**Universidade de São Paulo
Instituto de Física**

**Estudo dos Compostos Semicondutores de
Metais de Transição - Grupo V para
Aplicação em Spintrônica**

Mauro Fernando Soares Ribeiro Junior

Orientador: Prof. Dr. Luiz Guimarães Ferreira

Dissertação apresentada
ao Instituto de Física
da Universidade de São
Paulo para obtenção
do título de Mestre em
Ciências

São Paulo, 2006

”Se nós soubéssemos o que estamos fazendo, não seria pesquisa, seria?”
Einstein

Ao Professor **José Roberto Leite, em memória.**

Por ter me ensinado, aberto a primeira porta, incentivado, e por ter sido um apaixonado pela ciência, cativando-me com isso. Este trabalho é uma promessa.

Agradecimentos

Ao meu pai, Mauro, e à minha mãe, Mara, pelo amor eterno e incondicional. Sem eles, impossível.

Aos meus carinhosos irmãos.

Apoiei-me sobre os ombros dos gigantes:

Professor Doutor Luiz Guimarães Ferreira. Pela orientação, por sua presença, que foi fundamental e (por quê não?) pela *Guimachine*.

Professor Doutor Marcelo Marques. Ensinou-me, com exemplos. Nunca me deixou desanimar.

Professora Doutora Lara Kühn Teles. Sempre acreditou e ajudou no trabalho.

Professores do DFMT do Instituto de Física da USP.

Agradecimentos aos amigos da USP e do ITA. Um agradecimento especial ao Prof. Dr. Alessandro Santana. Todos eles sabem bem os porquês... Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

A Deus. A Natureza é Sua cortesia.

Conteúdo

1	Introdução	2
1.1	Histórico e importância do problema	2
1.2	O que será investigado	3
2	Método	5
2.1	Teoria do Funcional de Densidade	5
2.1.1	Aproximações para E_{TC}	9
2.1.2	Teoria do Funcional de Densidade com spin	10
2.1.3	Resolução das Equações de Kohn-Sham no sistema periódico	10
2.1.4	Pseudopotenciais	13
2.2	<i>PAW</i>	17
2.2.1	Transformação da função de onda	18
2.2.2	Operador τ	18
2.2.3	A Eq. de Schroedinger para um elétron e o cálculo de observáveis	19
2.2.4	Otimização da posição iônica	20
2.2.5	Código utilizado	20
2.2.6	Implementação do <i>PAW</i> no <i>VASP</i>	20
2.3	Magnetismo em escala atômica	21
2.3.1	Magnetismo de bandas	21
2.3.2	Meio-metais	24
2.4	Constantes elásticas e tensionamentos	
	hidrostático e biaxial	26
2.4.1	Equação de Murnaghan	28
2.4.2	Crescimento epitaxial por MBE e tensionamento biaxial	29

3	Resultados	34
3.1	Estado Fundamental e Tensionamento Hidrostático	36
3.1.1	Teste dos pontos k:	36
3.1.2	Teste da energia de corte:	37
3.1.3	Minimização da constante de rede	37
3.1.4	Resultados gerais e comparação com a experiência	48
3.2	Estrutura Eletrônica	52
3.2.1	Introdução	52
3.2.2	Estudo de inclusões	59
3.2.3	Condição de Stoner do ferromagnetismo	60
3.3	Constantes Elásticas	62
3.4	Tensionamento Biaxial	65
3.5	Comparação do CrN cúbico calculado com LDA e GGA	66
4	Conclusões	71
5	Resumo das Atividades Acadêmicas	73
5.1	Participação em Eventos	73
5.2	Seminários	74
5.3	Publicações	74
5.4	Monitoria	74

Lista de Figuras

2.1	Esquema da função de onda no método do pseudopotencial.	14
2.2	Densidade de estados de: (a) Um metal e (b) Um metal ferromagnético, mostrando desbalanceamento entre <i>spin up</i> e <i>down</i>	25
2.3	Esquema mostrando a densidade de estados de um meio-metal, quando somente existe um tipo de <i>spin</i> ocupando o nível de Fermi.	26
2.4	Esquema mostrando a atuação das pressões no tensionamento hidrostático.	27
2.5	Imagem de SEM da liga $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$ (da ref. [1]).	27
2.6	Esquema do processo de tensionamento biaxial.	30
2.7	Estiramento e compressão biaxial provocadas pela não coincidência dos parâmetros de rede do filme e do substrato.	31
3.1	Testes para determinação dos pontos k para a convergência da energia total. Na figura, exemplos do (a)CrN e (b)VN, com 8x8x8 e 14x14x14 pontos k , respectivamente, convergidos dentro da faixa de 0.05 eV.	37
3.2	Gráfico do teste da energia de corte (Célula AFM com 4 átomos), com a variação da energia total em função da energia de corte. O valor utilizado foi 280 eV.	38
3.3	Esquema da estrutura zincblende, com as direções [100] e [111].	39
3.4	Minimizáveis das constantes de rede do CoN, CrN, FeN e VN <i>zb</i> . Podemos distinguir as linhas apenas para o CrN e VN, pois possuem magnetismo no estado fundamental. Ajustes feitos com a equação de estado de Murnaghan. A legenda mostra o NM (linha preta), FM (azul), AFM[100] (vermelha) e AFM[111] (verde).	42
3.5	Gráficos mostrando as diferenças de energia entre o estado FM AFM para as estruturas <i>zb</i> : (a)CoN (b)CrN, (c)FeN e (d)VN. Acima da linha pontilhada temos a configuração FM.	43

3.6	Estudo do momento magnético dos nitretos de MT. Observamos a transição para o estado meio-metálico, quando apresentam, na sequência dos tensionamentos com aumento dos volumes, momentos inteiros iguais a 2, 4, 3, 5 e 6 μ_B , para o VN, MnN, CrN, FeN e CoN, respectivamente.	44
3.7	Estrutura <i>wurzita</i> mostrando um antiferromagnetismo.	45
3.8	Minimizções das energias em função das constantes de rede do CrN- <i>w</i> AFM (a) e FM (b).	45
3.9	Minimizções das constantes de rede do CoN, FeN e VN <i>w</i> . Os ajustes foram feitos com a equação de estado de Murnaghan. As curvas de ajuste dos estados FM e AFM estão praticamente sobrepostas, devido ao fato dos cálculos terem apresentado a mesma convergência para o estado NM, apresentando a mesma energia que este, dentro da faixa de constantes de rede calculadas.	46
3.10	Momento magnético total do CrN- <i>w</i> em função da constante de rede, quando o momento total por átomo de Cr chega próximo de $2.0\mu_B$	47
3.11	Teste de energia total em função do momento total para os nitretos de MT. Visivelmente, para o CrN (<i>zb</i> e <i>w</i>) há mínimos diferentes de zero na curva, indicando estados fundamentais ferromagnéticos. O VN- <i>zb</i> possui momento magnético total de $0.63 \mu_B$, imperceptível no gráfico. Todos os outros nitretos magnéticos possuem energia mais baixa para $0.0 \mu_B$, correspondendo à energia do estado NM.	50
3.12	Desdobramento do orbital <i>d</i> no campo cristalino com simetria tetragonal. Δ_{CC} é a diferença de energia entre o nível <i>t</i> ₂ e <i>e</i> , que irão formar bandas de energia distintas no cristal.	52
3.13	DOS projetado e Estrutura de bandas do: (a)CoN- <i>zb</i> FM não tensionado;(b)CoN- <i>zb</i> FM tensionado para obter o meio-metal. As linhas vermelhas referem-se ao nível <i>d</i> do Co, as azuis referem-se ao nível <i>p</i> do N e as pretas representam as densidades de estados totais. A densidade de estados negativa obviamente que não existe. Os valores negativos no gráfico de <i>DOS</i> servem apenas para indicar o <i>spin</i> oposto àquele representado pelos valores positivos.	54
3.14	DOS projetado e Estrutura de bandas do: (a)FeN- <i>zb</i> FM não tensionado;(b)FeN- <i>zb</i> FM tensionado para obter o meio-metal. As linhas vermelhas referem-se ao nível <i>d</i> do Fe, as azuis referem-se ao nível <i>p</i> do N e as pretas representam as densidades de estados totais.	55

3.15	DOS projetado e Estrutura de bandas do: (a)VN-zb FM não tensionado;(b)VN-zb FM tensionado para obter o meio-metal. As linhas vermelhas referem-se ao nível d do V, as azuis referem-se ao nível p do N e as pretas representam as densidades de estados totais.	56
3.16	DOS projetado e Estrutura de bandas do CrN-zb FM: (a) Estado fundamental; (b)4.9Åe (c)5.4Å. O deslocamento das bandas é visível no estado fundamental. As linhas vermelhas referentes aos estados d do Cr e as azuis aos estados p do N.	58
3.17	DOS parcial do CrN w , nas configurações FM e AFM (que converge para NM).	59
3.18	Estudo de inclusões de CrN- w em três diferentes matrizes semicondutoras conhecidas. Mostramos o CrN sem tensionamento, que simula uma inclusão não tensionada, CrN em matriz de AlN, GaN e InN w , sendo que as inclusões em InN têm caráter meio-metálico. FM (azuis) e AFM (vermelhos).	61
3.19	Densidade de estados do CrN calculado com os parâmetros do InN- w . Notamos a configuração de meio-metal, com DOS diferente de zero apenas para um canal de $spin$ no nível de Fermi. DOS Total (Linha preta), p-N (linha azul), d-Cr (linha vermelha).	61
3.20	Constantes elásticas do CoN, CrN, FeN e VN zb	65
3.21	Gráfico do tensionamento biaxial do CrN-zb para os diferentes ordenamentos magnéticos NM, FM e AFM[100], mostrando também o comparativo dos pontos de mínimo encontrados diretamente com o $VASP$ e equação de Murnaghan, com o resultado obtido com as constantes elásticas C_{11} e C_{12}	66
3.22	Minimização do CrN zb e $rocksalt$ com o funcional GGA de troca-correlação.	67
3.23	Minimização do CrN zb e $rocksalt$ com o funcional LDA de troca-correlação.	68
3.24	Minimização da energia em função do $a_{\perp}$ para o CrN- zb sob tensionamento biaxial, com $a = a_{GaN}$. Cálculos comparativos usando os funcionais LDA e GGA	69
3.25	Estudo comparativo do momento magnético para o tensionamento biaxial do CrN-zb e CrN-rs, utilizando os funcionais de troca-correlação LDA e GGA	70

Lista de Tabelas

2.1	Tabela de comparação das constantes de rede (a), <i>bulk modulus</i> (B) e momento magnético (M_0) para Fe <i>bcc</i> FM, Fe <i>hcp</i> NM, Co <i>hcp</i> FM e Ni <i>fcc</i> FM calculados com <i>Projector Augmented Wave</i> (<i>PAW</i>), <i>Ultrasoft-Pseudopotential</i> (<i>US – PP</i>) , e cálculos escalares relativísticos <i>Full potential Linearized Augmented Plane Wave</i> (<i>FLAPW</i>) (resultados com <i>GGA</i> entre parênteses).	21
3.1	Tabela com os pontos k utilizados em cada sistema, energia de corte (eV), pseudopotencial e raio covalente do metal de transição (em unidades atômicas). O raio covalente é utilizado em cálculos magnéticos com projeção de <i>spin</i> , e para obtenção do momento magnético local de cada átomo. O valor de raio covalente utilizado para o N é 0.75 u.a.	38
3.2	Tabela geral dos nitretos de MT, <i>zb</i> e <i>w</i> . Organizamos as colunas em material, estrutura cristalina, ordenamento magnético, constante de rede, razão c/a , momento magnético total, momento magnético local e diferença de energia para o estado <i>zb</i> -FM. $\Delta E = E_{zb}(FM) - E_i$, onde $i = NM, AFM, AFM[111], AFM[100]$	41
3.3	Resumo do CrN- <i>w</i> . Comparativo dos estudos com os resultados da ref. [2]. Os momentos magnéticos apresentados são locais.	48
3.4	Tabela comparando os valores do <i>VASP-PAW</i> com resultados teóricos e experimentais de diversas fontes bibliográficas. Notamos a falta de resultados experimentais para a fase <i>zb</i> . Para os <i>bulk moduli</i> apresentados, mostramos os resultados completos na Sec. 3.3.	51
3.5	Parâmetros dos nitretos <i>w</i> usados no cálculo do CrN, simulando inclusões tensionadas de CrN em InN, AlN e GaN. O símbolo + indica que é meio-metal. Dados da ref. [3].	60
3.6	Valores do parâmetro de Stoner e Ocupação no nível de Fermi para os nitretos <i>zb</i> e <i>w</i>	62

-
- 3.7 Constantes elásticas e *bulk modulus* para os nitretos de metais de transição na estrutura *zb*, ferromagnéticos, em *GPa*. 63
- 3.8 Resultados do cálculo do estado fundamental do CrN nas estruturas *zincblende* e *rocksalt*, comparando os funcionais *LDA* e *GGA*. As colunas estão organizadas como material, ordem magnética, constante de rede, momento magnético local, total, diferença de energia para a fase *zb*-FM. $\Delta E > 0$ significa que o estado em questão está acima do estado *zb*-FM, em energia. 68

Resumo

Recentemente um enorme esforço está sendo feito na busca de bons materiais para aplicação na nova área emergente da eletrônica, a *spintrônica*. O estudo teórico tem se mostrado de fundamental importância em tal busca. Na presente dissertação estão alguns dos resultados de um estudo computacional envolvendo cálculos de primeiros princípios em Física dos Materiais. Utilizamos a ferramenta *Vienna Ab-initio Simulation Package* com suas implementações de funcionais de troca-correlação, para simular sistemas cristalinos de nitretos dos metais de transição (MT) vanádio (V), cromo (Cr), ferro (Fe) e cobalto (Co) na composição do tipo N-MT. Tomando como base a importância geral dos semicondutores existentes, escolhemos as estruturas *zincblende*(B3) e *wurzita*(B4), bem como a estrutura NaCl (B1) - esta última apenas para alguns cálculos do CrN. Determinamos teoricamente as constantes de rede de todos os materiais com a realização de minimizações completas das estruturas, relaxando os parâmetros geométricos. Tais resultados mostraram-se de ótima capacidade preditiva quando comparados com os valores experimentais. Sempre com o foco na *spintrônica*, estudamos diversas configurações magnéticas, e conseguimos com sucesso obter alguns materiais ferromagnéticos em seu estado fundamental. Seguindo a idéia de aplicação, estudamos o magnetismo dos diversos nitretos sob tensionamento hidrostático (expansão e compressão da célula), obtendo excelentes resultados, como o interessante caminho de transição magnética para o estado de meio-metal para os materiais na estrutura *zincblende*. Notadamente, as constantes elásticas e *bulk moduli* de muitos materiais foram determinados - segundo os nossos conhecimentos, alguns deles pela primeira vez. Também realizamos um estudo inicial da estrutura eletrônica, com cálculos de densidades de estados e estruturas de bandas, tanto no estado fundamental, como sob tensionamento, e verificamos com sucesso a teoria de Stoner do magnetismo itinerante. Finalizamos o trabalho tocando no problema do tensionamento biaxial (planar), com o objetivo de estudar o magnetismo, a estrutura eletrônica e a estabilidade dos nitretos magnéticos, particularmente do CrN *zincblende*, no processo de crescimento epitaxial de filmes e heteroestruturas.

Capítulo 1

Introdução

1.1 Histórico e importância do problema

Nas últimas décadas a eletrônica foi praticamente reinventada a partir da invenção do transistor como substituto do tubo de vácuo. O transistor proporcionou o surgimento da microeletrônica moderna. A nova reinvenção da eletrônica seria o controle do transporte não somente da carga do elétron, mas também da sua propriedade intrínseca do *spin* de forma coerente. O transporte da carga e do *spin* do elétron caracteriza a spintrônica como a nova eletrônica em surgimento [4]. O *spin* do elétron foi descoberto na experiência de Stern-Gerlach e surge naturalmente na equação relativística da mecânica quântica, que foi proposta por Paul Dirac no final dos anos '20, sendo uma propriedade característica fundamental do elétron, assim como sua carga [5].

A spintrônica surgiu como uma nova fronteira em física de dispositivos. Talvez prever que a spintrônica decretará o fim da eletrônica tradicional, assim como os dispositivos de silício fizeram com os tubos de vácuo, seja algo precipitado. Porém, podemos especular que seria extremamente interessante o desenvolvimento de maneiras de explorar os aspectos quânticos do elétron, além das leis da física clássica que governam a eletrônica que impera há muitos anos. Para o desenvolvimento da spintrônica faz-se necessário criar dispositivos em que o transporte de *spin* seja possível. A microeletrônica atual está baseada em semicondutores. Um caminho para o desenvolvimento da spintrônica seria tornar os semicondutores convencionais (*Si* e *GaAs*, por exemplo) magnéticos. Nesse sentido, esforços foram direcionados na tentativa de introduzir quantidades suficientes de átomos de metais de transição em tais semicondutores, criando os chamados Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMD), tais como *GaMnAs*, *GaMnN*, *GaCrN*. Hideo Ohno e sua equipe conseguiram, em 1996, inserir pequenas quanti-

dades de manganês no semicondutor $GaAs$ fabricado com a técnica de molecular-beam epitaxy (MBE) (sec. 2.4.2), apesar da solubilidade do manganês ser muito baixa em $GaAs$. Esta liga é ferromagnética até uma temperatura de aproximadamente 110 K [4].

A temperatura limite acima da qual o material ferromagnético deixa de apresentar propriedades ferromagnéticas é a temperatura de Curie (T_C). Surge então uma nova dificuldade a ser contornada pelos físicos: criar materiais com T_C maior que a temperatura ambiente. Estudos recentes mostraram que o ordenamento ferromagnético pode ocorrer também em $GaMnN$, com uma faixa grande de T_C e até maior que 300 K [6–9]. Materiais binários, notadamente nitretos de metais de transição (MT), adquiriram importância cada vez maior devido à possibilidade de seu crescimento sobre substratos de semicondutores já bem conhecidos, como GaN por exemplo, o que viabilizaria a engenharia de materiais como heteroestruturas formadas de camadas alternadas de materiais semicondutor e (ferro)magnético, que seria interessante para a fabricação de dispositivos de excelente performance para spintrônica, devido à alta polarização de *spin*. É importante destacar a importância do estudo dos nitretos de MT como limites das ligas de $(MT)_x A_{1-x} B$, onde, por exemplo, MT = Cr , A= Ga e B= N , formando o composto $Cr_x Ga_{1-x} N$. O CrN é o extremo, quando $x = 1$.

Outro enfoque das novas pesquisas com materiais para aplicação em spintrônica está no crescimento de filmes finos e "nanopartículas" sobre substratos semicondutores, e na formação de aglomerados dos nitretos de Metais de Transição (MT), aglomerados estes originados da alta dopagem de semicondutores específicos e formados por precipitação. Uma grande importância dos binários é que eles podem tornar-se meio-metálicos com o aumento do volume [2] e em estruturas mais simples.

1.2 O que será investigado

O objetivo proposto no projeto de pesquisa é estudar materiais para aplicação em spintrônica, notadamente os nitretos de MT (MT = V , Cr , Fe , Co). Particularmente, estudamos materiais binários magnéticos, que possivelmente possam ser meio-metais, que são materiais com 100% de polarização de *spin* no nível de Fermi (como será visto na seção 2.3.2), ideais para a injeção de portadores de carga com *spin* bem definido em semicondutores. Esse processo físico é a base dos futuros dispositivos em spintrônica. Dentro das possibilidades para fabricação de dispositivos de magnetoeletrônica e optoeletrônica no futuro próximo existe a necessidade de encontrar materiais com alta polarização de *spin*, com o objetivo de transpor dificuldades

de injeção e transporte do mesmo em spintrônica. No começo dos anos '80, de Groot *et al.* [10] apresentaram um resultado teórico de um tipo de material que, na sua estrutura de bandas, apresenta característica de metal para elétrons de um canal de *spin* e de semicondutor (ou isolante) para elétrons com outro canal de *spin*, aos quais chamou *meio-metais* [11]. A característica fundamental de um meio-metal é a presença de elétrons de apenas um canal de *spin* no nível de Fermi, ou seja, 100% de polarização. Uma condição para ser meio-metal é de momento magnético inteiro [12]. Em nosso trabalho procuramos por tais propriedades. Nós apresentamos um estudo teórico de propriedades magnéticas do *CrN* (Nitreto de Cromo), em analogia aos estudos já feitos para o *MnN* (Nitreto de Manganês) no próprio grupo LNMS [13, 14]. Realizamos também um estudo sistemático dos compostos *CoN*, *FeN* e *VN* [15–21]. Além da já mencionada importância intrínseca dos binários magnéticos, seu estudo é importante, pois eles podem surgir como resultado de separação de fase em SMD que são muito instáveis termodinamicamente. O magnetismo nos SMD ainda é um problema para o qual ainda não se tem consenso na literatura, sendo que uma das hipóteses para sua explicação é a formação de aglomerados que envolvem o MT. Como principais resultados, mostramos o estudo das propriedades eletrônicas e magnéticas dos binários *CrN*, *VN*, *FeNeCoN* nas fases *zincblende*(*zb*) e *wurzita*(*w*). Estudamos estas duas fases por dois motivos principais: (i) A possibilidade de crescer este material sobre outros semicondutores que possuem estas estruturas como *GaN*, *InN*, *GaAs*, etc.; e (ii) o estudo de possíveis inclusões de binários magnéticos, como o *CrN* tensionadas hidrostáticamente na liga *GaCrN*. Simulamos os estados magnéticos FM, AFM, e não-magnético, variando os parâmetros de rede e analisando a energia total do sistema. O momento magnético total sobre o íon do MT em função da expansão e da compressão do parâmetro de rede foi também investigado. Verificamos a possibilidade de transição magnética dos materiais estudados de acordo com as constantes de rede. Em nossa minimização, no estado de mínima energia, o *CrN-zb* é predito ferromagnético e, segundo nossos cálculos, mostrou fortemente propriedades interessantes como magnetismo e polarização de *spin*. Adiante em nosso projeto consideramos tensionamentos biaxiais e hidrostáticos para verificação de outras possibilidades de crescimento em *MBE* sobre substratos de constantes de rede conhecidas. Atentamo-nos principalmente ao *CrN* como bom material, e estudamos mais a fundo suas propriedades eletrônicas e magnéticas com tensionamento biaxial, também para a fase *rocksalt*, com funcionais *LDA* e *GGA*, como explicaremos no corpo do texto.

Capítulo 2

Método

2.1 Teoria do Funcional de Densidade

”A teoria geral da mecânica quântica está agora quase completa. As leis físicas subjacentes necessárias para a teoria matemática de uma grande parte da física e de toda a química estão, agora, completamente conhecidas”. Paul Dirac

Após o sucesso da equação de Schroedinger para os átomos mais leves e sistemas de ”poucas” partículas, os físicos, capitaneados por Dirac, passaram a acreditar realmente que os limites de atuação da química, como ciência, estavam sendo ultrapassados, e toda a química estaria contida na física da equação de Schroedinger. Porém, vamos parafrasear a aula de W. Kohn [22] e mostrar que existe uma barreira exponencial conforme aumentamos o número de partículas cuja física deseja-se extrair, com o auxílio apenas das funções de onda a partir da equação de Schroedinger. Tal fato mostra uma motivação para o desenvolvimento da Teoria do Funcional de Densidade.

Consideremos um sistema de M moléculas idênticas, cada qual com n elétrons, perfazendo um total de $N = Mn$ elétrons. A função de onda exata para o conjunto de moléculas é dada por $\Psi_l(r_1, \dots, r_n)$, e a aproximada é dada por $\tilde{\Psi}_l(r_1, \dots, r_n)$. Seja ψ a função de onda de cada molécula e $\tilde{\psi}$ a aproximação. Consideremos a condição de uma boa aproximação para a função de onda total o seguinte:

$$|\langle \tilde{\Psi} | \Psi \rangle|^2 \gg 0.5 \quad (2.1)$$

A condição 2.1 é apenas um palpite. Consideremos $n = 10$ e $M = 10^2$. Portanto temos

$N = 10^3$ elétrons no sistema. Uma boa aproximação para $\tilde{\psi}$ vale

$$|\langle \tilde{\psi} | \psi \rangle| = 1 - \varepsilon \quad (2.2)$$

e se $\varepsilon \ll 1$. Para calcular 2.1 escrevemos

$$\langle \tilde{\Psi} | \Psi \rangle = (1 - \varepsilon)^M \quad (2.3)$$

(a função de onda do conjunto é o produto das funções de onda das partes)

Como supusemos $M = 10^2$ temos

$$\langle \tilde{\Psi} | \Psi \rangle = (1 - \varepsilon)^{100} \quad (2.4)$$

$$\ln(\langle \tilde{\Psi} | \Psi \rangle) = 100 \ln(1 - \varepsilon) \quad (2.5)$$

como ε é pequeno (vamos supor $\varepsilon = 10^{-2}$),

$$\ln(\langle \tilde{\Psi} | \Psi \rangle) \approx -M\varepsilon \quad (2.6)$$

$$\langle \tilde{\Psi} | \Psi \rangle \approx e^{-100\varepsilon} \approx e^{-1} \approx 0.366 \quad (2.7)$$

o que está em concordância com 2.1. Notemos, no entanto, que para $N = 10^4$ teríamos $\langle \tilde{\Psi} | \Psi \rangle \approx e^{-10}$ e, quanto maior o número de elétrons, mais a aproximação difere da função verdadeira. Vemos que existe o que Kohn chama de parede exponencial, que significa uma limitação física para tratar sistemas com muitos elétrons apenas com métodos de função de onda.

A teoria do funcional de densidade é uma abordagem para a estrutura eletrônica de átomos e moléculas, que despertou um enorme interesse dos físicos e químicos com o desenvolvimento vertiginoso da capacidade computacional a partir dos anos '80. A DFT (do inglês *Density*

Functional Theory), como é conhecida, está baseada em uma teoria apresentada por Hohenberg e Kohn em 1964 [23], que nos diz que a energia do estado fundamental de um sistema é um funcional da densidade de cargas. A formulação de Hohenberg-Kohn da DFT está baseada no lema: "a densidade do estado fundamental de um sistema interagente de elétrons ligado a um potencial externo $v(r)$ determina este potencial, e ele é único". A demonstração é simples, e é encontrada, por exemplo, na ref. [22]. Um segundo teorema diz que "a energia do estado fundamental do mesmo sistema é mínima para a densidade eletrônica exata." A energia é escrita como a soma dos termos de interação dos elétrons com um potencial externo V_{ext} e da soma das interações entre os elétrons e da energia cinética dos mesmos $F[\rho(r)]$:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.8)$$

O valor mínimo da energia corresponde a uma densidade de cargas, de maneira exata. O princípio variacional do sistema possui como vínculo o número total de elétrons,

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\mathbf{r} \quad (2.9)$$

que, por sua vez, entra na grande função de Lagrange como um multiplicador de Lagrange λ ,

$$\delta \left\{ E[\rho(\mathbf{r})] + \lambda \left[N - \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] \right\} = 0 \quad (2.10)$$

Sob a condição de um potencial externo constante (núcleos fixos), escrevemos

$$\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 0 \quad (2.11)$$

A densidade de carga num ponto $\mathbf{r}$ pode ser escrita, segundo a interpretação de Born, como a soma sobre orbitais de um elétron ocupados:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_{oc}} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.12)$$

Podemos escrever a energia do teorema de HK para sistemas de elétrons interagentes [24] como a soma dos termos:

$$E[\rho] = E_C[\rho] + E_{eN}[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{TC}[\rho] \quad (2.13)$$

onde $E_C[\rho]$ é a energia cinética, $E_{eN}[\rho]$ é o termo de energia de interação elétron-núcleo, $E_{ee}[\rho]$ é a energia de Coulomb de interação elétron-elétron, $E_{TC}[\rho]$ contém as energias de troca e

correlação. A *DFT* é apresentada como uma teoria formal e exata, tendo como motivação argumentos físicos, mas que exige, para sua aplicação, aproximações para o termo $E_{TC}[\rho]$. É neste termo que se encontra toda a aproximação da teoria.

Como consequência do fato de que as propriedades do estado fundamental de um sistema são determinadas pela densidade de cargas, se esta estiver incorreta a energia encontrada estará incorreta. Para realizarmos um cálculo com a DFT precisamos escrever todos os termos da Equação 2.13 em termos da densidade, para finalmente minimizarmos a energia com relação à densidade e de acordo com os vínculos do sistema.

$$E_C = 2 \sum \int \psi_i \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i d\nu \quad (2.14)$$

$$E_{eN} = \int V_{nuclear} \rho(\mathbf{r}) d\nu \quad (2.15)$$

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \iint d\nu d\nu' \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.16)$$

A energia $E_{TC}[\rho(\mathbf{r})]$ é conhecida através de aproximações. A mais comumente utilizada é a *LDA*, do inglês *Local Density Approximation*, baseada no modelo do gás de elétrons uniforme. Na próxima seção (2.1.1) apresentaremos uma breve descrição das aproximações mais usadas para E_{TC} . Em cálculo de funcional de densidade, a energia é minimizada com relação à densidade. Esta é representada como derivada de orbitais ortonormais, como proposto por Kohn e Sham [6]. O uso dos orbitais de Kohn-Sham permite que a energia seja minimizada na resolução de um conjunto de equações de um elétron, mas com a correlação eletrônica inclusa. As equações de Kohn-Sham (*KS*) são:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{nuclear}(\mathbf{r}) + \int d\nu' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{TC}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

O funcional de troca-correlação, $V_{TC}(\mathbf{r})$ é a derivada da energia de troca-correlação com relação à densidade:

$$V_{TC} = \frac{\delta E_{TC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.18)$$

$V_{TC}(\mathbf{r})$ pode ser obtido das expressões analíticas apropriadas para a aproximação de densidade local *LDA*.

2.1.1 Aproximações para E_{TC}

A *DFT* é uma teoria exata. No entanto, praticamente toda a sua dificuldade está no termo de troca-correlação, que só pode ser determinado por aproximações. Em nosso trabalho utilizamos a *LDA* em alguns cálculos e a expansão generalizada em termos de gradientes (Generalized Gradient Approximation), ou *GGA*, na versão proposta por Perdew e Wang [25], para a maioria dos nossos cálculos, devido ao fato de ter dado bons resultados em trabalhos anteriores dos orientadores [13, 14], e pelo fato de não dispormos de tempo para realizar os mesmos cálculos repetidamente com o *LDA*. O que realizamos foi um teste, ao final do trabalho (seção 3.5).

A *LDA* (*Local Density Approximation*) é, ainda, a aproximação mais usada para E_{TC} . Considerando um sistema sólido com densidade de elétrons $\rho(\mathbf{r})$. A E_{TC} de tal sistema é assumida como sendo igual à energia de troca-correlação de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade, e $\rho(\mathbf{r})$ é suposta variar suavemente em torno do ponto $\mathbf{r}$.

$$E_{TC}^{LDA} \equiv \int e_{TC}(\rho(r)) \rho(r) dr \quad (2.19)$$

onde $e_{TC}(\rho)$ é a energia de troca-correlação de um gás de elétrons uniforme de densidade ρ [24].

Para um gás de elétrons homogêneo, a energia de troca é dada por

$$e_T(\rho) \equiv -\frac{0.458}{r_s} \quad (2.20)$$

onde r_s é o raio da esfera contendo o elétron, e dado por $4\pi/3r_s^3 = \rho^{-1}$. A energia de correlação, primeiramente aproximada por Wigner,

$$e_C = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (2.21)$$

e melhorada via cálculos realizados por Ceperley e Alder, usando o método Monte Carlo para simulação quântica de um gás de elétrons homogêneo interagente. Lembramos que (i) a *LDA* é muito precisa para os parâmetros de rede, com precisão da ordem de 1%; (ii) *LSDA* é a extensão da *LDA*, para cálculos quando a densidade de elétrons de *spin up* difere da densidade de *spin down*.

A *GGA* é uma função da densidade e de seu gradiente, e é expressa da seguinte maneira:

$$E_{TC} = \int f\left(\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}), \vec{\nabla}\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \vec{\nabla}\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})\right) \quad (2.22)$$

onde existe a separação explícita da densidade para os dois tipos de *spin* (para cima - *up* e

para baixo - *down*). Dentre as muitas aproximações para o funcional¹ E_{TC}^{GGA} , mencionamos especialmente o utilizado em nossos cálculos, o de Perdew e Wang [25]. Uma excelente revisão das *GGA* é dada na Referência [26].

2.1.2 Teoria do Funcional de Densidade com spin

Na *DFT* com spin tanto a densidade de elétrons quanto de spin são quantidades fundamentais, com a densidade de spin sendo a diferença entre a densidade de *spin up* e *spin down*:

$$\sigma(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) \quad (2.23)$$

A magnetização por volume do sistema pode ser enunciada,

$$m(\mathbf{r}) = \mu_B(\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})) \quad (2.24)$$

A densidade total de elétrons é simplesmente a soma das densidades para os dois tipos de elétrons. O funcional de troca-correlação é diferente para os dois casos, levando a um conjunto de equações de *KS* com polarização de *spin*:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{nuclear}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{TC}(\mathbf{r}, \sigma) \right] \psi_i^{\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^{\sigma} \psi_i^{\sigma}(\mathbf{r}) \quad (2.25)$$

Isto leva a dois conjuntos de funções de onda, um para cada *spin*.

2.1.3 Resolução das Equações de Kohn-Sham no sistema periódico

Para um sistema infinito que apresenta simetria translacional, vale a equação:

$$H_{op}(\mathbf{r}) \equiv H_{op}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2.26)$$

Podemos obter os autovalores da equação (2.26) incluindo o número quântico $\mathbf{k}$ na Zona de Brillouin (ZB), tal que possamos ter a propriedade

$$\psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.27)$$

onde $u_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \equiv u_i(\mathbf{k}, \mathbf{R} + \mathbf{r})$, sendo $\psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ satisfazendo a equação

$$\psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (2.28)$$

¹Perdew-Beche, Perdew, Perdew-Burke-Erzenhof, Lee-Yang-Parr-Becke, Perdew-Wang

Ondas planas são o conjunto base com o qual trabalhamos em sistemas periódicos. Cada função de onda de orbital é expressa como uma combinação linear de ondas planas que diferem por vetores da rede recíproca:

$$\psi_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} a_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}) \quad (2.29)$$

A resolução do problema em cristais, portanto, remete à propriedade translacional do mesmo, sendo a densidade dada pela equação (2.12), com os orbitais de Kohn-Sham integrados sobre a primeira ZB, e somada sobre as bandas ocupadas.

As equações de KS então tomam a seguinte forma geral para um cristal:

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}| \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{ion} + V_{eletron} + V_{TC} \right\} a_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = \varepsilon_i a_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}'} \quad (2.30)$$

onde

$$V_{ion} = V_{ion}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$$

$$V_{eletron} = V_{eletron}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$$

$$V_{TC} = V_{TC}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$$

representam as interações elétron-núcleo, elétron-elétron e troca-correlação, respectivamente. A função delta de Kronecker $\delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$ é zero, a menos que $\mathbf{G} = \mathbf{G}'$, caso em que assume o valor 1. Esta soma é sobre infinitos vetores da rede recíproca, mas na pratica obviamente é reduzida a um conjunto finito de ondas planas, em que a energia total do sistema já esteja convergida com a precisão necessária. Na prática, somente funções de onda com energia cinética menor que uma certa energia de corte são empregadas:

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 < E_{corte} \quad (2.31)$$

A energia de corte depende muito da natureza do sistema a ser estudado. Por exemplo, os orbitais 2p de valência dos elementos da primeira linha da tabela periódica se aproximam mais do núcleo do que os orbitais 3p dos elementos da segunda linha, que são repelidos pelos estados 2p. Portanto, elementos como silício, por exemplo, geralmente têm pseudopotenciais²

²Método ou tentativa de remover as dificuldades de representação do potencial atômico dos elétrons de caroço, fazendo com que as oscilações da função de onda perto no núcleo sejam suavizadas e expandidas em um número reduzido de ondas planas, de tal maneira que o problema de resolver a equação de Schroedinger torne-se mais barato computacionalmente. Assim, o núcleo e os elétrons de caroço são representados por um potencial efetivo (pseudopotencial).

(ver Seção 2.1.4) com menos ondas planas que os elementos equivalentes da primeira linha, como carbono. Com tudo igual, é necessária uma energia de corte mais alta para o carbono, e mais ondas planas na expansão 2.29, ou seja, mais vetores da rede recíproca $\mathbf{G}$.

Um outro problema no cálculo de estrutura de bandas é que, em princípio, este deve ser feito para todos os pontos k na primeira ZB, como mencionamos anteriormente. Porém, para um sólido macroscópico precisamos, teoricamente, de infinitos vetores $\mathbf{k}$ para calcular a estrutura de bandas. Vejamos:

Para o cálculo de diversas propriedades físicas dos materiais, faz-se necessário integrar dentro da ZB:

$$I(\varepsilon) = \frac{1}{\Omega} \int_{ZB} F(\varepsilon) \delta(\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon) d\mathbf{k} \quad (2.32)$$

Porém, para o cálculo de $I(\varepsilon)$ é necessária uma integração sobre toda a ZB, o que é extremamente caro computacionalmente. Na prática o que fazemos é determinar um número finito de pontos $\mathbf{k}$ na primeira ZB, o que é possível porque as funções de onda em pontos que estão próximos no espaço k serão muito parecidas, e podem ser substituídos por um único ponto representativo. Cada um desses pontos é multiplicado por um fator relacionado ao volume da célula no espaço recíproco. É claro que quanto mais denso o conjunto de vetores $\mathbf{k}$, menor o erro introduzido no cálculo. Portanto, computacionalmente só é possível calcular uma aproximação, onde as integrais são trocadas por somas sobre os pontos $\mathbf{k}$ especiais.

$$\frac{1}{\Omega} \int_{ZB} \Rightarrow \sum_{\mathbf{k}} \omega_{i\mathbf{k}} \quad (2.33)$$

A densidade de carga é dada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \sum_{l,\mathbf{k}} \rho_l(\mathbf{k}) \quad (2.34)$$

onde l é o índice da referida banda, $\mathbf{k}$ é um vetor da primeira ZB e Ω é o volume da célula unitária. Para o nosso trabalho utilizamos um método, proposto por Monkhorst e Pack em 1976 [27], após Chadi e Cohen [28] para seleção dos vetores $\mathbf{k}$. A expressão para a densidade é escrita como

$$\rho(\mathbf{r}) \approx \sum_{i,l} \omega_i \rho_l(\mathbf{k}_i) \quad (2.35)$$

onde $\mathbf{k}_i$ são os pontos especiais e ω_i são os pesos.

A geometria e o tamanho da célula unitária influenciam na escolha do número de tais vetores, de maneira que uma célula muito grande pode necessitar de apenas um vetor $\mathbf{k}$ para descreve-la, já que o volume da ZB é menor (espaço recíproco), quanto maior o volume no espaço real.

Faz-se necessário verificar a convergência do cálculo para um determinado número de vetores $\mathbf{k}$ considerados. Vale considerar aqui que a simetria do sistema é importante, pois reduz o número de vetores $\mathbf{k}$ necessários para a descrição do mesmo, já que apenas uma região pequena da zona de Brillouin é considerada (parte irreduzível da zona de Brillouin).

2.1.4 Pseudopotenciais

Sabe-se que a resolução do problema de determinar os estados cristalinos envolve a escolha de um determinado número de ondas planas. O que queremos é minimizar esse número, de forma a obter uma solução mais vantajosa em termos computacionais. Ou seja, queremos otimizar a expansão 2.29. O primeiro modelo, proposto por Herring em 1940, descreve o sistema como uma combinação linear das funções de onda de caroço (funções de Bloch), de forma a tentar reduzir o número de ondas planas. Uma característica das funções de onda de Herring é que elas têm comportamento de ondas planas longe dos núcleos e comportamento de orbitais atômicos perto do núcleo. O método de Herring de ortogonalização das funções de onda de caroço apresenta dificuldades, já que tal ortogonalização tornava-se complicada, dificultando os cálculos.

Falaremos aqui dos pseudopotenciais como um primeiro método para resolver as equações de Kohn-Sham de forma mais simples. No entanto, em nossos cálculos utilizamos o método *PAW* (*Projector Augmented Wave* [29]), sobre o qual falaremos na próxima seção. Concentremo-nos por ora na descrição da estratégia de solução, já que o método *PAW* é parecido com o método dos pseudopotenciais.

Uma dificuldade no estudo de sistemas sólidos é que geralmente elementos com muitos elétrons estão envolvidos nos cálculos. Interessam-nos apenas os elétrons de valência, sendo que os elétrons de caroço são congelados junto ao núcleo. Pseudopotenciais são usados para representar as funções de onda dos elétrons de valência sob influência do núcleo e dos elétrons de caroço. Um pseudopotencial é uma função potencial que dá funções de onda com o mesmo formato fora da região do caroço, mas sem nós dentro da região do caroço (ver figura 2.1). O número de nós é importante porque a base usada em nosso trabalho para estudar sólidos consiste de ondas planas. Uma onda plana é uma função exponencial da forma $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, onde $\mathbf{k}$

está relacionado ao momento da onda por $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$. Se há muitos *nós* na região do caroço, então muitas ondas planas são necessárias para uma representação adequada, podendo levar a cálculos muito custosos computacionalmente. Os pseudopotenciais reduzem o número de termos na expansão em ondas planas, reduzindo drasticamente o tempo computacional. As principais vantagens dos pseudopotenciais são:

1. Cálculos se restringem aos elétrons de valência, sendo que os elétrons de caroço não são analisados. Assim, as propriedades físicas relativas aos elétrons mais externos (espectros ópticos, ligações químicas, etc.) são analisadas sem interferências dos elétrons mais internos.
2. Os pseudopotenciais são muito mais fracos, em geral, que os potenciais atômicos, permitindo que aproximações perturbativas e bases simples (ondas planas, por exemplo) sejam empregadas nos cálculos.
3. Existem muitas situações em que podemos associar um potencial específico com um átomo, e verificamos que o potencial não muda com o ambiente (um cristal, por exemplo) [30].

Pseudopotenciais ultrasuaves

Descreveremos os pseudopotenciais ultrasuaves (US), de acordo com a ref [31].

Figura 2.1: Esquema da função de onda no método do pseudopotencial.

A utilização dos pseudopotenciais desenvolvidos anteriormente, notadamente os de norma conservada [32] (cuas principais propriedades explicaremos adiante), exclui os elementos de transição da tabela periódica, devido ao fato de ser problemática a expansão em ondas planas

da parte próxima aos núcleos de tais átomos, ou seja, há uma dificuldade em representar as pseudo-funções (ou funções "assemelhadas") de onda como ondas planas (há necessidade de um grande número das mesmas). Na proposta dos pseudopotenciais US a expansão em ondas planas é menor para os átomos mais "problemáticos".

Os pseudopotenciais de norma conservada (NC) apresentam as propriedades de (i) os autovalores obtidos com as funções de onda de valência devem ser iguais aos obtidos com as funções de onda do pseudopotencial, por construção. Ou seja, $\varepsilon_i = \varepsilon_i^{pseudo}$; (ii) para um raio r maior que um raio de corte r_c , as autofunções obtidas com o pseudopotencial devem ser iguais às exatas; (iii e iv relativos à transferibilidade³ dos potenciais): (iii) as cargas, resultadas das integrações das densidades no intervalo de 0 a $r < r_c$ para o pseudopotencial, devem ser iguais à solução exata; (iv) como consequência, a derivada logarítmica da função "assemelhada" deve tender a da função de onda exata para $r > r_c$.

A construção dos pseudopotenciais US com um número menor de pseudo-funções de onda é conseguida com o abandono da rigidez da condição de conservação da norma

$$\int_0^\infty |\psi_l^{Pseudo}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \int_0^\infty |\psi_l^{Exata}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1 \quad (2.36)$$

onde ψ_l^{Exata} é uma função de onda de todos os elétrons ou, como na literatura, *all electron* (AE).

Os pseudopotenciais têm duas componentes, uma "local", isto é, uma função de ponto, e uma não-local, isto é um operador integral

$$V_{US} = V_{loc} + V_{NL} \quad (2.37)$$

A construção do pseudopotencial começa pela definição da parte local do potencial e pela suavização (ou "pseudização" - que neologismo horrível) das funções de onda atômicas

$$\phi(\mathbf{r}) \longrightarrow \tilde{\phi}(\mathbf{r}) \quad (2.38)$$

Existe bastante arbitrariedade neste primeiro passo, mas a pseudofunção de onda $\tilde{\phi}$ deve coincidir com a função AE do átomo para raios maiores que um raio de corte.

Para definir a parte não-local do pseudopotencial, primeiro definimos a função auxiliar

³Propriedade do pseudopotencial de representar de forma verossímil propriedades físicas relativas ao átomo em questão, em diversos ambientes químicos.

$$|\chi_i\rangle = (\varepsilon_i - T - V_{loc})|\tilde{\phi}_i\rangle \quad (2.39)$$

a matriz $B_{ij} = \langle \tilde{\phi}_i | \chi_j \rangle$ e a função projetor $|\tilde{p}_i\rangle$ dual da pseudofunção $|\tilde{\phi}_i\rangle$, isto é $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{i,j}$. Então, definindo o operador de superposição

$$S = 1 + \sum_{i,j} Q_{i,j} |\tilde{p}_i\rangle \langle \tilde{p}_j| \quad (2.40)$$

onde ⁴

$$Q_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle_R - \langle \tilde{\phi}_i | \tilde{\phi}_j \rangle_R \quad (2.41)$$

a parte não-local do potencial se torna

$$V_{NL} = \sum_{i,j} D_{ij} |\tilde{p}_i\rangle \langle \tilde{p}_j| \quad (2.42)$$

com $D_{ij} = B_{ij} + \varepsilon_j Q_{ij}$. Na Eq. acima o símbolo $\langle | \rangle_R$ indica uma integração dentro da esfera de raio R contendo o átomo.

Com essas definições a Eq. de Schroedinger se torna

$$(T + V_{loc} + V_{NL})|\psi\rangle = \varepsilon S|\psi\rangle \quad (2.43)$$

e tem-se que levar em conta que, não mais a densidade de carga iguala ao quadrado das funções de onda, mas

$$\langle \tilde{\phi}_i | S | \tilde{\phi}_i \rangle_R = \langle \phi_i | \phi_i \rangle_R \quad (2.44)$$

É bem conhecido o problema da aplicação dos pseudopotenciais para prever o magnetismo de elementos com subnível $3d$ e $4f$, que ficam mais "deslocalizados" com o advento da pseudofunção de onda, devido a correções não-lineares nas funções de onda perto do núcleo. Ou seja, o pico da função de onda do subnível d é deslocado para fora do núcleo de forma a tornar o pseudopotencial mais suave. Consequentemente, a sobreposição valência-núcleo fica reduzida e o fator de realce de *spin* é superestimado na região onde $m(r)$ é máxima. O *splitting* de troca é superestimado, abaixando o orbital em questão (ver ref. [33], uma discussão sobre a ref. [34]).

⁴No *VASP* é adotada a função de onda de norma conservada ao invés da função de onda *all electron* (exata), o que resulta em $Q_{ij}(\mathbf{r}) = \tilde{\phi}_i^{nc}(\mathbf{r})\tilde{\phi}_j^{nc}(\mathbf{r}) - \tilde{\phi}_i(\mathbf{r})\tilde{\phi}_j(\mathbf{r})$.

2.2 PAW

Fizemos um quadro sinóptico dos aspectos principais da teoria do funcional de densidade como uma teoria que relaciona o problema de elétrons interagentes com o problema de elétrons não-interagentes inseridos em um potencial efetivo (cristalino). Mencionamos as dificuldades de resolução do problema de muitos elétrons apenas com funções de onda, através da equação de Schroedinger, já que a mesma apresenta sérias dificuldades por causa da barreira exponencial descrita na Seção 2.1. Se considerarmos apenas a equação de Schroedinger para um elétron, também encontramos dificuldades numéricas de resolver o problema. Na região perto do núcleo do átomo temos que a energia cinética dos elétrons é muito alta, a "repulsão" devido ao princípio de Pauli é muito grande, e consequentemente a função de onda oscila muito rapidamente. Dessa maneira, somos obrigados a construir uma grade muito refinada para obter alguma precisão.

Para os pseudopotenciais, a escolha mais natural de funções para compor uma base é a de ondas planas. Como discutido na Subseção 2.1.4, temos que escolher uma base finita, e uma energia de corte. Porém, uma expansão finita em ondas planas não é a solução mais adequada para descrição do átomo na região do caroço. Vimos que a pseudo função de onda perto do núcleo é suave, fazendo com que importantes informações fisicamente relevantes sobre a densidade de carga e função de onda naquela região sejam distorcidas.

Rapidamente, vamos mencionar os aspectos do método *Augmented Plane Wave* (APW), para que possamos entender as mudanças do método PAW. No método AW desenvolvido inicialmente por Slater em 1937 [35] o potencial periódico é suposto esfericamente simétrico dentro das esferas contendo os átomos, e constante fora das esferas (região interatômica). A função de onda é expandida em harmônicos esféricos e soluções radiais da equação de Schroedinger dentro das esferas, e em ondas planas na região interatômica, de modo que as duas soluções, logicamente, sejam unidas de forma contínua na fronteira.

O método do pseudopotencial, que começou com Herring em 1940 [36] apresentando o método *Orthogonalized Plane Wave* (OPW), e culminou com a substituição da condição de ortogonalização por um potencial efetivo simulando a repulsão e compensando a atração nuclear. Mais tarde, em 1979, os pseudopotenciais começaram a ser construídos de maneira auto-consistente.

O método PAW ("*Projector Augmented Wave*") [29] representa uma unificação das características (boas) dos métodos AW e pseudopotencial. O PAW possui as características de ser (i)um método *ab initio* que (ii)descreve a função de onda corretamente perto do núcleo do

átomo - ou seja, a função de onda *all-electron AE* - possibilitando a obtenção dos parâmetros hiperfinos de maneira precisa; (iii) executa cálculos de forças de maneira relativamente simples, com (iv) embasamento matemático rigoroso; (v) não possui os problemas de transferibilidade que o método do pseudopotencial possui, e (vi) proporciona a base teórica natural para entendimento do mesmo.

2.2.1 Transformação da função de onda

O PAW possui como idéia fundamental a obtenção de funções de onda suaves, que convirjam rapidamente como uma expansão em ondas planas. Para tal, utiliza-se de uma transformação que mapeia as funções de onda verdadeiras (físicas) em funções auxiliares. Após isto, pode-se expandir a função de onda auxiliar em uma base adequada e reconstruir a função de onda verdadeira, para obter as observáveis físicas. Denominando Ψ a função de onda física e $\tilde{\Psi}$ a função de onda auxiliar, o ponto inicial é definir operadores de transformação $\hat{\tau}$ e $\hat{U}$ de maneira que $\Psi_n(\mathbf{r}) = \hat{\tau}\tilde{\Psi}_n(\mathbf{r}) \Leftrightarrow \tilde{\Psi}_n(\mathbf{r}) = \hat{U}\Psi_n(\mathbf{r})$, com $\hat{\tau} = \hat{U}^{-1}$. Assim a função auxiliar $\tilde{\Psi}_n(\mathbf{r})$ é mapeada na função de onda física $\Psi_n(\mathbf{r})$.

Adotando a notação de Dirac escrevemos $|\Psi_n\rangle = \hat{\tau}|\tilde{\Psi}_n\rangle$. Partindo da condição de ortogonalidade das funções de onda de uma partícula, obtida com o método dos multiplicadores de Lagrange, e da minimização da energia $E[\Psi_n]$ da DFT, escrevemos as equações de Kohn-Sham:

$$H|\Psi_n\rangle = \varepsilon_n|\Psi_n\rangle \quad (2.45)$$

Da mesma maneira obtém-se uma equação semelhante,

$$\hat{\tau}^* H \hat{\tau} |\tilde{\Psi}_n\rangle = \hat{\tau}^* \hat{\tau} \varepsilon_n |\tilde{\Psi}_n\rangle \quad (2.46)$$

com a "hamiltoniana" dada por $\hat{\tau}^* H \hat{\tau}$, um operador $\hat{\tau}^* \hat{\tau}$ aparecendo, e as funções de onda $|\tilde{\Psi}_n\rangle$ suavizadas. Para isto definiremos adiante o operador de transformação $\hat{\tau}$.

2.2.2 Operador τ

Ψ e $\tilde{\Psi}$ coincidem fora das esferas atômicas de raio r_c . Então para construir o operador τ :

1. Resolvemos a Eq. de Schroedinger all-electron para átomos isolados obtendo as funções ϕ_i .

2. Suavizamos estas funções, eliminando os nós dentro das esferas atômicas. Obtemos assim as funções $\tilde{\phi}_i$.
3. Definimos as funções $\tilde{p}_i$, duais das funções $\tilde{\phi}_i$, ou seja tais que

$$\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{i,j} \quad (2.47)$$

4. Claro que se definirmos o operador

$$S = \sum_j \left(|\phi_j\rangle - |\tilde{\phi}_j\rangle \right) \langle \tilde{p}_j | \quad (2.48)$$

temos

$$S|\tilde{\phi}_i\rangle = |\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle \quad \text{ou} \quad |\phi_i\rangle = (1 + S)|\tilde{\phi}_i\rangle \quad (2.49)$$

5. Então convenientemente definimos

$$\hat{\tau} = I + \sum_i \left(|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle \right) \langle \tilde{p}_i | \quad (2.50)$$

2.2.3 A Eq. de Schroedinger para um elétron e o cálculo de observáveis

Tendo definido o operador $\hat{\tau}$

$$|\Psi_n\rangle = \hat{\tau}|\tilde{\Psi}_n\rangle \quad (2.51)$$

a Eq. de Schroedinger para a pseudofunção $\tilde{\Psi}$ passa a ser

$$\hat{\tau}^\dagger H \hat{\tau} |\tilde{\Psi}\rangle = \hat{\tau}^\dagger \hat{\tau} \varepsilon |\tilde{\Psi}\rangle \quad (2.52)$$

O operador $\hat{\tau}^\dagger H \hat{\tau}$, quando desenvolvido, contem, além do termo $-\nabla^2$ de energia cinética, um potencial efetivo com um termo local e um termo não local (desenvolvido em harmônicas esféricas), ambos suaves, mesmo para metais de transição.

Quanto aos valores médios das observáveis fazemos

$$\langle \Psi_n | A | \Psi_n \rangle = \langle \tilde{\Psi}_n | \hat{\tau}^\dagger A \hat{\tau} | \tilde{\Psi}_n \rangle \quad (2.53)$$

Na literatura especializada se encontra o cálculo de $\hat{\tau}^\dagger H \hat{\tau}$ e $\hat{\tau}^\dagger A \hat{\tau}$ em termos das funções atômicas ϕ_i e $\tilde{\phi}_i$, e dos projetores $\tilde{p}_i$. A grande vantagem do método PAW em relação aos métodos de pseudopotenciais é que permite restaurar a função de onda *all electron*.

2.2.4 Otimização da posição iônica

Estando feita a iteração eletrônica, pode ser necessário mover os íons nas direções das forças⁵. Com base no teorema de Hellman-Feynman

$$\frac{dE}{d\lambda} = \langle \psi_\nu | \frac{\partial H}{\partial \lambda} | \psi_\nu \rangle = \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle H \rangle_\nu \quad (2.54)$$

aplicado à *DFT*, com λ relacionado às coordenadas dos núcleos e $\mathbf{R}_\nu$ sendo a posição do íon ν , obtemos, a partir da relação

$$\mathbf{F} = -\nabla_{\mathbf{R}} E_0(\mathbf{R}) \quad (2.55)$$

a posição final do íon ν , que após cada otimização eletrônica, é movido até que a parte estrutural convirja também.

2.2.5 Código utilizado

Utilizamos o pacote *VASP – PAW* (*Vienna Ab-initio Simulation Package - Projector Augmented-Wave*) para cálculo de primeiros princípios dentro da teoria *SDFT* (*Spin Density Functional Theory*) [23] e da aproximação *GGA*, de Perdew e Wang [25]. Mencionamos que as integrais do espaço- k são calculadas segundo *Monkhorst e Pack* [27, 37]. Para alguns cálculos do CrN, ao final, utilizamos a aproximação *LDA* com pseudopotenciais Ceperley-Alder [38].

2.2.6 Implementação do PAW no VASP

G. Kresse e D. Joubert [39] implementam o *PAW* no *VASP*, um código de ondas planas que utiliza também os pseudopotenciais *ultrasoft*. Dessa maneira, é possível comparar os resultados dos dois métodos entre si, bem como com o *LAPW* (*Linearized Plane Augmented Wave*), que é um método *all electron*. Os resultados detalhados na ref. [39] mostram que os métodos se equivalem na maioria dos casos. Um problema mais sério ocorre para sistemas magnéticos

⁵Dependendo da estrutura cristalina e com base nas simetrias, mover os íons pode não ser necessário, ou seja, os átomos não relaxam. É o que acontece com a estrutura *zincblende* em nossos cálculos.

quando utilizamos o ultrasoft no *VASP*. Vamos apresentar abaixo a Tabela 2.1 com alguns resultados de cálculos para sistemas sólidos com magnetismo, extraída da ref. [39]:

2.3 Magnetismo em escala atômica

Nosso estudo envolve diretamente o estudo de propriedades magnéticas, já que tratamos de elementos metálicos de transição 3d, ou seja, com camada d incompleta e com magnetismo intrínseco. Queremos entender os efeitos das interações atômicas dentro do cristal, e faremos uma breve descrição do ferromagnetismo como tópico principal do nosso estudo magnético, e como objetivo em termos de resultados, para os binários magnéticos estudados.

Tabela 2.1: Tabela de comparação das constantes de rede (a), *bulk modulus* (B) e momento magnético (M_0) para Fe *bcc* FM, Fe *hcp* NM, Co *hcp* FM e Ni *fcc* FM calculados com *Projector Augmented Wave* (*PAW*), *Ultrasoft-Pseudopotential* ($US - PP$), e cálculos escalares relativísticos *Full potential Linearized Augmented Plane Wave* (*FLAPW*) (resultados com *GGA* entre parênteses).

		$a(\text{\AA})$	$B(\text{GPa})$	$M_0(\mu_B)$
bcc Fe (FM)	<i>FLAPW</i> [40, 41]	2.76 (2.83)	2.45 (1.89)	2.04 (2.17)
	<i>PAW</i>	2.75 (2.83)	2.47 (1.74)	2.00 (2.20)
	$US - AE$	2.75 (2.85)	2.37 (1.51)	2.08 (2.32)
hcp Fe (NM)	<i>FLAPW</i> [40, 41]	2.38 (2.43)	3.44 (2.91)	
	<i>PAW</i>	2.38 (2.43)	3.46 (2.85)	
	$US - AE$	2.38 (2.43)	3.46 (2.82)	
	$US - PP$	2.38 (2.43)	3.38 (2.78)	
hcp Co FM	<i>PAW</i>	2.43 (2.49)	2.73 (2.13)	1.51 (1.59)
	$US - PP$	2.43 (2.50)	2.67 (2.07)	1.52 (1.62)
fcc Ni (FM)	<i>FLAPW</i> [42]	(3.52)	(2.00)	(0.60)
	<i>PAW</i>	3.43 (3.52)	2.51 (1.94)	0.58 (0.61)
	$US - PP$	3.44 (3.53)	2.48 (1.94)	0.56 (0.62)

2.3.1 Magnetismo de bandas

Boa parte do desenvolvimento a seguir é baseado nas referências [43] e [44].

Em nosso trabalho o magnetismo é a entidade física que se mostra mais relevante nas configurações finais das energias dos sistemas. Além disso, também o magnetismo trata-se de um dos principais problemas para o desenvolvimento da física computacional como um todo.

É importante mencionar, dentro da teoria microscópica do magnetismo, a teoria do *magnetismo de banda*, que se aplica a materiais com elétrons não localizados, ou seja, que podem viajar pelo cristal, formando uma banda ou contínuo de energia. Em metais, há uma competição entre as energias de Coulomb (U) e cinética (K). Se $U > K$ há o magnetismo *localizado*; se $K > U$, trata-se de magnetismo *itinerante* ou magnetismo de banda. Como um exemplo, consideremos o gás de elétrons livres, ou gás ideal de Fermi. A partir da distribuição de Fermi, podemos obter a densidade de estados do gás ideal, dada por

$$D(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} = \text{Const.} E^{1/2} \quad (2.56)$$

Imaginando o gás de elétrons livres inserido em um campo magnético $\mathbf{B} = B_0 \mathbf{k}$ estático, o termo a mais na energia do sistema será $E_{mag} = |\mu_B B_0|$, e a hamiltoniana do sistema será dada por

$$H = H_e + H_{mag} = \frac{p^2}{2m} + 2\mu_B B_0 S_z \quad (2.57)$$

que pode ser dividida em duas, já que os autoestados do operador S_z podem ser $+1/2$ e $-1/2$

$$H = \begin{cases} \frac{p^2}{2m} + \mu_B B_0 \\ \frac{p^2}{2m} - \mu_B B_0 \end{cases} \quad (2.58)$$

de maneira que reescrevemos a densidade de estados, que é a função que nos fornece o número de estados com energia E , como

$$D(E) = \begin{cases} D(\varepsilon + \mu_B B_0) = \text{Const.} \left(\frac{p^2}{2m} + \mu_B B_0 \right)^{1/2} \\ D(\varepsilon - \mu_B B_0) = \text{Const.} \left(\frac{p^2}{2m} - \mu_B B_0 \right)^{1/2} \end{cases} \quad (2.59)$$

onde $\varepsilon = p^2/2m$. A magnetização M pode ser escrita como

$$M = \int_{-E_F}^{E_F} (D(\varepsilon + \mu_B B_0) - D(\varepsilon - \mu_B B_0)) d\varepsilon \quad (2.60)$$

e a energia,

$$E_{FM} = \int_{-\infty}^{E_F} (D(\varepsilon + \mu_B B_0) - D(\varepsilon - \mu_B B_0)) \varepsilon d\varepsilon - \frac{I_S M^2}{2} \quad (2.61)$$

onde I_S é a integral de troca de Stoner (parâmetro de Stoner) e $\frac{I_S M^2}{2}$ é a energia do campo molecular (Para um desenvolvimento completo, vide Cap. 8 da Ref. [43]). No modelo de elétrons livres, o campo aplicado faz com que haja um deslocamento dos níveis de energia, o que pode ser visto no gráfico de densidade de estados. No nível de Fermi haverá uma diferença no número de elétrons *spin up* e *spin down*, com energia E_F , ou seja, uma **polarização de *spin***, o que é a causa da existência de um momento magnético no material, de modo independente da temperatura, descrito pela suscetibilidade de Pauli χ_P ,

$$\chi_P = 2\mu_B^2 D(\varepsilon_F) \quad (2.62)$$

O modelo de Stoner é baseado na estatística de Fermi, e tem os seguintes postulados: (i) o magnetismo é devido à banda d incompleta; (ii) as energias de troca entram no termo devido ao campo molecular. A teoria de Stoner inclui as interações elétron-elétron, de maneira que essa energia é incluída no deslocamento das bandas, e a susceptibilidade de Pauli é realçada pelo fator de Stoner,

$$\chi_S = \chi_P \frac{1}{1 - I_S D(E_F)} \quad (2.63)$$

A quantidade I_S é o parâmetro de Stoner ou fator de troca de Stoner, que é uma quantidade que varia lentamente ao longo da tabela periódica. A susceptibilidade deve ser positiva no mínimo de energia. Olhando o denominador da Eq. 2.63, vem o critério de Stoner,

$$I_S D(E_F) > 1 \quad (2.64)$$

A condição para que o material seja FM é satisfazer o critério de Stoner. Se a susceptibilidade for negativa para $M = 0$, então teremos que $I_S D(E_F) > 1$.

Existem várias maneiras de calcular I_S . Por exemplo, dentro da aproximação *LDA*, dados os potenciais de troca-correlação para *spin-up* (v_{TC}^{up}) e *spin-down* (v_{TC}^{dw}), a diferença de energia ΔE é calculada como

$$\Delta E = \langle \psi | (v_{TC}^{up} - v_{TC}^{dw}) | \psi \rangle = I_S M \quad (2.65)$$

onde M é o momento magnético resultante.

Concentremo-nos agora em descrever qualitativamente a influência da pressão no magnetismo dos nossos materiais. Nos parágrafos anteriores mencionamos o magnetismo localizado e o magnetismo itinerante. Ambos sofrem efeitos da pressão, de maneiras diferentes. Podemos dizer que o magnetismo itinerante é mais sensível à aplicação de pressão no material, porque (i) à medida que aplicamos uma pressão, o volume diminui, causando uma maior interação dos elétrons de condução, ou seja, uma hibridização maior, o que acarreta um efeito de alargamento das bandas (vistas no gráfico de densidade de estados). Por conservação do número de elétrons, a intensidade do pico do gráfico de *DOS* fica menor, o que diminui a densidade de elétrons no nível de Fermi, podendo não satisfazer a condição de Stoner de ferromagnetismo, restando apenas o magnetismo localizado das camadas internas.

2.3.2 Meio-metais

Seria impossível imaginar, na época do surgimento do termo meio-metal [10] em 1983, suas possíveis aplicações tecnológicas. O descobrimento dessa nova classe de materiais - em que um canal de *spin* é metálico e o outro é semicondutor, combinando estas duas propriedades no mesmo material - foi feito com cálculos de estrutura eletrônica, até hoje a mais eficiente maneira de prever a meio-metalicidade de um sólido. Técnicas experimentais, em geral, falham devido principalmente a efeitos de superfície (o material pode ser meio-metálico no *bulk* mas não na superfície), temperatura (geralmente necessita ser muito baixa) e desordem no cristal [12]. Uma revisão teórico-experimental do assunto pode ser encontrada em [45]. Muito se discutiu sobre os tipos de meio-metais [11, 46], e recentemente meio-metais ferromagnéticos *zincblende* de CrAs sobre substratos de GaAs foram crescidos em *MBE* [47], confirmando a previsão teórica por cálculos *ab initio* de estrutura eletrônica [47, 48]. Efeitos de tensionamento biaxial sobre materiais preditos meio-metálicos também foram investigados [49]. O gráfico de densidade de estados por energia de um meio-metal apresenta necessariamente elétrons de apenas um dos canais de *spin* com energia de Fermi; em outras palavras, o nível de Fermi cruza apenas um dos canais de *spin* (metálico), sendo que, logicamente, cruza o *gap* do canal de *spin* semicondutor. Sendo assim, como temos no mesmo material apenas elétrons com *spin* em um sentido (*up* ou *down*) com energia de Fermi, há 100% de polarização de *spin* no nível de Fermi. A polarização no nível de Fermi que será levada em conta quando mencionadas as propriedades do sistema meio-metálico, ou qualquer sistema magnético, já que, considerando o caso ideal, as propriedades de transporte são para os elétrons de condução. É definida como:

$$P = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} \quad (2.66)$$

onde $N_{\downarrow}$ e $N_{\uparrow}$ são as densidades de estados de elétrons *spin down* e *spin up*, respectivamente. Para entendermos o momento magnético inteiro dos meio-metais, imaginemos que o número total de elétrons de valência uma célula unitária seja $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$. Se um conjunto de bandas $N_{\downarrow}$ totalmente ocupadas por elétrons, ou seja, um elétron por banda, então, se N é um número inteiro de elétrons, implica que $N_{\uparrow} = N - N_{\downarrow}$ seja inteiro. Portanto, $N_{\uparrow}$ é o número de elétrons que ocuparão as bandas de *spin up*, parcialmente ocupadas. O momento magnético inteiro surge da relação de desbalanceamento dos elétrons de diferentes *spins*, que fica evidente na relação $M = \mu_B(N_{\uparrow} - N_{\downarrow})$, que é um numero inteiro de magnetons de Bohr, o que difere de um metal comum, onde tanto as bandas de *spin up* quanto de *spin down* são parcialmente preenchidas. Mostraremos agora um esquema de um gráfico de densidade de estados de um material meio-metálico. Com isto, teremos tudo que precisamos. A Figura 2.2 mostra os gráficos esquemáticos de densidades de estados de um metal "normal" e de um metal ferromagnético. Notemos que o nível de Fermi transpassa os dois canais de *spin*.

Figura 2.2: Densidade de estados de: (a) Um metal e (b) Um metal ferromagnético, mostrando desbalanceamento entre *spin up* e *down*.

No entanto, observamos que no esquema da densidade de estados de um meio-metal o nível de Fermi transpassa apenas um dos canais de *spin* (no caso, o *up*).

Veremos em nossos resultados as mesmas características básicas descritas acima. Analisaremos, além das densidades de estados, também algumas estruturas de bandas de alguns dos nossos materiais, notadamente o *CrN* e o *VN* nas suas fases *zincblende*.

Figura 2.3: Esquema mostrando a densidade de estados de um meio-metal, quando somente existe um tipo de *spin* ocupando o nível de Fermi.

2.4 Constantes elásticas e tensionamentos hidrostático e biaxial

Cálculos de primeiros princípios podem servir para prever propriedades básicas de materiais, como constantes elásticas. Em nossos cálculos, minimizamos a energia dos materiais em questão com pequenas variações do parâmetro de rede. Traduzimos o processo como um tensionamento **hidrostático** nos materiais, ou seja, simulamos a aplicação de uma pressão sobre as superfícies dos mesmos, em planos determinados, de tal maneira que se conservasse a sua forma estrutural. Vamos ilustrar o conceito com a Figura 2.4.

O tensionamento hidrostático permite que estudemos as propriedades eletrônicas de um dado material quando afastado da sua condição de mínimo de energia, ou seja, afastado do seu estado fundamental, mantendo as simetrias cristalinas [50].

Podemos inferir que uma alteração da condição periódica de equilíbrio acarretará uma alteração na estrutura eletrônica (e também magnética) do material. Vimos na seção (2.3.1) o efeito do tensionamento hidrostático no magnetismo. Por ora, mencionemos a importância do estudo do tensionamento hidrostático quando tratamos de **inclusões** ou *clusters* (aglomerados) de um de nossos binários (VN, CrN, MnN, FeN, CoN) em uma matriz de um material com constante de rede diferente daquelas do material hospedado na mesma. Experimentalmente é interessante notar, através da caracterização por microscopia de materiais crescidos com as diversas técnicas de crescimento ⁶(ver seção 2.4.2) o surgimento de tais *clusters*. Tal pesquisa sobre crescimento de filmes finos e estruturas nanométricas crescidas sobre substratos semicondutores,

⁶MOCVD, sputtering, liquid phase epitaxy, CVD, vacuum evaporation e MBE

Figura 2.4: Esquema mostrando a atuação das pressões no tensionamento hidrostático.

e também as pesquisas em dopagem de semicondutores em que os aglomerados de nitretos de metais de transição podem se formar por precipitação, motivam nosso estudo das propriedades de tais nitretos sob tensionamento hidrostático e biaxial. A figura 2.5 é uma imagem de *SEM* (*Scanning Eletronic Microscope*) de uma liga quaternária de $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$ [1], com $x = 0.026$ e $y = 0.124$ onde aglomerados de aproximadamente 10-100 *nm* são observados em contraste escuro.

Figura 2.5: Imagem de SEM da liga $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$ (da ref. [1]).

2.4.1 Equação de Murnaghan

A *priori*, as constantes elásticas são válidas em torno da posição de equilíbrio do sólido, isto é, perto do mínimo de energia. Estas constantes são as determinadas em nosso trabalho para a fase *zincblende* dos nitretos de MT. Uma pergunta surge: são as constantes realmente constantes? F. D. Murnaghan [51] desenvolveu uma equação sofisticada - e no sentido geral, mais física - que é capaz de decrever o comportamento da energia em uma posição fora do equilíbrio, segundo um deslocamento infinitesimal. Em outras palavras, não necessita mais o sólido estar perto da sua condição de mínima energia para que exista uma lei física capaz de descrever seu comportamento sob uma pressão. A palavra *constante* significa que ela não depende do incremento da pressão. Murnaghan mostrou que *sim*, as "constantes elásticas" dependem da pressão inicial, e que a lei de Hooke é limitada em sua aplicabilidade. A dedução segue abaixo:

Considerando a posição de equilíbrio de um sólido, sua energia varia com o quadrado da pequena variação de volume. Um modelo simples seria

$$F = F_0 + 0.5B_0 \frac{(V - V_0)^2}{V_0} \quad (2.67)$$

onde B_0 é o valor do *bulk modulus* quando a pressão é nula.

A pressão é dada por

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (2.68)$$

e o *bulk modulus* é dado por

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Rightarrow -\frac{\partial V}{V} = \frac{\partial P}{B} \quad (2.69)$$

A derivada do *bulk modulus* não varia muito com a pressão. Podemos escrever $B = B_0 + B_1P$ e assumir $B = B_0$. Integrando (2.69) obtemos

$$\int_{V_0}^V -\frac{dV}{V} = \int_0^P \frac{dP}{B} = \int_0^P \frac{dP}{B_0 + B_1P} \quad (2.70)$$

Mas,

$$\int_{V_0}^V -\frac{dV}{V} = \ln \left(\frac{V_0}{V} \right) \quad (2.71)$$

$$\int_0^P \frac{dP}{B_0 + B_1 P} = \ln \left(\frac{B_0 + B_1 P}{B_0} \right)^{\frac{1}{B_1}} \quad (2.72)$$

Então, igualando (2.71) e (2.72) temos

$$\frac{V_0}{V} = \left(\frac{B_0 + B_1 P}{B_0} \right)^{\frac{1}{B_1}} \Rightarrow \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_1} = \frac{B_0 + B_1 P}{B_0} \quad (2.73)$$

Isolando P obtemos

$$P = \frac{B_0}{B_1} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_1} - 1 \right] \quad (2.74)$$

Escrevendo o diferencial da energia como $df = -PdV$ e integrando:

$$F - F_0 = - \int_{V_0}^V PdV = - \frac{B_0}{B_1} \int_{V_0}^V \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_1} - 1 \right] dV \quad (2.75)$$

Resolvendo a integral e rearranjando os termos com um pouco de álgebra chegamos à **equação de Murnaghan**:

$$F = \frac{B_0 V}{B_1 (B_1 - 1)} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_1} + B_1 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) - 1 \right] + F_0 \quad (2.76)$$

2.4.2 Crescimento epitaxial por MBE e tensionamento biaxial

Antes de descrevermos a teoria das constantes elásticas, é importante descrevermos o conceito de **tensionamento biaxial** (planar), que é o que fundamentalmente desejamos quando idealizamos um material e suas propriedades, seja como um filme fino, seja em uma **heteroestrutura**. O aparelho de *MBE* (*Molecular Beam Epitaxy*) resume-se basicamente em uma câmara de ultra-alto vácuo (da ordem de 10^{-11} mmHg) e um sistema de células de efusão contendo os elementos químicos a serem utilizados no crescimento das heteroestruturas. No crescimento do cristal a deposição das camadas se dá a uma taxa muito lenta, de aproximadamente $1\mu\text{m/h}$. Existem muitas variações de fenômenos que podem ocorrer no crescimento epitaxial em *MBE*, como influência do substrato sobre o qual os átomos serão depositados para formarem o filme. É esperado que o filme tenha a mesma estrutura cristalina daquela do substrato. Muitos efeitos podem ocorrer no crescimento epitaxial. O parâmetro de rede (ou constante de rede) é um fator importante, pois é o que vai provocar o **tensionamento** das camadas epitaxiais. Isso ocorre devido à diferença de constantes de rede do substrato e do

material a ser crescido. Existem três modos nos quais a camada epitaxial pode acomodar-se sobre o substrato:

- (i) Perfeitamente tensionada;
- (ii) Parcialmente relaxada;
- (iii) Totalmente relaxada.

O que nos interessa é o crescimento em que o filme fica perfeitamente tensionado, ou seja, a constante de rede da camada epitaxial adquire o mesmo valor da constante de rede do substrato. Isto pode levar ao surgimento de tensões ou não. Tudo depende do fato da constante de rede do filme a ser crescido coincidir ou não com a constante de rede do substrato. Vamos ilustrar o crescimento do tipo (i):

Figura 2.6: Esquema do processo de tensionamento biaxial.

Vamos denominar aqui algumas consequências do tensionamento biaxial, quando a camada crescida é menor que uma dada espessura crítica. Observamos da figura 2.6 que, como consequência do estiramento da constante de rede do filme no plano do substrato, ocorre uma diminuição da constante de rede na direção perpendicular ao crescimento do mesmo. No caso de uma compressão ocorreria o efeito inverso, ou seja, um aumento da constante de rede perpendicular. A tensão biaxial é a soma das tensões hidrostática e uniaxial.

Para um cristal cúbico sujeito a um tensionamento, perto do equilíbrio, vale a

Figura 2.7: Estiramento e compressão biaxial provocadas pela não coincidência dos parâmetros de rede do filme e do substrato.

Lei de Hooke simplificada da seguinte forma:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{12} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{23} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{12} \\ \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{23} \end{bmatrix} \quad (2.77)$$

Escrevendo a energia como [52]:

$$E = \frac{1}{2}C_{11}(\varepsilon_{11}^2 + \varepsilon_{22}^2 + \varepsilon_{33}^2) + C_{12}(\varepsilon_{11}\varepsilon_{22} + \varepsilon_{11}\varepsilon_{33} + \varepsilon_{22}\varepsilon_{33}) + \frac{1}{2}C_{44}(\varepsilon_{12}^2 + \varepsilon_{13}^2 + \varepsilon_{23}^2) \quad (2.78)$$

de onde tiramos que

$$\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{11}} = C_{11}\varepsilon_{11} + C_{12}\varepsilon_{22} + C_{12}\varepsilon_{33} = \sigma_{11} \quad (2.79a)$$

$$\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{22}} = C_{11}\varepsilon_{22} + C_{12}\varepsilon_{11} + C_{12}\varepsilon_{33} = \sigma_{22} \quad (2.79b)$$

$$\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{33}} = C_{11}\varepsilon_{33} + C_{12}\varepsilon_{11} + C_{12}\varepsilon_{22} = \sigma_{33} \quad (2.79c)$$

$$\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{12}} = C_{44}\varepsilon_{12} = \sigma_{12} \quad (2.79d)$$

$$\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{13}} = C_{44}\varepsilon_{13} = \sigma_{13} \quad (2.79e)$$

$$\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{23}} = C_{44} \varepsilon_{23} = \sigma_{23} \quad (2.79f)$$

Vamos considerar o tensionamento biaxial. Como na direção perpendicular não há tensão, então $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{\parallel}$ e $\sigma_{33} = \sigma_{\perp}$. Do mesmo modo, $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = \varepsilon_{\parallel}$ e $\varepsilon_{33} = \varepsilon_{\perp}$. Como $\varepsilon_{12} = \varepsilon_{13} = \varepsilon_{23} = 0$, as equações (2.79b) e (2.79c) nos fornecem:

$$\begin{cases} \sigma_{\parallel} = \varepsilon_{\parallel}(C_{11} + C_{12}) + \varepsilon_{\perp}C_{12} & \text{(i)} \\ \sigma_{\perp} = 2C_{12}\varepsilon_{\parallel} + C_{11}\varepsilon_{\perp} & \text{(ii)} \end{cases} \quad (2.80)$$

Como mencionamos, não há tensão na componente perpendicular, o que leva a $\sigma_{\perp} = 0$ e

$$\varepsilon_{\perp} = -\frac{2C_{12}\varepsilon_{\parallel}}{C_{11}} \quad (2.81)$$

A deformação na direção perpendicular é escrita como

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{a_s - a_c}{a_c} \quad (2.82)$$

onde a_s é a constante de rede do substrato e a_c é a constante de rede (no equilíbrio) do material a ser crescido epitaxialmente. Na medida que as camadas são crescidas como filme fino sobre o substrato, o filme pode ser caracterizado em sua geometria com um $a_{\parallel} = a_s$ e um $a_{\perp}$, que é a nova constante de rede, na direção perpendicular ao plano do substrato (e portanto, paralela à direção de crescimento), dada por

$$a_{\perp} = a_c (1 + \varepsilon_{\perp}) \quad (2.83)$$

Tal informação será de grande valia quando mencionarmos a utilidade das constantes elásticas em nossa minimização do *CrN zincblende* (Capítulo 3).

Para o cálculo das constantes elásticas consideramos o seguinte [53]: A energia elástica por volume de um material sob tensionamento é dada por

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 C_{ij} e_i e_j \quad (2.84)$$

onde V é o volume da célula unitária em seu estado fundamental, ou seja, não tensionada. ΔE é o incremento na energia, provocado pelo vetor de tensionamento dado por $\mathbf{e} = (e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6)$. Vamos analisar o caso de uma célula cúbica. Os

vetores primitivos $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ são transformados nos vetores $\mathbf{a}'_1, \mathbf{a}'_2, \mathbf{a}'_3$ sob tensionamento dado pelo vetor $\boldsymbol{\varepsilon}$ da seguinte maneira:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{a}'_1 \\ \mathbf{a}'_2 \\ \mathbf{a}'_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \\ \mathbf{a}_3 \end{bmatrix} \cdot (\mathbf{I} + \boldsymbol{\varepsilon}) \quad (2.85)$$

Podemos obter C_{11} aplicando um tensionamento $[100]$, fazendo o vetor $\mathbf{e}$ da forma $(\delta, 0, 0, 0, 0, 0)$ e aplicando-o na transformação dos vetores primitivos, obtendo, a partir da equação 2.84,

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{1}{2} C_{11} \delta^2 \quad (2.86)$$

De maneira semelhante, obtemos C_{12} e C_{44} , aplicando os vetores $(\delta, \delta, 0, 0, 0, 0)$ ($[100]$ e $[010]$) e $(0, 0, 0, 0, 0, \delta)$ ($[110]$), respectivamente:

$$\frac{\Delta E}{V} = (C_{11} + C_{12}) \delta^2 \quad (2.87)$$

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{1}{2} C_{44} \delta^2 \quad (2.88)$$

Capítulo 3

Resultados

Os nitretos de metais de transição (MT) 3d têm sido extensivamente estudados, teórica e experimentalmente [16, 19, 21, 54–57], mostrando-se materiais com características superiores para diversas aplicações, como alta dureza, alta coercividade [58], alto ponto de fusão, boa condutividade elétrica, e chegando a propriedades supercondutoras [59]. Porém, a gama de aplicabilidade dos nitretos tem aumentado com a possibilidade de maior exploração de seu magnetismo com o desenvolvimento da eletrônica de *spin*, ou *spintrônica* [60]. É grande a preocupação em analisar a possibilidade da fabricação de heteroestruturas, que são camadas alternadas de um semicondutor comum na tecnologia atual com um nitreto de MT, e são unidades constitutivas de muitos dispositivos semicondutores. Nesse sentido emerge a possibilidade de aplicação de heteroestruturas magnéticas na spintrônica. Também é interessante tecnologicamente o crescimento dos filmes finos de nitretos de MT sobre substratos de estrutura *zb* e *w* [14], já que uma camada bidimensional tem propriedades magnéticas e eletrônicas diferentes do material *bulk*, e a fabricação de filmes finos de nitretos magnéticos é potencialmente útil para injeção de *spin* em superredes [49]. Ressaltamos que, apesar de haver controvérsias sobre quais estruturas provêm os estados fundamentais dos nitretos estudados [61], tal fato é de importância relativa, pois estamos interessados em aplicações dos resultados obtidos para a engenharia de ligas, filmes e heteroestruturas envolvendo os MT e outros nitretos como InN, AlN e GaN. Por isso a escolha dessas estruturas. O CoN e o FeN já foram sintetizados nas estruturas *rocksalt* e *zb* [18, 62, 63]. O CrN é conhecido há décadas na estrutura *rocksalt* [64] e é AFM. O VN é mais sintetizado como filme fino [65], é um metal com estrutura *rocksalt* à temperatura ambiente [66].

Dois critérios são os mais importantes para que um material seja útil na spintrônica. Primeiro, que mantenha o ferromagnetismo a temperaturas que possibilitem uso prático (alta temperatura de Curie, T_C). Um segundo critério vantajoso seria se o material em questão já

tivesse uma base tecnológica em outras aplicações [67]. Seguindo o interesse em encontrar bons candidatos a materiais aplicáveis em processos spintrônicos, outra propriedade interessante é a meio-metalicidade, quando há 100% de polarização de *spin* no nível de Fermi, o que é um ponto de partida extremamente interessante para injeção eficiente de *spin*. O estado FM com alta polarização de *spin* já foi conseguido à temperatura ambiente. [47]. Conseguir um material meio-metálico com alta T_C seria o próximo (e enorme) passo.

Em nosso estudo objetivamos as propriedades do estado fundamental, bem como os efeitos de tensionamento dos nitretos magnéticos nas estruturas *w* e *zb*, com foco no entendimento de seu comportamento magnético e eletrônico com a variação da constante de rede. Tal procedimento é necessário pois, quando há ferromagnetismo em semicondutores dopados com metais de transição, pode haver formação de fases secundárias, que podem encontrar-se sob forma de cristais nanométricos e apresentar propriedades diferentes daquelas que apresentariam no seu estado fundamental, sendo que tensionamentos hidrostáticos podem estar sendo aplicados pela matriz cristalográfica do semicondutor em que o nanocristal se encontra [49]. Por exemplo, os nitretos de MT podem existir como inclusões dentro das ligas. Quando consideramos a liga $TM_{1-x}Ga_xN$, o $TM = (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni)$ é um dos limites da mesma, quando $x = 0$.

Estudamos o tensionamento hidrostático do VN, CrN, FeN e CoN, e agregamos também resultados do MnN previamente obtidos [13]. Mencionamos os SMD no Capítulo 1, onde um semicondutor é dopado com um metal de transição. Porém, há controvérsias sobre a homogeneidade das ligas ternárias como GaMnN e GaCrN, sendo possível que o ferromagnetismo observado seja originado de aglomerados formados de metais de transição em torno de N, (Mn_4N , por exemplo) [68]. O mesmo pode ocorrer por dopagem com outros metais de transição [69].

Os nitretos de MT são conhecidos por serem candidatos a materiais superduros (baixa compressibilidade). As constantes elásticas na fase *zb* foram calculadas, bem como seus *bulk moduli* que, pelos nossos conhecimentos, somente foi calculado para o FeN [70]. O CrN é um dos materiais mais utilizados na tecnologia de recobrimento de superfícies, já que os filmes finos deste material possuem grande dureza [71], bem como ferromagnetismo, como compostos como filmes finos de $Ga_{1-x}Cr_xN$ [72]. Alguns nitretos semicondutores do grupo III são usados como materiais em optoeletrônica, *LEDs* e *lasers* e inúmeras outras aplicações, pois suportam altas temperaturas devido à forte ligação com o N. O silício e outros semicondutores convencionais do grupo III-V não possuem um *gap* de energia suficientemente largo para serem úteis em dispositivos optoeletrônicos na região do azul e violeta do espectro eletromagnético. O InN e o AlN formam ligas com o GaN, o que permite um ajuste do *gap* e, conseqüentemente,

dos comprimentos de onda emitidos. Alguns nitretos, como o AlN e o GaN, cristalizam na estrutura w ¹. O InN também existe na estrutura w . Porém, sabe-se que os nitretos de MT têm estrutura *rocksalt* na sua maioria [62, 63, 66]. Os resultados do CrN foram animadores, já que foi previsto para o material um alto momento magnético e propriedades meio-metálicas com tensionamento hidrostático, tanto na fase zb quanto na w . Na sequência das análises, o crescente interesse nas propriedades magnéticas com o tensionamento biaxial gerou um replanejamento dos estudos. Concentrando-nos no CrN, obtivemos resultados das propriedades de tensionamento biaxial nas estruturas zb e *rocksalt*. Finalizamos nosso estudo com um cálculo de tensionamento biaxial e cálculos comparativos dos funcionais *LDA* e *GGA*.

Consideramos aqui algumas observações importantes: indicamos nos gráficos ao longo do capítulo as legendas FM, AFM e NM, indicando os estados ferromagnético, antiferromagnético e não-magnético, respectivamente. Porém, referimo-nos como FM, AFM e NM às configurações iniciais dos *spins* dos átomos, já que a intenção inicial era a de calcular as energias de tais estados. Porém, muitos cálculos com configurações iniciais AFM, por exemplo, convergem para sistemas cujos átomos magnéticos não possuem magnetismo local, e o momento magnético total é nulo. Em outras palavras, tais sistemas convergem para o estado NM, ainda que suas configurações iniciais tenham sido AFM (ou, eventualmente, FM). As energias/momentos magnéticos são em geral, energias por par MT-N, MT = Cr, V, Fe, Co.

3.1 Estado Fundamental e Tensionamento Hidrostático

3.1.1 Teste dos pontos k :

A princípio queremos trabalhar de forma computacionalmente otimizada. Sabemos que cálculos *ab-initio* requerem grande capacidade computacional. Iniciamos por realizar testes para obter um número mínimo de pontos k 's para o qual a energia já esta convergida (Seção 2.1.3). Isto minimiza assim o custo computacional. Realizamos um teste para o CrN com uma célula cúbica de quatro átomos e constante de rede 4.4 Å, com configuração antiferromagnética (AFM). Pelo teste, chegamos a conclusão que uma malha de 8x8x8 pontos k 's especiais do método de Monkhorst-Pack (Sec: 2.1.3), (Figura 3.1(a)) é razoável para boa integração da ZB (Eq. 2.33). Adotamos a convergência dentro de 0.05 eV, razão pela qual adotamos um valor bem diferente

¹Sofrem transição para a estrutura cúbica de face centrada sob pressão hidrostática [57]

para o VN (14x14x14) (para uma maior segurança) 3.1(b). Da mesma maneira, procedemos para os outros materiais. Os resultados estão todos organizados na Tabela 3.1.

(a) Teste de pontos k do CrN (b) Teste de pontos k do VN

Figura 3.1: Testes para determinação dos pontos k para a convergência da energia total. Na figura, exemplos do (a)CrN e (b)VN, com 8x8x8 e 14x14x14 pontos k , respectivamente, convergidos dentro da faixa de 0.05 eV.

3.1.2 Teste da energia de corte:

A energia de corte para a base de ondas planas é dada em eV, e todas as ondas planas com energia cinética menor que E_{corte} são incluídas na base (Eq. 2.31). Temos que truncar a expansão em algum ponto, e nos certificar que para esta energia de corte a energia total já estaria convergida (Sec. 2.1.3).

Pela Figura (3.2) vemos que a energia total atinge um patamar estável, e com segurança admitimos para os nossos cálculos uma energia de corte de 260eV para o CoN-zb. Os resultados do teste de energia de corte constam na Tabela 3.1.

3.1.3 Minimização da constante de rede

Estudo dos nitretos magnéticos na estrutura *zincblende*

Minimizamos as energias em função das constantes de rede da estrutura *zb* dos nitretos magnéticos (Figura 3.3). Consideramos dois casos de antiferromagnetismo. O AFM [100] e [111], configurados sempre como planos alternados de átomos magnéticos (MT). Cada plano

Figura 3.2: Gráfico do teste da energia de corte (Célula AFM com 4 átomos), com a variação da energia total em função da energia de corte. O valor utilizado foi 280 eV.

Tabela 3.1: Tabela com os pontos k utilizados em cada sistema, energia de corte (eV), pseudopotencial e raio covalente do metal de transição (em unidades atômicas). O raio covalente é utilizado em cálculos magnéticos com projeção de *spin*, e para obtenção do momento magnético local de cada átomo. O valor de raio covalente utilizado para o N é 0.75 u.a.

Material	Pontos k	En. corte (eV)	Pseudopot.	R_{cov} do MT(u.a.) [73]
VN	14x14x14	300	$p^6d^4s^1$	1.25
CrN	8x8x8	280	$p^6d^5s^1$	1.27
FeN	10x10x10	300	$3pd^7s^1$	1.25
CoN	11x11x11	260	d^8s^1	1.26

possui os *spins* dos átomos magnéticos alinhados em uma direção. Ou seja, um plano somente com átomos *spin up* e outro com átomos *spin down*, alternadamente. As direções cristalinas $[100]$ e $[111]$ são triviais, e estão mostradas na Figura 3.3.

Figura 3.3: Esquema da estrutura zincblende, com as direções $[100]$ e $[111]$.

Como resultado das minimizações de energia em função das constantes de rede, apresentamos na Tabela 3.2 o resumo de nossos resultados para a fase *w* e *zb*, para os diversos nitretos de MT calculados, notadamente VN, CrN, FeN e CoN. Na primeira coluna apresentamos as configurações magnéticas calculadas. Seguem constante de rede (a), em ângstrons, energias mínimas (E) em elétron-volts por par de átomos e a magnetização total/local por átomo (em magnetons de Bohr). A última coluna representa as diferenças de energia, tomando como referência a energia do estado *zb* FM. Adotaremos, para as próximas tabelas do capítulo, a mesma representação. Os momentos magnéticos locais apresentados ao longo do texto foram calculados utilizando a esfera em torno dos átomos, com raios iguais aos raios covalentes dos mesmos. A Figura (3.4(b)) mostra os resultados para a minimização da constante de rede para o CrN-zb. Notemos que as diferenças de energia para o caso não-magnético aumentam com o volume da célula. Podemos perceber da Figura (3.4(b)) que o estado FM perdura como sendo o de mais baixa energia em toda a faixa de tensionamento hidrostático que calculamos, não havendo mudança do estado FM para outro com a variação da constante de rede. Em outras palavras, na faixa de constante de rede calculada o sistema mantém-se no estado FM. Isso pode ser verificado na Figura (3.5(b)), onde mostramos a diferença entre os estados FM e o AFM $[111]$. Os resultados são melhor comentados na Sec. 3.1.4. Para o VN (Figura 3.4(d)), o estado fundamental é o AFM $[111]$, e a diferença entre o estado FM e AFM aumenta com

o tensionamento, mas em escala de energia menor. No mínimo do CrN temos uma diferença de 57 meV do estado FM (fundamental) para o AFM[111]. Já para o VN essa diferença é de 16 meV, o momento total é $0.63 \mu_B$, e o local é $0.47 \mu_B$ para o estado FM, e $0.43 \mu_B$ para o AFM[111] (momentos por átomo de MT). Há ainda uma transição do estado AFM[111] para o FM por volta de 4.65 Å.

O CoN apresenta momento magnético total praticamente nulo em seu estado fundamental. Há um momento magnético local de $0.05 \mu_B$ no arranjo AFM[100]. O mesmo acontece para o FeN (Figura 3.5(c)). Porém, o FeN também apresenta momento local $0.03 \mu_B$ para o arranjo FM. As Figuras 3.5(a) e 3.5(c) mostram diferenças muito pequenas em energia, da ordem de 1 meV e 0.1 meV, respectivamente, de maneira que podemos considerar irrelevantes e dentro da imprecisão do cálculo.

Para o CrN, entre os estados AFM considerados há uma transição perto da constante de rede mínima 4.4 Å. O ordenamento magnético AFM[100] é preferencial, e o AFM[111] passa a ser preferencial perto da constante de rede de mínimo de energia.

A constante de rede obtida do CrN-zb em sua fase FM é 4.4 Å, no mínimo de energia de -18.765 eV/par. Para o CrN há a transição para o estado meio-metálico com o aumento da constante de rede em aproximadamente 12% da constante de rede teórica para o zb FM, ou seja, na constante de rede do InN (4.98 Å). O mesmo procedimento sistemático foi feito para estudar os outros metais de transição. A Figura (3.6) mostra a transição do momento magnético com o tensionamento hidrostático dos nitretos de MT estudados. O patamar de momento magnético inteiro é uma indicação de que o material é um meio-metal, que deve ser confirmado com o estudo da polarização de *spin* no nível de Fermi, ou observação do gráfico de densidade de estados (*DOS*) obtido para a constante de rede em que o material é supostamente meio-metálico.

Olhando os nitretos de MT em uma faixa pequena de constantes de rede de mínima energia vemos que uma pequena variação da constante de rede causa efeitos diferentes no magnetismo dos diversos sistemas. O CrN é o que possui uma maior sensibilidade à aplicação de uma pressão hidrostática, sendo que o FeN ($a = 4.242$ Å) e o CoN ($a = 4.264$ Å) possuem magnetização nula em seus estados fundamentais, e demoram para mostrar variação do momento magnético total com o tensionamento, o que só vai ocorrer por volta de 4.6 Å e 4.8 Å, respectivamente. Uma característica muito interessante que ocorre com os sistemas zb estudados é a transição para o estado meio-metálico. Incluímos os valores do MnN da Ref. [13]. Observamos a transição para o estado meio-metálico, quando apresentam, na sequência dos tensionamentos com aumento

Tabela 3.2: Tabela geral dos nitretos de MT, zb e w . Organizamos as colunas em material, estrutura cristalina, ordenamento magnético, constante de rede, razão c/a , momento magnético total, momento magnético local e diferença de energia para o estado zb -FM. $\Delta E = E_{zb}(FM) - E_i$, onde $i = NM, AFM, AFM[111], AFM[100]$.

Material	Estr.	O. M.	$a(\text{\AA})$	c/a	$\mu_T(\mu_B)$	$\mu_L(\mu_B)$	$\Delta E(eV)$
VN	ZB	NM	4.442				-0.001
		FM	4.449		0.63	0.47	0.000
		AFM[100]	4.439			0.02	-0.001
		AFM[111]	4.451			0.43	-0.016
	WZ	NM	3.018	1.82			0.056
		FM	3.017	1.82	0.00	0.00	0.056
		AFM	3.017	1.82		0.02	0.056
CrN	ZB	NM	4.340				0.235
		FM	4.398		1.87	1.43	0.000
		AFM[100]	4.388			1.18	0.064
		AFM[111]	4.404			1.33	0.057
	WZ	NM	2.957	1.81			0.347
		FM	3.107	1.65	1.94	1.46	0.233
		AFM	3.061	1.71		1.38	0.219
FeN	ZB	NM	4.244				0.000
		FM	4.242		0.03	0.00	0.000
		AFM[100]	4.242			0.00	0.000
		AFM[111]	4.241			0.00	0.000
	WZ	NM	2.963	1.71			0.221
		FM	2.963	1.71	0.00	0.00	0.221
		AFM	2.963	1.71		0.00	0.221
CoN	ZB	NM	4.264				0.000
		FM	4.264		0.00	0.00	0.000
		AFM[100]	4.263			0.05	0.000
		AFM[111]	4.264			0.00	0.000
	WZ	NM	2.941	1.77			0.117
		FM	2.941	1.77	0.00	0.00	0.116
		AFM	2.941	1.77		0.00	0.117

(a) CoN-zb

(c) FeN-zb

(b) CrN-zb

(d) VN-zb

Figura 3.4: Minimizações das constantes de rede do CoN, CrN, FeN e VN *zb*. Podemos distinguir as linhas apenas para o CrN e VN, pois possuem magnetismo no estado fundamental. Ajustes feitos com a equação de estado de Murnaghan. A legenda mostra o NM (linha preta), FM (azul), AFM[100] (vermelha) e AFM[111] (verde).

Figura 3.5: Gráficos mostrando as diferenças de energia entre o estado FM AFM para as estruturas *zb*: (a)CoN (b)CrN, (c)FeN e (d)VN. Acima da linha pontilhada temos a configuração FM.

Figura 3.6: Estudo do momento magnético dos nitretos de MT. Observamos a transição para o estado meio-metálico, quando apresentam, na sequência dos tensionamentos com aumento dos volumes, momentos inteiros iguais a 2, 4, 3, 5 e 6 μ_B , para o VN, MnN, CrN, FeN e CoN, respectivamente.

do volumes, momentos inteiros iguais a 2, 4, 3, 5 e 6 μ_B , para o VN, MnN, CrN, FeN e CoN, respectivamente. Não atingimos convergência no cálculo do CoN, possivelmente devido ao fato que o volume estaria bem acima do volume de equilíbrio. Nessa situação, é necessário um número muito grande de ondas planas, e portanto precisaríamos aumentar muito a energia de corte. A Tabela 3.2 mostra todos os resultados do estado fundamental para as estruturas *zb* e *w*, descrita adiante.

Estudo dos nitretos magnéticos na estrutura *wurzita*

A estrutura *w* (Figura 3.7) deriva da estrutura hexagonal simples, que possui vetores primitivos dados por $\mathbf{a}_1 = a\hat{x}$, $\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}\hat{x} + \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{y}$, $\mathbf{a}_3 = c\hat{z}$, sendo que $\mathbf{a}_1$ e $\mathbf{a}_2$ estão no plano $x - y$ e geram uma rede triangular e $\mathbf{a}_3$ estabelece a distância c entre os planos. Existe uma razão c/a , que assume o valor 1.63299 quando há o empacotamento ideal de esferas idênticas (representando os átomos) (Ref. [74]). Para tal estrutura, consideramos apenas um tipo de antiferromagnetismo, sendo este dado por planos cristalinos alternadamente com elemento magnético com *spin up* e *down* na direção $\mathbf{z}$. Nesta estrutura, como consideramos graus de liberdade em duas direções cristalinas - no plano de crescimento e perpendicular a este - e a razão c/a como sendo ajustável, então a minimização se deu em duas etapas. Primeiramente, minimizamos c/a para cada valor

de constante de rede a , para finalmente encontrarmos a curva de energia E vs a (Figura 3.8). Todos os ajustes foram feitos utilizando a equação de Murnaghan [51].

Figura 3.7: Estrutura *wurzita* mostrando um antiferromagnetismo.

A Figura (3.8) mostra as minimizações para o CrN-*w* FM (a) e AFM (b). Também minimizamos o parâmetro c/a . A priori não sabemos se a aproximação $c/a = 1.63299 = \sqrt{8/3}$ é razoável, sendo que o mais próximo que chegamos do valor ideal foi no cálculo de minimização para a configuração FM, com $c/a = 1.65$. Para os cálculos na estrutura *w* utilizamos os mesmos parâmetros de testes feitos para a *zb*, de pontos k e energia de corte, já que as células têm volume próximo.

Figura 3.8: Minimizações das energias em função das constantes de rede do CrN-*w* AFM (a) e FM (b).

Figura 3.9: Minimizações das constantes de rede do CoN, FeN e VN *w*. Os ajustes foram feitos com a equação de estado de Murnaghan. As curvas de ajuste dos estados FM e AFM estão praticamente sobrepostas, devido ao fato dos cálculos terem apresentado a mesma convergência para o estado NM, apresentando a mesma energia que este, dentro da faixa de constantes de rede calculadas.

Semelhantemente ao caso da estrutura zb , estudamos a transição magnética com a variação da constante de rede para a estrutura w FM. Aqui não verificamos a transição para meio-metal para a faixa de constantes de rede estudadas. (Figura 3.10).

Figura 3.10: Momento magnético total do CrN- w em função da constante de rede, quando o momento total por átomo de Cr chega próximo de $2.0\mu_B$.

A Tabela (3.2) apresenta o resumo geral dos resultados para os nitretos de MT nas fases w e zb , com colunas para configuração magnética, constante de rede, c/a , momento total e local, diferença de energia para o estado zb FM, nas unidades indicadas. A constante de rede mínima para o CrN- w se deu para o caso NM, e a energia mínima se deu para a configuração AFM, com diferença de energia total de 27 meV . Os nitretos magnéticos na estrutura w têm sempre energia mais alta, quando comparados com os zb , nos cálculos de energia total no estado fundamental.

Para fins de comparação, apresentamos abaixo a Tabela 3.3 com os resultados para o CrN- w , juntamente com os dados da referência [2].

Para o CrN, M. S. Miao e Walter R. L. Lambrecht [2], basearam seus cálculos na teoria do funcional de densidade [23], no método *full potential LMTO* (*Linear Muffin-Tin Orbital*)²

²Neste método não há aproximação esférica para o potencial cristalino, diferentemente de métodos que usam esferas atômicas como aproximação, onde o potencial é assumido esfericamente simétrico em torno de cada átomo.

Tabela 3.3: Resumo do CrN- w . Comparativo dos estudos com os resultados da ref. [2]. Os momentos magnéticos apresentados são locais.

CrN- w	$a(\text{\AA})$ VASP	$a(\text{\AA})$ [2]	c/a VASP	c/a [2]	$\mu(\mu_B)$ VASP	$\mu(\mu_B)$ [2]
NM	4.182		1.81	1.63		
AFM	4.329	4.31	1.71	1.63	1.38	1.27
FM	4.394	4.31	1.65	1.63	1.46	1.34

e o potencial de troca e correlação - *spin* polarizado segundo von Barth e Heldin. Os seus cálculos foram feitos utilizando *LDA* (*Local Density Approximation*). Para os cálculos da estrutura w , mostramos não ser adequado assumir $c/a = 1.63$, conforme resultados da Tabela 3.3. Concluimos que o CrN é FM na fase zb e AFM na fase w , com pequena diferença de energia. Tal diferença em energia calculada nas configurações AFM e FM do CrN- w foi de 27meV e mostrou-se relevante, visto que a precisão assumida para os cálculos está em 0.1meV . Tais resultados estão em discordância com [2], onde são apresentados valores idênticos para as energias da estrutura w FM e AFM. Para a estrutura zb obtivemos, em acordo com [2], o mínimo em energia na configuração FM, para todas as constantes de rede calculadas.

3.1.4 Resultados gerais e comparação com a experiência

As minimizações das constantes de rede das estruturas zb e w são apresentadas nas Figuras 3.4 e 3.8-3.9, respectivamente. As Figuras 3.5(a), 3.5(b), 3.5(c) e 3.5(d) mostram as diferenças dos estados AFM para os FM, em cada caso. Notemos que apenas para o CrN (Figura 3.5(b)) temos ferromagnetismo em todo o intervalo calculado, sendo que a diferença de energia sempre aumenta com o aumento do volume da célula. Tal diferença diminui para o VN (Figura 3.5(d)), e torna-se desprezível para o CoN e FeN (Figuras 3.5(a) e 3.5(c)), indicando a estabilidade maior da fase FM do CrN, se comparada com os outros nitretos de MT. Como exemplo, se expandimos a constante de rede do CrN- zb em 4%, a diferença em energia da fase FM para a AFM[111] aumenta de 29 meV , enquanto que no CoN- zb o mesmo tensionamento resulta em diminuição de 16 meV na diferença FM - AFM[111]. Observando as minimizações das estruturas w , notamos a coincidência das linhas representando os ajustes magnéticos e não-magnéticos. Tal coincidência se mantém com o tensionamento hidrostático perto do mínimo das curvas. Os cálculos autoconsistentes com configurações magnéticas e não magnéticas convergem, ambos, para um estado em que não há magnetismo no sistema, ou seja, a combinação de fatores

estruturais e de estrutura eletrônica não permite que o sistema seja magnético³. A estrutura *zb* do CrN mantém o magnetismo permanente no estado fundamental, e sob expansão da constante de rede.

Comentários sobre o estado fundamental

Ainda sobre a Tabela 3.2. Comparando inicialmente os parâmetros estruturais c/a e a , o magnetismo e a energia, notamos que há uma dependência dos parâmetros geométricos/estruturais dos sistemas com o magnetismo. Em outras palavras, podemos observar que, quando há diferenças nas energias, invariavelmente há diferenças estruturais entre os ordenamentos magnéticos na mesma estrutura. Notamos os resultados otimizados da razão c/a do CrN e vemos a variação relativa ao valor ideal $\sqrt{8/3}$, tomado como fixo na literatura [2]. Os sistemas CoN-*zb* e FeN-*zb* não suportam magnetismo no estado fundamental, bem como o VN-*w* e o FeN-*w*. O gráfico da Figura 3.11 mostra claramente o comportamento do momento magnético total e energia do estado fundamental para os sistemas VN, CoN, FeN na estrutura *w*, que possuem momento magnético nulo.

Para todos os compostos calculados a energia na estrutura *w* é mais alta se comparada com a *zb*. Tabelaamos os valores de ΔE tomando como referência a fase *zb*-FM. Notamos que a estrutura *w* somente tem magnetismo para o CrN, o que confirmamos olhando para os momentos locais por átomo de MT. Os momentos locais são menores que os totais devido ao fato de termos utilizado o raio covalente como papel do raio de Wigner-Seitz⁴ de cada átomo para o cálculo de *DOS* parcial local. A tabela 3.1 mostra os valores utilizados em cada caso. Somente o CrN apresenta momento magnético não-nulo no estado fundamental, de 1.87 e 1.94 μ_B para as fases *zb* e *w*, respectivamente. O VN-*zb* apresenta pequeno momento magnético de 0.63 μ_B , e o FeN-*zb* de 0.03 μ_B . A constante de rede e o momento magnético estão em bom acordo com outros cálculos e experimentos relatados na literatura, que prediz 0.028 μ_B por átomo de Fe, e aponta a distância Fe-Fe no FeN (3.046 Å [70] contra 2.999 em nosso trabalho) como fator importante para o comportamento não-magnético. Os resultados dos outros nitretos magnéticos mostram que tal afirmação é incorreta. A mesma concordância não acontece com o valor calculado de *bulk modulus* [70].

³Cuidadosamente é preciso observar se a configuração de energia mais baixa é para o caso NM, que pode ser provável, dependendo do sistema.

⁴O raio de Wigner-Seitz é definido como o raio da esfera de volume igual ao volume por átomo na célula. Ou seja, para uma célula cúbica de volume V , com N átomos, temos $V = (4/3)\pi r_{WS}^3 = 1/(na^3) = 1/N$

Figura 3.11: Teste de energia total em função do momento total para os nitretos de MT. Visivelmente, para o CrN (*zb* e *w*) há mínimos diferentes de zero na curva, indicando estados fundamentais ferromagnéticos. O VN-*zb* possui momento magnético total de $0.63 \mu_B$, imperceptível no gráfico. Todos os outros nitretos magnéticos possuem energia mais baixa para $0.0 \mu_B$, correspondendo à energia do estado NM.

Obtivemos magnetismo para o CrN *w* e *zb* e para o VN-*zb*. O CoN-*zb* foi sintetizado, com constante de rede de $4.297 \text{ \AA}$ [18], sendo que nossos cálculos apontam para $4.264 \text{ \AA}$. Em concordância com nossos resultados, Kasinathan e Pickett realizaram cálculos de energia total utilizando o *LDA* e *GGA* e concluíram que o CoN *zb* não apresenta magnetismo e tem energia mais baixa que sua fase *rocksalt* [20], ao contrário do que é comumente aceito. Para o VN não temos conhecimento de resultados experimentais na estrutura *zb*. Porém, comparamos nossos resultados com outro trabalho teórico, este utilizando o método *full potential linear muffin-tin orbital* (*LMTO*) na aproximação *LDA* [2]. A Tabela 3.4 mostra um resumo das comparações teórico-experimentais com os nossos resultados obtidos com o *VASP-PAW*.

No gráfico da Figura 3.11 apresentamos um estudo da curva momento magnético total *vs* energia total. Notamos um crescimento mais suave e aproximadamente linear da energia em função do momento magnético, até $2\mu_B$ para o caso do VN-*w*. Lembramos que $2\mu_B$ é o momento magnético do VN meio-metálico. Um teste desse tipo é importante na verificação do estado fundamental de um sistema magnético, e crucial na determinação de estados metamagnéticos em semicondutores magnéticos diluídos (SMDs), como foi demonstrado para o GaN dopado com MT [75]. Duas configurações ferromagnéticas são possíveis: alto *spin* e baixo *spin*. A transição

Tabela 3.4: Tabela comparando os valores do *VASP-PAW* com resultados teóricos e experimentais de diversas fontes bibliográficas. Notamos a falta de resultados experimentais para a fase *zb*. Para os *bulk moduli* apresentados, mostramos os resultados completos na Sec. 3.3.

Material (<i>zb</i>)		Este trabalho	Outros trab teóricos	Experiência
VN	$a(\text{\AA})$	4.451	4.41 [2]	
	μ_L	0.43	0.43 [2]	
CrN	$a(\text{\AA})$	4.398	4.3 [2]	
	μ_L	1.43	1.44 [2]	
FeN	$a(\text{\AA})$	4.424	4.307 [70], 4.25 [2]	4.307 [62]
	μ_L	0.03	0.028 [70]	
	$B(\text{GPa})$	268	308 [15], 144.2 [70]	
	N_{ε_F}	0.67	0.65 [70]	
CoN	$a(\text{\AA})$	4.264(GGA)	4.25(GGA) [20], 4.276(LDA) [15]	4.297 [18], 4.28 [63]
	$B(\text{GPa})$	302.49(GGA)	305(LDA), 260(GGA) [20]	

entre os estados metamagnéticos⁵ é possível graças a uma transferência de elétrons entre os níveis t_2 e e , juntamente com a mudança de *spin*. Este processo - e o controle sobre o mesmo - é muito interessante tecnologicamente. O mesmo teste foi feito para todos os nitretos de MT, nas estruturas *zb* e *w*. Quando a curva mostrou tendência de crescimento, tal tendência foi mantida e, para melhoria na visualização, mostramos apenas de 0 a $3 \mu_B$. Podemos notar que o CrN possui mínimos nas curvas de momento total por energia, que correspondem exatamente aos momentos totais observados na determinação do estado fundamental.

Fundamentalmente, o que estamos mostrando é que o material CrN em sua fase *zb* é mais favorável magneticamente para os fins de aplicação em *spintrônica*. Na próxima seção, mostraremos mais resultados de estruturas de bandas de materiais tensionados e não tensionados. Aproveitamos os resultados promissores do CrN para calcular seu tensionamento biaxial com a idéia de projetar uma heteroestrutura e estudar os filmes finos desse material. Estamos cientes das diversas possibilidades. Porém, concentramos o trabalho em um estudo mais básico dos diversos nitretos magnéticos, escolhendo o CrN para prosseguimento até o final do trabalho.

Em resumo, mostramos resultados de cálculo *ab initio* para os nitretos magnéticos VN, CrN,

⁵Para sistemas metamagnéticos a aplicação de um campo magnético externo causa uma transição de um estado de baixo para um de alto momento magnético (V. Sec. 8.3 da Ref. [43]).

FeN e CoN ⁶. Para o estado fundamental encontramos (ferro)magnetismo no CrN (*zb* e *w*) e no VN-*zb*. Tensionando hidrostaticamente verificamos a transição para o estado meio-metálico dos diversos compostos na fase *zb*, e notamos uma robustez maior do ferromagnetismo do CrN-*zb*, que permaneceu FM em toda a faixa de tensionamento. Os resultados do FeN-*zb* e CoN-*zb* têm boa concordância com valores experimentais.

3.2 Estrutura Eletrônica

3.2.1 Introdução

Um átomo isolado possui simetria rotacional total. Porém, quando inserido em um campo cristalino, que é o campo gerado pelos íons da rede, tal simetria é destruída em certa medida, provocando o desdobramento dos orbitais. Tais orbitais formam bandas. Conhecendo a simetria do campo cristalino podemos obter tal desdobramento, não sendo, porém, possível dizer sobre qual será o estado fundamental do multiplete, tampouco a magnitude do desdobramento. A estrutura *zb* pertence ao grupo pontual T_d , com 24 operações de simetria. O desdobramento do nível *d* no campo cristalino de simetria T_d é esquematizado na Figura abaixo:

Figura 3.12: Desdobramento do orbital *d* no campo cristalino com simetria tetragonal. Δ_{CC} é a diferença de energia entre o nível t_2 e *e*, que irão formar bandas de energia distintas no cristal.

Nesta seção mostramos os resultados do estudo da estrutura eletrônica dos nitretos magnéticos. O estudo é baseado nas bandas de energia, que tem enorme importância no desenvolvimento de novos materiais e interpretação de experimentos, e densidades de estados. As bandas de energia são fundamentais para o estudo de "gap" de energia, bandas de valência e de condução, região de energia onde há transições eletrônicas em semicondutores, e no projeto e análise de dispositivos semicondutores. Estamos cientes da importância de tais estudos para a capacidade preditiva de propriedades dielétricas e de ligação em sólidos, em termos de sua composição química. Porém, nossos resultados estão mais direcionados às propriedades mais

⁶Para o estudo do momento magnético mostramos também resultados do MnN-*zb*.

básicas de sistemas magnéticos e elétrons perto do nível de Fermi. Consideramos a estrutura eletrônica em materiais no seu estado fundamental e sob tensionamento hidrostático (para o caso dos nitretos VN, CrN, FeN e CoN) e biaxial (caso do CrN), em estrutura cúbica zb e $zb/rocksalt$, respectivamente.

As Figuras 3.13, 3.14, 3.15 e 3.16 mostram as estruturas de bandas e densidades de estados parciais do CoN, FeN, VN e CrN na estrutura zb . As estruturas de bandas mostram as direções cristalinas $\Gamma-X$ e $\Gamma-L$ da zona de Brillouin da estrutura cúbica de faces centradas. Como vimos na Seção 3.1, alguns nitretos de MT são ferromagnéticos. Como mencionamos na Seção 2.3, as densidades de estados (DOS) de um material FM apresentam assimetrias dos canais de *spin* que refletem o desbalanceamento dos elétrons no nível de Fermi. É exatamente o que verificamos nos gráficos dos estados fundamentais do CrN- zb e FeN- zb . (Figuras 3.16(a), 3.14(a)). Comparando com a Figura 3.13(a), vemos que a mesma não apresenta o chamado *spin splitting*, ou seja, os canais de *spin up* e *spin down* são simétricos. Por isso o momento magnético total é zero. É o que se observa no gráfico de densidades de estados total. Já quando tensionamos os materiais hidrostaticamente, obtemos uma variação do momento magnético total. Nas mesmas figuras estão os gráficos de estruturas de bandas e densidades de estados parciais para os casos em que expandimos as constantes de redes dos diversos materiais. Sabemos que o magnetismo é dado principalmente pelas bandas $3d$ do MT e $2p$ do N, perto do nível de Fermi. Observamos, num primeiro instante, os deslocamentos relativos das bandas mencionadas. Todas as DOS mostram o chamado *splitting* de campo cristalino, em que há a quebra do nível d em t_2 e e devido à diminuição da simetria. Variando a pressão, podemos constatar variações no magnetismo de um sistema sólido. Porém, o magnetismo localizado e o itinerante respondem de maneiras diferentes à aplicação de pressão. Fundamentalmente, o magnetismo itinerante é mais sensível às variações de pressão do que o magnetismo localizado. À medida que aumentamos o volume, a hibridização das bandas se torna menor, e reflete em uma densidade de estados maior, principalmente no nível de Fermi. É o que se verifica em todos os casos estudados, onde o momento magnético é causado por elétrons itinerantes do nível $3d$.

Os comentários a seguir referem-se às Figuras 3.16. Analisando o gráfico de DOS do CrN- zb notamos que, com o aumento do volume da célula, os orbitais p do nitrogênio e d do cromo começam a se desacoplar, sendo que a superposição se torna cada vez menor. O *gap* de energia entre os canais de *spin* leva a um momento magnético inteiro da seguinte maneira: das bandas de *spin down*, $N_{\downarrow}$, estão ocupadas completamente, cada uma com um elétron com *spin down* por célula, sendo que esta contém $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$ elétrons de valência - o que é um número inteiro.

(a) CoN-zb FM no estado fundamental

(b) CoN-zb FM tensionado para obter o estado meio-metálico

Figura 3.13: DOS projetado e Estrutura de bandas do: (a)CoN-zb FM não tensionado;(b)CoN-zb FM tensionado para obter o meio-metal. As linhas vermelhas referem-se ao nível d do Co, as azuis referem-se ao nível p do N e as pretas representam as densidades de estados totais. A densidade de estados negativa obviamente que não existe. Os valores negativos no gráfico de DOS servem apenas para indicar o $spin$ oposto àquele representado pelos valores positivos.

(a) FeN-zb no estado fundamental

(b) FeN-zb FM tensionado para obter o estado meio-metálico

Figura 3.14: DOS projetado e Estrutura de bandas do: (a) FeN-zb FM não tensionado; (b) FeN-zb FM tensionado para obter o meio-metal. As linhas vermelhas referem-se ao nível d do Fe, as azuis referem-se ao nível p do N e as pretas representam as densidades de estados totais.

(a) VN-zb no estado fundamental

(b) VN-zb FM tensionado para obter o estado meio-metálico

Figura 3.15: DOS projetado e Estrutura de bandas do: (a) VN-zb FM não tensionado; (b) VN-zb FM tensionado para obter o meio-metal. As linhas vermelhas referem-se ao nível d do V, as azuis referem-se ao nível p do N e as pretas representam as densidades de estados totais.

(a) CrN zincblende- estado fundamental

(b) CrN zincblende - tensionado a 4.9Å

(c) CrN zincblende-meio-metal

Figura 3.16: DOS projetado e Estrutura de bandas do CrN-zb FM: (a) Estado fundamental; (b) 4.9 Å (c) 5.4 Å. O deslocamento das bandas é visível no estado fundamental. As linhas vermelhas referentes aos estados d do Cr e as azuis aos estados p do N.

Portanto, um número inteiro $N_{\uparrow} = N - N_{\downarrow}$ de estados restam para serem ocupados por um número inteiro de elétrons com *spin up*, e são ocupados parcialmente. Como $M = \mu_B(N_{\uparrow} - N_{\downarrow})$, concluímos que M é também um número inteiro de magnetons de Bohr 2.3.2.

Os gráficos de DOS e estrutura de bandas do CrN-zb FM (Figura 3.16) mostram a polarização de *spin* e os *splittings* que caracterizam o ferromagneto para três regiões da Figura, sendo a primeira na constante de rede teórica calculada para a energia mínima de 4.4 Å (Figura 3.16(a)); a segunda, pouco maior que a constante de rede mínima (Figura 3.16(b)) e a terceira no patamar de $3\mu_B$ da Figura 3.6, na constante de rede 5.4 Å (Figura 3.16(c)). Observe a transição para o estado meio-metálico de (a) para (c) - onde em (a) e (b) ainda são metálicos com um deslocamento relativo entre as bandas *spin up* e *down*. O estado meio-metálico é caracterizado pelo deslocamento do nível de Fermi para longe da banda de condução e pelo aumento do *gap* dos elétrons de *spin down*. Na Figura 3.16(c) apresentamos o gráfico da densidade de estados para o CrN em sua fase *zb* ferromagnética com constante de rede 5.4 Å. Os elétrons de *spin-up* dão ao material propriedades metálicas; já os elétrons de *spin-down* mostram o nível de Fermi cortando a região com densidade de elétrons nula, em cima do *gap*. Elétrons *spin-down* dão ao material propriedades semicondutoras. A presença dessas duas propriedades num mesmo

material caracteriza-o como um meio-metal [10,11]. Nossos resultados mostram que o o CrN-zb só será meio-metal para constantes de rede superiores a 5.0 Å.

Figura 3.17: *DOS* parcial do CrN *w*, nas configurações FM e AFM (que converge para NM).

As densidades de estados do CrN-*w* (Figura 3.17) mostram claramente uma polarização no nível de Fermi, e o *spin splitting* (separação das energias dos canais de *spin up* e *spin down*) é evidente, com o acoplamento dos níveis 3*d*-Cr e 2*p*-N, com momento magnético total 1.94 μ_B . Os picos maiores do nível *d* em cada canal de *spin* são separados em dois, devido ao campo cristalino. Existe uma diferença considerável nas constantes de rede dos casos FM e AFM, o que pode ser um dos fatores responsáveis pela menor densidade de estados do AFM.

3.2.2 Estudo de inclusões

No SMD, o magnetismo pode originar-se (*i*) da liga em si ou (*ii*) de possíveis inclusões tensionadas ou não-tensionadas. Nesta seção investigamos a possibilidade (*ii*) a partir das propriedades do CrN-*w*, ou seja, objetivando mostrar os resultados de possíveis inclusões (ferromagnéticas) desses materiais na matriz semicondutora, calculamos o CrN-*w* com as constantes do AlN, GaN e InN, utilizando o *GGA* de Perdew e Wang [25]. Obtivemos ferromagnetismo nos três casos e, para o caso do CrN-*w* com as constantes do InN-*w* obtivemos o CrN meio-metal com momento magnético total de 3 μ_B /*Cr* (Tabela 3.5), o que verificamos no gráfico de densidade de estados da Figura 3.19. No caso da inclusão não estar tensionada, mas relaxada dentro da matriz

de material semiconductor afim, então as propriedades do estado fundamental (do material da inclusão) é que serão ressaltadas.

Tabela 3.5: Parâmetros dos nitretos w usados no cálculo do CrN, simulando inclusões tensionadas de CrN em InN, AlN e GaN. O símbolo + indica que é meio-metal. Dados da ref. [3].

Material <i>wurzita</i>	GaN	AlN	InN
$a(\text{\AA})$	3.189	3.112	3.548
$c/a(\text{\AA})$	1.626	1.601	1.623
Resultados com o CrN	FM	FM	FM +
$\mu_T (\mu_B)$	2.13	1.75	3.00
Energia Total (eV) FM	-18.490	-18.516	-17.350
AFM	-18.214	-18.359	-17.215

A Figura 3.18 é o gráfico dos cálculos FM e AFM de inclusões de CrN- w em matrizes semicondutoras conhecidas, a saber, GaN, AlN e InN, todas na estrutura w . Há uma transição do estado fundamental AFM do CrN- w para o FM já com o tensionamento com constante de rede do AlN. O momento magnético é de $2.13 \mu_B$, e diminui para $1.75 \mu_B$ por átomo de Cr, na passagem do AlN para o GaN. Porém, com os parâmetros c e a do InN- w , o CrN adquire caráter meio-metálico com momento magnético igual a $3.00 \mu_B$ por Cr, o que significa que o sistema terá alta polarização de *spin* no nível de Fermi, e uma grande possibilidade de aplicação em spintrônica.

3.2.3 Condição de Stoner do ferromagnetismo

Aplicando a teoria de Stoner [44,76] (ver Sec. 2.3) e utilizando os valores calculados na Ref. [77] para o parâmetro de Stoner I , e examinando a validade da condição de Stoner $D_{\varepsilon_F} \cdot I \geq 1$, obtemos a Tabela 3.6.

Os valores de I aumentam com o aumento do número atômico. Tal tendência pode ser explicada pelo fato de que I varia com a densidade eletrônica, e é menor para estados d (mais localizados) [77]. Pelos resultados da Tabela 3.6, o CrN- zb e w satisfazem a condição de Stoner de ferromagnetismo. Porém, o cálculo com polarização de *spin* indica que apenas o CrN- zb é FM.

Figura 3.18: Estudo de inclusões de CrN-*w* em três diferentes matrizes semicondutoras conhecidas. Mostramos o CrN sem tensionamento, que simula uma inclusão não tensionada, CrN em matriz de AlN, GaN e InN *w*, sendo que as inclusões em InN têm caráter meio-metálico. FM (azuis) e AFM (vermelhos).

Figura 3.19: Densidade de estados do CrN calculado com os parâmetros do InN-*w*. Notamos a configuração de meio-metal, com *DOS* diferente de zero apenas para um canal de *spin* no nível de Fermi. DOS Total (Linha preta), p-N (linha azul), d-Cr (linha vermelha).

Tabela 3.6: Valores do parâmetro de Stoner e Ocupação no nível de Fermi para os nitretos zb e w .

Material	$I(\text{eV})$	$D_{zb}(\varepsilon_F)$	$D_w(\varepsilon_F)$
V	0.626	≈ 1.54	≈ 0.99
Cr	0.683	≈ 1.67	≈ 2.10
Fe	0.884	≈ 0.67	≈ 0.75
Co	0.925	≈ 0.95	≈ 0.56

3.3 Constantes Elásticas

Seguindo as tendências do aumento da aplicação de técnicas de crescimento de filmes finos em *MBE* (particularmente depois do grande sucesso dos nitretos do grupo III), queremos melhorar e/ou entender melhor tais técnicas de crescimento. Para tal, consideramos como indispensável o estudo dos materiais simulando o tensionamento biaxial. A capacidade de predizer propriedades como espessura crítica⁷ é de fundamental importância experimental. Como ponto de partida para a modelagem do crescimento epitaxial estudamos as constantes elásticas dos materiais considerados. Devido ao fato do filme ter dimensões reduzidíssimas, torna-se difícil medir suas constantes elásticas. Verificamos na literatura um grande sucesso da previsão teórica computacional das constantes elásticas de diversos materiais, se comparadas com os valores experimentais [53, 78]. Acreditamos que, devido à boa confiança nas técnicas teóricas, tal estudo da modelagem epitaxial com técnicas *ab-initio* seja de grande importância. Existem trabalhos interessantes, tanto teóricos e experimentais, sobre as possibilidades de análises de materiais a partir das constantes elásticas [79, 80]. Pelos nossos conhecimentos da literatura, é a primeira vez que são calculadas as constantes elásticas dos nitretos de MT considerados neste trabalho.

A Tabela 3.7 mostra os resultados obtidos para C_{11} , C_{12} e C_{44} dos nitretos de metais de transição considerados em nosso trabalho. Os gráficos estão na Figura 3.20.

Para cristais cúbicos, é geralmente aceito que três critérios devem ser satisfeitos para que haja estabilidade mecânica:

1. $C_{11} + 2C_{12} > 0$
2. $C_{44} > 0$

⁷Espessura da camada epitaxial além da qual a mesma deixa de ter a constante de rede do substrato, formando defeitos.

Tabela 3.7: Constantes elásticas e *bulk modulus* para os nitretos de metais de transição na estrutura *zb*, ferromagnéticos, em *GPa*.

Constantes Elásticas (GPa)	C_{11}	C_{12}	C_{44}	$B(GPa)$
CrN <i>zb</i> (FM)	393.55	168.90	220.12	243.79
CoN <i>zb</i> (FM)	452.47	227.50	178.33	302.49
FeN <i>zb</i> (FM)	494.48	235.83	254.64	322.05
VN <i>zb</i> (FM)	312.79	181.85	190.37	225.50

3. $C_{11} - C_{12} > 0$

A primeira nada mais é do que a existência do *bulk modulus* ($B = (C_{11} + 2C_{12})/3$); a segunda é a existência do *modulus* de cisalhamento (*shear*) ($G = C_{44}$); a terceira é a existência de um *modulus* contrário ao cisalhamento tetragonal ($G'' = (C_{11} - C_{12})/2$), ainda que não sejam condições adequadas fora do equilíbrio [81]. Para fins de comparação, o *Bulk modulus* do diamante está em torno de 443 GPa, e o do BC_2N cúbico é 282 GPa, um dos mais altos conhecidos para qualquer sólido, sendo superado apenas pelo diamante e BN cúbico [82, 83]. Ou seja, os nitretos magnéticos na estrutura *zb* são candidatos a materiais superduros. Dada a boa concordância entre valores calculados com métodos *ab initio* e os valores experimentais, podemos inferir a importância dos nitretos de MT, particularmente o $FeN - zb$ e $CoN - zb$, como candidatos a serem materiais super duros.

Figura 3.20: Constantes elásticas do CoN, CrN, FeN e VN zb.

3.4 Tensionamento Biaxial

Do mesmo modo como procedemos para o tensionamento hidrostático, também aqui precisamos realizar minimizações de energia dos sistemas a serem estudados. No tensionamento biaxial desejamos fazer com que a geometria da base da célula cúbica da camada epitaxial a ser crescida adquira a constante de rede do substrato em questão (premeditadamente escolhido), e a dimensão perpendicular ao substrato (e portanto paralela à direção de crescimento) seja um grau de liberdade do sistema. Assim, se fixarmos, por exemplo, a constante de rede da base como sendo a constante de rede do GaN (4.54Å), podemos variar a dimensão perpendicular de modo que encontremos um mínimo de energia. Realizamos tal procedimento para o CrN-zb e o resultado está sintetizado no gráfico da Figura 3.21:

Podemos notar que o CrN-zb FM ($a=4.4$ Å) mantém seu ferromagnetismo mesmo sob um pequeno tensionamento biaxial. Calculamos, com o mesmo método, a constante de rede do GaN cúbico, obtendo o valor 4.54Å. Portanto, o tensionamento biaxial considerado é da ordem de 3%.

Um detalhe na minimização biaxial do CrN-zb

Como sugerimos na seção 2.4.2, utilizamo-nos das constantes elásticas do CrN-zb para localizar a região do ponto de mínimo no gráfico de (E) vs $(a_{\perp})$, a partir da Equação (2.83). Temos, das Equações (2.82) e (2.81), e os valores de C_{11} e C_{12} para o CrN, da Tabela 3.7, obtemos para o $a_{\perp}$:

$$a_{\perp}=4.274\text{Å}$$

o que (com $a_{\parallel} = a_{\text{GaN}}$) corresponde ao mínimo do gráfico FM da Figura 3.21. Tal fato é amplamente justificado pelo fato das constantes elásticas serem calculadas com pequenos ten-

Figura 3.21: Gráfico do tensionamento biaxial do CrN-zb para os diferentes ordenamentos magnéticos NM, FM e AFM[100], mostrando também o comparativo dos pontos de mínimo encontrados diretamente com o *VASP* e equação de Murnaghan, com o resultado obtido com as constantes elásticas C_{11} e C_{12} .

sionamentos na região do mínimo; podemos considerar a coincidência da minimização e do mínimo obtido com as constantes elásticas um atestado de que estamos trabalhando na região de mínimo de energia, e um tensionamento de 3% não invalida a teoria das constantes elásticas no escopo do problema.

3.5 Comparação do CrN cúbico calculado com LDA e GGA

Sabe-se que o problema de resolver as equações de KS 2.17 é limitado fisicamente pelo termo de troca-correlação $E_{TC}[n(\mathbf{r})]$. A aproximação *LDA*, que é exata para um gás de elétrons uniforme, fornece resultados para a constante de rede geralmente menores que o *GGA* e que os experimentais, e os resultados para os valores de *gap* diferem muito para nitretos de metais de transição, bem como *bulk moduli* [16]. Para nosso estudo do tensionamento biaxial e hidrostático do *CrN - zb* e *rs*, realizamos minimizações tanto para *LDA* como para *GGA*. A figura 3.22 mostra a comparação entre as minimizações com o funcional *GGA*, deixando claras as

tendências magnéticas tanto para o *rs* quanto para o *zb*. A figura 3.23 mostra o mesmo estudo, agora adotando o *LDA*.

Figura 3.22: Minimização do CrN *zb* e *rocksalt* com o funcional *GGA* de troca-correlação.

As anotações encontram-se na Tabela 3.8, onde mostramos uma comparação entre o cálculo com o *GGA* e o *LDA*.

Dos resultados que já tínhamos obtido para o CrN *GGA*, nas fases *zb* e *w*, vimos que o estado fundamental é *zb* e FM. Calculando a estrutura *rs* com *GGA* vimos que o resultado não muda. Continuamos tendo o *zb* FM como estado fundamental. Quando usamos o *LDA* aparece um estado de energia mais baixa, que é o *rs* AFM[100], com diferença de 45meV para o estado FM. Com o funcional *LDA* nossos resultados reproduzem o resultado da Ref. [2], e o cenário muda quando passamos para o *GGA*. Em ambos os casos o estado NM está bem acima em energia. Há uma troca na escala de energia entre o AFM[100] e o AFM[111] para o *zb*, quando passamos do *GGA* para o *LDA*. Há uma diferença entre as energias das fases *zb* e *rs* quando comparamos o *LDA* com o *GGA*. No *GGA* as energias da fase *rs* estão bem acima, quando comparamos com o cálculo *LDA*. O momento magnético do CrN-*rs* FM *LDA* é bem localizado, dado que os valores de momento local e total são iguais com precisão de centésimo de μ_B por átomo de Cr.

Quando tensionamos o $a_{\parallel}$ até a constante de rede do GaN cúbico, $4.54 \text{ \AA}$, obtemos um estiramento da constante de rede do CrN ($4.4 \text{ \AA}$) no plano, e a camada epitaxial fica estendida. O $a_{\perp}$ (Eq. 2.83) vai se ajustar, e a minimização da energia é mostrada na Figura 3.24.

Figura 3.23: Minimização do CrN *zb* e *rocksalt* com o funcional *LDA* de troca-correlação.

Tabela 3.8: Resultados do cálculo do estado fundamental do CrN nas estruturas *zincblende* e *rocksalt*, comparando os funcionais *LDA* e *GGA*. As colunas estão organizadas como material, ordem magnética, constante de rede, momento magnético local, total, diferença de energia para a fase *zb-FM*. $\Delta E > 0$ significa que o estado em questão está acima do estado *zb-FM*, em energia.

Material	O. M.	$a(\text{\AA})$	$\mu(\mu_B)$	$\mu_T(\mu_B)$	$\Delta E(meV)$
CrN <i>zb</i> (LDA)	NM	4.261			141
	FM	4.300	1.37	1.69	0
	AFM[100]	4.292	1.07		43
	AFM[111]	4.303	1.19		47
CrN <i>rs</i> (LDA)	NM	3.979			180
	FM	4.027	1.59	1.59	71
	AFM[100]	4.039	1.62		-45
CrN <i>zb</i> (GGA)	NM	4.340			235
	FM	4.398	1.43	1.88	0
	AFM[100]	4.388	1.18		64
	AFM[111]	4.404	1.33		57
CrN <i>rs</i> (GGA)	NM	4.058			482
	FM	4.142	2.27	2.33	273
	AFM[100]	4.142	1.76		120

Figura 3.24: Minimização da energia em função do $a_{\perp}$ para o CrN-zb sob tensionamento biaxial, com $a = a_{\text{GaN}}$. Cálculos comparativos usando os funcionais *LDA* e *GGA*.

Notamos que o estado *zb*-FM é o que tem menor energia para os dois funcionais. A Figura 3.25 mostra o estudo comparativo do momento magnético *LDA* e *GGA* para um cálculo de tensionamento biaxial, com o $a_{\perp} = a_{\text{GaN}}$. As curvas das duas estruturas, para cada funcional, seguem a mesma tendência de crescimento, aproximadamente, sendo o momento magnético da estrutura *rs* maior que da *zb*, tanto para o *LDA* quanto para o *GGA*.

O estado FM da estrutura *zb* é estabilizado, portanto, quando é aplicado um pequeno tensionamento biaxial, tanto para os cálculos *LDA* quanto **GGA**.

Figura 3.25: Estudo comparativo do momento magnético para o tensionamento biaxial do CrN-zb e CrN-rs, utilizando os funcionais de troca-correlação *LDA* e *GGA*.

Capítulo 4

Conclusões

Realizamos um estudo para investigação das propriedades estruturais, magnéticas e eletrônicas de nitretos de metais de transição (V, Cr, Fe, Co). Nosso objetivo principal consistiu no estudo de materiais para aplicação em spintrônica. Tendo realizado cálculos *ab-initio* com o código computacional *VASP-PAW*, utilizando o funcional *GGA* de Perdew e Wang para a maioria dos cálculos, estudamos as propriedades mencionadas acima para o estado fundamental, para o tensionamento hidrostático e biaxial.

De acordo com nossos resultados nas estruturas *zb* e *w*, o CrN é o material que apresentou maior momento magnético por átomo magnético, $1.87\mu_B$ e $1.94\mu_B$, respectivamente. O CoN, VN e FeN na estrutura *zb* não apresentam magnetismo em seu estado fundamental.

Na estrutura *w* o CrN apresenta estado fundamental AFM. As energias dos estados AFM, NM e FM são diferentes, bem como as razões c/a , que foram também relaxadas nos cálculos da estrutura *w*, e diferem significativamente do valor ideal 1.63299. O modelo de Stoner foi testado satisfatoriamente para os materiais *zincblende*, obtendo previsão de ferromagnetismo para o CrN.

Estudando o magnetismo, verificamos a tendência de crescimento dos momentos magnéticos com a expansão das constantes de rede. Todos os nitretos magnéticos calculados na estrutura *zb* sofrem transição para o estado meio-metálico quando têm suas constantes de rede expandidas por tensionamento hidrostático, o que é um excelente fator para a spintrônica. Na sequência dos tensionamentos com aumento dos volumes, momentos inteiros iguais a 2, 4, 3, 5 e $6\mu_B$ foram preditos para o VN, MnN, CrN, FeN e CoN, respectivamente. Também mencionamos o importante resultado do cálculo do CrN-*w* que, quando calculado com os parâmetros c e a do InN-*w* (simulando possíveis inclusões de CrN em InN), possui ferromagnetismo e é meio-metal com momento magnético $3\mu_B$. Tal resultado configura-se como um excelente ponto inicial para

um material aplicável em spintrônica. Os nitretos de metais de transição se mostraram materiais com altos *bulk moduli*, sendo que o mais alto encontrado foi o FeN, com $B = 322.05 \text{ GPa}$. De acordo com nossos cálculos, todos possuem estabilidade mecânica e mostram-se bons candidatos a materiais superduros. Com os resultados das constantes elásticas do CrN, pudemos constatar a validade das mesmas para pequenos tensionamentos em torno do mínimo de energia. É possível prever o valor de $a_{\perp}$ quando tensionamos o $a_{\parallel}$ do material, utilizando apenas constantes elásticas. Tal procedimento é útil na verificação da minimização da energia total em função de $a_{\perp}$ para o tensionamento biaxial. Pelos nossos conhecimentos, é a primeira vez que se realizam cálculos de constantes elásticas e *bulk moduli* destes materiais.

Cálculos utilizando o funcional *GGA* mostraram que o estado fundamental do CrN é na estrutura *zb* FM, ao contrário do que é comumente difundido (CrN-*rs* AFM). Calculando posteriormente com o *LDA*, o estado fundamental passa a ser o *rs* AFM[100]. Tensionando o CrN-*rs* e *zb* biaxialmente, com a constante de rede do GaN cúbico, verificamos que há uma estabilização do *zb* FM como estado fundamental, tanto para o *LDA* quanto para o *GGA*, o que mostra que este pode ser um sistema interessante para aplicação em spintrônica. Estudando os momentos magnéticos totais em função da expansão das constantes de rede para as duas estruturas biaxialmente tensionadas, constatamos uma tendência muito parecida, com resultados semelhantes de momentos totais, tanto para o *LDA* quanto para o *GGA*.

Seria extremamente interessante que tais materiais pudessem ser crescidos em *MBE*, e que os estudos pudessem ser ampliados em laboratório.

Capítulo 5

Resumo das Atividades Acadêmicas

5.1 Participação em Eventos

- *4th Workshop on Semiconductor, Nanodevices and Nanostructured Materials (NanoSemiMat-4)*- São Pedro-SP, 9 a 12 de Março de 2005
- *Workshop on Semiconductor Spintronics* - Brasília - 5 a 8 de Julho de 2005. Apresentação de trabalho em painel: "*Comparative study of the electronic and magnetic properties of MnN and CrN*" de autoria conjunta com Luísa M. R. Scolfaro (USP), Marcelo Marques (USP), Lara K. Teles (ITA), L. G. Ferreira (Unicamp)
- XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada - 09 a 13 de Maio de 2006, São Lourenço, MG. Apresentação oral do trabalho "*Ab initio calculation of transition metals nitrides under strain: Structural and magnetic properties*", de autoria de M. Ribeiro Jr., M. Marques, L. M. R. Scolfaro, L. G. Ferreira, L. K. Teles, no SIMPÓSIO TEMÁTICO (Spintrônica).
- Trabalho "*Magnetic and Electronic Properties of Strained Transition Metal Nitrides*" apresentado em painel na *International Conference on Superlattices, Nano-Structures and Nano-Devices* (ICSNN) em Istanbul, 30 de Julho a 4 de Agosto de 2006.
- Trabalho "*Theoretical Study of Magnetic Properties of VN, CrN, MnN, FeN, and CoN under strain*" de Mauro Ribeiro Jr., Marcelo Marques, Luiz G. Ferreira, Lara K. Teles, Luísa M.R. Scolfaro, apresentado em painel na *28th International Conference on the Physics of Semiconductors, July 24-28, 2006*

5.2 Seminários

- Seminários do Departamento de Física dos Materiais (DMFT) e do Laboratório de Novos Materiais Semicondutores (LNMS).
- Seminário ”*Half-Metallic Magnets*” apresentado durante o curso da disciplina Spintrônica e Computação Quântica, ministrada pelo prof. Guennadii Gusev, no segundo semestre de 2005.

5.3 Publicações

(No prelo) *Magnetic and electronic properties of transition metals nitrides strained layers*, Physica Status Solidi.

5.4 Monitoria

- Estágio de monitoria B (PAE - Programa de Aperfeiçoamento de Ensino): primeiro semestre de 2005, sob supervisão da Prof^a Luísa M. Ribeiro Scolfaro (Departamento de Física dos Materiais) - Disciplina: (Eletromagnetismo).
- Estágio de monitoria B (PAE): segundo semestre de 2005, sob supervisão do Prof. Hécio Onusic (Departamento de Física Nuclear - Laboratório Pelletron) - Disciplina: Acústica.

Abstract

Recently, enormous efforts are being made in the search for novel materials applicable to the new emerging field of electronics, the spintronics. The theoretical studies have been shown themselves of fundamental importance in this search. In the present work there are some of our results of a computational study involving first principles calculation in Materials Science. We used the tool *Vienna Ab-initio Simulation Package* with its implementations of exchange-correlation functionals, to simulate crystalline systems composed by the transition metals (TM) nitrides Vanadium (V), Chromium (Cr), Iron (Fe) and Cobalt (Co), following a composition of the type TM-N. According to the importance of the existing semiconductors, we chose the *zincblende* (B3) and *wurtzite* (B4) structures, as well as the NaCl (B1) - this last one just employed in some calculations involving CrN. We have determined theoretically the lattice constants of all the chosen systems, with the performance of complete minimizations of the structures, relaxing the geometrical parameters. Such results showed themselves of excellent predictive ability when compared to experimental values. Always aiming interesting materials for spintronics, we studied different magnetic configurations, and we obtained successfully some ferromagnetic materials in their ground state. Following the idea of application, we studied the magnetism of our nitrides under hydrostatic strain (extending contracting the cell), obtaining excellent results, as the interesting path of the magnetic *momenta* to the half-metallic state of the materials in the *zincblende* structure. Noticeably, calculating CrN-*w* as inclusion inside other semiconductors as *w*- GaN, AlN and InN, we found it to be half-metallic when calculated with *w*-InN parameters.

The elastic constants and *bulk moduli* of some *zincblende* systems were calculated - according to our knowledge, some of them for the first time. We also begun some studies of the electronic structure, with density of states and band structure calculations, and verified successfully the Stoner condition for ferromagnetism. We finally ended our work touching the problem of biaxial tension, aiming to study the magnetism, electronic structure and stability of magnetic nitrides, in particular *zincblende* CrN, in epitaxial growth of thin films and heterostructures.

Bibliografia

- [1] C. H. Chen, Y. F. Chen, Z. H. Lan, L. C. Chen, K. H. Chen, H. X. Jiang, and J. Y. Lin. *Appl. Phys. Lett.*, 84:9, 2004.
- [2] M. S. Miao and Walter R. L. Lambrecht. *Phys. Rev. B*, 71:214405, 2005.
- [3] H. Jiang and J. Lin. Gan-group at ksu-physics. <http://www.phys.ksu.edu/area/GaNgroup/gparametm.html>, 2006 (accessado em 22 de Outubro de 2006).
- [4] H. *et al* Ohno. *Appl. Phys. Lett.*, 69, 1996.
- [5] Ramamurti Shankar. *Principles of Quantum Mechanics*. Plenum Press, second edition edition, 1994.
- [6] H. Hory, S. Sonoda, T. Sasaki, Y. Yamamoto, S. Shimizu, K. Suga, and Kindo K. *Physica B*, 324:142, 2002.
- [7] M. L. Reed, N. A. El-Masry, H. H. Stadelmaier, M. K. Ritums, M. J. Reed, C. A. Parker, J. C. Roberts, and S. M. Bedair. *Appl. Phys. Lett.*, 79:3473, 2001.
- [8] M. E. Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, N. A. Theodoropoulou, K. T. McCarthy, and A. F. Hebarb. *Appl. Phys. Lett.*, 79:1312, 2001.
- [9] N. A. Theodoropoulou, A. F. Hebarb, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, S. N.G. Chu, and R. G. Wilson. *Appl. Phys. Lett.*, 78:3475, 2001.
- [10] de Groot R A, Mueller F M, van Engen P G, and Buschow K H J. *Phys. Rev. Lett.*, 50:2024, 1983.
- [11] J M D Coey and S Sanvito. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 37:988–993, 2004.
- [12] Warren E. Pickett and Jagadeesh S. Moodera. Half metallic magnets. *Physics Today*, pages 39–44, 2001.
- [13] M. Marques, L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. Furthmüller, F. Bechstedt, and L. G. Ferreira. *Appl. Phys. Lett.*, 86:164105, 2005.

-
- [14] M. Marques, L. M. R. Scolfaro, L. K. Teles, J. Furthmüller, F. Bechstedt, and L. G. Ferreira. *Appl. Phys. Lett.*, 88:022507, 2006.
- [15] Pavel Lukashev and Walter R. L. Lambrecht. *Phys. Rev. B*, 70, 2004.
- [16] C. Stampfl, W. Mannstadt, R. Asahi, and J. Freeman. *Phys. Rev. B*, 63:155106, 2001.
- [17] A. Filipetti and W. E. Pickett. *Phys. Rev. B*, 59:8397, 1999.
- [18] K. Suzuki, T. Kaneko, H. Yoshida, H. Morita, and H. Fujimori. *Journal of Alloys and Compounds*, 224:232–236, 1995.
- [19] M. S. Miao, Pavel Lukashev, Aditi Herwadkar, and R. L. Lambrecht. *phys. stat. sol. (c)*, 2(7):2516–2519, 2005.
- [20] Deepa Kasinathan and W. E. Pickett. *submitted to PRB*, 2006.
- [21] Jeffrey C. Grossman, Ari Mizel, Michel Côté, Marvin L. Cohen, and Steven G. Louie. *Phys. Rev. B*, 60(9):6343, 1999.
- [22] Walter Kohn. Electronic structure of matter - wave functions and density functionals. Online at website <http://nobelprize.org/>, January 1999. Nobel Lecture.
- [23] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.*, 136:B864, 1964.
- [24] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev. Lett.*, 140(4A), 1965.
- [25] Y. Wang and J. P. Perdew. *Phys. Rev. B*, 43:8911, 1991.
- [26] Stefan Kurth, John P. Perdew, and Peter Blaha. *International Journal of Quantum Chemistry*, 75:889–909, 1999.
- [27] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. *Phys. Rev. B*, 13:5188, 1974.
- [28] D. J. Chadi and Marvin L. Cohen. *Phys. Rev. B*, 8(12), 1973.
- [29] P. E. Blöchl. *Phys. Rev. B*, 50:17953, 1994.
- [30] William Paul. *Handbook on Semiconductors Vol I - Band Theory and Transport Properties*. North-Holland Publishing Company, 1982.
- [31] David Vanderbilt. *Phys. Rev. B*, 41, 1990.
- [32] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. *Phys. Rev. Lett.*, 43, 1979.
- [33] Georg Kresse, Peter Blaha, Juarez L. F. Da Silva, and M. Veronica Ganduglia-Pirovano. *Phys. Rev. B*, 72, 2005.

- [34] Stefano Fabris, Stefano de Gironcoli, Stefano Baroni, Gianpaolo Vicario, and Gabriele Balducci. *Phys. Rev. B*, 71, 2005.
- [35] J. C. Slater. *Phys. Rev.*, 51, 1937.
- [36] Conyers Herring. *Phys. Rev.*, 57:1169–1177, 1940.
- [37] George Kresse and Jürgen Furthmüller. *VASP the Guide*.
- [38] D. M. Ceperley and B. J. Alder. *Phys. Rev. Lett.*, 45(7), 1980.
- [39] G. Kresse and D. Joubert. *Phys. Rev. B*, 59:1758, 1999.
- [40] L. Stixrude, R. E. Cohen, and D. J. Singh. *Phys. Rev.*, 50, 1994.
- [41] L. Stixrude and R. E. Cohen. *Geophys. Res. Lett.*, 22, 1995.
- [42] H. C. Herper, E. Hoffmann, and P. Entel. *não publicado*.
- [43] P. Mohn. *Magnetism in the Solid State - An Introduction*. Springer, corrected second printing edition, 2003.
- [44] P. M. Marcus and V. L. Moruzzi. *phys. Rev. B*, 38, 1988.
- [45] V Yu Irkhin and M I Katsnel'son. *Physics-Uspekhi*, 37:659–676, 1994.
- [46] C. M. Fang, G. A. de Wijs, and R. A. de Groot. *J. Appl. Phys.*, 91(10):8340–8344, 2002.
- [47] Hiro AKINAGA, Takashi MANAGO, and Masafumi SHIRAI. *J. Appl. Phys.*, 39:L1118–L1120, 2000.
- [48] J. E. Pask, L. H. Yang, C. Y. Fong, W. E. Pickett, and S. Dag. *Phys. Rev. B*, 67, 2003.
- [49] M. S. Miao and Walter R. L. Lambrecht. *Phys. Rev. B*, 72, 2005.
- [50] Ming-Fu Li. *Modern Semiconductor Quantum Physics*. world Scientific, first edition edition, 1984.
- [51] F. D. Murnaghan. *Proc N. A. S*, 30:244–247, 1944.
- [52] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley and Sons, third edition edition, 1996.
- [53] S. Q. Wang and H. Q. Ye. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 240:45–54, 2003.
- [54] J. Häglund, G. Grimvall, T. Jarlborg, and A. Fernández Guilhermet. *Phys. Rev. B*, 43(18):14400, 1991.

- [55] Janotti et al. *Appl. Phys. Lett.*, 82:766, 2003.
- [56] Yong-Nian Xu, Paul Rulis, and W. Y. Ching. *J. Appl. Phys.*, 91, 2002.
- [57] Gregoryanz *et al.* *Nature Mater.*, 3:294–297, 2004.
- [58] Kyusik Sin and Shan X. Wang. *J. Appl. Phys.*, 79, 1996.
- [59] B. R. Zhao, L. Chen, H. L. Luo, M. D. Jack, and D. P. Mullin. *Phys. Rev. B*, 29(11), 1984.
- [60] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger. *Science*, 294:1488, 2001.
- [61] Kenji Suzuki *et al.* *J. Phys. Soc. Jpn.*, 72:1175–1177, 2003.
- [62] K. Suzuki, H. Morita, T. Kaneko, H. Yoshida, and H. Fujimori. *Journal of Alloys and Compounds*, 201:11–16, 1993.
- [63] B. Taylor, B. Boyner, and F. H. Verhoek. *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 1961.
- [64] L. M. Corliss, N. Elliott, and J. M. Hastings. *Phys. Rev.*, 117, 1959.
- [65] John Zasadzinski *et al.* *Phys. Rev. B*, 32, 1985.
- [66] Kiyoshi Kume. *J. Phys. Soc. Japan*, 19:414–415, 1964.
- [67] S. J. Pearton *et al.* Wide bandgap gan-based semiconductors for spintronics. *J. Phys.: Condens. Matter*, 16:R209–R245, 2004.
- [68] B. K. Rao and P. Jena. *Phys. Rev. Lett.*, 89:185504–1, 2002.
- [69] G. P. Das, B. K. Rao, and P. Jena. *Phys. Rev. B*, 69:214422, 2004.
- [70] W. Y. Ching, Yong-Nian Xu, and Paul Rulis. *Appl. Phys. Lett.*, 80, 2002.
- [71] Alessio Filippetti and Nicola A. Hill. *Phys. Rev. Lett.*, 85(24):5166, 2000.
- [72] Q. Wang, Q. Sun, P. Jena, J. Z. Yu, R. Note, and Y. Kawazoe. *Phys. Rev. B*, 72:045435, 2005.
- [73] Mark Winter. Webelements periodic table. <http://www.webelements.com>.
- [74] N W Ashcroft and N D Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College, 1976.
- [75] X. Y. Cui, B. Delley, A. J. Freeman, and C. Stampfl. *Phys. Rev. Lett.*, 97, 2006.
- [76] E. C. Stoner. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 169:339, 1939.

-
- [77] O. K. Andersen, O. Jepsen, and D. Glötzel. *Canonical Description of the Band Structures of Metals*. Tipografia Compositori Bologna. Reprinted From Highlights of Condensed Matter Theory, *Soc. Italiana di Fisica*, 1985.
- [78] Michael J. Mehl, Barry M. Klein, and Dimitri A. Papaconstantopoulos. First principles calculations of elastic properties of metals. Contido no livro: *Intermetallic Compounds: Principles and Practice, Volume I: Principles*, J. H. Westbrook and R. L. Fleischer, eds., John Wiley and Sons (London, 1995), Ch. 9 (pp. 195-210).
- [79] Antonín Šimůnek and Jiří Vackář. Correlation between core-level shift and bulk modulus in transition-metal carbides and nitrides. *Phys. Rev. B*, 64(23):235115, 2001.
- [80] M. E. Fine, L. D. Brown, and H. L. Marcus. *Scripta Metallurgica*, 18:951–956, 1984.
- [81] Jinghan Wang, Sidney Yip, S. R. Phillpot, and Dieter Wolf. *Phys. Rev. Lett.*, 71, 1993.
- [82] Richard B. Kaner, John J. Gilman, and Sarah H. Tolbert. *Science*, 308:1268–1269, 2005.
- [83] Vladimir Solozhenko *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 78, 2001.