.08 8.08 90 90 90 {definição da célula unitária} fractional (posição dos íons na célula unitária) 0.125 0.125 0.125 core Mα 0.125 0.125 0.125 shel Μg core 0.500 0.500 0.500 Αl Alshel 0.500 0.500 0.500 04 core 0.250 0.250 0.250 0.250 04 shel 0.250 0.250 Space {grupo de simetria do cristal} F D -3 M buck {parâmetros do potencial de curto alcance} shel 2454.14 0.2712 0.0 10.0 0 0 0 Mq shel 0 1.18 Al shel O shel 1460.3 0.2991 0.0 0.0 10.0 0 0 0 shel O shel 22764.3 0.1490 27.88 0.0 10.0 0 0 0 Mg shel Al shel 924.2 0.3565 0.0 0.0 10.0 0 0 0 Spring (parâmetros do modelo da polarização iônica) Mg core Mg shel 13.936 0.0 0 0 Al core Al shel 92.48 0.0 0 0 core 0 shel 103.07 0.0 0 0 Species {carga do caroço e da casca} 0.415 Mq core Mg shel 1.585 1.542 Al core Al shel 1.458 core 0.810 O shel -2.810 centre 0.0 0.0 0.0 {centro do defeito} size 6.0 12.0 {tamanho da região I e da região II}

2.2.3 - HADES X GULP

Embora os programas de simulação HADES e GULP estejam fundamentados nos mesmos princípios, existem algumas peculiaridades inerentes a cada um deles.

Iniciamos dizendo que o programa GULP é o mais atual entre os dois, porém as suas qualidades não se resumem apenas a isto. Comparando os potenciais de cálculo é desnecessário dizer que este é bem superior pois os tipos de estudos que podemos realizar são maiores do que os dos programas Hades, Pluto e Ceres juntos. Existem possibilidades que não foram usadas no trabalho mas que em outros materiais poderiam proporcionar análises muito interessantes tal como um mapeamento do potencial de uma rede ao longo de uma direção. Depois de tantas referências ao programa GULP talvez fique uma dúvida quanto à utilização do programa HADES. Isto porém não é fato, pois este programa representou um dos maiores sucessos em termos de simulação

computacional estática, tendo sido exaustivamente testado sendo, por este motivo, muito confiável. A confiabilidade não é a sua única característica, a forma de introduzir os dados é um pouco mais transparente e reduz a possibilidade de cometermos erros. Nos nossos cálculos usamos o programa HADES para o estudo de defeitos menores em estruturas mais simples tais como a do LiF e da família KBr, KCl e KI.

3 - METODOLOGIA DE TRABALHO

O presente trabalho estuda a formação e a agregação de defeitos dipolares, em cristais iônicos, a partir da estabilidade destes defeitos nos materiais. Usamos os valores obtidos das energias de formação, de ligação, de associação e de substituição de defeitos para efetuar a análise.

Os modelos de defeitos que testamos são construídos com base nos mecanismos de formação de defeitos Schottky ou Frenkel e nos demais dados experimentais existentes sobre o material. Uma vez definidos os modelos de defeitos, executamos os cálculos para verificar a sua viabilidade. Como estes cálculos envolvem uma série de detalhamentos, estabelecemos um cronograma para a sua execução que consiste em:

- 1. Escolha do material a ser estudado.
- Levantamento bibliográfico das propriedades conhecidas do material (estruturais e físicas).
- 3. Determinação dos parâmetros do potencial que age entre os íons da rede hospedeira.
- Determinação dos parâmetros do potencial impureza-íon da rede via programa electron-gas.
- 5. Investigação dos defeitos intrínsecos e determinação do mecanismo predominante de formação de defeito e, consequentemente, o de compensação local de cargas.
- Concepção dos modelos de agregação de defeitos baseados no mecanismo de compensação local de cargas.
- Cálculo das energias dos defeitos para cada modelo proposto.
- Cálculo da energia de formação dos defeitos levando-se em consideração todo o processo de geração do defeito.
- 9. Determinação dos mecanismos de migração de vacâncias.
- Cálculo da energia de reorientação dipolar.
- 11. Investigação da estabilidade de agregados de dipolos.
- 12. Comparação com valores experimentais se disponíveis.

A simulação computacional estática permite a determinação das posições dos íons da rede e das impurezas nela inseridas. Apesar dos efeitos da temperatura serem muito importantes para a energia do cristal, a energia relacionada com a configuração dos íons, sem levar em conta os efeitos térmicos, serve como um guia eficaz na identificação dos principais defeitos do material. O mais importante neste estudo é o conhecimento dos mecanismos mais simples, isto é, daqueles que consomem menos energia para serem consolidados. A partir dos resultados obtidos, podemos analisar diversas situações tais como a agregação dos defeitos elementares dependendo do tamanho e da disposição dos mesmos e, desta forma, obter informações sobre defeitos mais complexos.

O objetivo deste tópico é revelar, com um pouco mais de detalhes, as principais possibilidades de cálculos usando os programas de simulação Hades e Gulp. Descrevemos os procedimentos empregados para obter os resultados deste trabalho e outros procedimentos úteis na investigação de defeitos através de simulação computacional estática. A descrição, embora genérica, utiliza algumas partes da pesquisa como exemplo. Pretendemos descrever a metodologia de investigação científica utilizada no desenvolvimento do trabalho, as restrições, os "artificios" que permitiram a realização dos cálculos. As limitações reais, a relação entre o tempo de cálculo e a precisão atingida e o ambiente operacional (DOS/VMS/UNIX) são os componentes básicos que definem a metodologia de investigação.

Apresentamos a seguir os passos usados para as investigações efetuadas nesta pesquisa numa sequência que se mostrou adequada para que atingíssemos resultados bem sucedidos neste nosso trabalho. Algumas variações desta sequência, dependendo do perfil da investigação, também podem levar a resultados satisfatórios.

3.1 - A determinação dos parâmetros do potencial de curto alcance

A determinação do potencial de curto alcance é muito importante, principalmente num tipo de cálculo em que as posições do íons na rede representam a maior contribuição para as energias dos defeitos. É conveniente enfatizar que todos os programas usados possuem algumas sugestões para a forma do potencial onde as mais comuns são Buckingham, Born-Mayer, Lennard Jonnes e Morse cabendo a nós escolher

convenientemente entre uma destas formas e obter os seus respectivos parâmetros. Mesmo que isto possa representar uma limitação, estes são os mais importantes potenciais de curto alcance o que nos assegura uma descrição razoável das estruturas cristalinas.

Quando decidimos estudar um certo material, as primeiras questões que surgem são exatamente estas: Qual o tipo de potencial que melhor se adapta às interações estudadas? Quais são os parâmetros deste potencial? Quais os parâmetros dos potenciais que descrevem as interações entre os íons da rede e as eventuais impurezas?

A experiência adquirida ao longo do desenvolvimento do trabalho e através da literatura nos permite afirmar que os potenciais obtidos através de ajustes empíricos são mais precisos e assim, sempre que existiam dados experimentais à disposição, lançamos mão desta técnica. Usamos o método do gás de elétrons basicamente para o cálculo dos parâmetros relacionados com a interação entre um íon da rede e uma impureza. Porém sempre demos preferência aos dados obtidos através de ajustes empíricos.

3.1.1 - Interações entre os íons da rede

Muitos trabalhos foram realizados (50 - 53) com haletos alcalinos e óxidos, com o objetivo de analisar os potenciais de curto alcance quanto a sua obtenção bem como em relação à forma analítica do potencial. Várias comparações foram feitas entre as diversas metodologias, de tal maneira que vários materiais tiveram os parâmetros dos potenciais calculados e testados. Os materiais mais usados nestes estudos foram os haletos alcalinos, os fluoretos de alcalinos terrosos e alguns óxidos. Sendo assim, para a análise dos materiais cujas interações já haviam sido exaustivamente estudadas e testadas, resolvemos optar pela utilização destes valores já conhecidos que podemos encontrar, em sua maioria, na tabela de potenciais coletados por Stoneham (49). Tais potenciais foram calculados pelos principais pesquisadores da área de simulação estática, sendo estes mesmos os criadores dos programas de simulação. Quando o material não consta desta lista é que devemos calcular os seus parâmetros. Este cálculo é feito a partir de um programa de ajuste empírico (PLUTO/CERES), no qual os parâmetros do potencial são ajustados para que as propriedades conhecidas do material sejam reproduzidas. As

propriedades usadas neste tipo de ajuste são: a constante dielétrica, a constante elástica, a energia de coesão, a curva de dispersão de fônons e os parâmetros da polarizabilidade iônica.

3.1.2 - Interação entre os íons da rede e as impurezas

Os parâmetros para os potenciais que representam este tipo de interação são obtidos, na falta de dados experimentais, a partir da aproximação do gás de elétrons, descrita no capítulo I e inserida no conjunto de programas Herskill, Expand e Wedepohl descritos no capítulo 2. Ao utilizar esta metodologia, podemos introduzir nos cálculos a influência do material no qual a impureza está sendo inserida (potencial de Madelung) e com isso evitamos que o potencial obtido esteja totalmente desvinculado do material. Justamente, devido à questão da influência do material sobre o potencial do par impureza-íon da rede, outro procedimento pode ser assumido. Para descrever este outro método, lançamos mão da reação de solução sólida:

$$MgAl_2O_4 + xCrO \rightarrow Mg_{1-x}Cr_xAl_2O_4 + xMgO$$
 (3.1)

É importante considerar que os íons Mg²⁺ têm como primeiros vizinhos os íons O²⁻ de tal maneira que, no caso da reação apresentada na qual o Cr²⁺ substitui o Mg²⁺, a interação de curto alcance mais importante envolvendo a impureza Cr²⁺ é justamente entre o par Cr²⁺ - O²⁻. Podemos usar os parâmetros do potencial da interação Cr²⁺ - O²⁻ do CrO para representar a interação deste mesmo par no MgAl₂O₄:Cr²⁺ fazendo as correções propostas por Lewis e Catlow⁽⁴⁰⁾, necessárias devido à mudança do número de coordenação. Este método se mostra eficiente pois o potencial utilizado tem a contribuição do campo cristalino e serve como uma alternativa aos métodos de cálculo de parâmetros descritos anteriormente.

3.2 - A estrutura do material

Uma vez determinado o potencial de curto alcance, a próxima etapa passa a ser a descrição da estrutura do material. Esta descrição não ocorre apenas ao nível da identificação do tipo de rede, da localização dos íons na base e dos parâmetros da rede, ela deve ser mais ampla para possibilitar a visualização da estrutura como um todo. Isto

parece ser redundante no caso de estruturas simples como as dos haletos alcalinos terrosos e dos haletos alcalinos, mas para estruturas mais complexas, como por exemplo a do MgAl₂O₄, não é tão simples. A proposição dos modelos de defeitos depende do conhecimento da geometria do material, dos tipos de sítios e das posições mais favoráveis à inserção das impurezas.

A reprodução da estrutura cristalina é feita de maneira similar nos dois programas (GULP e HADES). Devemos identificar as posições dos elementos da célula assimétrica. Definimos a célula assimétrica como sendo a unidade básica de repetição, menor do que a célula unitária, e constituída por elementos que ocupam posições diferentes por operações de simetria. Podemos citar como exemplo os haletos alcalinos KCl, KBr e KI que possuem uma célula assimétrica com apenas dois íons. Já no caso dos fluoretos alcalinos terrosos (CaF₂, BaF₂ e SrF₂) usamos três íons para descrever a unidade básica de repetição, sendo que dois deles são F e o outro é o cátion. A situação pode ficar um pouco mais complexa havendo a necessidade de usarmos mais de uma molécula do material para descrevê-lo, como ocorre no espinélio, no qual são necessárias 2 moléculas para construir a célula assimétrica. Duas moléculas de espinélio possuem 14 íons o que inviabiliza o uso do programa HADES, que tem como limite máximo 10 íons, e nos remete ao programa GULP cujo limite é variável e pode atingir valores superiores a 100 íons.

Quando usamos o ajuste empírico para determinar o potencial de curto alcance devemos inverter a ordem deste cronograma, obtendo primeiro as características estruturais do material e posteriormente os potenciais.

3.3 - A modelagem dos defeitos

A elaboração dos modelos de defeitos num material é conduzida de forma diferenciada segundo as pretensões da pesquisa. Consideremos duas situações :

 Pretendemos investigar quais são e como se comportam os defeitos em materiais naturais ou crescidos artificialmente cujas aplicações já são conhecidas. Desta forma, podemos explicar quais são os mecanismos responsáveis pelas propriedades apresentadas pelo material. Esta é uma das situações na qual a simulação computacional é capaz de decidir qual é o modelo de defeito mais viável. Construímos virtualmente o modelo sugerido e calculamos a sua energia de formação ou a energia de ativação de algum processo que o envolva e, através dos resultados obtidos, podemos comprovar a sua existência.

Quando sabemos que determinados defeitos são responsáveis por propriedades que desejamos ter em cristais iônicos a serem desenvolvidos. Neste caso podemos usar o termo "arquitetura de materiais" para descrever a metodologia. A importância dos cálculos está na previsão das estruturas defeituosas, o que determinará, antecipadamente, se as condições necessárias para a reprodução das propriedades do material serão alcançadas. Desta forma, a simulação irá direcionar as tentativas experimentais de obtenção dos materiais.

3.4 - A elaboração dos defeitos

Descreveremos uma metodologia de investigação de defeitos em estruturas cristalinas que, com algumas variações, foi empregada neste trabalho. A idéia é mostrar as várias configurações que podemos estudar usando a simulação computacional estática bem como uma seqüência a ser usada para realizar um estudo completo do material dentro das limitações dos programas.

3.4.1 - Energias dos defeitos do tipo Schottky e Frenkel (defeitos intrínsecos)

Estes são os defeitos mais comuns nos cristais. São responsáveis pelos mecanismos de compensação local de carga e a predominância de um destes tipos definirá posteriormente os modelos que serão elaborados quando inserirmos impurezas no interior do material. Os defeitos Schottky e Frenkel são constituídos de defeitos elementares chamados de vacâncias e intersticiais e a combinação destes defeitos elementares produz defeitos ainda mais complexos. O defeito Schottky é formado por vacâncias e tem carga nula assim como os defeitos do tipo Frenkel que são formados

pela remoção de um íon da rede e a deposição deste num interstício. Inicialmente, calculamos as energias de uma vacância e de um íon intersticial e, a partir dos resultados obtidos, calculamos as energias dos defeitos Schottky e Frenkel. A energia do defeito tipo Schottky é obtida a partir da reação que representa a criação das vacâncias. Usando o LiF como exemplo temos:

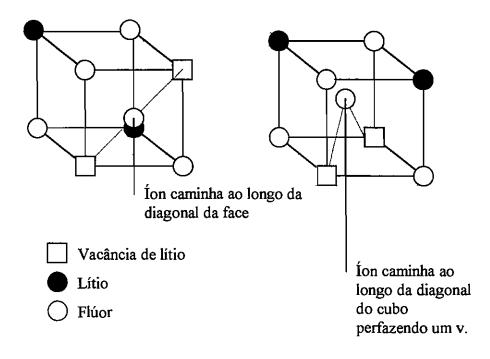
$$LiF \to (LiF)_{1-x} + x(LiF)_{Vac} + x(LiF)_{Sup} \tag{3.2}$$

a reação indica que os íons extraídos, na forma de uma molécula, vão para a superficie do material. A energia do par Schottky é obtida a partir da adição das energias das vacâncias de flúor e de lítio à energia de coesão. A energia gasta com a criação das vacâncias é atenuada pelo ganho de energia na formação de uma molécula na superficie do material. Os defeitos do tipo Frenkel estão divididos em dois grupos: Frenkel catiônico (vacância de cátion + cátion intersticial) e Frenkel aniônico (vacância de ânion + ânion intersticial). Neste caso, como não há formação de molécula, a energia do defeito é dada simplesmente pela adição das energias da vacância e do intersticial.

3.4.2 - Movimentação de vaçâncias

Podemos observar a difusão de uma vacância no interior de um cristal através da simulação estática. Neste caso, estudamos os possíveis caminhos para o deslocamento das vacâncias bem como os prováveis mecanismos que as vacâncias usam para a difusão. A movimentação da vacância implica no movimento de um íon no sentido contrário e, desta forma, a energia de ativação para um determinado mecanismo de difusão é o valor da barreira de potencial que a vacância deve transpor para seguir o caminho estabelecido. Esta barreira está localizada numa configuração chamada de ponto de sela, que, geralmente, encontra-se no ponto médio do caminho. Existem muitos mecanismos usados para explicar a difusão em materiais tais como os mecanismos de salto direto e o intersticiante sendo que este último necessita que mais de um íon seja deslocado. Representamos, na figura 3.1, dois exemplos de mecanismos de difusão no LiF onde evidenciamos os pontos de sela.

Figura 3.1: Modelos de mecanismos de difusão de vacâncias.



Na prática, o valor da energia de ativação destes mecanismos é obtido mediante a diferença entre o valor da energia da estrutura com o íon no ponto de sela e a energia da estrutura apenas com uma vacância num sítio da rede. A filosofia do cálculo permanece a mesma, podemos propor vários modelos e comparar as respectivas energias com os resultados experimentais disponíveis para uma possível confirmação.

3.4.3 - Defeitos formados a partir da inserção de impurezas (defeitos extrínsecos)

Nesta parte dos cálculos, avaliamos o comportamento das impurezas dentro do material. Sugerimos alguns modelos, calculamos a sua energia de formação e, a partir desta informação, identificamos aqueles que são energeticamente favoráveis. Construímos os modelos usando o mecanismo de compensação de cargas predominante. Os defeitos propostos têm carga nula visto ser esta uma das características dos cristais iônicos.

As substituições podem ser aliovalentes ou isovalentes sendo que as primeiras são capazes de produzir defeitos com momento de dipolo não nulo. No caso da substituição por íon de mesma valência, existe a possibilidade de uma transferência de

elétrons da impureza para um íon vizinho ou vice-versa, permitindo a formação de centros de elétrons e de buracos que também serão responsáveis por defeitos com momento de dipolo. O estudo dos defeitos com momento dipolar resultante é uma das possibilidades proporcionadas pela simulação computacional estática cujos resultados podem ser comparados com resultados experimentais. Outros tipos de defeitos podem ser estudados e, desta forma, podemos definir quais são os defeitos mais favorecidos nestes materiais.

3.4.3.1 - Calculando a energia de formação de um dipolo:

Tendo por base o mecanismo de compensação local de cargas, iniciamos o processo com o cálculo da energia relativa à substituição de um íon da rede por uma impureza, chamada de energia do defeito. Devemos enfatizar que esta ainda não é energia de formação do defeito. Para isto, temos de considerar todo o processo de obtenção de um defeito, desde a entrada da impureza, que geralmente ocorre mediante uma reação entre soluções sólidas até a saída do íon substituído. Todo o processo é representado por reações químicas apropriadas que também levam em conta a compensação de cargas. Para exemplificar, escrevemos abaixo algumas reações usadas no trabalho desenvolvido com o MgAl₂O₄.

$$MgAl_2O_4 + xCrO \rightarrow Mg_{1-x}Cr_xAl_2O_4 + xMgO$$
 (3.3)

$$MgAl_2O_4 + xCr_2O_3 \rightarrow MgCr_{2x}Al_{2-2x}O_4 + xAl_2O_3$$
 (3.4)

$$MgAl_2O_4 + 2xCrO \rightarrow MgCr_{2x}Al_{2-2x}O_4 + xAl_2O_3 + xV_{O^{2-}}$$
 (3.5)

$$MgAl_2O_4 + xCr_2O_3 \rightarrow Mg_{1-2x}Cr_{2x}Al_2O_4 + 3xMgO + xV_{Mg}$$
 (3.6)

$$MgAl_2O_4 + 2xCrO + \frac{1}{2}xO_2 \rightarrow MgAl_{2-2x}Cr_{2x}O_4 + xAl_2O_3 + 2x\dot{O}_O$$
 (3.7)

$$MgAl_2O_4 + xCr_2O_3 \rightarrow Mg_{1-2x}Cr_{2x}Al_2'O_4 + 2xMgO + \frac{1}{2}xO_2$$
 (3.8)

As reações (3.3) e (3.4) não formam defeito com momento de dipolo resultante pois as substituições foram feitas com ions de mesma valência. As reações (3.5) e (3.6) representam substituições aliovalentes construídas com base no mecanismo Schottky onde verificamos a presença de vacâncias. A energia dos processos de formação dos defeitos indicados pelas reações é obtida mediante a diferença entre energias de cada um dos membro da reação, isto é, fazemos a diferença entre a energia dos produtos e a

energia dos reagentes. O valor obtido pelo programa de simulação é simplesmente a diferença entre a energia da rede contendo o defeito e a energia do material puro, sem considerar o processo para a formação do defeito. As reações usadas levam em conta todos os aspectos necessários à formação dos defeitos e fornece a sua energia de formação. Podemos observar, ainda, nestas reações que os membros da esquerda representam cristais hipoteticamente puros cujas energias de coesão são conhecidas ou calculadas. No outro membro, vemos a formação de um material com energia conhecida e os demais termos são aqueles cujas energias são obtidas a partir dos programas de simulação computacional.

As duas últimas reações são exemplos de formação de centros de buracos e de elétrons. O elemento \dot{O}_o na reação (3.7) indica que um oxigênio da rede cedeu um elétron para a formação do íon O^{2-} criando um centro de elétron. Na reação (3.8) o alumínio se transforma em centro de buraco ao receber o elétron emitido pelo íon O^{2-} ao se transformar na molécula O_2 .

3.4.3.2 - Agregação de dipolos:

Estudos envolvendo a agregação de dipolos bem como os seus mecanismos são muito comuns em materiais com aplicação em termoluminescência e lasers pois tais mecanismos determinam as suas propriedades. A simulação computacional permite a análise da agregação de dipolos desde a definição da estrutura mais estável (dipolo, dímero, trimero, tetrâmero, cubo-octaédrico) até a investigação da formação da fase metaestável de Suzuki⁽⁵⁴⁾ que é a sub-rede formada pelas impurezas localizadas nos primeiros vizinhos. Justamente a partir desta versatilidade do programa é que foi possível identificar o mecanismo de trimerização mais favorável no LiF:Mg²⁺. Para definir sobre o modelo de configuração mais estável, calculamos as energias de ligação de cada defeito e dividimos pela quantidade de impurezas. O cálculo da energia de ligação por impureza possibilita a comparação entre os diferentes aglomerados de dipolos e nos possibilita verificar qual deles será o mais estável.

Os processos de agregação de dipolos são habitualmente representados por reações. No estudo do processo de trimerização do LiF:Mg²⁺ usamos as reações hipotéticas abaixo para indicar os dois caminhos possíveis para a formação de trímeros.

i)
$$A + A \rightarrow AA$$
 $AA + A \rightarrow AAA$

ii)
$$A + A + A \rightarrow AAA$$

A = dipolo

O primeiro conjunto de reações representa a formação de um trímero a partir de uma fase intermediária de formação de dímero. A energia de ativação para este processo é obtida através da diferença entre a energia obtida para o produto da reação e a soma das energias de cada reagente ($E_{ativ}=E_{AAA}$ - $[E_{AA}$ + $E_{A}]$). Na segunda reação representamos a agregação de três dipolos sem a formação da fase intermediária e calculamos a energia de ativação de forma análoga.

3.4.3.3 - Obtendo o deslocamento "off-centre" de uma impureza substitucional :

Impurezas substitucionais com raio iônico pequeno (inferior ao do íon substituído) apresentam, em alguns materiais, a tendência de se afastar da posição original (sítio da rede). Esta tendência é chamada de deslocamento "off-centre" e pode ser responsável por uma banda de dipolo nas curvas obtidas através CDTE (correntes de despolarização termicamente estimulada). Numa investigação deste tipo, algumas considerações devem ser feitas em relação ao uso dos programas de simulação. Todos os códigos utilizam a simetria do material para reduzir a quantidade de variáveis a serem minimizadas, por este motivo, quando efetuamos o cálculo do deslocamento "off-centre", devemos abrir mão da simetria ou, quando usamos o programa Hades, devemos deslocar ligeiramente a origem do defeito do sítio que contém a impureza, permitindo que o íon se desloque ao longo de uma direção.

3.4.3.4 - Energia de reorientação dipolar:

Este tipo de cálculo é um dos mais importantes na simulação computacional, pois permite a imediata comparação com os valores experimentais obtidos via CDTE^(55, 56). Podemos obter a energia de ativação para o processo de reorientação dipolar simulando as possíveis variações da direção de um dipolo. O desenvolvimento deste cálculo é semelhante ao do mecanismo de difusão, de tal forma que devemos identificar o ponto de sela e calcular a energia desta configuração. A diferença entre a energia da configuração de ponto de sela e a energia do dipolo fornece a energia de ativação do processo de reorientação dipolar.

3.4.3.5 – Energia da reação formando centros de elétrons e de buracos:

Nestes cálculos usamos os mesmos procedimentos, descritos na literatura⁽⁵⁷⁾, para a determinação da energia de coesão. Como não existe um método experimental para se determinar diretamente a energia da rede⁽⁵⁷⁾, podemos obtê-la a partir de dados termodinâmicos. A energia da rede é obtida através da dissociação do cristal em gases iônicos conforme o cálculo que apresentamos a seguir:

$$LiF(s) \rightarrow Li(s) + \frac{1}{2}F_2(g)$$
 $-\Delta H_f(LiF) = 147,10 \text{ kcal/mol}$ (3.9)

$$Li(s) \rightarrow Li(g)$$
 S(Li) = 38,10 kcal/mol (3.10)

$$\frac{1}{2}F_2(g) \to F(g)$$
 $\frac{1}{2}D(F_2) = 18,90 \text{ kcal/mol}$ (3.11)

$$Li(g) \rightarrow Li^{\dagger}(g) + e^{\dagger}(g)$$
 IE(Li) = 124,34 kcal/mol (3.12)

$$F(g) + e^{-} \rightarrow F'(g)$$
 -EA(F) = -78,38 kcal/mol (3.13)

$$U(LiF) = -\Delta H_1(LiF) + S(Li) + \frac{1}{2}D(F_2) + \frac{1}{4}E(Li) - EA(F) = 250,06 \text{ kcal/mol}$$
(3.14)

Energia de coesão do LiF: 250,06 kcal/mol = 10,84 eV por molécula

ΔH - Entalpia de formação

S - Energia de sublimação

D - Energia de dissociação

IE - Energia de ionização

EA - Afinidade eletrônica

Desta forma, podemos usar as energias de ionização, de afinidade eletrônica e de dissociação molecular para calcular o valor da energia da solução sólida que proporciona a criação de centros de elétrons e de buracos.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

O desenvolvimento do trabalho aconteceu após um período de amadurecimento, no qual as técnicas de simulação bem como os programas, utilizados como ferramentas, foram devidamente dissecados. Desta forma, podemos considerar que o trabalho está dividido em duas etapas distintas, isto é: na primeira fase, admitida como exploratória, investigamos os materiais já bem conhecidos e de fácil acesso a dados experimentais através de farta literatura que serviram para que adquiríssemos confiança na metodologia empregada. Na segunda fase estudamos o espinélio MgAl₂O₄, objeto principal deste nosso trabalho, que, todavia, admitia um estudo profundo por restarem ainda muitas dúvidas acerca deste material. A existência de uma etapa de exploração permitiu o desenvolvimento de trabalhos correlacionados que serviram de suporte para o amadurecimento de uma técnica de investigação, pois com os dados experimentais disponíveis pudemos verificar os resultados obtidos e, desta maneira, refinamos a forma de analisar os materiais. Em outras palavras, usamos os materiais com muitos dados experimentais para aprimorar a técnica de investigação e obter resultados confiáveis para o espinélio, cujas características e propriedades ainda não se encontravam completamente esclarecidas.

Sendo assim, neste capítulo, apresentamos inicialmente uma investigação da agregação de dipolos no LiF:Mg²⁺ e nos haletos alcalinos KCl, KBr e KI com impurezas Sn²⁺, Ge²⁺ e Ga⁺. Na segunda etapa, apresentamos o estudo realizado especificamente sobre o espinélio MgAl₂O₄, visando caracterizar os defeitos intrínsecos e extrínsecos, presentes em amostras puras ou dopadas, através de simulação computacional estática.

Usamos as diferentes características dos materiais para poder comparar o desempenho dos dois programas de simulação computacional estática Hades e Gulp.

4.1 - Formação de defeitos dipolares no LiF:Mg²⁺

4.1.1 - Resumo

Estudamos a formação e a agregação de defeitos dipolares originados pela inserção de uma impureza divalente na matriz hospedeira LiF. Calculamos as energias relativas aos defeitos dipolares em duas situações distintas: a primeira consistindo na substituição do cátion da rede por uma impureza divalente (Mg²⁺) que forma o dipolo com uma vacância de lítio na posição de primeiro vizinho (dipolo I-V); o segundo dipolo é formado pela impureza substitucional e um flúor intersticial alojado no centro do cubo (dipolo I-I). Apesar de conhecido que no LiF a configuração responsável por dipolos é a primeira, propusemos um modelo alternativo baseado no fato de que no CaF₂, é a segunda configuração que origina o dipolo observado. Calculamos as energias através do programa de simulação computacional estática Hades II usando como parâmetros dos potenciais das interações F-Li e F-Mg²⁺ os valores fornecidos por um manual⁽⁴⁸⁾ de potenciais.

4.1.2 - Introdução

Há muito é conhecido que nos haletos alcalinos o mecanismo predominante de formação de defeitos é o do tipo Schottky. Desta forma, no caso da substituição de um cátion da rede por uma impureza divalente, a compensação de carga é obtida mediante a criação de uma vacância de cátion, gerando assim um dipolo impureza - vacância (I-V). Existem muitas evidências experimentais que justificam este modelo de dipolo. Varotsos e Miliotis⁽⁵⁸⁾ verificaram através de medidas de perda dielétrica que, nos haletos alcalinos dopados com impurezas tais como Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ e Ba²⁺, a energia de ativação cresce linearmente com o raio iônico da impureza variando entre 0,64eV para NaCl:Mg²⁺ e KCl:Ca²⁺ e 0,77eV para NaCl:Ba²⁺. Da mesma forma, Dryden e Rao⁽⁵⁹⁾ calcularam a energia de ativação para a reorientação do dipolo I-V em LiF:Mg²⁺ ficando em 0,65eV, valor que coincide com o necessário para a migração de um cátion livre neste material obtido através de medidas de condutividade.

Estudo elaborado por Dryden e colaboradores (60, 61) sobre a agregação de dipolos em NaCl e KCl torna evidente que a agregação é obtida por reação de terceira ordem na qual três dipolos isolados se juntam para formar um trímero. Contrariamente ao modelo anterior, Unger e Perlman propuseram a prévia formação de dimeros permanecendo desta forma uma discussão. A partir de medidas de correntes de despolarização termicamente estimuladas (CDTE) no LiF:Mg²⁺, McKeever e Lilley (63) obtiveram 0,66eV para a energia de reorientação do dipolo I-V e a partir de medidas de perdas dielétricas propuseram uma reação de terceira ordem na qual os trímeros são predominantemente formados a partir de três dipolos isolados. A nossa proposta foi esclarecer, através de simulação computacional estática, qual é o estado de agregação de dipolos mais estável e de que forma ocorre a trimerização. Propusemos também um modelo não convencional de dipolos no material e testamos a possibilidade de ocorrência do mesmo.

Adotamos a sequência de investigação estabelecida no capítulo 3 para realizarmos os cálculos. Em virtude do LiF^(64, 65) ser um material com vasta aplicação, principalmente em dosimetria, muitos dos parâmetros necessários já são bem conhecidos bem como o mecanismo predominante de formação de defeitos. A seguir apresentamos os resultados obtidos para os dois modelos de defeitos (I-V e I-I).

4.1.3 - Obtenção dos parâmetros do potencial de Curto Alcance

Obtivemos os parâmetros do potencial de curto alcance para as interações entre os pares de íons através dos programas electron-gas e Pluto/Ceres. O ajuste foi feito para um intervalo de separação entre os íons condizente com a separação a que os íons são submetidos na rede, isto é, entre 1 e 2 angstrons. Fizemos os ajustes usando o potencial de Born-Mayer e os parâmetros obtidos estavam de acordo com os existentes na literatura para classes semelhantes de interações. Os parâmetros da interação F - F foram obtidos do manual de potenciais editado por Stoneham⁽⁴⁹⁾ e são.

A =1127,7eV
$$\rho$$
 =0,2753Å C = 26,8eVÅ⁻⁶
 r_a =3,457 Å r_m =2,833 Å r_b =2,0 Å

O potencial foi descrito em segmentos para atingir um ajuste mais preciso (spline potential). Na tabela 4.1-I apresentamos os parâmetros obtidos para o potencial de curto

alcance entre os pares de íons. As interações entre os cátions da rede hospedeira não foram consideradas em virtude da distância que os separa, isto é, levamos em conta apenas as interações de curto alcance que ocorrem entre os íons que estão a uma distância de primeiro vizinho. Os parâmetros para a interação entre Mg^{2+} - Li^+ e Mg^{2+} - F^- foram obtidos através da aproximação do gás de elétrons. Geralmente admitimos o parâmetro C apenas para interações entre íons com o mesmo sinal de carga, para incluir as forças de van der Waals.

Tabela 4.1-I: Parâmetros calculados para o potencial interiônico de curto alcance.

par	A (eV)	ρ(Å)	C (eV/Å ⁶)
Li ⁺ - F	393,7	0,2767	0,0
F - Mg ²⁺	2021,0	0,2378	0,0
Mg ²⁺ - Li ⁺	7288,97	0,1406	0,195

Com os valores obtidos para o potencial interiônico de curto alcance, calculamos as energias referentes aos defeitos mais elementares no LiF:Mg. Na tabela 4.1-II apresentamos os resultados destes cálculos.

Tabela 4.1-II: Energias calculadas para os defeitos elementares no LiF.

Defeito	Energia do defeito em eV
Vacância de Li⁺	6,592
Vacância de F	6,981
Li ⁺ intersticial	-3,00
F intersticial	-1,618
${\rm Mg}^{2^+}$ substituindo o ${\rm Li}^+$	-15,719

O conhecimento do mecanismo predominante de defeito possibilitou uma comparação entre os valores conhecidos na literatura e o valor obtido a partir de simulação, situação ideal para a verificação da adequação do potencial. Na tabela 4.1-III

apresentamos a comparação entre tais resultados na qual constatamos a concordância entre os mesmos.

Tabela 4.1-III: Valores calculados e experimentais para a energia dos defeitos Schottky e Frenkel no LiF

Defeito	Valor Calculado (eV)	Valor Experimental (eV)
Par Schottky	2,52	2,34 – 2,68 (66)
Frenkel aniônico	5,84	*********
Frenkel Catiônico	3,59	*******

^{*} O mecanismo de formação de defeitos no LiF é o Schottky e por este motivo não existem valores experimentais disponíveis.

4.1.4 - Cálculo da energia de formação e de ligação de dipolos, dímeros e trímeros

4.1.4.1 - Modelo Impureza - Vacância (I-V)

Este modelo é o mais amplamente difundido sendo-lhe atribuído algumas das características e das propriedades dos cristais. Na tabela 4.1-IV apresentamos as energias obtidas para os modelos de dipolos, dímeros e trímeros construídos conforme mostramos na figura 4.1-1. Estes valores foram calculados a partir da simulação do defeito no cristal, isto é, a energia da rede foi calculada sob a influência destes defeitos e os resultados representam a variação da energia da rede. Tal resultado não é suficiente para decidirmos se o defeito irá ou não ocorrer, para isto, fizemos uma comparação entre as energias de ligação destes defeitos. Este valor está diretamente envolvido com a existência do defeito pois está relacionado com a sua estabilidade. No caso de um dímero, esta energia é obtida pela diferença entre a energia do dímero e a energia de dois dipolos: $E_{lig} = E_{dim} - 2xE_{dip}$. Nos outros casos fazemos de forma análoga.

Figura 4.1-1: Abaixo apresentamos os esquemas dos defeitos formados a partir do dipolo I-V. Os desenhos representam respectivamente: a) dímero nn, b) dímero nn com dipolos no mesmo sentido, , c) dímero nnn d) dímero com dipolos nas faces do cubo e e) trímero 'hexagonal'. Os quadrados pretos representam o magnésio substitucional, os círculos pretos as vacâncias de lítio, os círculos brancos os ions de flúor e os quadrados brancos são os ions de lítio.

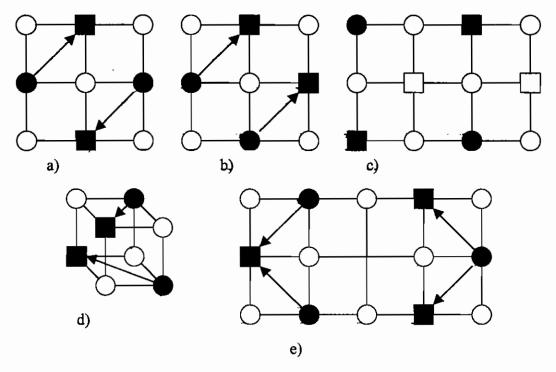


Tabela 4.1-IV: Energias dos agregados de dipolos I-V

Defeito	Energia do	defeito	Energia	de	Ligação	Comentários
	(eV)		(eV)			
Dipolo (I-V)	-9,582		-0,455			1° vizinho
Dipolo (I-V)	-9,537		-0,410			2° vizinho
Dímero (I-V)	-19,392		-0,569			Fig. 4.1-1a
Dímero (I-V)	-18,994		-0,370			Fig. 4.1-1b
Dímero (I-V)	-18,700		-0,223			Fig. 4.1-1c
Dímero (I-V)	-19,315		-0,530			Fig. 4.1-1d
Trímero (I-V)	-28,750	-	-0,004(a)	0	,224(b)	Fig. 4.1-1e

Um dado muito importante é a energia de reorientação dipolar obtida experimentalmente através de medidas de correntes de polarização/despolarização

termicamente estimuladas e que também podem ser calculadas via simulação computacional. Para isto, devemos definir no cristal a configuração do dipolo correspondente ao ponto de sela. A diferença entre a energia do dipolo nesta configuração e na original corresponde à energia que o dipolo deve receber para mudar de orientação, ou seja, a energia de reorientação dipolar. No LiF:Mg²⁺ encontramos a energia 0,864eV para a reorientação dos dipolos I-V. Este valor é um pouco superior ao encontrado por McKeever e por Dryden.

4.1.4.2 - Modelo Impureza substitucional - Fluor intersticial (I-I)

Sugerimos uma nova configuração para o dipolo formado no LiF:Mg²⁺ onde a compensação local de cargas é obtida a partir da inserção de um flúor extra no centro do cubo próximo à impureza. O motivo principal é testar se esta configuração de dipolo pode ser possível assim como ocorre no fluoreto de cálcio⁽⁶⁷⁾. Calculamos as energias de formação dos modelos de defeitos apresentados na figura 4.1-2 que foram construídos a partir do dipolo I-I. Na tabela 4.1-V, apresentamos as energias dos modelos testados.

Tabela 4.1-V: Energias dos agregados de dipolos I-I

Defeito	Energia do defeito (eV)	Energia de Ligação (eV)	Comentários
Dipolo I-I	-17,800	-0,463	Fig. 4.2.a
Dímero I-I	-35,975	-0,375	Fig. 4.2.b
Trímero I-I	-48,433	1,192	Fig. 4.2.c
Tetrâmero I-I	-69,801	-0,113	Fig. 4.2.d
Tetrâmero I-I	-69,750	-0,100	Fig. 4.2.e
Trímero Extra F I-I	-54,333	-0,235	Fig. 4.2.f
Trímero sem fluor	-49,837	0,185	Fig. 4.2.g

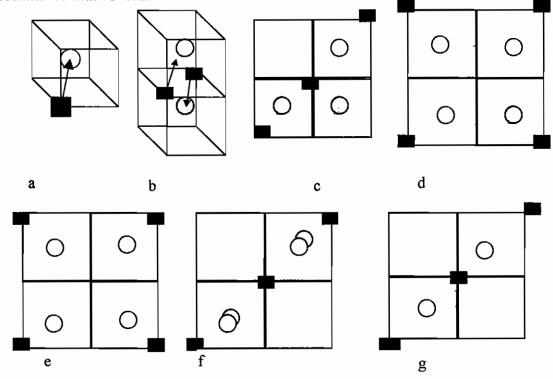
A energia de ativação encontrada para o processo de reorientação dos dipolos I-I sugeridos foi de 0,661eV coincidindo de forma precisa com os resultados experimentais atribuídos ao modelo I-V.

Dos resultados obtidos a partir de simulação computacional estática, a energia de reorientação de dipolos pode ser comparada com os resultados experimentais. A energia

de ativação para o processo de reorientação de dipolos é de 0,66eV ⁽⁶³⁾. McKeever associa tal energia à reorientação dos dipolos I-V, porém conforme mostram os nossos resultados, esta energia está relacionada ao dipolo I-I proposto, sendo que a energia obtida a partir de simulação estática para o dipolo I-V é de 0,864eV. Não estamos, contudo, eliminando a possibilidade de coexistência dos dois modelos, visto que não são excludentes. Como as duas energias são muito próximas é possível que haja uma mistura dos processos o que continuaria justificando todas as teorias de condução iônicas elaboradas com base no modelo tradicional.

Em relação à discussão sobre o processo de formação de trímeros, os resultados de simulação apontam para a união de três dipolos isolados em detrimento da formação de um dímero intermediário. Os resultados apresentados são semelhantes aos que obtivemos para o fluoreto de cálcio dopado com terras raras⁽⁶⁷⁾ e também concordam com os obtidos por McKeever⁽⁶⁸⁾.

Figura 4.1-2: Abaixo apresentamos os modelos propostos (modelos I-I) neste trabalho. Os desenhos representam: a) dipolo, b) dímero, c) trímero 1, d) tetrâmero 1, e) tetrâmero 2, f) trímero com um flúor extra e g) trímero com falta de um flúor. Os quadrados pretos representam o magnésio substitucional e os círculos brancos os íons de flúor em posição intersticial. Os círculos cinzas indicam que o flúor ocupa o centro do cubo abaixo do plano desenhado e por uma questão de clareza deixamos de desenhar os demais íons.



4.2 - Investigação dos defeitos dipolares em KBr, KCl e KI:Ge²⁺, Ga⁺ e Sn²⁺

4.2.1 – Introdução

Macalik⁽⁶⁹⁾ e colaboradores efetuaram medidas de corrente de despolarização termicamente estimulada (CDTE) nos haletos alcalinos KCl, KBr e KI dopados com as impurezas Ga⁺, Sn²⁺ e Ge²⁺ para estudar um possível comportamento "off-centre" destas impurezas no interior do material, sendo este deslocamento comum em alguns haletos alcalinos dopados com Cu⁺⁽⁷⁰⁾. Os resultados de CDTE indicaram a presença de uma banda entre 187K e 214K nos materiais dopados com Sn²⁺ e Ge²⁺, porém nenhum pico foi visto na amostra contendo Ga⁺. Nos haletos alcalinos, geralmente, a substituição aliovalente sempre conduz à criação, por compensação de carga, de dipolos do tipo impureza - vacância⁽⁷¹⁾. Isto justifica a presença das bandas nas amostras com Ge²⁺ e Sn²⁺. Entretanto, através de métodos espectroscópicos^(69, 70), foram observados deslocamentos "off-centre" de íons excitados ns² (Ga⁺, In⁺, Ti⁺, Ge²⁺, Sn²⁺ e Pb²⁺) devidos ao tamanho destes íons. Luana e seus colaboradores⁽⁷²⁾ também avaliaram, através de simulação computacional, o comportamento "off centre" do Cu⁻ em haletos alcalinos.

Investigamos as possíveis configurações de defeitos de origem dipolar nas estruturas KBr, KCl e KI dopadas com impurezas Ge²⁺, Sn²⁺ e Ga⁺. Calculamos a energia dos defeitos intrínsecos, a energia de associação de dipolos e a energia de reorientação dipolar para cada uma das redes em função da impureza. Estudamos também a possibilidade de um deslocamento da impureza Ga⁻ nas direções (1,1,0) e (1,1,1) bem como a migração do K⁺ via mecanismo de vacância.

4.2.2 - Descrição dos materiais

Na tabela 4.2-I, apresentamos alguns dos parâmetros dos cristais KCl, KBr e KI que foram usados para a obtenção das energias relativas aos defeitos intrínsecos e

extrínsecos formados. No caso dos parâmetros do potencial interiônico, usamos os valores disponibilizados por Stoneham⁽⁴⁹⁾ em seu manual de potenciais. Os parâmetros do potencial entre os íons da rede e as impurezas foram simulados segundo o modelo do gás de elétrons. Inicialmente, calculamos as interações do tipo cátion - cátion seguindo o procedimento do programa electron-gas e para as interações do tipo cátion - ânion, calculamos as densidades eletrônicas através do programa EXPAND. Usamos os orbitais atômicos da Atomic Nuclear Data Tables calculados por Clemente⁽⁴⁴⁾ e colaboradores. Nos dois casos consideramos o par de íons imersos no potencial de Madelung do material. Apresentamos os parâmetros obtidos na tabela 4.2-II. Ajustamos as interações entre os cátions usando a expressão de Buckingham, que leva em consideração as forças de van der Waals, e para as interações entre cátions e ânions usamos o potencial de Born-Mayer.

Tabela 4.2-I: Dados sobre as estruturas cristalinas.

Cristal	Rede Cristalina	Parâmetro de rede (Å)	Energia de Coesão (eV)
KCl	FCC	6,293	7,34
KBr	FCC	6,596	7,02
KI	FCC	7,065	6,65

Tabela 4.2-II: Parâmetros para o potencial interiônico de curto alcance.

interionico de curto dicance.						
Interação	A (eV)	ρ (Å)	C (Å-6)			
$K^+ - Sn^{2+}$	4259,89	0,2876	41,93			
K^+ - Ge^{2+}	3541,83	0,2791	35,75			
K^{+} - Ga^{+}	2286,0	0,3039	35,77			
Cl - Sn ²⁺	3497,19	0,3235	0,0			
Cl - Ge ²⁺	2939,14	0,3199	0,0			
Cl - Ga ⁺	2439,29	0,3204	0,0			
Br - Sn ²⁺	3646,40	0,3497	0,0			
Br - Ge ²⁺	3087,20	0,3481	0,0			
Br - Ga	3021,20	0,3380	0,0			
I - Sn ²⁺	4264,88	0,3303	0,0			
I - Ge ²⁺	3239,23	0,3312	0,0			
I⁻ - Ga⁺	3240,25	0,3261	0,0			

4.2.3 - Defeitos intrínsecos

Determinamos as energias dos defeitos do tipo Schottky e Frenkel através do cálculo das energias de formação de vacâncias e de intersticiais que apresentamos na tabela 4.2-III. Verificamos que nos três materiais estudados o defeito predominante é o do tipo Schottky. Obtivemos os resultados das energias dos defeitos a partir do esquema indicado a seguir:

Tabela 4.2-III: Energias obtidas por simulação computacional para defeitos intrínsecos em eV.

mi msccos em er:					
Defeito	KCl	KBr	KI		
Energia da rede	-7,277	-7,048	-6.635		
vacância de K⁺	4,915	4,593	4.174		
vacância X	4,888	4,974	4.851		
intersticial K ⁺	-1,685	-1,184	-1.054		
intersticial X	-1,485	-1,399	-1.522		

a) Schottky

$$KCl \rightarrow (KCl)_{1-x} + xV_{KCl} + xKCL_{\text{sup erficie}}$$

$$E_{\text{SCH}} = E_{\text{vac+}} + E_{\text{vac-}} + E_{\text{rede}}$$

b) Frenkel

Aniônico: $E_{Fa}=E_{vac+}+E_{int+}$ Catiônico: $E_{Fc}=E_{vac-}+E_{int-}$

Como o defeito predominante é a vacância, elaboramos modelos de defeitos que usassem a formação de vacância como mecanismo de compensação de carga para garantir a neutralidade local do cristal. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 4.2-IV.

Tabela 4.2-IV: Energias de formação dos defeitos Schottky e Frenkel em eV.

THE RESERVE OF THE PARTY OF THE	KCI	KBr	KI
Schottky	2,527	2,519	2,390
Frenkel aniônico	3,404	3,575	3,329
Frenkel catiônico	3,230	3,409	3,120
Schottky exp	2,49-2,54	2,37-2,53	1,60-2,21

4.2.4 - Migração de K⁺

Calculamos a energia de migração do K⁺ considerando o mecanismo de vacância como o responsável pela movimentação do íon. Neste caso, obtivemos o resultado fazendo a diferença entre o maior e o menor valor de energia ao longo do caminho presumido. Na tabela 4.2-V apresentamos as energias de migração do K⁺ nos três materiais bem como as energias correspondentes aos pontos de máximo no caminho percorrido pelo íon. Em todos os casos os pontos de máximo ocorreram no meio do caminho, isto é, na metade da diagonal do quadrado que possui nos vértices os íons K⁺ e X⁻ alternadamente.

Tabela 4.2-V: Energia de migração do ion K^{\dagger} .

	KCl	KBr	KI
Valor calculado	0,690eV	0,649eV	0,668eV
Valor experimental*	0,73	0,67	0,67-0,72
Energia em (0,5;0,5;0)	5,605eV	5,242eV	4,842eV

4.2.5 - Defeitos Extrínsecos

A inserção de impurezas em cristais contribui para a formação de vários tipos de defeitos^(50, 51) e dentre as várias possibilidades estão os defeitos formados a partir da agregação de dipolos^(50 - 53). Neste trabalho, estávamos interessados em investigar a possibilidade de formação de defeitos dipolares nas matrizes especificadas, dopadas com as impurezas Sn²⁺, Ge²⁻ e Ga⁺ e com esta finalidade calculamos as energias relativas aos dipolos de primeiro e de segundo vizinho bem como dos dímeros. Conforme já dissemos anteriormente, o tipo de defeito predominante nestes materiais é do tipo Schottky e, desta forma, os dipolos são formados a partir da substituição de um cátion da rede por uma impureza divalente, próxima a uma vacância de cátion na posição de primeiro ou de segundo vizinho em relação ao íon substituído. No caso das matrizes avaliadas, apenas

na substituição do íon K⁺ por impurezas divalentes é que pode ocorrer a formação de dipolos. Na substituição do K⁺ pelo Ga⁺ analisamos a possibilidade de um deslocamento da impureza ao longo das direções (1,1,1) e (1,1,0) e verificamos que não existe uma mudança substancial na posição da impureza quando a deixamos livre para se mover. Os resultados indicam que os dipolos de primeiro vizinho são os mais prováveis nos cristais estudados. Resumimos todos os cálculos efetuados na tabela 4.2-VI.

Tabela 4.2-VI: Energias dos defeitos extrínsecos (eV).

Defeito	KCI	KBr	KI
substitucional Ge ²⁺	-11,219	-9,542	-11,716
substitucional Sn ²⁺	-10,364	-8,892	-11,051
substitucional Ga ⁺	0,110	0,363	-0,743
intersticial Ge2+	-11,219	-8,192	-11,769
intersticial Sn2+	-10,364	-7,359	-10,645
intersticial Ga ⁺	-1,686	-0,461	-2,623
dipolo I-V (Ge ²⁺)	-6,894	-5,579	-8,032
dipolo I-V (Sn2+)	-6,065	-5,497	-8,088
dipolo I-V-nnn (Ge ²⁺)	-6,874	-4,951	-7,375
dipolo I-V-nnn (Sn ²⁺)	-5,996	-4,824	-7,408
Ga ⁺ off centre	< 0,2%	< 0,2%	< 0,2%
dímero nn Ge ²⁺	-13,817	-11,353	-15,775
dímero nn Sn ²⁺	-12,302	-10,169	-14,574
ponto de sela(Ge/Sn)	-6,103/-5,246	-4,765/-4,124	-7,152/-6,516

4.2.6 - Energia de reorientação dipolar (dipolo nn)

A energia de reorientação do dipolo foi obtida a partir da diferença entre os valores de energia do dipolo de primeiro vizinho na configuração mais estável e no seu ponto de sela. A valor obtido corresponde à barreira de potencial que o dipolo deve transpor para poder mudar de orientação. Na tabela 4.2-VII apresentamos as energias de ativação para a reorientação dipolar obtidas para o KCl, KBr e KI dopados com Sn²⁺ e Ge²⁺. Estas energias podem ser comparadas com as energias obtidas através de medidas de CDTE e assim verificar a validade dos modelos construídos.

Tabela 4.2-VII: Energia de ativação para o processo de reorientação dipolar.

Rede hospedeira	Energia (eV) {Sn ²⁺ }	Energia (eV) {Ge ²⁺ }	Exp. de Macalik (eV	
KCl	0,819	0,791	0,60	0,68
KBr	0,827	0,814	0,52	0,45
KI	0,859	0,880	0,58	0,43

4.2.7 - Agregação de dipolos

O defeito que apresenta a menor energia de formação é o que tem a maior probabilidade de ser formado no material. Quando estudamos a agregação de defeitos, devemos determinar a energia que o sistema ganha quando estes defeitos se aproximam. Muitas vezes, defeitos isolados têm pouca chance de serem formados porém, quando se associam a outros, a probabilidade aumenta. Desta forma, definimos a energia de associação de dipolos que também é a energia que os mantém ligados. Apresentamos, na tabela 4.2-VIII, as energias obtidas para a associação de dipolos calculada por impureza substitucional para que seja possível identificar a variação da energia em função do

Tabela 4.2-VIII: Energia de associação dos dipolos e dos dímeros

Estrutura	Energia de ligação (dipolo) eV	Energia de ligação (dímero) eV
KCl:Sn ²⁺	-0,616	-0,702
KBr:Sn ²⁺	-1,196	-0,786
KI:Sn ²⁺	-1,211	-0,410
KCl:Ge ²⁺	-0,590	-0,605
KBr:Ge ²⁺	-0,630	-0,727
KI:Ge ²⁺	-0,490	-0,346

número de impurezas.

Observamos que, de um modo geral, a agregação de dipolos nesses materiais depende do tamanho das impurezas, isto é, pequenas impurezas propiciam a formação de agregados maiores e vice-versa, concordando com os resultados já bem conhecidos nos fluoretos dopados com terras raras^(50, 51). As exceções ocorrem nos casos KCl:Sn²⁺ e KI:Ge²⁺ que correspondem às situações inversas, isto é, a estrutura com o menor

parâmetro de rede (KCI) recebe a maior impureza (Sn²⁺) e a impureza menor(Ge²⁺) inserida na maior estrutura. Uma possível correlação entre os parâmetros de rede e os raios iônicos dos elementos envolvidos pode indicar a razão dos resultados obtidos. Se considerarmos ainda que as substituições feitas por íons, cujas diferenças de raio iônico superiores a 20% sejam pouco favorecidas, temos mais uma justificativa para as duas exceções. Analisando os valores da tabela 4.2-VIII, verificamos que o defeito formado pela substituição do K por Sn²⁺ apresenta-se mais ligado do que no caso da substituição pelo Ge²⁺. Observamos, ainda, que em KBr:Sn²⁺, KCl:Sn²⁺ e KCl:Ge²⁺ os dímeros são mais estáveis do que os dipolos, resultado proveniente da relação entre os raios iônicos das impurezas e dos ions da rede. Na tabela 4.2-IX, apresentamos os raios dos ions que compõem as matrizes estudadas bem como as diferenças percentuais entre as impurezas e o K⁺.

Tabela 4.2-IX: Raios dos ions da rede e das impurezas⁽⁷³⁾.

o K [†]

4.3 - Caracterização de defeitos no MgAl₂O₄ via simulação computacional estática

4.3.1 - Introdução

O espinélio MgAl₂O₄, pertence a uma família de compostos que são abundantes na natureza devido a sua geometria favorável sendo possível encontrá-lo na forma natural ou podendo ser obtido artificialmente. Por se tratar de uma mistura de óxidos (MgO e Al₂O₃), as suas propriedades estão também relacionadas com as de seus componentes, sendo utilizado para o desenvolvimento de pigmentos cerâmicos e de dispositivos ópticos. Há também um crescente interesse no material devido a sua elevada resistência às modificações introduzidas por radiação

Os mecanismos que determinam as propriedades destes materiais não são completamente conhecidos, porém são habitualmente associados à existência de defeitos. Tais defeitos podem ser intrínsecos ou extrínsecos e agregados de diversas maneiras que não são facilmente detectáveis via procedimentos experimentais. Desta forma, a simulação computacional estática entra como uma ferramenta poderosíssima na medida em que fornece informações sobre a possibilidade de existência de defeitos bem como as configurações que estes assumem no interior do material. No espinélio, a questão de inversão de sítios entre Al3+ octaédrico e Mg2+ tetraédrico é muito estudada nos materiais crescidos artificialmente nos quais ocorre uma desordem de aproximadamente 30%. O nosso objetivo é utilizar os recursos da simulação estática para estudar a formação de defeitos dipolares bem como contribuir para o esclarecimento dos principais mecanismos de formação de defeitos no material. Simulamos o espinélio puro e também dopado com as impurezas Cr, Co, Mn e Fe com as valências mais frequentemente encontradas. Seguindo um procedimento convencional, analisamos inicialmente os defeitos intrínsecos, para determinar o mecanismo predominante de formação de defeitos e, posteriormente, calculamos as energias relativas aos modelos de defeitos que sugerimos.

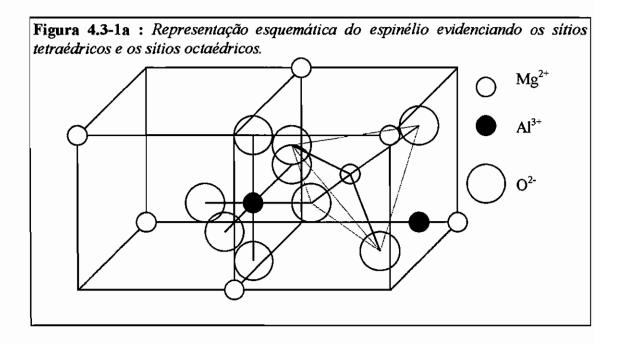
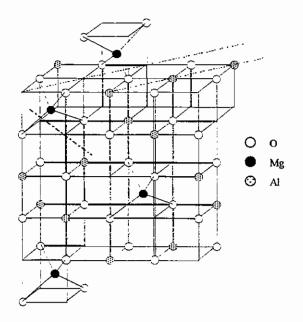


Figura 4.3-1b: Estrutura do Espinélio; Cadeias de sítios ocupados e desocupados se alternam, conforme as linhas tracejadas na direção (1,1,0). Os cátions divalentes localizam-se no centro do cubo onde ocorre o encontro de duas cadeias de sítios vazios.



4.3.2 - Descrição da estrutura do material

No MgAl₂O₄ e nos demais espinélios as ligações químicas são predominantemente iônicas estruturas formadas dependem basicamente dos raios iônicos e dos tipos de átomos que compõem o material. Descrevemos a sua estrutura como um empacotamento cúbico dos ions oxigênio, no qual um oitavo dos sítios tetraédricos existentes ocupados por Mg2+ e a metade dos sítios octaédricos são ocupados pelo Al3+. Mostramos, nas figuras 4.3-1a e 4.3-1b, as características da estrutura

do espinélio. Uma vez que o raio do Al é menor do que o do Mg, poderíamos pensar que a ocupação dos sítios octaédricos pelo alumínio e dos tetraédricos pelo magnésio estaria invertida. Porém, quando consideramos a estabilidade da energia do campo cristalino ao

invés dos aspectos geométricos⁽⁷⁴⁾, obtemos a justificativa para este comportamento. A célula unitária do espinélio é formada por 8 moléculas contendo, portanto, 32 oxigênios, 16 alumínios e 8 magnésios e, no caso da estrutura inversa, as posições dos cátions se alteram mantendo a quantidade fixa, ou seja, 8 Al³⁺ tetraédricos, 8 Al³⁺ octaédricos e 8 Mg²⁺ octaédricos (denotamos por B(AB)O₄). O espinélio pertence ao grupo espacial Fd3m com o parâmetro de rede 8,08Å. Podemos usar uma fórmula geral que fornece o parâmetro de rede aproximado dos compostos do grupo dos espinélios, em função dos raios dos íons A e B⁽⁷⁵⁾:

$$a = 5,790 + 0.95A + 2,79B$$

A e B são os raios dos íons divalentes e trivalentes respectivamente.

O MgAl₂O₄ é o composto mais abundante do grupo dos espinélios, sendo comum encontrarmos compostos na forma de FeAl₂O₄ e o ZnAl₂O₄. Na tabela **4.3-1**, apresentamos outros compostos pertencentes ao grupo do espinélio.

Tabela 4.3-1: Compostos do grupo do espinélio

Tabela 4.5-1. Composios do grapo do espineilo								
Composto	Parâmetro de rede (Å)	Fórmula						
Espinélio	8,103	MgAl ₂ O ₄						
Hercinita	8,135	FeAl ₂ O ₄						
Gahnita	8,080	$ZnAl_2O_4$						
Galaxita	8,280	MnAl ₂ O ₄						
Magnésio-ferrita*	8,383	$MgFe^{3+}_2O_4$						
Magnetita*	8,396	$\mathrm{Fe^{2^{+}}Fe^{3^{+}}_{2}O_{4}}$						
Maghemita	8,340	γ -Fe ³⁺ ₂ O ₃						
Ulvöspinel	8,536	$Fe^{2+}_2TiO_4$						
Franklimite	8,430	$ZnFe^{3+}2O_4$						
Jacobsita	8,505	$MnFe^{3+}_2O_4$						
Trevorita	8,340	$NiFe^{3+}2O_4$						
Magnésio-cromita	8,334	$MgCr_2O_4$						
Cromita	8,378	Fe ²⁺ Cr ₂ O ₄						

^{*} Compostos com estrutura invertida.

Quando trabalhamos com simulação computacional, precisamos ter bem claro a estrutura do material não apenas porque devemos configurar os seus parâmetros nos programas mas também porque sem tal conhecimento não é possível criar modelos de defeitos para o material.

Na tabela 4.3-II, apresentamos os valores experimentais da constante elástica do material, a constante dielétrica, o valor experimental da energia de coesão do espinélio por célula unitária e outros dados experimentais que são importantes para a simulação do material.

Tabela 4.3-II: Propriedades e características do espinélio^(40, 76, 77).

espineno .	
Energia de Coesão	-200,7eV
Compressibilidade	0,33 10 ⁻¹² cm ² /dyn
Constante elástica C ₁₁	28,2 10 ¹¹ dyn/cm ²
C_{12}	15,4 10 ¹¹ dyn/cm ²
C ₄₄	15,4 10 ¹¹ dyn/cm ²
Schottky	4,15 eV
εο	9,34 – 9,86
ε∞	2,96 – 3,126

4.3.3 - Resultados experimentais conhecidos

4.3.3.1 - Caracterização a partir de Absorção Óptica e outras técnicas

No espinélio sintético ou quando aquecemos o natural a 900°C, ocorre uma desordem de aproximadamente 30% na distribuição dos cátions ^(78, 79, 80) de tal forma que os íons de alumínio trocam de posição com os íons de magnésio. Aliado a isto, a não estequiometria, freqüentemente observada neste material, provoca a criação de vacâncias catiônicas, geradas pelo excesso de Al³+, para que haja a preservação da neutralidade local das cargas. Ibarra e colaboradores ^(81, 82), usando amostras de MgO.x(Al₂O₃), onde x representa o desvio em relação à estequiometria (1<x<3,4), estudaram a distribuição de vacâncias, assumindo que as mesmas poderiam ocorrer em sítios octaédricos, tetraédricos ou em ambos.

Apoiados nos resultados obtidos através de difração de raios-X, RMN (ressonância magnética nuclear) e RPE (ressonância paramagnética eletrônica), os autores concluíram que as vacâncias ocorrem indistintamente em sítios octaédricos e tetraédricos.

Através de medidas de Absorção Óptica (AO), White e colaboradores (83, 84) verificaram que, em amostras contendo por volta de 80ppm de Fe, considerada uma

concentração elevada, os ions Fe³⁺ ocupam sítios octaédricos e que a presença de centros de buracos preexistentes no material proporcionam a criação de centros V. Nestes mesmos trabalhos, White sugere que a banda de AO em 3.1eV, que surge após a irradiação com raios-y, está relacionada a buracos armadilhados na forma de ions O adjacentes a sítios com deficiência de carga positiva e que um número equivalente de elétrons estariam armadilhados em sítios contendo impurezas tais como tais como Cr³⁺ e V³⁺. Todavia, nem todo o Fe³⁺ ocupa sítios octaédricos. A partir de espectroscopia Mössbauer, Dickson e colaboradores⁽⁸⁵⁾ concluiram que os ions Fe³⁺ ocupam igualmente sítios tetraédricos e octaédricos, sendo que, para baixas concentrações de ferro, os íons Fe³⁺ ocupam preferencialmente os sítios tetraédricos, o que se justifica pela semelhança entre os raios iônicos em Å do Mg²⁺ (0,49) e do Fe³⁺ (0,49) em coordenação tetraédrica e pela diferença entre os raios do Al3+ (0,69) e do Fe3+ (0,65) em coordenação octaédrica⁽⁷³⁾. Este fato concorda com os resultados de AO e de microscopia eletrônica de transmissão de Balesteros e colaboradores (86) que mostraram, a partir da oxidação a 1770K, que a banda de AO relativa ao Fe³⁺ em sítios octaédricos aumentava drasticamente, indicando que nas amostras existiria uma grande quantidade de Fe2+ em sítios octaédricos ou de Fe3+ em sítios tetraédricos. A oxidação mudaria o estado de valência dos Fe²⁺ octaédricos ou provocaria a migração do Fe³⁺ dos sítios tetraédricos para sítios octaédricos. Por outro lado, White não descartou a possibilidade de existência do Fe²⁺ apesar de não ter observado essas transições nos espectros de AO.

Medidas de AO realizadas por Cain e colaboradores⁽⁸⁷⁾ em amostras de espinélio com aproximadamente 100ppm de Fe e outras impureza tais como Cr, Mn, Ca, K, P, Na e V em concentrações inferiores a 10ppm, irradiadas com neutrons, confirmaram que, para concentrações entre 0.2 e 0.4% de ferro, Fe³⁺ ocupa preferencialmente os sítios octaédricos e que o Fe²⁺ pode substituir o Mg²⁺ em sítios tetraédricos. O espectro de AO do espinélio quando comparado ao do Al₂O₃ indica que a banda predominante é devida às transições do Fe³⁺ localizados em sítios octaédricos. Depois de submetido às radiações γ e neutrônica, o espectro de absorção óptica do espinélio apresentou a redução na banda de transferência de carga do Fe³⁺ (4,8 eV) com a criação de uma nova banda centrada em 25000cm⁻¹ (3,1 eV) associada a centros V. A justificativa seria então que os elétrons removidos dos ions O²⁻, próximos aos sítios com deficiência de carga positiva seriam capturados pelos Fe³⁺ vizinhos que se transformariam em Fe²⁺. Desta forma, após

irradiada, a amostra de espinélio apresentaria um dipolo formado pelo par O - sítio com deficiência de carga positiva ([Fe²⁺]_{Al}).

4.3.3.2 - Resultados obtidos via CDTE

Através de medidas Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas (CDTE) estudamos, em nosso laboratório (88), algumas características dos defeitos em amostras de espinélio dopadas com diversas impurezas. Uma série de medidas foram realizadas nas amostras "as-received", bem como após tratamento térmico e irradiação y. Amostras com distintas porcentagens de impurezas (Fe, Cr, Co e Mn) apresentaram bandas de CDTE em diferentes posições. Uma banda em 160K apresentou dependência linear com a tensão de polarização e a intensidade máxima do pico não mudou com a temperatura de polarização, comportamento típico de defeitos de origem dipolar. Outro pico em 260K, formado após 1500KGy de radiação y, não se deslocou com a temperatura de polarização, sugerindo que essa banda também possuiria origem dipolar. Por não apresentar esses comportamentos, uma outra banda em 300K não estaria relacionada a defeitos dipolares. Nas amostras expostas à radiação y seriam produzidos buracos armadilhados na forma de íons O adjacentes a sítios com deficiência de carga positiva e os elétrons liberados seriam armadilhados em sítios contendo impurezas de Fe³⁺ ou Cr³⁺ justificando o crescimento da banda de CDTE em 260K. Desta forma, os dipolos seriam formados pelos pares Fe2+ - O . Tratamentos térmicos no intervalo de temperaturas entre 900K e 1000K reduzem drasticamente a banda em 260K liberando os elétrons armadilhados e provocando o retorno dos sítios de oxigênio e ferro à configuração original. Esse mesmo processo poderia ocorrer com o Cr³⁺.

4.3.3.3 - Características verificadas via Simulação Computacional

Através de cálculos "Ab Initio Perturbed Ion" (AIPI), Beltran e colaboradores (89) investigaram as energias relacionadas com a substituição do Mg²⁺ pelos cátions divalentes Co²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺ e Fe²⁺ e a substituição do Al³⁺ por Fe³⁺ e Cr³⁺, em espinélios com estrutura normal e com estrutura invertida. Para este estudo, construíram dois agrupamentos com 136 átomos cada, sendo que cada um deles representava uma estequiometria bem definida. Para defeitos centrados em sítios octaédricos, a estequiometria usada foi Mg₁₆Al₄₀O₈₀ e para os defeitos localizados em posições

tetraédricas foi utilizado Mg₁₄Al₄₂O₈₀. As energias obtidas das reações de soluções sólidas indicam que todas as substituições são favoráveis exceto para o caso do Al³⁺ pelo Fe³⁺, quando a estrutura é normal e no caso do Mg²⁺ pelo Fe²⁺ na estrutura invertida. Para este cálculo, os autores consideraram que as impurezas ocupavam as vacâncias catiônicas.

4.3.4 - Os resultados obtidos neste trabalho através de SCE

Apresentamos, neste tópico, os resultados que obtivemos a partir de simulação computacional estática. Iniciamos com o estudo dos defeitos intrínsecos no espinélio e posteriormente analisamos a influência das impurezas Cr, Co, Mn e Fe na formação de defeitos. Com as propriedades e características do material apresentadas nos itens anteriores fomos capazes de ajustar os parâmetros dos potenciais de curto alcance e de propor modelos de defeitos nos materiais. Calculamos os parâmetros através dos programas Pluto e Ceres que possibilitam o ajuste dos potenciais que reproduzem as propriedades do material. Na tabela 4.3-III, mostramos os parâmetros obtidos para os potenciais interiônicos ajustados com o potencial de Buckingham. De posse dos potenciais, calculamos as energias dos defeitos intrínsecos, ou seja, vacâncias aniônicas,

Tabela 4.3-III: Parâmetros do potencial interiônico de curto alcance para pares de ions.

		_	
Interação	A (eV)	ρ (Å)	C (Å-6)
$Mg^{2+} - Al^{3+}$	765,29	0,2171	0,0
$Mg^{2^{1}} - O^{2^{-}}$	2737,28	0,2075	1,18
$Al^{3+} - O^{2-}$	493,96	0,4053	0,0
$O^{2-} - O^{2-}$	2130,08	0,2019	27,88
O - Fe ²⁺	1127,86	0,3315	0,0
O - Fe ³⁺	760,14	0,3326	0,0

vacâncias catiônicas, intersticiais e substitucionais e a partir destes valores calculamos as energias dos defeitos do tipo Frenkel e do tipo Schottky que apresentamos na tabela **4.3-IV**, juntamente com o valor obtido para a energia de coesão da rede.

Tabela 4.3-IV: Energia dos defeitos intrínsecos no MoAl₂O₄.

Wight 204.	
Defeito	Valor calculado (eV)
vacância de Al ³⁺	55,60
vacância de Mg ²⁺	25,99
vacância de O ²⁻	25,44
Mg ²⁺ substituindo Al ³⁺	31,62
Al ³⁺ substituindo Mg ²⁺	-29,25
Schottky	5,38
Energia de coesão (exp.)	-200,70
Energia de coesão (calculado)	-201,92

As energias que obtivemos para o processo de substituição referem-se apenas aos defeitos isolados, sendo que o cálculo da energia de formação do defeito leva em conta todas as etapas deste processo, que representamos pelas reações de soluções sólidas a seguir:

- 1) $MgAl_2O_4+xAl_2O_3 \rightarrow Mg_{1-2x}Al_{2+2x}O_4+3xMgO+xV_{Mg2+}$
- 2) $MgAl_2O_4+2xMgO\rightarrow Mg_{1+2x}Al_{2-2x}O_4+xV_{02-}+xAl_2O_3$

A reação 1 representa o espinélio com excesso de Al₂O₃, que, conforme discutimos no item 4.3.3.1, leva à criação de vacâncias de Mg²⁺. A reação 2 indica que o excesso de MgO conduz à formação de vacâncias de O²⁻. Estas duas reações reproduzem os efeitos da não estequiometria, comum no espinélio crescido artificialmente. Calculamos as energias correspondentes às reações 1 e 2 e obtivemos 2.332eV e 4.608eV, respectivamente. Salientamos que os cálculos necessários para determinarmos a energia de formação dos processos indicados pelas reações foram executados pelo programa GULP uma vez que o programa HADES II está restrito a cálculos de estruturas com até 10 íons por célula unitária e o espinélio necessita de pelo menos 2 moléculas para reproduzir todo o cristal. Os resultados indicam que a formação de vacâncias, por excesso de um dos componentes do óxido, ocorre com mais facilidade no caso do excesso do Al₂O₃ e, desta forma, ocorre uma preferência do Al³⁺ em substituir o Mg²⁺.

Sabemos que a troca de sítios entre os cátions favorece a criação dos centros de elétrons e de buracos no MgAl₂O₄, ou seja, o Al³⁺ substitui o Mg²⁺ num sítio tetraédrico e o Mg²⁺ substitui o Al³⁺ num sítio octaédrico. Obtivemos a energia 0,52eV para a troca

de sítios e observamos que as coordenadas dos íons O²⁻, vizinhos do sítio tetraédrico, sofreram uma contração da ordem de 2%, o que se justificaria pelo menor tamanho do alumínio. Os valores que obtivemos para os defeitos intrínsecos indicam que não há uma espontaneidade nos processos que, desta forma, necessitam de adição de energia para que possam ocorrer. Assim, podemos esperar que a não estequiometria e a inversão de sítios contribuam para a desordem em materiais crescidos artificialmente.

Exploramos a possibilidade da estabilidade do oxigênio em posições intersticiais. Embora saibamos que a estrutura compacta do espinélio não favoreça íons intersticiais, decidimos verificar sob quais condições conseguiríamos estabilizar o oxigênio fora da sua posição original para compararmos com os resultados obtidos através de medidas de absorção óptica em amostras irradiadas. Summers e colaboradores⁽⁹⁰⁾, obtiveram o valor de 59eV para a energia relativa ao deslocamento do oxigênio para formar um par: vacância - O2- intersticial nas amostras irradiadas. Iniciamos a investigação tentando obter a energia do par oxigênio intersticial - vacância de oxigênio. Os resultados indicaram um colapso dos defeitos, isto é, os dois voltaram a ocupar a mesma posição. Construímos então o defeito próximo a um centro de buraco [Mg] Al, e verificamos novamente um colapso da vacância com o intersticial. Porém, é sabido que O2- é muito instável na ausência do potencial de Madelung e tende a perder rapidamente o elétron menos ligado. Por este motivo, calculamos a energia do par de defeitos próximo a um centro de buraco porém, desta vez, considerando o oxigênio na forma O. Obtivemos 50,72eV e ao mesmo tempo verificamos que a vacância ficou estabilizada próxima ao oxigênio intersticial. Levando em consideração que a afinidade eletrônica do segundo elétron no O2- é -9eV, devemos adicionar este valor ao resultado obtido para que seja considerada a energia gasta com a ionização que não foi incluída nos cálculos anteriores. Desta forma, o resultado que obtivemos concorda com o valor experimental. Os parâmetros do potencial de curto alcance usados para esta série de cálculos constam da tabela 4.3-III.

4.3.4.1 Espinélio dopado com Cr, Co e Mn

Nesta etapa do trabalho, o nosso interesse se concentra na determinação do comportamento do espinélio quando dopado com as impurezas Cr, Co e Mn nos seus

estados de oxidação mais estáveis. Desta forma, foi possível identificar com qual valência tais impurezas seriam inseridas na matriz hospedeira, em que posições as mesmas estariam localizadas e qual seria a possibilidade de formação de defeitos dipolares com essas impurezas.

Primeiramente, calculamos os parâmetros para o potencial de curto alcance para as interações entre as impurezas e os íons da rede. Para tal cálculo utilizamos o programa electron-gas (Herskill, Wedepohl, Expand) ajustando os potenciais sobre as formas analíticas do potencial de Buckingham e de Born-Mayer. Consideramos apenas as interações entre as impurezas e os íons de oxigênio da rede que são as predominantes no cálculo da energia dos defeitos. Na tabela 4.3-V, apresentamos os parâmetros obtidos no ajuste. Selecionamos o potencial de Buckingham pois o mesmo se mostrou mais apropriado para representar as interações. No cálculo da densidade eletrônica do O²- usamos as funções de onda tabeladas⁽⁴⁴⁾ e construímos as densidades eletrônicas através do programa Expand⁽⁹¹⁾.

Tabela 4.3-V: Parâmetros obtidos para as interações entre as impurezas e o O^{-2} .

	Potencial of	le Bucking	Potencial de Born-Mayer		
interação	A (eV)	ρ (Å)	C (Å-6)	A (eV)	ρ (Å)
$Cr^{2+} - O^{2-}$	1766,64	0,2615	-7,62	2416,20	0,2520
$Cr^{3+} - O^{2-}$	2380,35	0,2404	-4,25	2826,71	0,2365
$Co^{2+} - O^{2-}$	2381,27	0,2435	-6,48	3046,41	0,2376
$Co^{3+} - O^{2-}$	3175,62	0,2265	-2,97	3536,36	0,2246
$Mn^{2+} - O^{2-}$	1961,84	0,2549	-7,3 1	2628,69	0,2468
$Mn^{3+} - O^{2-}$	2644,91	0,2352	-3,79	3064,46	0,2322
$Mn^{4+} - O^{2-}$	3167,92	0,2232	-2,11	3432,87	0,2219

Uma vez obtidos os potenciais interiônicos procedemos ao cálculo das energias relativas à substituição de um cátion da rede por uma das impurezas. Para obtermos a energia correspondente a todo o processo de formação do defeito (energia de ativação ou energia da solução sólida) consideramos as reações 3, 4, 5 e 6 abaixo e os resultados obtidos são apresentados na tabela 4.3-VI.

3)
$$MgAl_2O_4 + xCrO \rightarrow Mg_{1-x}Cr_xAl_2O_4 + xMgO$$

4)
$$MgAl_2O_4 + 2xCrO \rightarrow MgCr_{2x}Al_{1-2x}O_4 + xAl_2O_3 + xV_{O^{2-}}$$

5)
$$MgAl_2O_4 + xCr_2O_3 \rightarrow Mg_{1-2x}Cr_{2x}Al_2O_4 + 3xMgO + xV_{Mg}$$

6)
$$MgAl_2O_4 + xCr_2O_3 \rightarrow MgCr_{2x}Al_{1-2x}O_4 + xAl_2O_3$$

As reações indicadas representam soluções sólidas substitucionais nas quais os defeitos originados são estequiométricos e a neutralidade local de carga no material é garantida através de vacâncias de íons da rede.

Tabela 4.3-VI: Energia de ativação dos defeitos originados pela substituição das impurezas Cr, Co e Mn.

Impureza	íon da rede	Energia do defeito (eV)	Energia da solução (eV)	Impureza	íon da rede	Energia do defeito (eV)	Energia da solução (eV)
Cr ²⁺	Mg ²⁺	-3,734	0,128	Mn ³⁺	Al ³⁺	-14,583	-3,385
Cr ²⁺	Al^{3+}	24,756	2,295	Mn ⁴⁺	Mg^{2+}	-98,824	****
Cr ³⁺	Mg ²⁺ Al ³⁺	-39,785	0,853	Mn ⁴⁺	Al^{3+}	-73,084	****
Cr ³⁺	Al^{3+}	-13,989	-3,821	Co ²⁺	Mg^{2+}	-4,998	0,508
Mn ²⁺	Mg^{2+} Al^{3+}	-4,304	0,131	Co ²⁺	Al^{3+}	23,375	3,1 7 9
Mn ²⁺		24,251	1,984	Co ³⁺	Mg^{2+}	-42,150	1,466
<u>Mn</u> ³⁺	Mg ²⁺	-41,149	0,519	Co ³⁺	Al ³⁺	-15,701	-2,556

Os resultados obtidos indicam que apenas na substituição do Al³+ por impurezas trivalentes, substituição isovalente, a energia de ativação é favorável ao processo. Nas demais situações a substituição não deverá ocorrer de forma espontânea. Observamos ainda que o valor absoluto da energia de ativação do processo aumenta com o raio iônico da impureza ratificando mais uma vez a influência do tamanho do íon na formação dos defeitos.

Nas substituições do Mg²⁺ por impurezas divalentes as energias de ativação ficaram entre 0.1eV e 0.5eV o que mostra que apesar de serem substituições isovalentes não são espontâneas, sendo que a explicação para o fato poderia estar na facilidade exibida pelo material em gerar vacâncias extras de Mg²⁺, o que não ocorre quando a substituição é feita por impurezas divalentes.

Os resultados obtidos concordam qualitativamente com os resultados obtidos por Beltrán e seus colaboradores⁽⁸⁹⁾ que constataram uma preferência na substituição do Al³⁺ por Cr³⁺, sendo que, neste trabalho, os autores consideraram apenas Cr³⁺ e Fe³⁺ como impurezas trivalentes. Em nosso trabalho, consideramos também Co³⁺, Mn³⁺ que também apresentaram uma preferência em ocupar sítios octaédricos.

4.3.4.2 Defeitos no Espinélio dopado com Fe2+ e Fe3+

Tendo em vista o grande número de resultados experimentais em espinélios dopados com ferro, obtidos através de medidas de absorção óptica, de termoluminescência, de correntes de polarização e de despolarização e de espectroscopia Mössbauer, decidimos fazer um estudo específico dos defeitos formados no MgAl₂O₄ dopado com Fe²⁺ e Fe³⁺ tanto em configuração octaédrica quanto tetraédrica. Consideramos essas 4 possibilidades pois na maioria desses trabalhos verificamos que o ferro assume um papel muito importante na definição das principais características do material. Sendo assim, decidimos separar o estudo do ferro do relativo às outras impurezas. São, em geral, trabalhos baseados no próprio espinélio ou nos óxidos correlatos^(92,93).

Montamos as reações 7, 8, 9, 10 abaixo para representar as soluções sólidas com Fe²⁺ e Fe³⁺ de forma semelhante a que apresentamos nas reações anteriores 3, 4, 5, 6. Acrescentamos ainda as reações 11, 12 e 13 que representam a criação de centros de buracos e de elétrons.

7)
$$MgAl_2O_4 + xFeO \rightarrow Mg_{1-x}Fe_x^{2+}Al_2O_4 + xMgO$$

8)
$$MgAl_2O_4 + 2xFeO \rightarrow MgAl_{2-2x}Fe_{2x}^{2+}O_4 + xAl_2O_3 + xV_{O^{2-}}$$

9)
$$MgAl_2O_4 + xFe_2O_3 \rightarrow Mg_{1-2x}Fe_{2x}^{3+}Al_2O_4 + 3xMgO + xV_{Mg}$$

10)
$$MgAl_2O_4 + xFe_2O_3 \rightarrow MgFe_{2x}^{3+}Al_{2-2x}O_4 + xAl_2O_3$$

11)
$$MgAl_2O_4 + 2xFeO + \frac{1}{2}xO_2(g) \rightarrow MgAl_{2-2x}Fe_{2x}O_4 + xAl_2O_3 + 2x\dot{O}_O$$

12)
$$MgAl_2O_4 + 2xFeO + \frac{1}{2}xO_2(g) \rightarrow MgAl_{2-2x}\dot{F}e_{2x}O_4 + xAl_2O_3$$

13)
$$MgAl_2O_4 + xFe_2O_3 \rightarrow Mg_{1-2x}Fe'_{2x}Al_2O_4 + 2xMgO + \frac{1}{2}xO_2$$

Na tabela **4.3-VII** apresentamos as energias dos defeitos envolvidos nas reações bem como as energias das soluções sólidas. Contrariamente ao ocorrido para as demais impurezas, o Fe²⁺ substitui espontaneamente o Mg²⁺ e a substituição do Al³⁺ pelo Fe³⁺ apresenta uma energia positiva, concordando com o resultado de Beltrán⁽⁸⁹⁾ e colaboradores. A reação 12 que representa a captura de um buraco pela impureza Fe²⁺ num sítio octaédrico é a única que ocorre espontaneamente dentre as reações com formação de centros de elétrons ou de buracos. Este resultado concorda com a sugestão

dada por Ballesteros e colaboradores⁽⁸⁶⁾ de que os íons Fe²⁺ poderiam ocupar os sítios octaédricos, e deste modo, contribuir para a banda de transferência de carga do Fe³⁺ nas amostras que sofreram um processo de oxidação.

Tabela 4.3-VII: Energia das soluções sólidas apresentadas nas reações 7-13 (eV).

Impureza	Íon da rede	Energia do defeito	Energia da solução	Reação
Fe ²⁺	Mg ²⁺	-0,03	-2,43	7
Fe ²⁺	Al ³⁺	31,07	2,68*	8
Fe ³⁺	Mg^{2^+}	-19,64	5,05*	9
Fe ³⁺	Al ³⁺	13,73	1,72*	10
Fe ²⁺	Al^{3+}	31,03	6,96	11
Fe ²⁺	Al ³⁺	13,73	-0,39*	12
Fe ³⁺	$\mathrm{Mg}^{2^{+}}$	-19,64	5,61*	13

^{*} as energia estão divididas pelo número de impurezas.

Nas reações 10, 11 e 12 levamos em conta as energias de dissociação de moléculas, a afinidade eletrônica e a energia de ionização para obter as energias das soluções conforme descrevemos no capítulo 3. Apresentamos na tabela **4.3-VIII** as energias de coesão que obtivemos para os compostos envolvidos nas reações apresentadas e que serviram para o cálculo das energias das soluções sólidas.

Tabela 4.3-VIII: Energia de coesão dos compostos usados na construção das soluções sólidas.

Composto	Al ₂ O ₃	MgO	Cr ₂ O ₃	CrO	Co ₂ O ₃	C ₀ O	Mn ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	FeO
Energia*	-160,64	-41,9	-181,0	-45,8	186,9	-47,4	-183,0	-4 6,33	-150,34	-39,5
(eV)										

^{*} As energias foram calculadas com os mesmos parâmetros do potencial utilizados para representar as interações entre os íons do MgAl₂O₄ e as impurezas substitucionais.

Os resultados experimentais comprovam que existe Fe³⁺ em sítios octaédricos, porém os nossos cálculos indicam que no espinélio normal esta substituição não é energeticamente favorável, o que concorda com os resultados de Beltrán que, no

entanto, indicam a estabilidade da substituição do Al³⁺ pelo Fe³⁺ para estruturas invertidas.

As bandas de dipolos presentes em amostras de espinélio contendo diversas impurezas podem ser originadas pelo acoplamento entre sítios com deficiência de cargas positivas e buracos armadilhados na forma de O como no par [Fe²⁺]_{Al}³⁺ - O ou no par [Mg²⁺]_{Al}³⁺ - O. Os resultados experimentais de CDTE a que tivemos acesso foram obtidos a partir de amostras crescidas artificialmente e, desta forma, devemos considerar que centros de elétrons e de buracos já são preexistentes, provenientes da troca de sítios, assim como as vacâncias de Mg²⁺ e de Al³⁺, devido a não estequiometria. Podemos então sugerir que, apesar dos resultados de simulação indicarem que no espinélio normal a substituição do Al3+ pelo Fe3+ não seja estável, o pico dipolar em 260K, presente nas curvas de CDTE, é proveniente do par [Fe²⁺]_{Al}³⁺ - O. Neste caso, a não estequiometria produzida pela inversão de sítios seria a responsável por uma mudança no comportamento da estrutura que, desta forma, assumiria características dos espinélios invertidos, e assim estaria justificada a substituição do Al3+ pelo Fe3+ conforme os resultados de Beltrán e também de acordo com os resultados que obtivemos para a redução do Fe3+ em sítios octaédricos. O pico de CDTE em 160K não apresentou nenhuma variação com o tratamento térmico empregado ou crescimento com a irradiação, sugerindo que não dependia da presença de impurezas ou que, ao menos, não poderia ter a sua concentração aumentada devido a incidência de radiação ionizante, sendo então atribuído ao dipolo formado pelo par [Mg2+]Al3+ - O. A quantidade destes pares no material é limitada às inversões de sítios ocorridas no material durante o processo de formação.

Poderíamos ainda afirmar que as impurezas trivalentes Cr³⁺, Mn³⁺ e Co³⁺ contribuem para a formação de dipolos no material da mesma maneira que o Fe³⁺, porém a pequena concentração destas impurezas produziria picos que seriam encobertos pelo pico devido ao ferro e, desta maneira não seriam facilmente detectados pelas técnicas experimentais.

CONCLUSÕES

A simulação computacional é, atualmente, uma das ferramentas mais utilizadas para a caracterização de materiais. Vários métodos já foram desenvolvidos para este fim e a cada dia novas aplicações vão surgindo, de tal maneira que a presença da simulação computacional está se tornando indispensável na área de ciência dos materiais. Neste trabalho usamos os programas de Simulação Computacional Estática (SCE) Hades II, GULP e PLUTO e os programas de ajuste de potenciais interatômicos Wedepohl, Herskill e Expand, baseados na aproximação do gás de elétrons.

Usamos a simulação computacional estática para o estudo da formação e da agregação de defeitos em cristais iônicos. Desenvolvemos o nosso trabalho em duas fases distintas, sendo a primeira destinada à sedimentação de conhecimentos sobre a aplicação das técnicas de simulação e a segunda, ao estudo de óxidos. Desta forma, inicialmente, usamos materiais que apresentavam farta quantidade de resultados experimentais e de resultados obtidos via simulação computacional. Sendo assim, nesta fase, estudamos o LiF:Mg²⁺ e a família KCl, KBr e KI dopados com as impurezas Sn²⁺, Ge²⁺ e Ga⁺.

No primeiro caso, LiF:Mg²⁺, estudamos a agregação de defeitos dipolares do tipo impureza – vacância (I-V) e propusemos um modelo de dipolo formado pelo par impureza – flúor intersticial (I-I). Os resultados que obtivemos para a agregação de dipolos I-V indicaram que no processo de formação de trímeros não há uma fase intermediária de formação de dímeros e de modo que os trímeros são formados através da agregação de dipolos isolados. Com relação ao modelo de dipolo que propusemos, os resultados obtidos indicaram que a energia de reorientação dipolar para este defeito (0,661 eV) está muito próxima do valor experimental (0,66 eV). A energia obtida para a reorientação do dipolo I-V foi de 0,864 eV. Dada a proximidade entre os valores obtidos não descartamos a possibilidade de existência dos dois modelos.

No estudo dos haletos alcalinos KBr KCl e KI dopados com as impurezas Ge²⁺, Sn²⁺ e Ga⁺, identificamos os mecanismos de formação de defeitos e os correlacionamos às impurezas, aos raios iônicos dos constituintes e ao parâmetro de rede de cada um dos materiais. Verificamos que dipolos e dímeros I-V podem ser formados, sendo que os

Conclusões Finais

resultados obtidos indicam que em KBr: Sn²⁺, KCl: Sn²⁺ e KCl: Ge²⁺ os dímeros são mais estáveis do que os dipolos, resultado proveniente da relação entre os raios iônicos das impurezas e dos íons da rede. Os valores encontrados para o processo de reorientação dipolar, embora superiores aos experimentais, se mostram compatíveis com os valores geralmente obtidos para este processo. A análise do comportamento da impureza Ga+ indicou que não ocorre um deslocamento "off – centre " da impureza ao longo das direções (1,1,1) e (1,1,0).

No decorrer da segunda etapa do trabalho, a técnica de simulação computacional estática se mostrou eficiente na avaliação dos defeitos no MgAl₂O₄ dopado com Cr²⁺, Cr³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, Fe²⁺ e Fe³⁺. Os resultados obtidos indicam uma estabilidade maior do defeito formado pela substituição do Mg²⁺ pelo Al³⁺ do que no caso inverso, o que justifica o desvio em relação à estequiometria, observado quando existe excesso de Al, sempre presente no espinélio crescido artificialmente. Por outro lado, esse excesso de Al leva à formação de vacâncias de Mg²⁺ que atuam, então, como centros de buracos. Uma outra maneira de produzir centros de buracos ou de elétrons neste material é através da troca de sítios entre o Al³⁺ e o Mg²⁺. A energia encontrada para este processo foi de 0,52eV. Comparando a energia do processo de troca de sítios com as energias dos processos de formação de vacâncias, verificamos que a primeira situação é a mais favorável, de maneira que podemos esperar que estes materiais apresentem mais centros de defeitos na forma [Mg²⁺]_{Al}³⁺ e [Al³⁺]_{Mg}²⁺ do que vacâncias de alumínio ou de magnésio.

Obtivemos a energia de 59,2eV necessária para estabilizar o par O - vacância de O²- próximo a um sítio com deficiência de carga positiva. Este resultado está de acordo com o valor encontrado por Summers e colaboradores⁽⁸⁹⁾.

Os cálculos envolvendo a substituição de impurezas indicaram um comportamento distinto dos íons Fe²⁺ e Fe³⁺ das demais impurezas. No caso de Cr³⁺, Co³⁺ e Mn³⁺, elas substituem preferencialmente Al³⁺ em sítios octaédricos.

Os nossos cálculos indicaram também que a substituição do Mg²⁺ pelo Fe²⁻ e a do Al³⁺ pelo Fe³⁺ são as mais favorecidas, sendo que nesta última a presença do Fe³⁺ leva em conta um processo de oxidação do Fe²⁺, já presente no sítio octaédrico.

Comparando os nossos resultados com os resultados de CDTE⁽⁸⁸⁾ e levando em conta que o dipolo [Mg²⁺]_{Al}³⁺ - O seria independente das impurezas presentes nas

amostras, atribuímos a banda de CDTE em 160K, que independe de tratamentos térmicos e da irradiação, a esse dipolo. A banda em 260K foi atribuída ao dipolo formado pelo par [Fe²⁺]_{Ai}³⁺ - O porque foi observado que essa banda é favorecida pela irradiação, o que concorda com o modelo que atribui o dipolo à redução do Fe³⁺ presente em sítio octaédrico.

PROPOSTAS PARA FUTUROS TRABALHOS

O amadurecimento proporcionado pelo pelo presente trabalho nos permite que doravante tenhamos uma visão um pouco mais ampla da aplicação e da eficácia da simulação computacional estática e com isso, muitas situações podem ser revistas segundo novos pontos de vista. Tendo mente este novo horizonte, pretendemos num futuro muito próximo, continuar com a aplicação da simulação computacional estática para analisar as seguinte situações:

- Determinação da energia de formação dos defeitos propostos para o espinélio normal, porém usando como matriz hospedeira o espinélio invertido;
- Comparação entre os resultados obtidos através da utilização dos potenciais obtidos via método do gás de elétrons e através de ajustes empíricos ou mesmo através de potenciais de compostos correlatos;
- Realização de medidas de CDTE para consolidação dos modelos propostos e calculados via simulação computacional estática;
- Adicionar os efeitos da temperatura nos cálculos efetuados com o objetivo de verificar o quanto os resultados advindos de modelos estáticos se afastem da realidade.
- 5. Aplicação das técnicas de simulação computacional para a investigação de materiais nos quais haja um interesse em determinar os defeitos existentes e a sua forma de agregação. Aplicação e refinamento da metodologia desenvolvida para o estudo dos materiais.

APÊNDICE 1

Cálculo da energia de uma rede defeituosa (Energia da região II)

No capítulo 1, vimos que a energia da rede defeituosa é obtida através da diferença entre a energia da rede defeituosa e da rede perfeita (E_{RD} - E_{RP}). No início da descrição não consideramos o perfil do potencial a ser usado mas, assumindo que o potencial é central e par, podemos trabalhar com as novas expressões. Desenvolveremos os cálculos no sentido de identificar os termos das expressões obtidas antes e depois da definição de um tipo de potencial. Descrevemos a seguir os passos mais importantes desta associação.

Partimos da expressão 1.56 onde a energia do defeito é descrita como a diferença:

$$E = \sum_{i>j} \Phi_{ij} \left(|\vec{r}_i - \vec{r}_j| \right) - \sum_{i>j} \Phi_{ij} \left(|\vec{R}_i - \vec{R}_j| \right)$$
(A_{1.}1)

Temos que escrever a energia do defeito como uma função que dependa apenas das posições dos íons na região I e dos deslocamentos dos íons na região II. Definindo as posições na região II na forma:

$$\vec{r}_i = \vec{R}_i + \vec{y}_i \tag{A_1.2a}$$

е

$$\vec{r}_j = \vec{R}_j + \vec{y}_j \tag{A_1.2b}$$

a energia da região II pode ser expandida em termos dos deslocamentos

$$\begin{split} E_{II} &= \sum_{\substack{i,j \in II \\ i>j}} \left\{ \!\!\!\! \left(\!\!\!\! \Phi_{ij} \left(\!\!\! \left| \vec{r}_i \! - \! \vec{r}_j \right| \!\!\! \right) \!\!\!\! - \!\!\!\! \Phi_{ij} \left(\!\!\! \left| \vec{R}_i - \vec{r}_j \right| \!\!\! \right) \!\!\!\! \right\} \\ &= \sum_{\substack{i,j \in II \\ i>j}} \left\{ \!\!\! \left(\!\!\!\! \left(\!\!\!\! \frac{\partial \Phi_{ij} \left(\!\!\! \left| \vec{R}_i \! - \! \vec{r}_j \right| \!\!\! \right)}{\partial \vec{r}_j} \!\!\!\! \right) \!\!\!\! , \vec{y}_j + \!\!\!\! \left(\!\!\!\! \frac{\partial \Phi_{ij} \left(\!\!\! \left| \vec{y}_i \! - \! \vec{R}_j \right| \!\!\! \right)}{\partial \vec{y}_i} \!\!\!\! \right) \!\!\! , \vec{y}_i \right. \\ &+ \frac{1}{2} \!\!\! \left[\vec{y}_j \!\!\! \left(\!\!\! \frac{\partial^2 \Phi_{ij} \left(\!\!\! \left| \vec{R}_i \! - \! \vec{r}_j \right| \!\!\! \right)}{\partial^2 \vec{r}_j^2} \!\!\!\! \right) \!\!\! , \vec{y}_j \right] \!\!\! + \!\!\! \frac{1}{2} \!\!\! \left[\vec{y}_i \!\!\! \left(\!\!\! \frac{\partial^2 \Phi_{ij} \left(\!\!\! \left| \vec{y}_i \! - \! \vec{R}_j \right| \!\!\! \right)}{\partial^2 \vec{r}_i^2} \!\!\! \right) \!\!\! , \vec{y}_i \right] \end{split}$$

$$+$$
 os termos cruzados $(A_1.3)$

Apêndice 1

Na expressão anterior notamos uma dependência linear da energia em termos dos deslocamentos. Usamos uma função auxiliar F dos deslocamentos para eliminar esta dependência

$$F = \sum_{\substack{i \in I \\ j \in II}} \left\{ \Phi_{ij} \left(\vec{R}_i - \vec{r}_j \right) - \Phi_{ij} \left(\vec{R}_i - \vec{R}_j \right) \right\}$$
(A₁.4)

$$= \sum_{\substack{i \in I \\ j \in II}} \left\{ \frac{\partial \Phi_{ij} \left(\vec{R}_i - \vec{r}_j \right)}{\partial \vec{r}_j} \cdot \vec{y}_j + \frac{1}{2} \left[\vec{y}_j \left(\frac{\partial^2 \Phi_{ij} \left(\vec{R}_i - \vec{r}_i \right)}{\partial \vec{r}_j^2} \right) \cdot \vec{y}_j \right] \right\}$$
(A_{1.5})

Somamos a expressão da energia na região II com a função auxiliar F e agrupamos os termos lineares nos deslocamentos para obter:

$$F + E_{II} (termos \, lineares) = \sum_{\substack{i \in I, II \\ j \in II \\ i \neq j}} \left(\frac{\partial \Phi_{ij} \left(\vec{R}_i - \vec{r}_j \right)}{\partial r_j} \right) \vec{y}_j$$
(A₁.6)

onde, em virtude da simetria das somatórias, usamos a identidade:

$$\sum_{\substack{i,j \in H \\ i > j}} \left\{ \left(\frac{\partial \Phi_{ij} \left(\vec{R}_{j} - \vec{y}_{i} \right)}{\partial \vec{y}_{j}} \right) \underline{y}_{j} + \left(\frac{\partial \Phi_{ij} \left(\vec{y}_{i} - \vec{R}_{j} \right)}{\partial \vec{r}_{i}} \right) \vec{y}_{i} \right.$$

$$= \sum_{\substack{i,j \in H \\ i \neq j}} \left(\frac{\partial \Phi_{ij} \left(\vec{R}_{i} - \vec{r}_{j} \right)}{\partial \vec{y}_{j}} \right) \vec{y}_{j} \tag{A_{1.7}}$$

A soma dos termos lineares pode agora ser apresentada da seguinte maneira:

$$F + E_{II} = \sum_{j \in II} \vec{y}_j \sum_{\substack{i \in I, IJ \\ i \neq j}} \frac{\partial \Phi(|\vec{R}_i - \vec{r}_j|)}{\partial \vec{r}_j}$$
(A_{1.8})

Estando a rede em equilíbrio, a energia de interação de um único átomo da rede com o restante da rede é dada por:

$$e_{j} = \sum_{\substack{i \in I, II \\ i \neq j}} \Phi_{ij} \left(\vec{R}_{i} - \vec{y}_{j} \right)$$
(A₁.9)

e a força sobre cada átomo é dada pela expressão:

$$\frac{\partial e_{j}}{\partial \underline{r}_{j}} = \sum_{\substack{i \in I, II \\ i \neq j}} \frac{\partial \Phi_{ij} \left(\overrightarrow{R}_{i} - \overrightarrow{r}_{j} \right)}{\partial \overrightarrow{r}_{j}} \tag{A_{1}.10}$$

Como no equilíbrio a força sobre cada um dos átomos é zero, a soma sobre i, na expressão da componente linear de E_{II} +F, também é nula de modo que não existe dependência linear do termo E_{II} +F. Desta forma, encontramos uma expressão que depende apenas do quadrado dos deslocamentos dos íons na região II, expressão esta que será usada como a energia da região externa. Ou seja:

$$E_{II} \to E_{II} + F \tag{A_1.11}$$

e finalmente, podemos expressar a energia da região externa por:

$$E_{II} = \sum_{\substack{i,j \in II \\ i > j}} \left\{ \Phi_{ij} \left(\vec{r}_i - \vec{r}_j \right) - \Phi_{ij} \left(\vec{R}_i - \vec{R}_j \right) \right\}$$

$$+ \sum_{\substack{i \in I \\ i \in II}} \left\{ \Phi_{ij} \left(\vec{R}_i - \vec{r}_j \right) - \Phi_{ij} \left(\vec{R}_i - \vec{R}_j \right) \right\}$$
(A₁.12)

Para compensar o termo adicionado à expressão E_{II} , devemos subtraí-lo da expressão E_{I-II} que assume, desta maneira, a seguinte forma:

$$E_{I-II} = \sum_{\substack{i \in I \\ j \in II}} \left\{ \Phi_{ij} \left(\vec{r}_i - \vec{r}_j \right) - \Phi_{ij} \left(\vec{R}_i - \vec{r}_j \right) \right\}$$
(A₁.13)

Manipulando a equação A₁.12 podemos expressar a energia da região II a partir da equação:

$$E_{II} = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{i \in I \\ j \in II}} \left\{ \frac{\partial \Phi_{ij} \left(\vec{r}_i - \vec{r}_j \right)}{\partial \vec{r}_j} - \frac{\partial \Phi_{ij} \left(\vec{R}_i - \vec{r}_j \right)}{\partial \vec{r}_j} \right\} \cdot \left(\vec{r}_j - \vec{R}_j \right)$$

$$(A_1.14)$$

A expressão completa para a energia de um defeito pontual é dada pela equação:

$$E_{D} = \sum_{\substack{i,j \in I \\ i>j}} \left\{ \Phi_{ij} \left(|\vec{r}_{i} - \vec{r}_{j}| \right) - \Phi_{ij} \left(|\vec{R}_{i} - \vec{R}_{j}| \right) \right\}$$

$$+ \sum_{\substack{i \in I \\ j \in II}} \left\{ \Phi_{ij} \left(|\vec{r}_{i} - \vec{r}_{j}| \right) - \Phi_{ij} \left(|\vec{R}_{i} - \vec{r}_{j}| \right) \right\}$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{\substack{i \in I \\ i \in II}} \left\{ \frac{\partial \Phi_{ij} \left(|\vec{r}_{i} - \vec{r}_{j}| \right)}{\partial \vec{r}_{j}} \frac{\partial \Phi_{ij} \left(|\vec{R}_{i} - \vec{r}_{j}| \right)}{\partial \vec{r}_{j}} \right\} \cdot \left(|\vec{r}_{j} - \vec{R}_{j}| \right)$$

$$(A_{1}.15)$$

APÊNDICE 2

Arquivo de saída do programa GULP

O arquivo a seguir representa os resultados do cálculo da energia da substituição de um ${\rm Al}^{3+}$ por um ${\rm Fe}^{2+}$.

GENERAL UTILITY LATTICE PROGRAM Julian Gale, Imperial College/Royal Institution of GB Version 1.0 optimise - perform optimisation run conp - constant pressure calculation property - calculate properties for final geometry defect - perform defect calculation after bulk run regi_before - output region 1 at start of defect calculation	1 Mg c 0.125000 0.125000 0.125000 0.415000 1.000000 2 Al c 0.500000 0.500000 0.500000 1.542000 1.000000 3 O c 0.260000 0.260000 0.260000 0.810000 1.000000 4 Mg s 0.125000 0.125000 0.125000 1.585000 1.000000 5 Al s 0.500000 0.500000 0.500000 1.458000 1.000000 6 O s 0.260000 0.260000 0.260000 -2.810000 1.000000
Total number of configurations input = 1	Constraint no. Unconstrained Constrained Coefficient Offset Variable Variable
* Input for Configuration = 1	1 Strain 1 Strain 2 1.00000 0.0000 2 Strain 1 Strain 3 1.00000 0.0000
Formula = Mg2Al4O8	3 3x 3y 1.00000 0.0000 4 3x 3z 1.00000 0.0000
Number of irreducible atoms = 6	5 6x 6y 1.00000 0.0000 6 6x 6z 1.00000 0.0000
Total number atoms = 28	
Dimensionality = 3	* General input information
Symmetry:	Certe a nipot into matori
Crystal family : Cubic Crystal class (Groth - 1921) : Cubic Hexakisoctahedral	Species output for all configurations :
Space group (centrosymmetric) : F D 3 M	Species Type Atomic Atomic Charge Radii (Angs) Library Number Mass (e) Covalent Ionic Symbol
Patterson group : F m -3 m	Mg Core 12 24.31 0.4150 1.100 0.000
Shift of the origin : 7/8 7/8 7/8	Mg Shell 12 0.00 1.5850 1.100 0.000 Al Core 13 26.98 1.5420 1.350 0.000
Lattice vectors (Angstroms).	Al Shell 13 0.00 1.4580 1.350 0.000 O Core 8 16.00 0.8100 0.730 0.000
0.000000 4.040000 4.040000 4.040000 0.000000 4.040000	O Shell 8 0.00 -2.8100 0.730 0.000 Fe Shell 26 0.00 2.9970 1.340 0.000
4.040000 4.040000 0.000000	Fe Core 26 55.85 -0.9970 1.340 0.000 Fe3 Core 26 55.85 -1.9700 1.340 0.000
Primitive cell parameters : Full cell parameters :	Fe3 Shell 26 0.00 4.9700 1.340 0.000
a = 5.7134 alpha = 60.0000 a = 8.0800 alpha = 90.0000 b = 5.7134 beta = 60.0000 b = 8.0800 beta = 90.0000 c = 5.7134 gamma = 60.0000 c = 8.0800 gamma = 90.0000	Accuracy factor for lattice sums = 8.000
Initial volumes (Angstroms**3):	Time limit = 1000000.00 seconds
Primitive cell = 131.878528 Full cell = 527.514112	General interatomic potentials :
Temperature of configuration = 0.000 K	Atom Types Potential A B C D Cutoffs(Ang)
Pressure of configuration = 0.000 GPa	1 2 Min Max
Fractional coordinates of asymmetric unit :	O s Mg s Buckingham 946.6270 0.3181 0.000 0.000 0.000 10.000
No. Atomic x y z Charge Occupancy Label (Frac) (Frac) (Frac) (e) (Frac)	O s AI s Buckingham 1460.3000 0.2991 0.000 0.000 0.000 10.000 O s O s Buckingham 22764.3000 0.1490 27.880 0.000 0.000 10.000

Mg s Al s Buckingham 924.2000 0.3565 0.000 0.000 0.000 10.000
0 s Fe s Buckingham 694.1000 0.3399 0.000 0.000 0.000 10.000
0 s Fe1 s Buckingham 599.4000 0.3399 0.000 0.000 0.000 10.000
0 s Fe2 s Buckingham 745.3000 0.3362 0.000 0.000 0.000 10.000
O s Fe3 s Buckingham 1102.4000 0.3299 0.000 0.000 0.000 10.000
0 s Fe4 s Buckingham 876.6000 0.3299 0.000 0.000 0.000 10.000
Mg c Mg s Spring (c-s) 13.9360 0.0000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
Al c Al s Spring (c-s) 92.4800 0.0000 0.000 0.000 0.000 0.800 O c O s Spring (c-s) 103.0700 0.0000 0.000 0.000 0.000
0.800 Fe c Fe s Spring (c-s) 62.9000 0.0000 0.000 0.000 0.000
0.800 Fe3 cFe3 s Spring (c-s) 304.7000 0.0000 0.000 0.000 0.000 0.800

* Output for configuration 1

Components of energy :
Interatomic potentials = 72.70419433 eV Monopole - monopole (real) = -105.88520173 eV
Monopole - monopole (recip)= -364.70626723 eV
Monopole - monopole (total)= -470.59146897 eV
Total lattice energy: Primitive unit cell = -397.88727464 eV
Non-primitive unit cell = -1591.54909855 eV
Number of variables = 3
Maximum number of calculations = 1000
Maximum Hessian update interval = 10 Maximum step size = 1.0000000
Maximum parameter tolerance = 0.0000100
Maximum function tolerance = 0.0000100 Maximum gradient tolerance = 0.0000100
Symmetry constrained optimisation
Symmetry used for second derivatives
Newton-Raphson optimiser to be used
BFGS hessian update to be used
Start of bulk optimisation:
Cycle: 0 Energy: -397.887275 Gnorm: 424.085810 CPU: -
" Hessian calculated "
Cycle: 1 Energy: -401.573526 Gnorm: 12.698348 CPU: - 2.048 Cycle: 2 Energy: -401.589508 Gnorm: 1.471942 CPU: -
2.048
Cycle: 3 Energy: -401,589531 Gnorm, 1.389501 CPU: - 2.048
Cycle: 4 Energy: -401.589542 Gnorm: 1.348579 CPU: - 2.048
Cycle: 5 Energy: -401.589544 Gnorm: 1.338348 CPU: - 2.048

```
**** Optimisation achieved ****
Final energy = -401.58954212
Final Gnorm = 1.33834772
Components of energy:
Interatomic potentials = 73.31220189 eV
Monopole - monopole (real) = 66,36162060 eV
Monopole - monopole (recip)= -541.26336461 eV
Monopole - monopole (total)= -474.90174401 eV
Total lattice energy:
 Primitive unit cell = -401.58954212 eV
 Non-primitive unit cell = -1606.35816849 eV
Final asymmetric unit coordinates:
No. Atomic
                                   Radius
                    (Frac) (Frac) (Angs)
   Label
           (Frac)
 1 Mg c 0.125000 0.125000 0.125000 0.000000
 2 Al c 0.500000 0.500000 0.500000 0.000000
 3 O c 0.266985 0.266985 0.266985 0.000000
 4 Mg s 0.125000 0.125000 0.125000 0.000000
 5 Al s 0.500000 0.500000 0.500000 0.000000
 6 O s 0.268880 0.268880 0.268880 0.000000
Final cell parameters and derivatives:
          5.773501 Angstrom dE/de1(xx) -0.150615 eV/strain
          5.773501 Angstrom dE/de2(yy) 0.000000 eV/strain 5.773501 Angstrom dE/de3(zz) 0.000000 eV/strain
  b
  C
          60.000000 Degrees dE/de4(yz) 0.000000 eV/strain
  alpha
  beta
          60,000000 Degrees dE/de5(xz) 0,000000 eV/strain
            60.000000 Degrees dE/de6(xy) 0.000000 eV/strain
  gamma
Primitive cell volume = 136.082654 Angs**3
Density of cell = 3.472135 g/cm**3
Non-primitive lattice parameters :
a = 8.164964 b = 8.164964 c = 8.164964
alpha= 90.000000 beta= 90.000000 gamma= 90.000000
Final internal derivatives:
No. Atomic
                                       Radius
                      (eV)
   Label
             (eV)
                               (eV)
                                       (eV/Angs)
 1 Mg c
             0.0000000
                        0.0000000
                                   0.000000
                                              0.0000000
 2 Al c
            0.0000000
                       0.000000
                                  0.000000
                                             0.0000000
 3 O c
            -3.995831
                        0.000000
                                   0.0000000
                                              0.000000
 4 Mg s
             0.000000
                        0.000000
                                   0.000000
                                              0.000000
 5 Als
            0.000000
                       0.000000
                                   0.000000
                                             0.000000
```

60 s

Indices 1

0.362248

Elastic Constant Matrix: (Units=10**11 Dyne/cm**2)

0.0000000

5 6

1 39.20439 20.17069 20.17069 0.00000 0.00000 0.00000

0.0000000

0.0000000

2 3 4 5 6	20,17069 0.00000 0.00000	20.17069 0.00000 0.00000	39,2043 0,00000 0,00000	9 0.0000 15,63770 0.00000		0.00000
Piezoe	electric Str	ess Matrix	:: (Units= (C/m**2)		
Indice	s 1	2 3	4	5 (5	-
x y z	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000 0.00000 0.00000	0.00000
Piezos	electric Str	ain Malrix	: (Units=10	0**-7 C/dy	ne)	_
Indice	s 1	2 3	4	5 6	3	
x y z	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000 0.00000 0.00000	0.00000
Static	dielectric (constant te	ensor :			
	х у	z				-
×		0.00000				_
y Z	0.00000 0.00000	0.00000				
High f	requency	dielectric o	onstant le	ensor:		
	x y	z				-
х.		0.00000 2.13339		,		-
y Z	0.00000	0.00000				
Defe	ct calculati	on for con	figuration	1.	*****	*
Total	number of	defects =	1			
Total	charge on	defect = -	1.0			
Defec	t centre is	at atom Al	I			
Regio	n 1 radius	= 6.0000	Numb	er of ions	= 178	
Numb	er of symr	netry inequ	uivalent re	gion 1 ion	s = 28	
Regio	n 2 radius	= 12,000	O Numb	er of ions	= 1316	
Numb	er of symr	netry inequ	uivalent re	gion 2a io	ns = 144	
Regio	ne	glect corre	ction to re	gion 1 fore	due to regi ces from 2a on defects o	a

Region 2a ions will only interact with defects in region 1

Impurities:

Specification	n type S	ymbol/Num	ber x	у	z
Symbol/Sym	nbol	Fe Al			_
Region 1 (Ab	solute coo	rdinates):			
No Atomio					_
No. Atomic Label	(Angs)	y (Angs)	z Cha (Angs)	rge Occur (e)	ancy
1 Fe c 2 O c	4.0825 2.1799	4.0825 3.9438	4.0825 3.9438	-0.99700 0.81000	1.00000 1.00000
30 c	3.9438	2.1799	3.9438	0.81000	1.00000
40 c 50 c	3.9438 4.2212	3.9438 4.2212	2.1799 5.9850	0.81000	1.00000
60 c	4.2212	5.9850	4.2212	0.81000 0.81000	1.00000
70 c	5.9850	4.2212	4.2212	0.81000	1.00000
8 AIC 9 AIC	2.0412 4.0825	2.0412 2.0412	4.0825 2.0412	1.54200 1.54200	1.00000 1.00000
10 AI c	2.0412	4.0825	2.0412	1.54200	1.00000
11 At c	6.1237	6.1237	4.0825	1.54200	1.0000
12 Al c 13 Al c	4.0825 6.1237	6.1237 4.0825	6.1237 6.1237	1.54200 1.54200	1.0000
14 O c	2 1799	2.1799	2.1799	0.81000	1.0000
15 O c	5.9850	5.9850	5.9850	0.81000	1.0000
16 Mg c 17 Mg c	5.1031 1.0206	1.0206 5.1031	5.1031 5.1031	0.41500 0.41500	1.000
18 Mg c	7.1443	3.0619	3.0619	0.41500	1.000
19 Mg c	3.0619	7.1443	3.0619	0.41500	1.000
20 Mg c 21 Mg c	3.0619 5.1031	3.0619 5.1031	7.1443 1.0206	0.41500 0.41500	1.000
22 O c	5.9850	1.9026	1.9026	0.81000	1.0000
23 O c	6.2624	2.1799	6.2624	0.81000	1.0000
24 O c 25 O c	2.1799 1.9026	6.2624 5.9850	6.2624 1.9026	0.81000 0.81000	1.0000 1.0000
26 O c	1.9026	1.9026	5.9850	0.81000	1.0000
27 O c	6.2624	6.2624	2.1799	0.81000	1.0000
28 O c 29 O c	4.2212 1.9026	1.9026 4.2212	0.1387 0.1387	0.81000 0.81000	1.0000
30 O c	4.2212	0.1387	1.9026	0.81000	1.0000
31 O c	0.1387	4.2212	1.9026	0.81000	1.0000
32 O c 33 O c	0.1387 1.9026	1.9026 0.1387	4.2212 4.2212	0.81000 0.81000	1,0000
34 O c	8.0263	3.9438	6.2624	0.81000	1.0000
35 O c	3.9438	8.0263	6.2624	0.81000	1.0000
36 O c 37 O c	6.2624 3.9438	3.9438 6.2624	8.0263 8.0263	0.81000 0.81000	1.0000
38 O c	6.2624	8.0263	3.9438	0.81000	1.0000
39 O c	8.0263	6.2624	3.9438	0.81000	1.0000
40 О с 41 О с	3.9438 -0.1387	-0.1387 3.9438	6.2624 6.2624	0.81000 0.81000	1.0000
42 O c	6.2624	-0,1387	3.9438	0.81000	1.0000
43 O c 44 O c	-0.1387	6.2624	3.9438	0.81000	1.0000
44 O c 45 O c	6.2624 3.9438	3.9438 6.2624	-0.1387 -0.1387	0.81000 0.81000	1.0000
46 O c	8.3036	1.9026	4.2212	0.81000	1.0000
47 O c 48 O c	1.9026	8.3036	4.2212	0.81000	1.0000
48 O c 49 O c	8.3036 4.2212	4.2212 8.3036	1.9026 1.9026	0.81000 0.81000	1.0000
50 O c	4.2212	1.9026	8.3036	0.81000	1.0000
51 O c	1.9026	4.2212	8.3036	0.81000	1,0000
52 Al c 53 Al c	6.1237 2.0412	2.0412 6.1237	0.0000	1.54200 1.54200	1.0000
54 Al c	6.1237	2.0412	8.1650	1.54200	1.0000
55 Al c	2.0412	6.1237	8.1650	1.54200	1.0000
56 AI c 57 AI c	8.1650 8.1650	6.1237 2.0412	2.0412 6.1237	1.54200 1.54200	1.0000
58 Al c	0.0000	6.1237	2.0412	1.54200	1.0000
59 Al c	0.0000	2.0412	6.1237	1.54200	1.0000
00 41	C 4007	0.0000	2.0412	1.54200	1,00000
60 At c 61 At c	6.1237 6.1237	8.1650	2.0412	1.54200	1.0000

	r					
	63,Ai c	2.0412	8.1650	6.1237	1.54200 1	.00000
	64 Mg c	3.0619	3.0619	-1.0206	0.41500	1.00000
	65 Mg c	3.0619	-1.0206	3.0619	0.41500	1.00000
	66 Mg c	-1.0206	3.0619	3.0619	0.41500	1.00000
	67 Mg c	5.1031	5.1031	9.1856	0.41500	1.00000
	68 Mg c		5.1031	5.1031	0.41500	1.00000
	69 Mg c	5.1031	9.1856	5.1031	0 41500	1.00000
11110	70 Mg c	1.0206	1.0206	1.0206	0.41500	1.00000
PAULO	71 Mg c	7.1443	7.1443	7.1443	0.41500	1.00000
WW0 1/2	72 Al c	4.0825	0.0000	0.0000	1.54200 1	.00000
0 < < 1/2	73 Al c	0.0000	4.0825	0.0000	1.54200 1	.000000
TO SO MILE	∦74 Al c	0.0000	0.0000	4.0825	1.54200 1	.00000
SH ₹	75 Al c	8.1650	8.1650	4.0825	1.54200 1	.00000
SERVICE INCOME.	76 Al c	8.1650	4.0825	8.1650		.00000
RESEA S	77 Al c	4.0825	8.1650	8.1650		.00000
N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	78 Al c	8.1650	4.0825	0.0000		1.00000
	79 Al c	8.1650	0.0000	4.0825		1.00000
ANNU-WALL		4.0825	8.1650	0.0000		
· · · · · · ·						.00000
	81 Al c	4.0825	0.0000	8.1650		1.00000
	82 Al c	0.0000	8.1650	4.0825		1.00000
	83 Al c	0.0000	4.0825	8.1650		.00000
	84 O c	0.1387	0.1387	5.9850		1.00000
	850 c	0.1387	5.9850	0.1387		1.00000
	860 c	5.9850	0.1387	0.1387		1.00000
	87 O c	2.1799	8.0263	8.0263	0.81000	1.00000
	88 O c	8.0263	2.1799	8.0263		1.00000
	89 O c	8.0263	8.0263	2.1799	0.81000	1.00000
	90 Fe s	4.0825	4.0825	4.0825		1.00000
	91 O s	2.1954	3.9283	3.9283		1.00000
	92 O s	3.9283	2.1954	3.9283		1.00000
	93 O s	3.9283	3.9283	2.1954		1.00000
	94 O s	4.2366	4.2366	5.9696		1.00000
		4.2366				
			5.9696	4.2366		1.00000
	96 O s	5.9696	4.2366	4.2366	-2.81000	1.00000
	97 Al s	2.0412	2.0412	4.0825		.00000
	98 Al s	4,0825	2.0412	2.0412		.00000
	99 AI s	2.0412	4.0825	2.0412		.00000
	100 Al s	6.1237	6.1237	4.0825		1.00000
	101 Al s	4.0825	6.1237	6.1237		1.00000
	102 Al s	6.1237	4.0825	6.1237	1.45800	1.00000
	103 O s	2.1954	2.1954	2.1954	-2.81000	1.00000
	104 O s	5.9696	5.9696	5.9696	-2.81000	1.00000
	105 Mg s	5.1031	1.0206	5.1031	1.58500	1.00000
	106 Mg :	1.0206	5.1031	5.1031	1.58500	1.00000
	107 Mg :	7.1443	3.0619	3.0619	1.58500	1.00000
		3.0619	7.1443	3.0619	1.58500	1.00000
	109 Mg		3.0619	7.1443	1.58500	1.00000
	110 Mg	-	5,1031	1.0206	1.58500	1.00000
	111 O s	5.9696	1.8871	1.8871	-2.81000	1.00000
	112 O s	6.2779	2.1954	6.2779	-2.81000	1.00000
	113 O s		6.2779	6.2779	-2.81000	1.00000
	114 O s		5.9696	1.8871	-2.81000	1.00000
			1.8871	5.9696		1.00000
					-2.81000	
	116 O s		6.2779	2.1954	-2.81000	1.00000
	117 O s		1.8871	0.1542	-2.81000	1.00000
	118 O s		4.2366	0.1542		1.00000
	119 O s		0.1542	1.8871	-2.81000	1.00000
	120 O s		4.2366	1.8871	-2.81000	1.00000
	121 O s		1.8871	4.2366	-2.81000	1.00000
	122 O s		0.1542	4.2366	-2.81000	1.00000
	123 O s	8.0108	3.9283	6.2779	-2.81000	1.00000
	124 O s	3.9283	8.0108	6.2779	-2.81000	1.00000
	125 O s	6.2779	3.9283	8.0108	-2.81000	1.00000
	126 O s		6.2779	8.0108	-2.81000	1.00000
	127 O s		8.0108	3.9283	-2.81000	1.00000
	128 O s		6.2779	3.9283	-2.81000	1,00000
	129 O s		-0.1542	6.2779	-2.81000	1.00000
	130 O s		3.9283	6.2779	-2.81000	1.00000
	131 O s		-0.1542	3.9283	-2.81000	1.00000
	3	J	U. 1072	0.0200	-2.01000	

s s s

s s s

132 O 133 O 134 O 135 O

136 O 137 O

138 O

-0.1542 6.2779 3.9283

8.3191

1.8871 8.3191

4.2366

3.9283 -0.1542

-0.1542

4.2366 4.2366

1.8871

1.8871

-2.81000 -2.81000 -2.81000

-2.81000

-2.81000 -2.81000

-2.81000

-2.81000 1.00000

1.00000 1.00000

1.00000

1.00000

1.00000

1.00000

6.2779 3.9283 6.2779

1.8871

8.3191

4.2356

8.3191

139	0	s	4.2366	1.8871	8.3191	-2.81000	1.00000
140	0	s	1.8871	4.2366	8.3191	-2.81000	1.00000
141	ΑI	S	6.1237	2.0412	0.0000	1.45800	1.00000
142	ΑI	S	2.0412	6.1237	0.0000	1.45800	1.00000
143	ΑI	s	6.1237	2.0412	8.1650	1.45800	1.00000
144	ΑI	s	2.0412	6.1237	8.1650	1.45800	1.00000
145	ΑI	s	8.1650	6.1237	2.0412	1.45800	1.00000
146	Αl	s	8.1650	2.0412	6.1237	1.45800	1.00000
147	Αl	s	0.0000	6.1237	2.0412	1.45800	1.00000
148	Αl	s	0.0000	2.0412	6.1237	1.45800	1.00000
149	Αl	s	6.1237	0.0000	2.0412	1.45800	1.00000
150	Αl	S	6.1237	8.1650	2.0412	1.45800	1.00000
151	ΑI	S	2.0412	0.0000	6.1237	1.45800	1.00000
152	Αi	s	2.0412	8.1650	6.1237	1.45800	1.00000
153	Mg	s	3.0619	3.0619	-1.0206	1.58500	1.00000
154		s	3.0619	<i>-</i> 1.0206	3.0619	1.58500	1.00000
155	Mg	s	-1.0206	3.0619	3.0619	1.58500	1.00000
156	Mg	s	5.1031	5.1031	9.1856	1.58500	1.00000
157	Mg	s	9.1856	5,1031	5.1031	1.58500	1.00000
158	Mg	s	5.1031	9.1856	5.1031	1.58500	1.00000
159	Mg	s	1.0206	1.0206	1.0206	1.58500	1.00000
160	Mg	s	7.1443	7.1443	7.1443	1.58500	1.00000
161	Αľ	s	4.0825	0.0000	0.0000	1.45800	1.00000
162	Αl	s	0.0000	4.0825	0.0000	1.45800	1.00000
163		s	0.0000	0.0000	4.0825	1.45800	1.00000
164		s	8.1650	8.1650	4.0825	1.45800	1.00000
165		S	8.1650	4.0825	8.1650	1.45800	1.00000
166		S	4.0825	8.1650	8.1650	1.45800	1.00000
167		s	8.1650	4.0825	0.0000	1.45800	1.00000
168		S	8.1650	0.0000	4.0825	1.45800	1.00000
169		s	4.0825	8.1650	0.0000	1.45800	1.00000
170		S	4.0825	0.0000	8.1650	1.45800	1.00000
171		S	0.0000	8.1650	4.0825	1.45800	1.00000
172		S	0.0000	4.0825	8.1650	1.45800	1.00000
173		S	0.1542	0.1542	5,9696	-2.81000	1.00000
174		S	0.1542	5.9696	0.1542	-2.81000	1.00000
175	_	S	5.9696	0.1542	0.1542	-2.81000	1.00000
176	_	\$	2.1954	8.0108	8.0108	-2.81000	1.00000
177	-	S	8.0108	2.1954	8.0108	-2.81000	1.00000
178	0	s	8.0108	8.0108	2.1954	-2.81000	1.00000

Symmetry reduced region 1 (Relative to defect centre):

No. Ato Labo		x (Angs)	y (Angs)	z Multipi (Angs)	licity
		(/go/	(1.1.90)	(/ 11.95/	
1 Fe	С	0.0000	0.0000	0.0000	1
20	C	-1.9026 *	-0.1387 *	-0.1387	6
3 AI	С	-2.0412*	-2.0412	0.0000 *	6
40	С	-1.9026 *	-1.9026	-1.9026	2
5 Mg	С	1.0206	-3.0619 *	1.0206	6
6 O	С	1.9026 *	-2.1799	-2.1799	6
7 0	С	0.1387 *	-2.1799 *	-3.9438 *	12
8 O	С	-0.1387 *	-4.2212 °	2.1799 *	12
9 AI	С	2.0412*	-2.0412*	-4.0825 *	12
10 Mg	С	-1.0206 *	-1.0206	-5.1031 *	6
11 Mg	С	-3.0619 *		-3.0619	2
12 AI	C	0.0000 *	-4.0825 *	-4.0825	6
13 AI	C	4.0825 *	0.0000	-4.0825	6
14 O	C	-3,9438 *	-3.9438	1.9026 *	6
15 Fe	S	0.0000	0.0000	0.0000	1
16 O	\$	-1.8871 *	-0.1542 *		6
17 AF	S	-2.0412 *	-2.0412	0.0000 *	6
18 O	S	-1.8871	-1.8871	-1.8871	2
19 Mg	S	1.0206 *	-3.0619		6
20 O	S	1.8871 *	-2.1954*	-2.1954	6
21 0	S	0.1542 *	-2.1954	-3.9283 *	12
22 0	S	0.1542	-4.2366 *	2.1954 *	12
23 AI	S	2.0412*	-2.0412 *	-4.0825 *	12
24 Mg	S	-1.0206	-1.0206	-5.1031 *	6
25 Mg	s	-3.0619* 0.0000*	-3.0619 -4.0825 *	-3.0619	2

27 AI	s	4.0825 *	0.0000	-4.0825	6
28 O	\$	-3.9283 *	-3.9283	1.8871 *	6

Constraints on symmetry reduced coordinates:

Constraint no.	Uncons Variable	trained Variab	Constrained le	Coefficien
1	2 y	2 z	1.00000	
2	3x	3 y	1.00000	
2 3	4x	4 y	1.00000	
	4 x	4 2	1.00000	
4 5 6 7	5x	5 z	1.00000	
6	6 y	6 z	1.00000	
	10 x	10 y	1.00000	
8	11 x	11 y	1.00000	
9	11 x	11 z	1.00000	
10	12 y	12 z	1.00000	
11	13 x	13 z	-1.00000	
12	14 x	14 y	1.00000	
13	16 y	16 z	1.00000	
14	17 x	17 y	1.00000	
15	18 x	18 y	1.00000	
16	18 x	18 z	1.00000	
17	19 x	19 z	1.00000	
18	20 y	20 z	1.00000	
19	24 x	24 y	1.00000	
20	25 x	25 y	1.00000	
21	25 x	25 z	1.00000	
22	26 y	26 z	1.00000	
23	27 x	2 7 z	-1.00000	
24	28 x	28 y	1.00000	

Components of defect energy:

Region 1 - region 1	= -42.82953678 eV
Region 1 - region 2a (una	elaxed) = 79.84702592 eV
Region 1 - 2a (relaxed - c	correction) = -1.14675458 eV
Region 1 (Total)	= 35.87073456 eV
Region 2a	= 0.57310895 eV
Region 2b	= -0.54361343 eV
Total defect energy	= 35.90023008 eV

Largest displacement in region 2 = 0.0114 Angstroms

Number of variables = 52

 Maximum number of calculations
 =
 1000

 Maximum Hessian update interval
 =
 10

 Maximum step size
 =
 1.0000000

 Maximum parameter tolerance
 =
 0.0000100

 Maximum gradient tolerance
 =
 0.0000100

 Maximum gradient tolerance
 =
 0.0000100

Symmetry adapted optimisation

Symmetry to be used for second derivatives

Newton-Raphson optimiser to be used

BFGS hessian update to be used

Start of defect optimisation:

Cycle: 0 Defect Energy: 35.900230 Gnorm: 1.705842 CPU: -2.048 ** Hessian calculated ** Cycle: 1 Defect Energy: 31.186932 Gnorm: 0.168810 CPU: -2.048

```
Cycle:
         2 Defect Energy: 31.117145 Gnorm: 0.100228 CPU:: -
2.048
 Cycle:
         3 Defect Energy: 31.085189 Gnorm:
                                            0.071926 CPU: -
2.048
Cycle:
         4 Defect Energy: 31.070583 Gnorm: 0.069137 CPU: -
2.048
         5 Defect Energy: 31.061860 Gnorm:
 Cycle:
                                            0.057741 CPU: -
2.048
Cycle:
         6 Defect Energy: 31.059446 Gnorm:
                                            0.036020 CPU: -
2.048
 Cycle:
         7 Defect Energy: 31.057163 Gnorm:
                                            0.023850 CPU: -
2.048
 Cycle:
         8 Defect Energy: 31.054328 Gnorm:
                                            0.031574 CPU: -
2.048
 Cycle:
         9 Defect Energy: 31.051700 Gnorm:
                                            0.036192 CPU: -
2.048
 Cycle:
        10 Defect Energy: 31.050272 Gnorm:
                                            0.024077 CPU: -
2.048
 "Hessian calculated "
 Cycle: 11 Defect Energy: 31.046387 Gnorm:
                                            0.000057 CPU: -
2.048
 Cycle: 12 Defect Energy: 31.046387 Gnorm:
                                            0.000000 CPU: -
2.048
   * Optimisation achieved ****
```

Final defect energy = 31.04638737 Final defect Gnorm = 0.00000040

Components of defect energy:

Region 1 - region 1 = -43.68366163 eV
Region 1 - region 2a (unrelaxed) = 75.76392677 eV
Region 1 - 2a (relaxed - correction) = -0.96295578 eV
Region 1 (Total) = 31.11730937 eV
Region 2a = 0.47269143 eV
Region 2b = -0.54361343 eV

Total defect energy = 31.04638737 eV

Largest displacement in region 2 = 0.0114 Angstroms

Final coordinates of region 1:

No. Ato		x (Angs)	y z (Angs) (A	Radius ngs) (Ar	Charge ngs) (e)	
1 Fe	С	4.082482	4.082482	4.082482	0.000000	-0.997000
20	C	2.011142	3.890365	3,890365	0.0000000	0.810000
30	C	3.890365	2.011142	3.890365	0.0000000	0.810000
40	С	3.890365	3.890365	2.011142	0.000000	0.810000
5 O	С	4.274598	4.274598	6.153822	0.000000	0.810000
6 O	С	4.274598	6.153822	4.274598	0.000000	0.810000
70	С	6.153822	4.274598	4.274598	0.0000000	0.810000
8 Al	С	2.042410	2.042410	4.054892	0.000000	1.542000
9 AI	С	4.054892	2.042410	2.042410	0.0000000	1.542000
10 At	С	2.042410	4.054892	2.042410	0.000000	1.542000
11 AI	С	6.122553	6.122553	4.110072	0.000000	1.542000
12 AI	C	4.110072	6.122553	6.122553	0.000000	1.542000
13 AI	С	6.122553	4.110072	6.122553	0.000000	1.542000
14 O	С	2.151434	2.151434	2.151434	0.0000000	0.810000
15 O	С	6.013529	6.013529	6.013529	0.0000000	0.810000
16 Mg	С	5.070869	1.028471	5.070869	0.0000000	0.415000
17 Mg	С	1.028471	5.070869	5.070869	0.0000000	0.415000
18 Mg	C	7.136493	3.094095	3.094095	0.0000000	0.415000
19 Mg		3,094095	7.136493	3.094095	0.000000	0.415000
20 Mg		3.094095	3.094095	7.136493	0.000000	0.415000
21 Mg	C	5.070869	5.070869	1.028471	0.000000	0.415000
22 0	C	5.986144	1.902121	1.902121	0.000000	0.810000
23 O	C	6.262843	2.178819	6.262843	0.000000	0.810000

102 Apêndice 3

24 O c	2.178819	6.262843	6.262843	0.000000	0.810000	100	Al :	S	6.130988	6,130988	4.103884	0.000000	1.458000
250 c	1.902121	5.986144	1.902121	0.000000	0.810000	101	AI :	s	4.103884	6.130988	6.130988	0.000000	1.458000
26 O c	1.902121	1.902121	5.986144		0.810000	102		S	6.130988	4.103884	6.130988	0.000000	1.458000
27 O c	6.262843	6.262843	2.178819		0.810000	103		s	2.164894	2.164894	2.164894	0.000000	
-	4.232199	1.872708	0.110337		0.810000	104			6.000070	6.000070	6.000070	0.000000	
28 O c								\$					
290 c	1.872708	4.232199	0.110337		0.810000	105		S	5.083023	1.030025	5.083023	0.000000	
30О с	4.232199	0.110337	1.872708		0.810000	106		\$	1.030025	5.083023	5.083023	0.000000	
31 O c	0.110337	4.232199	1.872708	0.000000	0.810000	107		S	7.134939	3.081940	3.081940	0.000000	1.585000
32 O c	0.110337	1.872708	4.232199	0.000000	0.810000	108	Mg	\$	3.081940	7.134939	3.081940	0.000000	1.585000
33 O c	1.872708	0.110337	4.232199	0.000000	0.810000	109		s	3.081940	3.081940	7.134939	0.000000	1,585000
34 O c	8.054627	3.932764	6.292255		0.810000	110		S	5.083023	5.083023	1.030025	0.000000	
35 O c	3.932764	8.054627	6.292255		0.810000	111		\$	5.972214	1.885390	1.885390	0.000000	
36 O c	6.292255	3.932764	8.054627		0.810000	112	_	\$	6.279573	2.192749	6.279573	0.000000	
37 O c	3.932764	6.292255	8.054627	0.000000	0.810000	113		\$	2.192749	6.279573	6.279573	0.0000000	
38 O c	6.292255	8.054627	3.932764		0.810000	114	0	\$	1.885390	5.972214	1.885390	0.000000	-2.810000
39 O c	8.054627	6.292255	3.932764	0.000000	0.810000	115	0	S	1.885390	1.885390	5.972214	0.000000	-2.810000
400 c	3.945514	-0.145631	6.267383	0.000000	0.810000	116	0	s	6.279573	6.279573	2.192749	0.000000	-2.810000
41 O c	-0.145631	3,945514	6.267383	0.000000	0.810000	117		s	4.248038	1.855089	0.123638		-2.810000
42 O c		-0.145631	3.945514	0.000000	0.810000	118		s	1.855089	4.248038	0.123638	0.000000	
	-0.145631	6.267383	3.945514	0.000000	0.810000	119		\$	4.248038	0.123638	1.855089	0.000000	
44 O c	6.267383	3.945514		0.0000000	0.810000	120		S	0.123638	4.248038	1.855089	0.000000	
45О с	3.945514	6.267383		0.000000	0.810000	121		S	0.123638	1.855089	4.248038	0.000000	
46O c	8.310595	1.897580	4.219450	0.000000	0.810000	122	0	S	1.855089	0.123638	4.248038	0.000000	-2.810000
47 O c	1.897580	8.310595	4.219450	0.000000	0.810000	123	0	\$	8.041326	3.916925	6.309874	0.000000	-2.810000
48 O c	8.310595	4.219450	1.897580	0.000000	0.810000	124	0	\$	3.916925	8.041326	6.309874	0.0000000	-2.810000
49 O c	4.219450	8.310595	1.897580	0.000000	0.810000	125		s	6.309874	3.916925	8.041326	0.000000	
50 O c	4.219450	1.897580	8.310595		0.810000	126		\$	3.916925	6.309874	8.041326	0.000000	
		4.219450	8.310595	0.000000	0.810000	127			6.309874	8.041326	3.916925		
51 O c								S				0.000000	
52 Al c	6.116847	2.038196	0.006871		1.542000	128		S	8.041326	6.309874	3.916925	0.000000	
53 Al c	2.038196	6.116847	0.006871		1.542000	129	0	S		-0.161304	6.284292	0.000000	-2.810000
54 Al c	6.126768	2.048117	8.158093	0.000000	1,542000	130	0	S	-0.161304	3.930245	6.284292	0.000000	-2.810000
55 AI c	2.048117	6.126768	8.158093	0.000000	1.542000	131	0	S	6.284292	-0.161304	3.930245	0.000000	-2.810000
56 AI c	8.158093	6.126768	2.048117	0.000000	1.542000	132		s	-0.161304	6.284292	3.930245		-2.810000
57 Al c	8.158093		6.126768		1.542000	133		s	6.284292		-0.161304	0.000000	
	0.006871	6.116847			1.542000	134			3.930245		-0.161304	0.000000	
								\$					
59 Al c	0.006871	2.038196			1.542000	135		S	8.326268	1.880672	4.234719	0.000000	
60 AI c	6,116847	0.006871	2.038196		1.542000	136		\$	1.880672	8.326268	4.234719	0.000000	
61 AI c	6.126768	8.158093	2.048117		1.542000	137		S	8.326268	4.234719	1.880672	0.000000	
62 Al c	2.038196	0.006871	6.116847	0.000000	1.542000	138	0	\$	4.234719	8.326268	1.880672	0.000000	-2.810000
63 AI c	2.048117	8.158093	6.126768	0.000000	1.542000	139	0	S	4.234719	1.880672	8.326268	0.000000	-2.810000
64 Mg c	3.065584		-0.991142			140		s	1.880672	4.234719	8.326268	0.000000	
65 Mg c		-0.991142				141		s	6.119392	2.039909	0.005916	0.000000	1.458000
66 Mg c	-0.991142				0.415000	142		S	2.039909	6.119392	0.005916	0.000000	1.458000
	5.099379	5.099379											.,
67 Mg c				0.000000		143		\$	6.125055	2.045571	8.159048	0.000000	1.458000
68 Mg c	9.156105	5.099379		0.000000	0.415000	144		S	2.045571	6.125055	8.159048	0.000000	1.458000
69 Mg c	5.099379	9.156105		0.000000	0.415000	145		S	8.159048	6.125055	2.045571	0.000000	1.458000
70 Mg c	1.026719	1.026719	1.026719	0.000000	0.415000	146	ΑI	S	8.159048	2.045571	6.125055	0.000000	1.458000
71 Mg c	7.138244	7.138244	7.138244	0.000000	0.415000	147	ΑI	\$	0.005916	6.119392	2.039909	0.000000	1.458000
72 Al c	4.087628	0.005942	0.005942	0.000000	1.542000	148	Αl	s	0.005916	2.039909	6.119392	0.000000	1.458000
73 AI c		4.087628			1.542000	_	Αl			0.005916	2.039909	0.000000	1.458000
74 Al c	0.005942	0.005942			1.542000		ΑÏ		6.125055	8.159048		0.000000	1.458000
75 Al c		8.159022			1.542000		Αŀ		2.039909		6.119392		1.458000
76 Al c	8.159022	4.077336			1.542000	102	Al		2.045571	8.159048		0.000000	
77 Al c	4.077336	8.159022			1.542000	153		s	3.065397		-0.993806	0.000000	
78 AI c		4.082482		_	1.542000	154		\$		-0.993806	3.065397	0.000000	
79 AI c		0.013208		0.000000	1.542000	155	Mg	S		3.065397	3.065397	0.000000	
80 Al c	4.082482	8.151755	0.013208	0.000000	1.542000	156	Mg	S	5.099567	5.099567	9.158769	0.000000	1.585000
81 Al ¢	4.082482	0.013208	8.151755	0.000000	1.542000	157	Mg	\$	9.158769	5.099567	5.099567	0.000000	1.585000
82 Al c	0.013208		4.082482		1.542000		Mg			9.158769	5.099567	0.000000	
83 AI c	0.013208	4.082482			1.542000		Mg					0.000000	
84 O c		0.132157			0.810000		Mg			7.145862			1.585000
	0.132157		0.132157				Al						
85 O c					0.810000				4.007477	0.000593	0.000595	0.000000	
86 O c		0.132157		0.000000	0.810000		ΑI			4.087477			1.458000
87 O c		8.032806			0.810000		Αi		0.000593	0.000593	4.087477		1.458000
88 O c		2.161452			0.810000		ΑI			8.164371	4.077487		1.458000
89 O c	8.032806	8.032806		0.0000000	0.810000	165	Αl	s	8.164371	4.077487	8.164371	0.000000	1.458000
90 Fe s	4.082482			0.000000			Αl			8.164371	8.164371		1.458000
91 O s	2.016227	3.873048		0.000000			Αl		8.154106	4.082482	0.010857		1.458000
92 O s	3.873048			0.000000			Αl		8.154106	0.010857	4.082482		1.458000
93 O s	3.873048			0.000000			Al		4.082482	8.154106		0.000000	1.458000
94 O s				0.000000			Αl			0.010857	8.154106		1.458000
950 s				0.000000			Αl		0.010857	8.154106	4.082482		1.458000
960 s				0.0000000			Αſ	S	0.010857	4.082482	8.154106	0.000000	1.458000
97 Al s	2.033976	2.033976	4.061080	0.000000	1.458000	173	0	S	0.146649	0.146649	5,989637	0.000000	-2.810000
98 Als	4.061080	2.033976			1.458000	174		s	0.146649	5.989637	0.146649	0.000000	
99 Al s		4.061080	2.033976	0.000000			_	s	5.989637	0.146649	0.146649	0.000000	
., ., ,							_	-					

176 O s 2.175327 8.018314 8.018314 0.000000 -2.810000 177 O s 8.018314 2.175327 8.018314 0.000000 -2.810000 178 O s 8.018314 8.018314 2.175327 0.000000 -2.810000

Final coordinates of symmetry reduced region 1 (relative to defect centre):

No. Alomic	X	у	z	Cha	arge	
Label	(Angs)	(Angs)	(A	ngs)	(e))
1 Fe c	0.0000000	0.000	000	0.0000	000	-0.997000
20 c	-2.071340	-0.192	116	-0.1921	16	0.810000
3 AI c	-2.040071	-2.0400	71	0.0275	90	1.542000
40 c	-1.931048	-1.9310	048	-1.9310)48	0.810000
5 Mg c	0.988387	-3.054	011	0.988	387	0.415000
6 Oັ c	1.903663	-2.1803	361	-2.1803	61	0.810000
70 c	0.149718	-2.209	773	-3.9721	45	0.810000
80 c	-0.136968	-4.228	113	2.1849	101	0.810000
9 Al c	2.034365	-2.0442	286	4.0756	11	1.542000
10 Mg c	-1.016897	7 -1.01	6897	-5.073	3624	0.415000
11 Mg c	-3.055763	3.05	5763	-3.05	763	0.415000
12 Al c	0.005146	-4.076	540	-4.0765	40	1.542000
13 Al c	4.069273	0.000	000	-4.0692	273	1.542000
14 O c	-3.950325	-3.950	1325	1.921	030	0.810000
15 Fe s	0.000000	0.000	0000	0.000	000	2.997000
16 O s	-2.066255	-0.209	1434	-0.209	434	-2.810000
17 Al s	-2.048506	-2.048	506	-0.0214	402	1.458000
18 O s	-1.917588	-1.917	588	-1.917	588	-2.810000
19 Mg s	1.000541	-3.05	2457	1.000	1541	1.585000
20 O s	1.889732	-2.197	091	-2.197	091	-2.810000
21 O s	0.165557	-2.227	393	-3.958	844	-2.810000
22 O s	-0.152237	-4.243	786	2.201	810	-2.810000
23 AI s	2.036911	-2.042	573	-4.076	66	1.458000
24 Mg s	-1.017089	5 -1.01	7085	-5.076	5287	1.585000
25 Mg s	-3.063380	3.06	3380	-3.063		1.585000
26 Al s	0.004995	-4.081		-4.0818		1.458000
27 Al s	4.071625	0.000		-4.0716		1.458000
28 O s	-3.935833	-3.935	833	1.907	155	-2.810000

Final derivatives for region 1:

No. Atomic Label	x (eV/Angs)	y z (eV/Angs)	Radius (eV/Angs)	(eV/Angs)
1 Fe c	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
20 c	-0.000001	0.000000	0.000000	0.000000
3 AI c	-0.000003	0.000000	0.000002	0.0000000
4 O c	0.000002	0.000000	0.000000	0.000000
5 Mg c	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
6 O ັ c	0.0000000	-0.000001	0.000000	0.000000
70 c	0.000001	0.000001	-0.000001	0.000000
80 c	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
9 Al c	-0.000003	-0.000001	-0.000001	0.000000
10 Mg c	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
11 Mg c	0.000002	0.000000	0.000000	0.0000000
12 Al c	-0.000001	0.000002	0.000000	0.0000000
13 Al c	-0.000001	0.000000	0.000000	0.000000
14 O c	0.000000	0.000000	0.000000	0.0000000
15 Fe s	0.000000	0.000000	0.000000	0.0000000
16 O s	0.000005	0.000005	0.000000	0.0000000
17 Al s	0.000006	0.000000	0.000000	0.000000
18 O s	0.000008	0.000000	0.000000	0.0000000
19 Mg s	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
20 O s	0.000000	0.000001	0.000000	0.000000
21 O s	-0.000002	-0.000001	-0.000004	0,000000
22 O s	0.0000000	-0.000001	0.000000	0.0000000
23 AI s	0.000003	0.000002	0.000002	0.000000
24 Mg s	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
25 Mg s	-0.000013	0.000000	0.000000	0.0000000
26 Al s	0.0000000	-0.000003	0.000000	0.000000
27 Al s	0.000002	0.0000000	0.000000	0.000000

Z8 O s -0.000001 0.000000 0.000000 0.000000

Time to end of optimisation = -2.0479 seconds

Timing analysis for Gutp :

Task / Subroutine Time (Seconds)

Calculation for region 2a energy 36.9127
Calculation of hessian 47.0444
Symmetry generation of equivalent positions

Total CPU time 0.0000

Referências Bibliográficas

- Gillan, M. J., Computer simulation of fast ion conductors, Solid State Ionics <u>9</u>, 755-758 (1983).
- Lidiard, A. B., The Mott-Littleton Method: An introductory survey, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2.85(5), 341-349 (1989).
- Harker, A. H., Self consistent cluster embedding for defects in ionics materials, Harwell Laboratory, Oxon, UK (1992) (artigo não publicado).
- de Souza, S. S. e Blak, A. R., Defect simulation in MgAl₂O₄ spinels, Radiation Effects and Defects in Solids 146, 123 – 129 (1998).
- de Souza, S. S. e Blak, A. R., Mixed dimers in rare-earth-doped fluorides,
 Radiation Effects and Defects in Solids <u>144</u>, 117-121 (1995).
- de Souza, S. S. e Blak, A. R., Dipole Aggregation Processes in Calcium Fluoride doped with Lanthanide ions, Radiation Protection Dosimetry 65, 131-134 (1996).
- Corish, J., Catlow, C. R. A, Jacobs, P. W. M. e Ong, S, H., Defect aggregation in anion-excess fluorites. Dopant monomers and dimers, Phys. Review B 25, 6425-6438 (1982).
- Catlow, C. R. A., Norgett, M. J. e Ross, T. A., Ion transport and interatomic potentials in the alkaline-earth-fluorides crystals, J. Phys C: Solid State Phys. 10, 1627-1640 (1977).
- Mott, N. F. e Littleton, M. J., Conduction in Polar Crystals. Electrolitic Conduction in Solid Salts, Trans. Faraday Soc. 34, 485-499 (1938).
- Lidiard, A.B. e Norgett, M. J., Point Defects in Ionic Crystals; Computational Solid State Physics, Ed.Herman, F., Dalton, N. W. e Koehler, T. R., New York, 385-412 (1972).
- Norgett, M. J., Symmetry methods for lattice defect calculations, AERE Harwell Report M. 2880 (1977).
- Norgett, M. J.e Fletcher, R., Fast matrix methods for calculating the relaxation about defects in crystals, J. Phys. C: Solid State Phys. 3, L190-192 (1970).

- Puls, M. P., Woo, C. H. e Norgett, M. J., Shell Model calculations of interaction energies between point defects and dislocations in ionic crystals; Phil. Mag. 36, 1457-1472 (1977).
- Catlow, C. R. A, Diller, K. M. e Norgett, M. J., Interatomic potentials for alkali halides, J. Phys. C: Solid St Phys. 10, 1395-1412 (1977).
- Catlow, C. R. A, Theory of simulation methods for lattice and defect energy calculations in crystals, Lecture Notes in Physics - Computer Simulation of Solids <u>166</u>, ed. Catlow, C. R. A e Mackrodt, W. C, Berlin, 3-20 (1982).
- 16. Tosi, M., Solid State Physics 16, Academic Press New York p1 (1964).
- 17. Ewald, R. P., Die Berechmung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale, Ann Physik <u>64</u>, 253-287 (1921).
- 18. Lyddane S. M. e Herzfield, R., Lattice vibrations in polar crystals, Phys. Review 54, 846-861 (1938).
- 19. Dick, B.G., Overhauser, A.W., Theory of the dielectric constants of alkali halide crystals, Phys. Rev. 112, 90-103 (1958).
- 20. Norgett, M. J., AERE Harwell Report R.7015 (1972).
- 21. Norgett, M. J., AERE Harwell Report R.7780 (1974).
- 22. Wedepohl P.T., Influence of electron distribution on atomic interaction potentials, Proc Phys. Soc <u>92</u>, 79-93 (1967).
- 23. Nikulin V. K. Soviet Phys Tech Phys 16, 541 (1971).
- 24. Gordon R. G. e Kim Y S., Theory for the forces between closed-shell atoms and molecules, J. Chem. Phys. <u>56</u>, 3122-3133 (1972).
- 25. Harrison W A e Sokel R, Extension of the Gordon-Kim overlap interaction to open shell systems, J. Chem Phys 65, 379-381 (1976).
- 26. Slater, J.C., Atomic Shielding Constants. Phys. Review 36, 57-64 (1930).
- Buehler, R. J. e Hirschfelder J. O., Bipolar expansion of coulombic potentials, Phys. Review. 83, 628-633 (1951).
- Rae, A. I. M., A calculation of the interaction between pairs of rare-gas atoms, Mol. Phys. 29, 467-483 (1975).
- 29. Dirac, P. A. M., Proc. Cambridge Soc. 26, 376 (1930).
- 30. Kohn, W. e Sham, L. J., Self consistent equation including exchange and correlation effects. Phys. Review 140 A, 1133-1138 (1965).
- 31. Slater, J. C., Adv. Quantum Chem. 6, 1 (1972).

- 32. Lindgren, I., A note on the Hartree-Fock slater approximation, Phys. Review Lett. 19, 382-383 (1965).
- 33. Wedepohl, P. T., Hybrid Thomas-Fermi-Dirac method for calculating atomic interaction energies, J. Phys. C10, 1855-1864 (1977).
- 34. Schwartz, K., Optimization of the statistical exchange parameter α for the free atoms through Nb, Phys. Review **B5**, 2466-2468 (1972).
- 35. Carr, W. J. e Coldwell-Horsfall, R. A., Anharmonic contribution to the energy of a dilute electron gas interpolation for the correlation energy, Phys. Review 124, 747-752 (1961).
- 36. Carr, W. J. e Maradudim, A. A., Ground state energy of a high density electron gas, Phys. Review 133, A371-374 (1964).
- Dunning, T. H., Gaussian basis functions for use in molecular calculations.
 Contraction of (9s5p). Atomic basis set for the first-row atoms, J. Chem.
 Phys. 53, 2823-2833 (1970).
- 38. Veillard, A., Theor. Chem. Acta 12, 405 (1968).
- 39. Watchters, A. J. H., Gaussian basis set for molecular wavefunctions containing third-row atoms, J. Chem. Phys. <u>52</u>, 1033-1036 (1970).
- 40. Lewis G. V. e Catlow, C. R. A., Potential models for Ionic Oxides, J. Phys. C <u>11</u>, 1149-1161 (1985).
- 41. Born, M., Huang, K., *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon Press, Oxforf O.C.P., 420p (1954).
- 42. Cowley, R. A., The elastic and dielectric properties of crystals with polarizable atoms, Proc. Roy. Soc. A 268, 121-144 (1962).
- 43. Catlow, C. R. A. e Norgett, M. J., Lattice Structure and Stability of Ionic Materials, Harwell Report AERE-M.2936, 1-58 (1976).
- 44. Clementi, E. e Roetti C., Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions, At. Nucl. Data Tables 14, 177-478 (1974).
- 45. Sangster, M. J. L., Schröder, U. e Atwood, R. M., *Interionic Potentials for Alkali Halides*, J. Phys C 11, 1523-1540 (1978).
- 46. Harker, A. H., The Harwell Automatic Defect Evaluation System for Personal Computers, Harwell AERE Report R-13616, 1-15(1989).
- 47. Norgett, M. J., A general formulation of the problem of calculating the energies of lattice defects in ionic crystals, Harwell AERE Report R.7650 (1977).

- 48. Gale, J. D., General Utility Lattice Program, Department of Chemistry, Imperial College of Science, Technology and Medicine, London UK.
- Stoneham, A. M., Handbook of Interatomic Potentials Ionic Crystals, Harwell AERE Report – R9598, 1-153 (1981).
- 50. Wapenaar, K. E. D. e Catlow, C. R. A., Association energies in RE³⁺-doped-earth fluorides studied by computational methods, Solid State Ionics 2, 245-251 (1981).
- Bendall, P. J., Catlow, C. R. A., Corish, J. e Jacobs, P. W. M., Defect Aggregation in anion-excess fluorites. II Clusters containing more than two impurity atoms, J. Solid State Chemistry <u>51</u>, 159-169 (1984).
- 52. Sangster, M. J. L, Interionic potentials and force constant models for rocksalt structure crystals, J. Phys Solids <u>34</u>, 355-363 (1973).
- 53. Valério, M. E. G., Blak, A. R. e Chadwick, A. V., Relaxation processes in calcium fluoride solid solutions with rare-earth and aluminium fluorides, Radiation Effects and Defects in Solids <u>119-121</u>, 393-398 (1991).
- 54. Corish, J. e Quigley, J. M., Aggregation and precipitation in Alkali Halides. Lecture Notes in Physics – Computer Simulation of Solids <u>166</u>, ed. Catlow, C. R. A e Mackrodt, W. C, Berlin, 265-273 (1982).
- 55. Bucci, C., Fieschi, R. e Guidi, G., *Ionic thermocurrents in dielectrics*, Phys. Review 148, 816-823 (1966).
- 56. Hartmanova, M., *Impurity precipitation in alkali halide crystals*, Phys. Stat. Sol. A 7, 303-323 (1971).
- 57. Jolly, W. L., *Modern Inorganic Chemistry*, McGraw-Hill International Editions 2nd Edition, p299-303 (1991).
- 58. Varotsos, N. e Miliotis, D., New aspects on the dielectric properties of the alkali halides with divalent impurities, J. Phys. Chem. Solids <u>35</u>, 927-930 (1974).
- 59. Dryden, J.S e Rao, D. A. A. N., Dielectric absorption in lithium fluoride, J. Chem. Phys. 25, 222-228 (1956).
- 60. Burton, C. H. e Dryden, J. S., The intensity of the dielectric absorption in alkali halides containing divalent cations, J. Phys. C 3, 523-529 (1970).
- 61. Cook, J. S. e Dryden, J. S., Kinetics of aggregation of divalent cation impurities in alkali halides, Phys. Review B 12, 5995-6001 (1975).

- 62. Unger, S. e Perlman, M. N., Trimer formation due to dimer-dipole aggregation in alkali halides, Phys. Review B <u>15</u>, 4105-4106 (1977).
- 63. McKeever, S. W. S. e Lilley, E., Thermally stimulated polarization and depolarization currents (TSPC and TSDC) in LiF:Mg²⁺, J. Phys. C <u>14</u>, 3547-3555 (1981).
- 64. Gavartin, J. L., Shidlovskaya, E. K., Shluger, A. L. e Varaksin, A. N., Structure and interaction of impurity-vacancy (Mg²⁺- Vc) dipoles in crystalline LiF, J. Phys.:Condens. Matter 3, 2237-2245 (1991).
- 65. Harding, J. H., Advances in the computer simulations of defective materials, Cryst. Latt. Def. Amorph. Mat. <u>18</u>, 247-262 (1989).
- Mackrodt, W.C., Defect calculations for ionic materials, Lecture Notes in Physics
 Computer Simulation of Solids 166, ed. Catlow, C. R. A e Mackrodt, W. C,
 Berlin, 175-194 (1982).
- 67. de Souza, S. S e Blak, A. R., Mixed dimers in rare-earth-doped fluorides, Rad. Eff. Def. in Solids 134, 117-121 (1995).
- 68. McKeever, S. W. S. e Lilley, E., Evidence for trimer formation during dipole clustering in Mg doped LiF, J. Phys. Chem. Solids 43, 885-893 (1982).
- 69. Macalik, B., Siu-Li, M. e Zazubovich S., ITC study of Ga⁺, Ge²⁺ and Sn²⁺ doped alkali halides, Radiat. Effects Defects in Solids 147, 367-372(1998).
- 70. Zazubovich, S., Polarization spectroscopy of ns² impurity ions in alkali halides, Int. J. Mod. Phys. B 8, 985-1027 (1994).
- Catlow, C. R. A., Aggregation and precipitation in alkali halides, Computer Simulation of Solids <u>166</u>, ed. Catlow, C. R. A. and Mackrodt, W. C., Springer-Verlag, 265-274 (1982).
- Luana, V., Blanco, M. A., Flórez, M., Martin Pendás, A. e Pueyo, L., Static
 Simulations of Cu+ centers in alkali halides, Radiat. Effects and Defects in Solids 134, 47-50 (1995).
- Shannon R. D., Revised effective ionic and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, Acta Crystalogr. A <u>32</u>, 751-767 (1976).
- 74. Klein, C., Manual of Mineralogy, John Wiley and Sons Inc 21ed., p213 (1993)
- 75. Lindsley, D. H., Oxides Minerals, Min. Soc. America, Short Course Notes 3, L-8 (1976).

- 76. Grimes, N. W., Dielectric constants and the oxide additivity rule-comments on a recent investigation of MgAl₂O₄ spinel, J. Phys.: Condens. Matter <u>4</u>, L567-L570 (1992).
- 77. J. H. Harding, Cryst. Latt. Def. and Amorph Mat. 18, 247-262 (1989).
- 78. Ibarra, A., Vila, R. e Jimenez de Castro, M., On the cation vacancy distribution in MgAl₂O₄ spinels, Phil. Mag. Letters 64, 45-48(1991).
- Schmocker, U., Boesch, H. R. e Waldner, F., A direct determination of the cation disorder in MgAl₂O₄ spinel by ESR, Phys. Letters 40A, 237-238 (1972).
- 80. Stoll, E., Fischer, P. Halg, W. e Maier, G., Redetermination of the cation distribution of the spinel (MgAl₂O₄) by means of neutron diffraction, J. Physique 25, 447-450 (1964).
- 81. Ibarra A., Lopez, F. J., Point defects on the centers characteristics of MgAl₂O₄ spinels, Proceedings of the XII International Conference on Defects in Insulating Materials 2, 706-708 (1992).
- 82. Ibarra, A., Mariani, F., Serna, R., Molla, J. e Jimenez de Castro, M., Thermoluminescence in MgAl₂O₄ above 300K, Radiat Effects and Defects in Solids, <u>119-121</u>, 63-68 (1991).
- 83. White, G. S., Jones, R. V. e Crawford Jr, J. H., Optical spectra of MgAl₂O₄ crystals exposed to ionizing radiation, J. Appl. Phys. 53, 265-270 (1982).
- 84. White, G. S., Lee, K. H. e Crawford Jr., J. H., Effects of γ-irradiation upon the Optical behavior of spinel, Phys. Stat Sol. 42, 137-141 (1977).
- 85. Dickson, B. L. e Srivastava, K. K. P., Mössbauer hyperfine spectra of dilute Fe³⁺ in synthetic MgAl₂O₄ spinel, J. Phys. Chem. Solids 37, 447-450 (1976).
- 86. Ballesteros, C., Cain, L. S., Pennycook, S. J., Gonzalez, R. e Chen, Y., Optical and analitical transmission electron microscopy characterization of thermochemically reduced MgAl₂O₄ spinel, Phil. Mag. A <u>59</u>, 907-916 (1989).
- 87. Cain, L. S., Pogatshnik, G. J. e Chen, Y., Optical transitions in neutron-irradiated MgAl₂O₄ spinel crystals, Phys. Review B <u>37</u> (5), 2645-2652 (1988).
- 88. De Oliveira Neto, F. A., de Souza, S. S. e Blak, A. R., Thermally stimulated depolarization currents (TSDC) and Defect simulation in MgAl₂O₄ spinels, Radiat. Protec. Dosimetry, aceito para publicação, (1999).

- 89. Beltran, A., Igualada, J. A, Lusar, R. e Andrés, J. MgAl₂O₄ spinel crystal structure.

 An Ab initio perturbed ion study; International Journal of Quantum Chemistry, Quantum Chemistry Symposium 29, 685-694 (1995).
- Summers, G. P., White, G. S., Lee, K. H. e Crawford Jr., J. H., Radiation damage in MgAl₂O₄, Phys. Review B <u>21</u>, 2578-2584 (1980).
- 91. Harding, J.H e Harker A. H., The calculation of interatomic potentials using electron-gas methods, Harwell AERE report R10425, 1-40 (1982).
- 92. Vila, R. e Jimenez de Castro, M., Thermally stimulated polarization and depolarization processes in Al₂O₃, Phys. Review B 49, 1669-1704 (1994).
- 93. Vila, R., Jimenez de Castro, M, Ibarra, A. e Clinard, F. W., *Thermally stimulated depolarization currents in neutron irradiated Al₂O₃*, Solid State Communications <u>79</u>, 295-297 (1991).