Universidade de São Paulo
Instituto de Física

**Propriedades eletrônicas e estruturais de
impurezas de terras raras em GaN e ZnO:
um estudo da correção do potencial U de
Hubbard na teoria do funcional da densidade**

Glaura Caroena Azevedo de Oliveira

Orientadora: Profa. Dra. Lucy Vitória Credidio Assali

**Tese apresentada ao Instituto de
Física da Universidade de São Paulo
para a obtenção do título de Doutor
em Ciências**

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Lucy Vitória Credidio Assali (IFUSP)
Prof. Dr. Armando Corbani Ferraz (IFUSP)
Profa. Dra. Helena Maria Petrilli (IFUSP)
Prof. Dr. Gustavo Martini Dalpian (UFABC)
Prof. Dr. José Mestnik Filho (IPEN)

**São Paulo
2012**

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

Oliveira, Glaura Carøena Azevedo de

Propriedades eletrônicas e estruturais de impurezas de terras raras em GaN e ZnO: um estudo da correção do potencial U de Hubbard na teoria do funcional da densidade - São Paulo, 2012.

Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo.
Instituto de Física – Depto. de Física dos Materiais e Mecânica.

Orientador: Profa. Dra. Lucy Vitória Credidio Assali

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Unitermos: 1. Física; 2. Física da matéria condensada;
3. Física do estado sólido; 4. Estrutura dos sólidos;
5. Propriedades dos sólidos.

USP/IF/SBI-050/2012

“Bom mesmo é ir à luta com determinação, abraçar a vida com paixão, perder com classe e vencer com ousadia, porque o mundo pertence a quem se atreve e a vida é muito para ser insignificante”.

[Charles Chaplin]

Agradecimentos

Agradeço muito à minha orientadora Profa. Dra. Lucy Vitória Credidio Assali, pela dedicação, paciência, pelos esclarecimentos de dúvidas e discussões sobre o trabalho, pela amizade e apoio em certos momentos durante o Doutorado.

À Profa. Wanda V. M. Machado, pela colaboração e dedicação que sempre teve, pelas sugestões e discussões valiosas que ajudaram a melhorar e complementar o trabalho, e pela amizade.

Ao Prof. João Francisco Justo Filho, pela colaboração e motivação em divulgar nossos resultados.

Aos colegas do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica, que contribuíram diretamente ou indiretamente em algum momento do Doutorado. Também agradeço ao Rolando Larico Mamani e Joelson Cott Garcia que sempre se mostraram disponíveis em ajudar nos momentos em que mais precisava.

Aos amigos que sempre me apoiaram nos momentos difíceis durante este período da minha vida.

A toda minha família pelo suporte emocional, pelo apoio em todas as decisões e pela dedicação e carinho. Também agradeço à minha mãe Joséia de Oliveira, pela dedicação e ajuda em todos os momentos difíceis da minha vida. Ao Renato Germano pela grande amizade, compreensão, companheirismo, suporte emocional e dedicação durante todo esse tempo.

À Sandra, Marisa e Rosana, secretárias do departamento e ao pessoal da CPG pelo suporte na área administrativa.

Ao Laboratório de Computação Científica Avançada (LCCA-USP) e ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD-SP), pelas facilidades computacionais.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Índice

Resumo	iv
Abstract	vi
1 Introdução	1
2 Fundamentos Teóricos e Metodologia	9
2.1 Introdução	9
2.2 Cálculos de Primeiros Princípios	10
2.3 Aproximação de Born-Oppenheimer	11
2.4 Teoria do Funcional da Densidade	12
2.4.1 Os Teoremas de Hohenberg e Kohn	12
2.4.2 Equações de Kohn-Sham	17
2.4.3 Aproximação da Densidade Local (LDA)	24
2.4.4 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)	26
2.4.5 Aproximação Dependente do Orbital: GGA+U	30
2.5 Métodos APW	39
2.5.1 Noções Preliminares - Método APW	40
2.5.2 Método FP-LAPW	44
2.5.3 Efeitos Relativísticos no FP-LAPW	47
2.6 Esquema da Supercélula	51
2.7 Detalhes Computacionais	53
2.7.1 Parâmetros de Convergência	53
2.7.2 Determinação Teórica do Parâmetro U de Hubbard	56

3	Propriedades dos Metais de Terras Raras	59
3.1	Introdução	59
3.2	Resultados	60
3.2.1	Propriedades Estruturais	62
3.2.2	Propriedades Eletrônicas	64
4	Cristais de GaN e de ZnO	71
4.1	Introdução	71
4.2	Cristal de GaN	71
4.2.1	GaN na estrutura cristalina zinblenda	76
4.2.2	GaN na estrutura cristalina wurtzita	85
4.3	Cristal de ZnO	92
5	Impurezas de Terras Raras em GaN e em ZnO	105
5.1	Introdução	105
5.2	Impurezas de Terras Raras em GaN	107
5.2.1	Propriedades Estruturais	108
5.2.2	Propriedades Eletrônicas	110
5.3	Impurezas de Terras Raras em ZnO	129
5.3.1	Propriedades Estruturais	130
5.3.2	Propriedades Eletrônicas	131
5.4	Efeito da correção U de Hubbard nos orbitais $3d$ do átomo hospedeiro	146
5.5	Sumário e Conclusões	152
5.5.1	Impurezas em GaN	153
5.5.2	Impurezas em ZnO	156
6	Conclusões	160
A	Teoria de Thomas-Fermi para átomos multieletrônicos e íons	164
A.1	Gás de elétrons livres de Fermi-Dirac	165
A.2	Equação de Thomas-Fermi	167
A.3	Limitações da teoria de TF	173

A.4 Modelo de TF: Energia como funcional da densidade	173
Referências Bibliográficas	176

Resumo

Neste trabalho estudamos as propriedades físicas das impurezas de elementos de terra rara (TR) nos cristais de GaN, nas estruturas cristalinas zinblenda e wurtzita, e de ZnO. Para tal, consideramos as impurezas de Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm substitucionais no sítio do cátion (Ga ou Zn), pois esta posição é mais estável do que no sítio do ânion (N ou O). As investigações foram efetuadas através de simulações computacionais baseadas em métodos de primeiros princípios dentro do formalismo da teoria do funcional da densidade e utilizando o método FP-LAPW (*Full Potential Linear Augmented Plane Waves*), implementado no código computacional WIEN2k, dentro do esquema de supercélula, com relaxações atômicas tratadas de modo apropriado. No tratamento dos estados de valência $3d$ (Ga ou Zn) e $4f$ dos átomos de TR foi introduzida uma correção local de Hubbard, para levar em conta efeitos de alta correlação eletrônica.

Inicialmente, estudamos as propriedades eletrônicas e estruturais dos elementos de TR em suas fases metálicas. Estes resultados serviram para validar a metodologia de obtenção dos valores dos parâmetros U de Hubbard de modo autoconsistente, pois para este grupo de materiais existem resultados experimentais. Comparando a localização e o desdobramento entre os estados ocupados e desocupados relacionados aos orbitais $4f$, em relação ao nível de Fermi dos sistemas, obteve-se uma ótima concordância.

Nossos resultados para os sistemas dopados, utilizando a correção do potencial U de Hubbard, mostram que as suas descrições estão adequadas. Somente com a introdução da correção é possível localizar corretamente, em relação ao topo da banda de valência, os estados ocupados e desocupados relacionados aos orbitais $4f$.

Estes resultados estão de acordo com esquemas propostos na literatura, mostrando que o estado de oxidação das impurezas de TR é trivalente e que, em geral, em ambos sistemas cristalinos, não há a introdução de níveis de energia na região do gap dos materiais.

Nosso estudo da correção do potencial U de Hubbard, obtido autoconsistentemente, na teoria do funcional da densidade, mostra que seus valores não são universais, dependendo do estado de carga e do ambiente em que o átomo está inserido. Mais ainda, mostra que o procedimento adotado é totalmente apropriado para descrever a correlação eletrônica dos elétrons $4f$.

Abstract

In this work we studied the physical properties of rare earth (RE) impurities in GaN, in the zincblend and the wurtzite crystal structures, and in ZnO. Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er and Tm substitutional impurities in the cation site (Ga or Zn) were considered, since this position is more stable than anion site (N or O). The investigations were carried out by computational simulations using *ab initio* methods, based on the density functional theory and the FP-LAPW (Full Potential Linear Augmented Plane Waves) method, as implemented in the WIEN2k code, considering the supercell approach and atomic relaxations. The *3d*-Ga or *3d*-Zn and the *4f*-RE valence states were treated with the introduction of on-site Hubbard correction, in order to correctly describe the strongly correlated electrons.

First, the electronic and structural properties of RE metallic systems were investigated and the results were compared with available experimental data, showing a good agreement. Those results helped to identify the appropriate procedure to compute the Hubbard U potential. This procedure should also provide a reliable description about the electronic properties of RE elements as impurities in semiconductors. Then, we have computed the properties of substitutional RE impurities in the cation site using the same methodology and procedures. The Hubbard U potential was necessary to correctly describe the position of the *4f* occupied and unoccupied states, related to the valence band top. These results are in agreement with proposed electronic properties of RE doped GaN and ZnO found in the literature.

The RE impurities oxidation states are in general trivalent in both crystal systems and introduce no energy levels in the gap region. Our Hubbard U potential

correction, obtained in a self-consistent way, depends on the considered element and the neighborhood, and it is not an universal parameter. Moreover, our investigation shows that the adopted procedure is totally appropriate to describe the electronic correlation of the $4f$ electrons.

Capítulo 1

Introdução

O interesse tecnológico em materiais semicondutores se baseia no fato da possibilidade de incorporação controlada de impurezas na rede cristalina, que pode causar alterações nas propriedades elétricas, magnéticas e ópticas dos materiais, resultando em aplicações tecnológicas importantes e em fenômenos de grande interesse do ponto de vista da ciência básica.

A evolução na tecnologia de dispositivos fotônicos, como lasers e LED's (*light emitting diodes*) de estado sólido, componentes para telecomunicações (amplificadores de fibras ópticas), dispositivos ópticos para estocagem de informações e *displays*, tem crescido rapidamente com os estudos e aplicações de semicondutores dopados com elementos de terras raras (TR).

Os elementos de TR pertencem à série dos lantanídeos e são caracterizados por possuírem camadas atômicas $4f$ parcialmente preenchidas, altamente localizadas e blindadas pelo campo externo dos elétrons que ocupam os orbitais $5s$ e $5p$. Quando estes íons de TR são elementos de um hospedeiro cristalino, eles apresentam estados de oxidação TR^{+3} ou TR^{+2} , significando que os elétrons da camada $4f$ são bastante independentes da vizinhança. As emissões ópticas desses íons consistem de linhas intensas, cujo comprimento de onda varia do ultra-violeta ao infra-vermelho, quase não sendo afetadas pelo material hospedeiro. O comprimento de onda da radiação é determinado pela energia da transição entre os estados $4f$ [1,2].

A incorporação de átomos de TR no sólido hospedeiro recebeu atenção nos

últimos 30 anos devido às suas potenciais aplicações em dispositivos optoeletrônicos. A dopagem de impurezas de TR em materiais semicondutores teve início com a tentativa de se construir dispositivos optoeletrônicos inteiramente baseados em silício (Si), ou seja, de se obter luz de Si. Perspectivas realísticas, baseadas no conhecimento de que tradicionalmente cristais iônicos, dopados com impurezas de íons de TR, os quais são utilizados como lasers de estado sólido, levaram, em 1983, Ennen *et al.* [3] a demonstrar o grande potencial oferecido pelas impurezas de TR em cristais semicondutores. Vários estudos foram desenvolvidos no sentido de se superar o fato do Si possuir uma faixa proibida indireta, sendo o mais promissor para aplicação em dispositivos o da incorporação de impurezas de érbio (Er) [4–6]. A emissão ótica do íon de Er^{3+} , do primeiro estado excitado $^4I_{13/2}$ para o estado fundamental $^4I_{15/2}$, ocorre em $1,54\ \mu\text{m}$ [1], região que apresenta mínima perda de sinal na transmissão através de fibras óticas [7]. Em vista deste comprimento de onda ser conveniente, muitas pesquisas se concentraram no sistema Si:Er. A luminescência obtida em semicondutores do tipo III-V dopados com Er recebeu atenção pela proposta de se desenvolver fontes óticas ejetadas eletricamente e amplificadores para uso em comunicações óticas.

Pesquisas com dopagem de impurezas de TR em materiais semicondutores de *gap* largo, como os III-nitretos, têm sido realizadas com o intuito de se estudar as propriedades optoeletrônicas destes materiais. Estes semicondutores de *gap* largo têm atraído muita atenção, desde que foi mostrado que a dissipação da emissão da radiação, a temperatura ambiente, decresce com o aumento do *gap* do material hospedeiro [8], passando-se a considerá-los como hospedeiros ideais. Dentre eles, o GaN tem atraído muito interesse, tanto do ponto de vista teórico como experimental, por ser um semicondutor de *gap* largo e direto e por apresentar alta condutividade térmica e baixa compressibilidade. Estas propriedades fazem dele um forte candidato para ser a base de dispositivos eletroluminescente a baixa temperatura/diodos de alta potências [9, 10], além de estarem sendo extensivamente investigados para aplicações em dispositivos de altas frequências e altas potências [11–13]. Entre os dopantes de TR, a impureza de európio (Eu) em GaN

tem sido largamente investigada, pois apresenta uma forte emissão na região visível do espectro eletromagnético (vermelho), em 621 nm [14], que poderia substituir outros tipos de sistemas investigados para este fim [15,16].

Dentre as diferentes técnicas usadas para a produção de GaN, a mais eficiente é a baseada em *powder technology*, por ser de baixo custo e permitir a incorporação, de maneira relativamente fácil, de dopantes de íons de TR no material hospedeiro. Desta forma, podem ser obtidos sistemas que permitem a combinação das propriedades eletrônicas do material de GaN com as propriedades ópticas dos elementos de TR [17]. No entanto, existem muitas questões relativas à influência do ambiente local cristalino nas propriedades ópticas dos íons de TR incorporados, sendo necessário um entendimento profundo deste fenômeno para que as aplicações destes sistemas em dispositivos optoeletrônicos sejam eficientes [17].

Intensivas pesquisas nesta área abriram caminho para investigações das impurezas de TR em nitreto de gálio (GaN) e óxido de zinco (ZnO) [18–23], pois através de uma escolha apropriada da impureza de TR, pode-se obter linhas estreitas de emissão, com comprimentos de onda selecionados, que variam desde o ultra-violeta até o infra-vermelho. Em particular, a emissão do íon de TR em GaN, a temperatura ambiente, é forte o suficiente para ser vista a olho nu. A fotoemissão dos elementos de TR em GaN abrange todo o espectro visível, possibilitando a emissão de comprimentos de onda associados ao vermelho, verde e azul quando dopado com Eu (621 nm), Er (537/558 nm) e Tm-túlio (447 nm), respectivamente [23–26]. Estas emissões podem, por exemplo, ser utilizadas como cores primárias no desenvolvimento de dispositivos para monitores de telas planas (*flat-panel display* - FPD). Portanto, amostras de GaN dopadas com íons de TR podem ser utilizadas como fontes de cores primárias e/ou misturas para se obter o espectro visível completo.

Existe uma outra classe de materiais semicondutores que é caracterizada pela substituição aleatória de uma fração de átomos do cristal hospedeiro por átomos magnéticos. Estes materiais são conhecidos como semicondutores magnéticos diluídos (DMS - *Diluted Magnetic Semiconductors*). Desse modo, os materiais semi-

condutores que são não magnéticos se tornam magnéticos por meio de dopagens de pequenas concentrações de átomos magnéticos, como metais de transição ou íons de metais de TR, os quais se acoplam ferromagneticamente causando a polarização do spin dos portadores de carga do material semiconductor. Os estudos sobre materiais DMS iniciaram-se com GaAs dopado com manganês (Mn) [27]. Dietl [28] previu a existência de ferromagnetismo a temperatura ambiente para $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ e $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$. Outras pesquisas progrediram em direção a outros metais de transição como ferro (Fe), cobalto (Co) e cromo (Cr). Foi observado um ordenamento ferromagnético, a temperatura ambiente, de GaN dopado com Cr e, mais tarde, em outros materiais como GaP, GaN e AlN dopados com Mn [29].

Recentemente, observações da polarização do spin em semicondutores do tipo III-nitretos dopados com Eu, Gd, Er ou Tm abriram a porta para suas aplicações em spintrônica, pois a combinação de funcionalidades ópticas e magnéticas pode permitir o controle e detecção do spin por métodos ópticos [7]. O nascente campo da spintrônica representa a convergência de duas propriedades fundamentais, a carga do elétron e o seu spin, para formar a base de uma nova classe de dispositivos [30, 31]. Com a spintrônica, espera-se uma melhora sobre os dispositivos tradicionais eletrônicos e fotônicos, permitindo um consumo reduzido de energia, dispositivos mais rápidos e novas formas de informações computacionais. Os semicondutores de GaN e ZnO têm sido largamente pesquisados como materiais hospedeiros para aplicação na área de spintrônica, devido à demonstração de ferromagnetismo destes materiais a temperatura ambiente. Materiais que conseguem reter seu ferromagnetismo a temperatura ambiente são fundamentais em aplicações práticas de dispositivos em spintrônica. Os materiais que têm baixo ordenamento ferromagnético são menos atrativos para aplicações práticas [32].

Os materiais semicondutores de GaN e AlN têm sido utilizados como base de materiais DMS devido ao extensivo conhecimento a respeito deste materiais, tanto para aplicações eletrônicas quanto ópticas. Para o GaN dopado com Gd, foi observado ferromagnetismo a temperatura ambiente e uma das principais contribuições para o surgimento das pesquisas sobre Gd em GaN foi o resultado de

medidas magnéticas mostrando um momento magnético de $4000 \mu_B$, por átomo de Gd [33], valor este impressionante quando comparado com o momento magnético de $8 \mu_B/\text{Gd}$ para o metal de Gd e de $7 \mu_B/\text{Gd}$ para o nitreto de gadolínio (GdN, estrutura do cloreto de sódio). O entendimento das origens dos fenômenos relacionadas com o ferromagnetismo a temperatura ambiente e com o grande valor do momento magnético, do sistema GaN:Gd, levaram ao desenvolvimento de vários estudos e pesquisas nesta área, evidenciando a participação de defeitos na formação do momento magnético do centro [34].

O ZnO é um semicondutor transparente na região visível do espectro. Desta forma, é usado na produção de muitos dispositivos optoeletrônicos baseados em óxidos condutores, tais como células solares e *displays* de tela plana. O ZnO pode ser dopado com metais de transição (MT) ou metais de TR formando semicondutores magnéticos diluídos. Contudo, devido às diferentes propriedades químicas entre os íons trivalentes de TR e os cátions do ZnO, é efetivamente bastante difícil incorporar íons de TR na rede do semicondutor através de métodos químicos secos [35].

Estudos sobre as propriedades magnéticas de cristais de ZnO dopados com MT são mais abundantes do que com íons de TR. No entanto, algumas caracterizações das propriedades ópticas em filmes, cristais ou nanoestruturas de ZnO dopados com Eu [36–38], Tb [39], Er [40] e Tm [41] têm sido reportadas, assim como sua utilização como rota alternativa para aplicações em fotônica [28,42,43]. Os sistemas de ZnO dopados com íons de TR também têm sido investigados para aplicações em spintrônica e em dispositivos ópticos [44–46], pois as transições intra- $4f$ dos íons de TR formam centros luminescente que geram linhas de emissão largas e intensas [47, 48]. As propriedades luminescentes do ZnO dopado com TR tem atraído interesse de muitos pesquisadores, onde se estudam a preparação e o mecanismo luminescente dos sistemas ZnO:TR (TR= Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm) [41, 49–55].

Os íons de terra rara são quimicamente muito similares entre si devido ao seu arranjo eletrônico quase idêntico e, geralmente, apresentam-se no estado de oxidação trivalente com a configuração $4f^{n-1}$ ($n = 2$ até 14 , do Ce^{3+} ao Yb^{3+}).

Devido a sua camada $4f$ parcialmente preenchida, é muito difícil se ter uma descrição teórica exata de sua estrutura eletrônica [56, 57]. Cálculos de primeiros princípios representam uma ferramenta poderosa para investigar as propriedades físicas de materiais que possuem elementos de TR em sua composição [58]. No entanto, ainda existem vários desafios metodológicos que têm dificultado uma descrição adequada dos níveis de energia relacionados aos estados $4f$. Está bem documentado na literatura que os métodos baseados somente na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [59, 60] geralmente falham em descrever as interações dos sistemas altamente correlacionados. Tais limitações podem ser contornadas com uma correção nas interações eletrônicas, como a introdução do potencial U de Hubbard *on-site* [61, 62].

Nos primeiros estudos de impurezas de TR em materiais semicondutores, os estados de energia dos elétrons $4f$ foram tratados como estados de caroço, não sendo afetados, portanto, pelo sítio específico da rede em que o material se situa e nem pelas ligações químicas com dopantes (ligantes) [63–65]. Por outro lado, nas investigações onde estas hipóteses não são utilizadas, ou seja, onde os orbitais $4f$ são tratados como de valência, as fortes correlações eletrônicas que os estados $4f$ apresentam entre si não foram incluídas. No entanto, devido à natureza localizada dos elétrons $4f$ dos íons de TR, existe uma forte repulsão de Coulomb entre eles no sítio em que estão localizados e simulações computacionais utilizando cálculos de primeiros princípios, baseados na DFT com aproximações locais do tipo LSDA (*Local Density Approximation*) ou GGA (*Generalized Gradient Approximation*) para o termo de exchange-correlação, falham ao tentar descrevê-los corretamente. Desta forma, cálculos além das aproximações LSDA ou GGA são absolutamente necessários para descrever esse comportamento.

Existem vários métodos na literatura em que se procura corrigir o termo de correlação, existente nas equações de Kohn-Sham, por meio de uma escolha conveniente para o funcional de troca e correlação (E_{xc}). São eles: correção de auto-interação (SIC - *Self Interaction Correction*) [66], método de Hartree-Fock + LDA/GGA [67], aproximação GW [68], LDA + Hubbard U (LDA+ U) [69–71] e

Teoria Dinâmica do Campo Médio (DMFT- *Dynamical Mean Field Theory*) [72], sendo este último uma extensão do LDA+U e aplicável a sistemas fracamente correlacionados. Na aproximação LDA+U tenta-se incorporar, no esquema da DFT, resultados provenientes do trabalho de Hubbard [73], onde um "hamiltoniano modelo" é utilizado para sistemas que contenham elétrons fortemente correlacionados.

As impurezas de TR em semicondutores do tipo III-V têm sido extensivamente estudadas ao longo das últimas décadas e podem ser encontrados na literatura inúmeros resultados de cálculos teóricos de diferentes estudos destas impurezas, tanto em GaN como em ZnO [65, 74]. As propriedades estruturais e eletrônicas do GaN nas estruturas cúbica e wurtzita, dopados com Eu, Er e Tm, foram investigadas utilizando-se a aproximação LSDA+U [61, 75]. A aproximação SIC-LDA foi utilizada para investigar a estrutura eletrônica de defeitos de TR, substitucionais no sítio do cátion, em GaAs e GaN [76]. Pesquisas sobre as propriedades do sistema GaN:Gd observaram ferromagnetismo a temperatura ambiente e um momento magnético grande [77–79]. Alguns estudos de impurezas de TR em ZnO também têm sido desenvolvidas [80–83].

Apesar de existirem muitas pesquisas teóricas, baseadas em cálculos de primeiros princípios, das propriedades de materiais envolvendo os íons de TR, ainda permanecem muitas questões controversas [61]. Por exemplo, a determinação correta do posicionamento energético dos níveis relacionados aos estados $4f$ em relação às bandas de valência e de condução do semicondutor é, ainda, uma questão em aberto.

Nossa proposta neste trabalho foi efetuar um estudo das tendências químicas, estruturais e eletrônicas dos íons de TR (TR = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm) como impurezas substitucionais, no sítio do cátion, em GaN nas estruturas cúbica e wurtzita (GaN:TR_{Ga}) e em ZnO na estrutura wurtzita (ZnO:TR_{Zn}), investigando, em função das geometrias dos centros, suas estabilidades, propriedades estruturais, propriedades eletrônicas e estados de oxidação da impureza. As simulações computacionais foram efetuadas utilizando-se a DFT dentro da aproximação GGA+U para o termo de exchange-correlação. As correções de Hubbard U foram introduzi-

das, tanto nos estados $3d$ dos cátions do material hospedeiro quanto para os estados $4f$ das impurezas, para obter uma descrição correta dos efeitos de muitos elétrons. Também investigamos as modificações causadas pela introdução da correção do potencial de Hubbard U (GGA+ U) nas propriedades destes sistemas. Mostramos que um processo autoconsistente para se determinar o valor desta correção [72] fornece uma descrição adequada da correlação dos níveis $4f$ relacionados aos íons de TR. Isto foi inicialmente mostrado para o caso dos elementos de TR em sua fase metálica, comparando nossos resultados com dados experimentais [84]. Utilizamos o mesmo procedimento para descrever as impurezas de terra rara no nitreto de gálio e no óxido de zinco e comparamos todos nossos resultados com resultados teóricos e experimentais [61, 76, 83, 85, 86] e um modelo fenomenológico [87–93]. Nosso trabalho está estruturado da seguinte forma: no Capítulo 2 apresentamos os modelos teóricos e a metodologia utilizados em nosso estudo. No Capítulo 3 estão analisados os nossos resultados para as propriedades dos metais de terras raras. No Capítulo 4 descrevemos as propriedades estruturais e eletrônicas do cristal de nitreto de gálio (GaN) nas estruturas cristalinas zincblenda e wurtzita e do cristal de óxido de zinco (ZnO) na estrutura cristalina wurtzita, analisando as modificações e implicações da introdução das correções de Hubbard U nos estados $3d$ dos cátions: Ga no cristal de GaN e Zn no cristal de ZnO. No Capítulo 5 estão apresentados os nossos resultados para as propriedades das impurezas de TR substitucionais no sítio do cátion (Ga) no cristal de GaN e (Zn) no cristal de ZnO. Nossas conclusões estão resumidas no Capítulo 6. No Apêndice A apresentamos uma descrição do átomo de Thomas-Fermi.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos e Metodologia

2.1 Introdução

Um dos problemas fundamentais em física da matéria condensada é o estudo teórico das propriedades eletrônicas dos materiais, estes estudos são essenciais para entender o comportamento de sistemas que vão de átomos, moléculas e nanoestruturas até materiais complexos. As propriedades físicas destes sólidos podem ser obtidas através de uma grande variedade de métodos, desde abordagens clássicas a quânticas [94–96]

Os elétrons de um sistema são governados por leis da mecânica quântica, onde o problema de muitos corpos é, em princípio, completamente descrito pela equação de Schrödinger (supondo os núcleos fixos). Contudo, a repulsão eletrostática entre os elétrons implica que a solução numérica deste sistema seja uma tarefa impossível na prática, até mesmo para um número pequeno de partículas.

Existem diferentes abordagens para o tratamento quântico destes sistemas de muitas partículas, dentre eles destacamos o método de Hartree-Fock (HF) [97] e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [59], que são as abordagens mais utilizadas para descrever propriedades de sistemas moleculares e cristalinos. O método de HF é baseado na escolha de uma base de funções de onda eletrônicas escritas na forma de um determinante de Slater, que leva em consideração o fato de

os elétrons serem férmions e indistinguíveis, ou seja, considera que a função de onda total seja antissimétrica quando ocorre a troca de posição de dois elétrons. Esta imposição leva ao aparecimento de um termo no hamiltoniano do sistema, denominado termo de troca, e as equações a serem resolvidas são chamadas de equações de Hatree-Fock-Slater. Nesta aproximação, a expressão geral para o termo de troca é obtida exatamente. Porém, o de correlação eletrônica não está presente. Como consequência, ele é um método bom para estudar sistemas moleculares pequenos, não sendo muito adequado para descrever sistemas grandes, como, por exemplo, superfícies e sólidos.

O esquema abordado pela DFT é moderno e poderoso, sendo comumente usado para calcular a estrutura eletrônica de sistemas complexos que contêm muitos átomos, como grandes moléculas ou sólidos. Esta teoria é baseada na densidade eletrônica do sistema, e não nas funções de onda dos elétrons, e nela são levados em conta tanto os termos de troca como o de correlação. Na DFT a abordagem para resolver o sistema de elétrons interagentes é o de mapeá-lo através de um sistema efetivo não interagente, com a mesma densidade total do problema de muitos corpos.

2.2 Cálculos de Primeiros Princípios

Os cálculos de primeiros princípios (*ab initio*), como aqueles efetuados dentro da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), têm a vantagem de não necessitarem de parâmetros empíricos, experimentais ou teóricos, para sua realização.

Um sólido é composto de átomos, os quais compreendem partículas pesadas carregadas positivamente (núcleos) e partículas mais leves, carregadas negativamente (elétrons). Se um sólido possui N_n núcleos e N_e elétrons, então existem $(N_e + Z_n N_n)$ partículas interagindo eletromagneticamente umas com as outras, onde Z_n são os números atômicos dos átomos. Este problema de muitos corpos deve ser resolvido utilizando-se o formalismo da mecânica quântica [98]. O hamiltoniano, não relativístico, deste sistema de muitas partículas, é dado por:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{N_n} \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \\ & + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}, \end{aligned} \quad (2.1)$$

onde $\vec{R}_i$ são as posições dos núcleos, de massa M_i , e os elétrons, de massa m_e , estão situados nas posições $\vec{r}_i$. O primeiro termo desta equação é o operador energia cinética dos núcleos e o segundo é o operador energia cinética dos elétrons. Os últimos três termos descrevem as interações coulombianas elétrons-núcleos, elétrons-elétrons e núcleos-núcleos, respectivamente. Como é impossível resolver esta equação exatamente, podemos procurar soluções aceitáveis para este problema utilizando certas aproximações, descritas nas próximas seções.

2.3 Aproximação de Born-Oppenheimer

A primeira simplificação que pode ser utilizada na equação (2.1) é a aproximação de Born-Oppenheimer (ou aproximação adiabática) que se baseia no fato de que os núcleos se movimentam com velocidades muito menores que as dos elétrons. Dessa forma, para uma determinada configuração nuclear fixa, os elétrons estariam em equilíbrio com os núcleos. Assim, assume-se que o movimento nuclear está “congelado” e que os elétrons se movem num potencial criado pelos núcleos nessa configuração. Como resultado considera-se nula a energia cinética dos núcleos e, assim, a interação entre os núcleos se torna uma interação estática, levando a um valor constante para o último termo da equação (2.1), que se reduz a:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_{ext}, \quad (2.2)$$

onde $\hat{T}$ é a energia cinética dos elétrons; $\hat{U}$ é a energia potencial devida à interação elétron-elétron e $\hat{V}_{ext}$ é a energia potencial sobre os elétrons que se movem no potencial criado pelos núcleos.

É importante notar que os termos das energias cinética e potencial eletrônicas são independentes do tipo de sistema de muitos elétrons, ou seja, esta parte é universal para todos os sistemas eletrônicos. A informação específica do sistema está contida no termo $\hat{V}_{ext}$.

O problema a ser resolvido, após a utilização da aproximação de Born-Oppenheimer, é ainda muito complexo, existindo diversos métodos que reduzem a equação (2.2) para uma forma tratável. Neste próximo nível de aproximação temos, por exemplo, os métodos baseados na teoria de HF, que é adequado para átomos e pequenas moléculas, e aqueles baseados na DFT, descrita a seguir, que é uma teoria mais poderosa e exata para tratar elétrons interagentes, fornecendo uma ferramenta prática para cálculos de propriedades eletrônicas dos sistemas.

2.4 Teoria do Funcional da Densidade

A teoria de Thomas e Fermi (TF) (apêndice A) [99] pode ser considerada a precursora da DFT, pois pode ser pensada como a primeira teoria a utilizar a densidade eletrônica como variável básica, estabelecendo uma relação implícita entre o potencial externo e a densidade eletrônica do sistema.

A Teoria do Funcional da Densidade foi estabelecida formalmente por Hohenberg e Kohn (HK) [59], em 1964, e foi formulada através de dois teoremas fundamentais.

2.4.1 Os Teoremas de Hohenberg e Kohn

Consideremos um sistema de elétrons que se move sob a influência de um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ e de um potencial coulombiano. O operador hamiltoniano do sistema é a soma dos operadores energia cinética $\hat{T}$, energia coulombiana $\hat{U}$ e energia potencial externa $\hat{V}$, ou seja,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}, \quad (2.3)$$

sendo que

$$\hat{T} = \int \nabla \Psi^*(\vec{r}) \cdot \nabla \Psi(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.4)$$

$$\hat{V} = \int V_{ext}(\vec{r}) \Psi^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.5)$$

$$\hat{U} = \int \int \Psi^*(\vec{r}) \Psi^*(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi(\vec{r}) \Psi(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.6)$$

e a densidade eletrônica do estado fundamental é escrita como

$$\rho(\vec{r}) = \int \Psi^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.7)$$

onde $\Psi(\vec{r})$ é a função de onda para o sistema. Observemos que se conhecemos o potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, então a equação de Schrödinger pode ser resolvida e o auto-estado fundamental pode ser determinado e podemos determinar, univocamente, a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ do estado fundamental e, conseqüentemente, a densidade do estado fundamental é um funcional do potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, ou seja, $\rho = \rho[V_{ext}(\vec{r})]$. Não é óbvio, porém, que esta expressão possa ser invertida, ou seja, que o potencial externo seja um funcional da densidade, ou seja, $V_{ext} = V_{ext}[\rho(\vec{r})]$. Os teoremas de Hohenberg e Kohn provam a existência do funcional $V_{ext} = V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ e mostram que a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ define unicamente a energia total do sistema E , que é um funcional da densidade $E[\rho(\vec{r})]$.

- **Primeiro teorema:**

Existe uma correspondência unívoca entre a densidade $\rho(\vec{r})$ do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons e o potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$. Como consequência imediata, o valor esperado de um observável $\hat{O}$ é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental:

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho(\vec{r})]. \quad (2.8)$$

Este primeiro teorema estabelece que a densidade determina univocamente o potencial externo a que os elétrons estão sujeitos, a menos de uma constante

aditiva. A prova deste teorema é feita por redução ao absurdo. Para prová-lo, vamos assumir que o estado fundamental do sistema seja não degenerado ¹. Sendo assim, supomos que existam dois potenciais externos diferentes, $V_{ext}(\vec{r})$ e $V'_{ext}(\vec{r})$, que levam a uma mesma densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, tal que

$$\hat{V} = \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.9)$$

$$\hat{V}' = \int V'_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.10)$$

Neste caso, estão determinados os operadores hamiltonianos $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ e $\hat{H}' = \hat{H}_0 + \hat{V}'$ e seus respectivos auto-estados fundamentais e as respectivas auto-energias:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (2.11)$$

$$E' = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle. \quad (2.12)$$

Pelo princípio variacional de mínimo de Rayleigh-Ritz, para o estado fundamental Ψ , temos que

$$\begin{aligned} E < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | \hat{H}_0 + \hat{V} + \hat{V}' - \hat{V}' | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' + \hat{V} - \hat{V}' | \Psi' \rangle \\ &= \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | (\hat{V} - \hat{V}') | \Psi' \rangle \end{aligned} \quad (2.13)$$

Substituindo a equação (2.12) na desigualdade (2.13), temos que

$$E < E' + \langle \Psi' | (\hat{V} - \hat{V}') | \Psi' \rangle. \quad (2.14)$$

Agora, substituindo as equações (2.9) e (2.10), esta desigualdade fica

$$E < E' + \int [V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.15)$$

que é uma consequência do fato de que assumimos que os dois potenciais externos são diferentes, mas levam a uma mesma densidade eletrônica. Podemos

¹No caso de o estado fundamental ser degenerado, o teorema se refere a qualquer densidade $\rho(\vec{r})$ do estado fundamental

provar, seguindo o mesmo raciocínio anterior, que para o estado fundamental Ψ' , temos que

$$E' < E + \left\langle \Psi \left| (\hat{V}' - \hat{V}) \right| \Psi \right\rangle, \quad (2.16)$$

que, de novo, substituindo as equações (2.9) e (2.10), leva à desigualdade

$$E' < E + \int [V'_{ext}(\vec{r}) - V_{ext}(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.17)$$

Somando as equações (2.15) e (2.17), obtemos o seguinte absurdo:

$$E + E' < E' + E \quad (2.18)$$

Concluimos, por redução ao absurdo, que não existe a possibilidade de um segundo potencial $V'_{ext}(\vec{r})$, diferente de $V_{ext}(\vec{r}) + \text{constante}$, dar origem a mesma densidade $\rho(\vec{r})$. Com isto, fica assegurado que $V_{ext}(\vec{r})$ é, a menos de uma constante, um funcional único da densidade $\rho(\vec{r})$ e, portanto, o conhecimento da densidade $\rho(\vec{r})$ do estado fundamental de um sistema determina, de maneira unívoca, o potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, a menos de uma constante aditiva, assim como também determina o autoestado fundamental do sistema.

- **Segundo teorema:**

Para uma dada densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, pode-se definir o funcional energia total do sistema, $E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})]$, que será mínimo quando $\rho(\vec{r})$ for a densidade correta do estado fundamental do sistema em um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$. De acordo com a equação (2.8), se o operador $\hat{O}$ for o hamiltoniano $\hat{H}$, então o funcional energia total do estado fundamental ($\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E_{V_{ext}}[\rho]$) é da forma:

$$\begin{aligned} E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})] &= \underbrace{\left\langle \Psi \left| \hat{T} + \hat{V} \right| \Psi \right\rangle}_{F_{HK}(\rho)} + \left\langle \Psi \left| \hat{V}_{ext} \right| \Psi \right\rangle \\ &= F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}, \end{aligned} \quad (2.19)$$

onde o funcional da densidade $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ de Hohenberg e Kohn é **universal** para qualquer sistema de muitos elétrons, pois independe de $V_{ext}(\vec{r})$, e $E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})]$ representa a energia do estado fundamental do sistema quando a densidade $\rho(\vec{r})$ for a densidade correta para este estado. A densidade $\rho(\vec{r})$ determina, também, por meio de uma integração, o número total N de elétrons do sistema,

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.20)$$

e, portanto, o conhecimento de $\rho(\vec{r})$ permite que o hamiltoniano total seja determinado e, implicitamente, todas as propriedades do sistema que podem ser determinadas pelo hamiltoniano. A partir do primeiro teorema de HK podemos derivar um princípio variacional para a energia como funcional de $\rho(\vec{r})$, ou seja, para um dado $\rho(\vec{r})$ pode-se definir o funcional energia $E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})]$ que será mínimo quando $\rho(\vec{r})$ for a *densidade correta* do estado fundamental de um gás de elétrons em um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$. Seja

$$E_{V_{ext_1}}[\rho_1(\vec{r})] = \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle \quad (2.21)$$

Queremos provar que se $\rho_1(\vec{r})$ é a densidade correta do estado fundamental, então $E_{V_{ext_1}}[\rho_1(\vec{r})]$ será igual à energia do estado fundamental. Podemos escrever o operador hamiltoniano como

$$\hat{H}_1 = \hat{H}_0 + \hat{V}_1 \quad (2.22)$$

e, dessa maneira teremos que

$$E_{V_{ext_1}}[\rho_1(\vec{r})] = \langle \Psi_1 | \hat{H}_0 + \hat{V}_1 | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_1 | \hat{H}_0 | \Psi_1 \rangle + \int V_{ext_1}(\vec{r}) \rho_1(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.23)$$

que será o funcional energia quando a densidade eletrônica for $\rho_1(\vec{r})$ e o potencial externo for $V_{ext_1}(\vec{r})$ associado ao estado fundamental Ψ_1 . Consideremos, agora, um outro funcional energia construído da seguinte maneira

$$E_{V_{ext}}[\rho_1(\vec{r})] = \langle \Psi_1 | \hat{H}_0 + \hat{V} | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_1 | \hat{H}_0 | \Psi_1 \rangle + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho_1(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.24)$$

onde $V_{ext}(\vec{r})$ e $\rho_1(\vec{r})$ não estão relacionados entre si e Ψ_1 é o estado fundamental de $\hat{H}_0 + \hat{V}_1$. Utilizando o funcional energia expresso pela equação (2.23) e este novo funcional da equação (2.24), é evidente que

$$E_{V_{ext_1}}[\rho_1(\vec{r})] = \langle \Psi_1 | \hat{H}_0 + \hat{V}_1 | \Psi_1 \rangle < \langle \Psi_1 | \hat{H}_0 + \hat{V} | \Psi_1 \rangle = E_{V_{ext}}[\rho_1(\vec{r})] \quad (2.25)$$

e temos, portanto, que

$$E_{V_{ext_1}}[\rho_1(\vec{r})] < E_{V_{ext}}[\rho_1(\vec{r})]. \quad (2.26)$$

Assim, a energia do estado fundamental de um gás de elétrons em um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ é um funcional único da densidade de partículas $\rho(\vec{r})$ e pode ser dado pela expressão da equação (2.23). *Para um determinado potencial $V_{ext}(\vec{r})$, o funcional $E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})]$ adquire o seu valor mínimo (igual à energia total do estado fundamental) se a densidade $\rho(\vec{r})$ for a densidade correta do estado fundamental.*

2.4.2 Equações de Kohn-Sham

As equações de Kohn e Sham (KS), publicadas em 1965 [60], tornaram a Teoria do Funcional da Densidade uma ferramenta prática para a obtenção das propriedades eletrônicas de sistemas físicos e químicos. O formalismo do funcional da densidade é baseado no teorema que diz que a densidade do estado fundamental de um sistema de elétrons interagentes, na presença de um potencial externo, determina este potencial univocamente, ou seja, o potencial externo é um funcional dessa densidade. Baseia-se, também, no fato de que existe um funcional energia, dessa densidade, que é mínimo (energia do estado fundamental), quando essa densidade for a densidade correta de um gás inhomogêneo de elétrons interagentes em um potencial externo, sendo este funcional definido pela equação (2.19).

A minimização desse funcional energia, juntamente com a restrição de que o número total de elétrons se mantenha constante, introduz um princípio estacionário para o funcional. Podemos, com este princípio, deduzir as *equações de KS*, onde as

interações entre as partículas do sistema original de muitas partículas são levadas em conta, em princípio exatamente, através de um potencial local de partícula única. Para obter as equações de KS iremos fragmentar o funcional de HK, definido na equação (2.19), em parcelas, do seguinte modo:

$$F_{KS}[\rho(\vec{r})] = \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + G[\rho(\vec{r})] , \quad (2.27)$$

e o funcional energia total do sistema fica

$$E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + G[\rho(\vec{r})] . \quad (2.28)$$

onde $G[\rho(\vec{r})]$ é um funcional universal da densidade. Empregando o formalismo de HK, Kohn e Sham mostraram que é possível obter a energia exata do estado fundamental de um sistema resolvendo, auto-consistentemente, um conjunto de equações do tipo Schrödinger, desde que se introduza o funcional energia de exchange e correlação do sistema, funcional da densidade. Em seu formalismo do funcional $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$, extraímos as contribuições elementares escrevendo

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] , \quad (2.29)$$

onde a parcela $G[\rho(\vec{r})]$ foi decomposta em

$$G[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] , \quad (2.30)$$

onde $T_s[\rho(\vec{r})]$ é o funcional energia cinética de um sistema de partículas **não interagentes** com densidade $\rho(\vec{r})$, a segunda parcela do segundo membro da equação (2.29) é a expressão clássica para a energia de interação eletrônica e a última parcela, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$, é o chamado funcional energia de exchange e correlação. Se $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ for ignorado, o conteúdo físico da teoria se torna idêntico ao da aproximação de Hartree. Em 1928, Hartree propôs, para descrever a estrutura eletrônica de átomos, um conjunto de equações auto-consistentes de partículas únicas. Cada elétron era descrito como se movendo em um potencial médio criado por todos os outros elétrons do sistema.

- Utilizando o formalismo de HK, pode-se mostrar que para um sistema de elétrons **não interagentes**, a energia cinética do sistema é, de fato, um funcional único da densidade, ou seja, para um sistema de elétrons **não interagentes**, dado $\rho(\vec{r})$ ficam determinados o potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, o operador hamiltoniano $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ e o estado fundamental, de modo que sua energia fica dada por:

$$E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle. \quad (2.31)$$

Portanto, a energia cinética $\langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle = T_s[\rho(\vec{r})]$ é um funcional da densidade.

Podemos, agora, determinar $\rho(\vec{r})$ tal que o funcional energia descrito na equação (2.28), com a fragmentação de $G[\rho(\vec{r})]$ apresentada na equação (2.30), seja mínimo quando sujeito à condição de que o número total de partículas N , dado pela equação (A.17), seja constante. Definindo ε como um multiplicador de Lagrange, a condição de mínimo é obtida por meio de

$$\delta \left\{ E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})] - \varepsilon N \right\} = 0. \quad (2.32)$$

Substituindo as expressões (2.28), (2.29) e (2.30) na equação (2.32), obtemos

$$\delta \left\{ \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + T_s[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] - \varepsilon \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right\} = 0. \quad (2.33)$$

Explicitando a variação, separadamente, de cada um dos termos da equação

(2.33), temos:

$$\delta \left\{ \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \right\} = \int V_{ext}(\vec{r}) \delta \rho(\vec{r}) d\vec{r}; \quad (2.34)$$

$$\delta \left\{ \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \right\} = 2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \delta \rho(\vec{r}) d\vec{r}'; \quad (2.35)$$

$$\delta T_s[\rho(\vec{r})] = \int \left[\frac{\delta T_s}{\delta \rho} \right] \delta \rho(\vec{r}) d\vec{r}; \quad (2.36)$$

$$\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \left[\frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \right] \delta \rho(\vec{r}) d\vec{r}; \quad (2.37)$$

$$\delta \left\{ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right\} = \int \delta \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.38)$$

Substituindo as equações (2.34)-(2.38) na equação (2.33) obtemos

$$\int d\vec{r} \left\{ V_{ext}(\vec{r}) + 2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta T_s}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} - \varepsilon \right\} \delta \rho(\vec{r}) = 0. \quad (2.39)$$

Como a variação $\delta \rho(\vec{r})$ é arbitrária, então a expressão entre parênteses na equação acima, deve ser nula, levando à equação

$$V_{ext}(\vec{r}) + 2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta T_s}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} - \varepsilon = 0. \quad (2.40)$$

Para encontrarmos as equações de KS devemos, neste ponto, expressar a densidade eletrônica do sistema em termos de um conjunto de N funções ortonormais de modo que

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{k=1}^N \varphi_k^*(\vec{r}) \varphi_k(\vec{r}). \quad (2.41)$$

Com isso, podemos, no processo variacional anterior, substituir a variação em $\rho(\vec{r})$ por variações nas funções $\varphi_k^*(\vec{r})$ e $\varphi_k(\vec{r})$. Iremos variar $\varphi_k^*(\vec{r})$ e, portanto

$\delta\rho(\vec{r}) = [\delta\varphi_k^*(\vec{r})] \varphi_k(\vec{r})$. No caso considerado de um sistema auxiliar de elétrons **não interagentes**, o funcional energia cinética também pode ser expresso em termos do conjunto de N funções ortonormais, como

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \int \nabla \varphi_k^*(\vec{r}) \cdot \nabla \varphi_k(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.42)$$

Desse modo, a variação do funcional energia cinética fica:

$$\begin{aligned} \delta T_s[\rho(\vec{r})] &= \int \nabla [\delta\varphi_k^*(\vec{r})] \cdot \nabla \varphi_k(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \int \nabla \cdot [\delta\varphi_k^*(\vec{r}) \nabla \varphi_k(\vec{r})] d\vec{r} - \int \delta\varphi_k^*(\vec{r}) \nabla^2 \varphi_k(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \underbrace{\int \delta\varphi_k^*(\vec{r}) \nabla \varphi_k(\vec{r}) d\vec{S}}_{=0} - \int \delta\varphi_k^*(\vec{r}) \nabla^2 \varphi_k(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned} \quad (2.43)$$

$$\delta T_s[\rho(\vec{r})] = - \int \delta\varphi_k^*(\vec{r}) \nabla^2 \varphi_k(\vec{r}) d\vec{r} \rightarrow \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta n} = -\nabla^2 \varphi_k(\vec{r}). \quad (2.44)$$

A integral de superfície, na equação (2.43), é nula, pois ou φ_k é nula no infinito ou temos condições periódicas de contorno. Substituindo a expressão (2.44) na equação (2.40), chegamos às equações de Kohn-Sham (em unidades atômicas, energias em Rydberg):

$$\boxed{\left\{ -\nabla^2 + V_{ef}(\vec{r}) \right\} \varphi_k(\vec{r}) = \varepsilon_k \varphi_k(\vec{r})} \quad (2.45)$$

com o potencial efetivo $V_{ef}(\vec{r})$ dado por:

$$V_{ef}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (2.46)$$

onde $V_H(\vec{r})$ e $V_{xc}(\vec{r})$ são os potenciais de Hartree e de exchange-correlação, respectivamente, e expressos por

$$V_H(\vec{r}) = 2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad \text{e} \quad V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}. \quad (2.47)$$

A teoria do funcional da densidade relaciona um sistema de elétrons interagentes com um de elétrons não interagentes que possua a mesma densidade $\rho(\vec{r})$ no estado fundamental. *Estas equações são muito semelhantes às equações de Hartree*, mas contém o termo $V_{xc}(\vec{r})$, que representa o potencial de exchange mais o de correlação, o qual deriva do funcional energia de exchange e correlação $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. *O termo de exchange e correlação contém todos os efeitos de muitos corpos não incorporados na teoria de Hartree*. As equações de KS são exatas. No entanto, não se pode atribuir qualquer significado ao conjunto de funções de base $\varphi_k(\vec{r})$ e aos auto-valores ε_k . As auto-funções só servem para determinar a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema eletrônico. Ao mesmo tempo, todos os ε_k e as $\varphi_k(\vec{r})$ possuem um valor semi-quantitativo pois, diferentemente daqueles obtidos pelo método Hartree-Fock-Slater, contém os efeitos de correlação e são consistentes com a densidade física exata $\rho(\vec{r})$.

Como o potencial efetivo deste sistema fictício depende de um funcional da densidade eletrônica, as equações de KS devem ser resolvidas de maneira autoconsistente. O processo autoconsistente tem início partindo-se de uma densidade inicial ρ_0 (densidade “tentativa”) com a qual se obtém o potencial, através da equação de Poisson, construindo-se, assim, o hamiltoniano de Kohn-Sham $\hat{H}_{KS1}$. Então, resolvemos o problema de auto-valores gerando um conjunto de auto-funções $\varphi_i(\vec{r})$, das quais a nova densidade ρ_1 é obtida. Provavelmente, esta densidade será diferente da densidade inicial ρ_0 . Uma mistura adequada desta nova densidade ρ_1 com a antiga ρ_0 é usada para construir o próximo hamiltoniano $\hat{H}_{KS2}$, que resultará na próxima densidade ρ_2 , e assim por diante. Este procedimento é repetido até que as densidades obtidas em dois ciclos consecutivos sejam iguais, dentro de um critério pré-estabelecido. Esta densidade final ρ_f é então assumida ser a densidade correta, a qual permite obter as propriedades do sistema.

Para sistemas onde são considerados os efeitos de polarização de spin, a DFT é generalizada para levar em conta estes efeitos decompondo-se a densidade de carga $\rho(\vec{r})$ em duas parcelas, a densidade $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$ dos elétrons com spin-up e a densidade

$\rho_{\downarrow}(\vec{r})$ dos elétrons com spin-down, de modo que

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}). \quad (2.48)$$

O teorema de Hohenberg-Kohn é generalizado e a energia total do estado fundamental é um funcional variacional das duas densidades de spin, dado por:

$$E[\rho] = E[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = T_s[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] + V_{ext}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}], \quad (2.49)$$

sendo que o termo de Hartree $V_H[\rho]$ é um funcional da densidade total, enquanto que os outros termos são funcionais das duas densidades parciais de spin. Neste caso, as equações de Kohn-Sham são expressas por

$$\hat{H}_{KS}\varphi_{i,\alpha}(\vec{r}) = \epsilon_{i,\alpha}\varphi_{i,\alpha}(\vec{r}), \quad (2.50)$$

onde α é o índice de spin e a densidade de um sistema de N elétrons fica expressa por

$$\rho_{i,\alpha}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \varphi_{i,\alpha}^*(\vec{r})\varphi_{i,\alpha}(\vec{r}), \quad (2.51)$$

onde o potencial de troca-correlação deve ser obtido da derivada funcional

$$V_{xc,\alpha} = \frac{\delta E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]}{\delta \rho_{\alpha}(\vec{r})}. \quad (2.52)$$

Estas equações são resolvidas autoconsistentemente, como descrito anteriormente. No entanto, neste caso a densidade consiste de duas densidades de spin, existindo, portanto, um conjunto separado de orbitais de KS para cada uma das duas componentes de spin, onde os dois conjuntos de equações precisam ser resolvidos. Devido aos graus de liberdade contidos na densidade de spin, as equações spin-polarizadas de Kohn-Sham frequentemente tem múltiplas soluções autoconsistentes que correspondem a diferentes configurações de spin, sendo muito exaustivo determinar qual destas é o estado fundamental (estado de mais baixa energia) [100].

Usando a teoria de KS, tanto para sistemas sem efeitos de polarização de spin como para sistemas spin-polarizados, é possível também utilizar-se correções relativísticas, onde a equação que corresponde à equação de Schrödinger, neste caso, é

substituída pela equação mais complicada de Dirac, da mecânica relativística, que é resolvida quando o sistema de interesse contém elementos de número atômico grande. O esquema escalar relativístico é frequentemente usado, o qual descreve a principal contração ou expansão de vários orbitais (devido as correções de Darwin). O acoplamento spin-órbita é adicionado, se necessário, à hamiltoniana, por teoria de perturbação. Na equação de Dirac todos estes termos estão incluídos [94].

Para se obter os estados eletrônicos de um sistema, utilizando-se as equações de KS, devemos tomar uma forma aproximada para o funcional energia de troca e correlação pois, na prática, para a maior parte das densidades, ele não é conhecido exatamente. Atualmente, existem várias aproximações para este termo de troca e correlação. A aproximação mais comum é a chamada aproximação da densidade local (*LDA-Local Density Approximation*). Nesta aproximação supõe-se que a contribuição de troca-correlação de todo o volume infinitesimal dependa apenas da densidade local daquele volume. Esta aproximação, apesar de simples, fornece resultados muito satisfatórios, para uma grande variedade de sistemas, e ainda é amplamente utilizada na física da matéria condensada. No entanto, em alguns casos, a aproximação LDA não funciona muito bem e o próximo passo foi melhorar a LDA, fazendo com que a contribuição de troca-correlação de todo o volume infinitesimal não dependesse apenas da densidade local daquele volume, mas também da densidade nos volumes vizinhos, ou seja, incluindo a dependência do módulo do gradiente da densidade. Esta aproximação é chamada de aproximação do gradiente generalizado (*GGA - Generalized Gradient Approximation*) [101,102]. Aproximações deste tipo vêm sendo amplamente utilizadas na física da matéria condensada e serão discutidas brevemente nas próximas seções.

2.4.3 Aproximação da Densidade Local (LDA)

O esquema de KS que foi mostrado na seção anterior é exato. Exceto pela utilização da aproximação de Born-Oppenheimer, nenhuma outra foi feita. Entretanto, foi negligenciado o fato de que não sabemos a forma correta do funcional de troca-correlação. O próximo objetivo é encontrar uma aproximação conveniente

para o funcional energia de troca e correlação $E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]$ para se obter a densidade eletrônica do estado fundamental. Uma aproximação que é largamente usada e também é uma das mais simples é a chamada aproximação da densidade local (LDA) [102] (*Local Density Approximation*) e para sistemas spin-polarizados (LSDA) (*Local Spin Density Approximation*), onde o funcional de troca-correlação tem a forma:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) d\vec{r}. \quad (2.53)$$

A função densidade de energia de troca-correlação é frequentemente decomposta em duas quantidades $\epsilon_{xc}^{hom}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) = \epsilon_x^{hom}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) + \epsilon_c^{hom}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})$, e assim temos:

$$\begin{aligned} E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] &= \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) d\vec{r} \\ &= \int \rho(\vec{r}) \{ \epsilon_x^{hom}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) + \epsilon_c^{hom}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) \} d\vec{r}, \end{aligned} \quad (2.54)$$

O termo $\epsilon_{xc}^{hom}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})$ é a energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons homogêneo de densidade $\rho(\vec{r})$. No LDA é assumido que a densidade do sistema (não homogêneo) varia muito lentamente, então, a energia de troca e correlação em um determinado ponto do sistema interagente é numericamente igual à de um sistema homogêneo que possua densidade igual à do elemento de volume considerado.

O termo de exchange $\epsilon_x^{hom}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})$ tem uma forma analítica, expressa por

$$\epsilon_x^{hom}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) = -\frac{3}{4}e^2 \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \left[\rho(\vec{r}) \right]^{1/3}, \quad (2.55)$$

ou, em unidades atômicas (Rydberg):

$$\epsilon_x^{hom}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) = -3 \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{1/3} \left[\rho(\vec{r}) \right]^{1/3}, \quad (2.56)$$

e o termo de correlação $\epsilon_c^{hom}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})$ pode ser calculado por métodos computacionais, como o método de Monte Carlo Quântico realizado por Ceperley e Alder para um gás de elétrons uniforme [102].

A aproximação LSDA é aplicável, em princípio, para sistemas com densidades que variam lentamente. Para sistemas atômicos esta condição é raramente satisfeita sendo, na maior parte das vezes, seriamente violada. Entretanto a experiência mostra que para muitos sistemas cristalinos e moleculares ela fornece resultados extremamente úteis em muitas aplicações, tendo previsto e explicado várias propriedades dos estados fundamentais destes sistemas. Uma explicação plausível para este sucesso está no fato de as ligações entre os átomos, nas moléculas e nos sólidos, ocorrer na região de *cauda* das funções de onda atômicas, onde a densidade de carga eletrônica varia pouco. No entanto, ela falha na descrição de sistemas que possuem elétrons com caráter *d* ou *f* bastante localizados, cujas densidades eletrônicas variam bastante e não podem, localmente, serem mapeadas por um sistema equivalente de um gás homogêneo. Por exemplo, utilizando-se a aproximação LSDA, para a obtenção das propriedades estruturais e eletrônicas do metal de Fe, obtém-se que o estado fundamental tem estrutura cúbica de faces centradas e é um material não magnético, enquanto que experimentalmente, sua estrutura é cúbica de corpo centrado e o material é magnético. Em geral, a descrição de materiais compostos por elementos da tabela periódica onde os orbitais *d* e *f* devem ser descritos como de valência, a aproximação LSDA falha e, portanto, é necessária a utilização de outros níveis de aproximação para a energia de troca e correlação que vão além da LSDA [103, 104]. Neste trabalho utilizamos uma aproximação GGA, devida a Perdew, Burke e Ernzerhof [101], descrita na próxima seção. Vale a pena mencionar que nesta aproximação o parâmetro de rede do metal de Fe é descrito corretamente, assim como seu estado fundamental é magnético e apresenta a estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, de acordo com resultados experimentais.

2.4.4 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

Na aproximação chamada de aproximação do gradiente generalizado (GGA) [101, 105], a contribuição de troca-correlação de todo o volume infinitesimal não depende apenas da densidade local daquele volume, mas também da densidade nos volumes vizinhos, ou seja, inclui a dependência no gradiente da densidade $\nabla\rho(\vec{r})$ [106–108].

Na aproximação GGA é usada uma expressão similar à equação (2.53), mas com $\epsilon_{xc}(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow)$ sendo substituída por uma função local dependente da densidade e da intensidade de seu gradiente. Neste caso, o funcional energia de troca-correlação é escrito na forma:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int \rho(\vec{r}) f_x(\rho_\uparrow(\vec{r}), \rho_\downarrow(\vec{r}), \nabla\rho_\uparrow(\vec{r}), \nabla\rho_\downarrow(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (2.57)$$

onde o termo f_x é uma função universal das densidades de spin-up e spin-down e de seus gradientes. Existem diversas versões de GGA, mas em nosso trabalho utilizamos a aproximação do gradiente generalizado proposta por Perdew, Burke e Ernzerhof que é chamada de PBE [101]. Como enfatizado anteriormente, a aproximação GGA, em geral, fornece resultados melhores para cálculos da energia total e das diferenças nas energias estruturais quando comparados com a aproximação LSDA para sistemas que apresentam densidades de carga não homogêneas. A expressão do funcional energia de troca e correlação na aproximação GGA-PBE é

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\uparrow(\vec{r}), \rho_\downarrow(\vec{r})] = E_x^{GGA}[\rho_\uparrow(\vec{r}), \rho_\downarrow(\vec{r})] + E_c^{GGA}[\rho_\uparrow(\vec{r}), \rho_\downarrow(\vec{r})]. \quad (2.58)$$

Nesta construção, o FUNCIONAL ENERGIA DE CORRELAÇÃO é escrito na forma:

$$E_c^{GGA}[\rho_\uparrow(\vec{r}), \rho_\downarrow(\vec{r})] = \int [\epsilon_c^{hom}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)] d\vec{r}, \quad (2.59)$$

onde r_s é o raio local de Seitz ($\rho = 3/[4\pi r_s^3] = k_F^3/[3\pi^2]$), raio da esfera contendo um elétron; $\zeta = (\rho_\uparrow - \rho_\downarrow)/\rho$ é a polarização relativa de spin e $t = |\nabla\rho|/(2\phi k_s \rho)$ é o gradiente adimensional da densidade. O parâmetro $\phi(\zeta) = [(1+\zeta)^{2/3} + (1-\zeta)^{2/3}]/2$ é um fator de escalonamento de spin [109]; $k_s = \sqrt{4k_F/(\pi a_0)}$ é o fator de blindagem de Thomas-Fermi e $a_0 = \hbar^2/(mc^2)$ é o raio de Bohr. Como a contribuição do gradiente está incorporado na função H , sua construção foi efetuada levando-se em consideração três condições:

1. No limite em que a densidade apresenta variações lentas ($t \rightarrow 0$), a função H tende para sua expansão do gradiente, em segunda ordem, como [109]:

$$H \rightarrow \left(\frac{e^2}{a_0}\right) \beta \phi^3 t^2, \quad (2.60)$$

onde $\beta \approx 0,066725$. Este é o limite de altas densidades ($r_s \rightarrow 0$) do coeficiente fracamente dependente de r_s para a energia de correlação.

2. No limite em que as variações da densidade são rápidas ($t \rightarrow \infty$), temos:

$$H \rightarrow -\epsilon_c^{hom}, \quad (2.61)$$

fazendo com que o termo de correlação, dado pela equação (2.59) se anule, devido ao fato de que neste limite a densidade de energia e o potencial de troca dominam sobre a correlação.

3. Sob uma transformação de semelhança uniforme para o limite de altas densidades $[\rho(\vec{r}) \rightarrow \lambda^3 \rho(\lambda \vec{r})]$, e $\lambda \rightarrow \infty$, enquanto $r_s \rightarrow 0$ com λ^{-1} e $t \rightarrow \infty$ com $\lambda^{1/2}$, a energia de correlação deve escalar para uma constante. Assim, a função H deve cancelar a singularidade logarítmica de ϵ_c^{hom} [105], ou seja,

$$H \rightarrow \left(\frac{e^2}{a_0}\right) \beta \phi^3 \ln t^2. \quad (2.62)$$

Essas três condições podem ser satisfeitas pelo ansatz:

$$H = \left(\frac{e^2}{a_0}\right) \gamma \phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\}, \quad \text{onde} \quad (2.63)$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left\{ \exp \left[-\epsilon_c^{hom} / (\gamma \phi^3 e^2 / a_0) \right] - 1 \right\}^{-1}. \quad (2.64)$$

A função H começa em $t = 0$, de acordo com a equação (2.60), e cresce monotonicamente para o limite da equação (2.61), para $t \rightarrow \infty$, tal que $E_c^{\text{GGA}} \leq 0$.

O FUNCIONAL ENERGIA DE TROCA na aproximação GGA-PBE é construído com base em mais 4 condições:

1. Sobre uma homotetia uniforme da densidade, como descrito no item **3.** acima, a energia de troca deve escalar com λ . Então, para $\zeta = 0$ [110] deve-se ter:

$$E_x^{GGA}[\rho_\uparrow(\vec{r}), \rho_\downarrow(\vec{r})] = \int \rho[\epsilon_x^{hom}(\rho)F_x(s)]d\vec{r}, \quad (2.65)$$

onde $F_x(0) = 1$ para recuperar o limite correto do gás de elétrons homogêneo, $s = |\nabla\rho|/(2\rho k_F)$ é outro gradiente adimensional da densidade e $\epsilon_x^{hom}(\rho)$ dado pela equação (2.55).

2. A energia de troca exata deve obdecer à relação de escalonamento de spin [111], tal que:

$$E_x[\rho_\uparrow(\vec{r}), \rho_\downarrow(\vec{r})] = \frac{\{E_x[2\rho_\uparrow(\vec{r})] + E_x[2\rho_\downarrow(\vec{r})]\}}{2}. \quad (2.66)$$

3. Como a resposta linear de um gás de elétrons homogêneo, sem polarização de spin, para pequenas variações da densidade em torno da densidade uniforme, a LSDA é uma excelente aproximação para a energia de troca e correlação [112, 113], enquanto que a expansão do gradiente não o é [114], a resposta linear da LSDA deve ser recuperada. Desse modo, deve-se ter, para $s \rightarrow 0$, que

$$F_x(s) \rightarrow 1 + \mu s^2, \quad (2.67)$$

onde $\mu = \beta(\pi^2/3) \simeq 0,21952$. Essa condição faz com que o coeficiente efetivo do gradiente, para o termo de troca, se cancele com aquele do termo de correlação.

4. A relação de Lieb-Oxford [115], dada por

$$E_x[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] \geq E_{xc}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] \geq -1,679 e^2 \int \rho^{4/3} d\vec{r}, \quad (2.68)$$

será satisfeita se o fator de polarização de spin

$$F_x(\zeta = 1, s) = 2^{1/3} F_x(s/2^{1/3}) \quad (2.69)$$

crescer gradualmente com s até um valor máximo menor ou igual a 2,273, ou seja, quando $F_x(s) \leq 1,804$.

Essas quatro condições podem ser satisfeitas por uma expressão simples para a função $F_x(s)$, dada por

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2/\kappa}, \quad \text{com } \kappa = 0,804. \quad (2.70)$$

Para retratar a não localidade da aproximação GGA-PBE, os autores definiram um fator de intensificação F_{xc} sobre o termo local de troca, dado por

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho \{ \epsilon_x^{hom}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] F_{xc}(r_s, \zeta, s) \} d\vec{r}, \quad (2.71)$$

que representa exatamente qualquer aproximação GGA quando ζ é independente de $\vec{r}$ e é sempre válida [101, 102, 105]. Desse modo, a aproximação LSDA é obtida quando toma-se, além de ζ independente de $\vec{r}$, também $s = 0$. A região de interesse, para sistemas reais, é para valores $0 \leq s \leq 3$ e $0 \leq r_s/a_0 \leq 10$. A parte do termo de troca domina no limite de altas densidades, com $F_{xc}(r_s, \zeta, s) \rightarrow F_x(r_s, \zeta)$ a medida que $r_s \rightarrow 0$. A não localidade do termo de troca é dominante para a densidade dos elétrons de valência ($1 \leq r_s/a_0 \leq 10$) e, no limite de baixas densidades, a correlação é tão forte se comparada com a troca que a não localidade do termo de correlação é dominante. A aproximação GGA-PBE retém as características corretas da LSDA e as combina com as características mais importantes, energeticamente, da não localidade corrigida pelo gradiente.

2.4.5 Aproximação Dependente do Orbital: GGA+U

Como descrito anteriormente, os esquemas denominados GGA não conseguem descrever as situações em que existe uma forte correlação elétron-elétron como, por exemplo, em óxidos de metais de transição ou sistemas que contenham elementos das séries dos lantanídeos ou actinídeos. Cálculos efetuados para estes sistemas, utilizando aproximações LSDA/GGA prevêem comportamento metálico para alguns óxidos, como, por exemplo para o FeO e o CoO, e comportamento semicondutor de gap pequeno para outros, como o MnO e o NiO₂ [116], apesar de todos eles serem materiais isolantes antiferromagnéticos de gap grande. A falência na utilização da

aproximação GGA pode ser atribuída tanto ao caráter de campo médio presente nas equações de Kohn-Sham, bem como pelo fato de ainda se descrever, por meio de um gás homogêneo de elétrons, os intensos efeitos de correlação existentes entre os elétrons d ou f presentes nos sistemas. A densidade de carga eletrônica em uma banda d ou f está concentrada perto do núcleo dos átomos que compõem o sólido e esparsa entre eles, permitindo que se diga que estes elétrons pertençam somente a um determinado átomo. Isto leva à possibilidade de uma descrição atômica para as bandas d e f , apesar delas apresentarem certa largura.

Existem vários métodos na literatura em que se procura corrigir o termo de correlação existente nas equações de Kohn-Sham na descrição das propriedades de sistemas que contenham elementos das séries dos metais de transição, dos lantanídeos ou dos actinídeos. Esta correção se faz por meio de uma escolha conveniente para o funcional de troca e correlação (E_{xc}). São elas: correção de auto-interação (SIC - *self interaction correction*) [66], método de Hartree-Fock + LDA/GGA (HF) [67], aproximação GW (GWA) [68], LDA/GGA + Hubbard U (LDA/GGA + U) [69–71] e Teoria Dinâmica do Campo Médio (DMFT - *Dynamical Mean Field Theory*) [72]. Esta última aproximação é uma extensão da LDA+U e aplicável também a sistemas fracamente correlacionados. Na aproximação LDA/GGA+U tenta-se incorporar, no esquema do funcional da densidade, resultados provenientes do trabalho de Hubbard [73], onde um “hamiltoniano modelo” é utilizado para descrever sistemas que contenham elétrons fortemente correlacionados. No método LDA/GGA+U identifica-se o conjunto de orbitais que deve ser tratado como do tipo atômico e não pela maneira convencional da LDA. Com isto, separa-se o conjunto eletrônico em dois grupos: o dos elétrons itinerantes (s e p), que são devidamente descritos por um potencial LSDA/GGA, independente do orbital, e outro formado pelos elétrons mais localizados (d ou f), para os quais as interações eletrônicas são descritas por meio de estados altamente correlacionados. O método consiste em eliminar, do funcional energia total LSDA/GGA, a contribuição da energia média LSDA/GGA destes orbitais do tipo atômico e adicionar uma correção dependente do spin e do

orbital. Desse modo, o novo funcional passa a ter a forma:

$$E^{LDA/GGA+U}[\rho, n] = E^{LDA/GGA}[\rho] + E^U[n] - E^{cd}[n], \quad (2.72)$$

onde o termo $E^{LDA/GGA}[\rho]$ é o funcional LDA/GGA que depende somente da densidade eletrônica ρ ou da densidade eletrônica ρ e de seu gradiente, $E^U[n]$ é um termo que representa a interação elétron-elétron dos n elétrons localizados e $E^{cd}[n]$ é o termo de “contagem dupla”, que tem como finalidade cancelar os termos de Hubbard que já estejam presentes no funcional LDA/GGA, evitando assim que sua contagem seja duplicada. As duas últimas parcelas da equação (2.72) dependem da matriz ocupação orbital $n^\sigma = Tr[n_{mm'}^\sigma]$ (definida como projeções dos estados de Kohn-Sham em um conjunto de orbitais localizados φ_m). A forma destes funcionais será determinada nas próximas seções.

Funcional energia total no método LDA/GGA+U

O operador hamiltoniano, na forma da segunda quantização não relativística, é escrito como

$$\begin{aligned} \hat{H}(\vec{r}) &= \sum_{\sigma} \int d\vec{r} \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_N(\vec{r}) \right] \hat{\psi}_{\sigma}(\vec{r}) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \int d\vec{r} d\vec{r}' \hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) \hat{\psi}_{\sigma'}^{\dagger}(\vec{r}') V_{ee}(\vec{r} - \vec{r}') \hat{\psi}_{\sigma'}(\vec{r}') \hat{\psi}_{\sigma}(\vec{r}), \end{aligned} \quad (2.73)$$

onde $V_N(\vec{r})$ é o potencial de interação coulombiana entre os elétrons e os núcleos, $V_{ee}(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r} - \vec{r}'|}$ é a interação coulombiana entre os elétrons, $\hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r})$ e $\hat{\psi}_{\sigma}(\vec{r})$ são os operadores de campo que agem em um espaço abstrato e são dependentes do spin σ do elétron. Podemos expressar os operadores de campo em termos de uma combinação linear dos operadores de criação e destruição de elétrons $\hat{a}_{k\sigma}^{\dagger}$ e $\hat{a}_{k\sigma}$, com spin σ , no orbital φ_k , por:

$$\hat{\psi}_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) = \sum_k \varphi_k^*(\vec{r}) \hat{a}_{k\sigma}^{\dagger}, \quad (2.74)$$

$$\hat{\psi}_{\sigma}(\vec{r}) = \sum_k \varphi_k(\vec{r}) \hat{a}_{k\sigma}, \quad (2.75)$$

onde os coeficientes φ_k são funções de onda de partícula única, do tipo atômicas, e o somatório é efetuado sobre o conjunto completo de números quânticos $k = (I, n, \ell, m_\ell)$, I indicando o sítio atômico em que está localizado o elétron, ℓ o seu momento orbital, m_ℓ o número quântico azimutal e n o número quântico principal. Substituindo as expressões (2.74) e (2.75) na equação (2.73), escrevemos o hamiltoniano:

$$\hat{H} = \sum_{kk'\sigma} \hat{a}_{k\sigma}^\dagger \hat{a}_{k'\sigma} t_{kk'} + \sum_{kk'jj'\sigma\sigma'} U_{kk'jj'} \hat{a}_{k\sigma}^\dagger \hat{a}_{k'\sigma'}^\dagger \hat{a}_{j'\sigma'} \hat{a}_{j\sigma}, \quad (2.76)$$

onde $t_{kk'}$ e $U_{kk'jj'}$ são os elementos de matriz

$$t_{kk'} = \int \varphi_k^*(\vec{r}) \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_N \right] \varphi_{k'}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.77)$$

$$U_{kk'jj'} = \frac{1}{2} \int \varphi_k^*(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}) V_{ee}(\vec{r} - \vec{r}') \varphi_{k'}^*(\vec{r}') \varphi_{j'}(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \equiv \frac{1}{2} \langle kk' | V_{ee} | jj' \rangle. \quad (2.78)$$

No método LSDA/GGA+U, como mencionado anteriormente, o conjunto de elétrons é separado em dois subsistemas: o primeiro formado pelos elétrons delocalizados, do tipo s e p , que serão descritos por um potencial LSDA/GGA, e o segundo pelos elétrons localizados, os quais apresentam momento angular $\ell = 2$ (d) ou $\ell = 3$ (f), que manterão seu caráter atômico e serão descritos por um potencial dependente do orbital. Para estes, o tratamento é feito por uma combinação da aproximação da densidade local LSDA ou GGA com o esquema do hamiltoniano de Hubbard. Ao utilizarmos a segunda parcela do segundo membro da equação (2.76), para estes elétrons localizados nos orbitais do tipo d ou f , devemos ressaltar que as interações entre eles são intra-atômicas e, portanto, somente os elementos que se referem ao mesmo sítio atômico I devem ser mantidos na expressão (2.76). O hamiltoniano da interação coulombiana entre estes elétrons será

$$\hat{H}_U = \sum_{ii'jj'} U_{ii'jj'} \hat{a}_{i\sigma}^\dagger \hat{a}_{i'\sigma'}^\dagger \hat{a}_{j'\sigma'} \hat{a}_{j\sigma}, \quad (2.79)$$

onde os elementos de matriz $U_{ii'jj'}$ estão relacionados aos estados selecionados como sendo $i = (m_\ell \sigma)$, de números quânticos azimutais m_ℓ e spin σ , do sistema formado

pelos elétrons d ou f . Assim, o hamiltoniano fica

$$\hat{H}_U = \sum_{\{m\}, \sigma, \sigma'} U_{m_1 m_3 m_2 m_4} \hat{a}_{m_1 \sigma}^\dagger \hat{a}_{m_3 \sigma'}^\dagger \hat{a}_{m_4 \sigma'} \hat{a}_{m_2 \sigma}, \quad (2.80)$$

e os elementos de matriz são dados por

$$U_{m_1 m_3 m_2 m_4} = \frac{1}{2} \langle m_1, m_3 | V_{ee} | m_2, m_4 \rangle. \quad (2.81)$$

Na solução da equação (2.80) devemos considerar duas situações para o spin dos elétrons que ocupam estes orbitais localizados:

$$\Rightarrow \sigma' = -\sigma$$

Utilizando as regras de comutação para os operadores de criação e destruição e os elementos de matriz $\hat{n}_{m_1 m_2}^\sigma = \hat{a}_{m_1 \sigma}^\dagger \hat{a}_{m_2 \sigma}$ do operador número de ocupação de elétrons, tem-se

$$\begin{aligned} \hat{a}_{m_1 \sigma}^\dagger \hat{a}_{m_3 \sigma'}^\dagger \hat{a}_{m_4 \sigma'} \hat{a}_{m_2 \sigma} &= \hat{a}_{m_1 \sigma}^\dagger \hat{a}_{m_3 - \sigma}^\dagger \hat{a}_{m_4 - \sigma} \hat{a}_{m_2 \sigma} \\ &= \hat{a}_{m_1 \sigma}^\dagger \hat{a}_{m_2 \sigma} \hat{a}_{m_3 - \sigma}^\dagger \hat{a}_{m_4 - \sigma} = \hat{n}_{m_1 m_2}^\sigma \hat{n}_{m_3 m_4}^{-\sigma}, \end{aligned} \quad (2.82)$$

contribuindo na equação (2.80), com a parcela

$$\frac{1}{2} \sum_{\{m\}, \sigma} \langle m_1, m_3 | V_{ee} | m_2, m_4 \rangle \hat{n}_{m_1 m_2}^\sigma \hat{n}_{m_3 m_4}^{-\sigma}. \quad (2.83)$$

$$\Rightarrow \sigma' = \sigma$$

Neste caso, existem duas possíveis comutações para os operadores:

$$\begin{aligned} \hat{a}_{m_1 \sigma}^\dagger \hat{a}_{m_3 \sigma'}^\dagger \hat{a}_{m_4 \sigma'} \hat{a}_{m_2 \sigma} &= \hat{a}_{m_1 \sigma}^\dagger \hat{a}_{m_3 \sigma}^\dagger \hat{a}_{m_4 \sigma} \hat{a}_{m_2 \sigma} \\ &= \hat{a}_{m_1 \sigma}^\dagger \hat{a}_{m_2 \sigma} \hat{a}_{m_3 \sigma}^\dagger \hat{a}_{m_4 \sigma} = \hat{n}_{m_1 m_2}^\sigma \hat{n}_{m_3 m_4}^\sigma, \end{aligned} \quad (2.84)$$

ou

$$\begin{aligned} \hat{a}_{m_1 \sigma}^\dagger \hat{a}_{m_3 \sigma}^\dagger \hat{a}_{m_4 \sigma} \hat{a}_{m_2 \sigma} &= -\hat{a}_{m_1 \sigma}^\dagger \hat{a}_{m_4 \sigma} \hat{a}_{m_3 \sigma}^\dagger \hat{a}_{m_2 \sigma} = \\ &= -\hat{n}_{m_1 m_4}^\sigma \hat{n}_{m_3 m_2}^\sigma. \end{aligned} \quad (2.85)$$

Os elementos de matriz dos operadores números de ocupação associados às possibilidades mostradas em (2.84) e em (2.85), podem ser escritos de uma mesma forma, desde que troquemos, em (2.85) a expressão $\hat{n}_{m_1 m_4}^\sigma \hat{n}_{m_3 m_2}^\sigma$ por $\hat{n}_{m_1 m_2}^\sigma \hat{n}_{m_3 m_4}^\sigma$.

Combinando as duas situações descritas acima, $\sigma' = -\sigma$ e $\sigma' = \sigma$, o hamiltoniano de Hubbard é escrito como:

$$\begin{aligned} \hat{H}_U &= \frac{1}{2} \sum_{\{m\}, \sigma} \langle m_1, m_3 | V_{ee} | m_2, m_4 \rangle \hat{n}_{m_1 m_2}^\sigma \hat{n}_{m_3 m_4}^{-\sigma} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\{m\}, \sigma} \left\{ \langle m_1, m_3 | V_{ee} | m_2, m_4 \rangle - \langle m_1, m_3 | V_{ee} | m_4, m_2 \rangle \right\} \hat{n}_{m_1 m_2}^\sigma \hat{n}_{m_3 m_4}^\sigma. \end{aligned} \quad (2.86)$$

A contribuição destes $2\ell + 1$ estados selecionados (com $\ell = 2$ ou 3), presentes na esfera centrada em I , irá contribuir no funcional energia total com a parcela

$$\begin{aligned} E^U &= \frac{1}{2} \sum_{\{m\}, \sigma} \langle m_1, m_3 | V_{ee} | m_2, m_4 \rangle n_{m_1 m_2}^\sigma n_{m_3 m_4}^{-\sigma} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\{m\}, \sigma} \left\{ \langle m_1, m_3 | V_{ee} | m_2, m_4 \rangle - \langle m_1, m_3 | V_{ee} | m_4, m_2 \rangle \right\} n_{m_1 m_2}^\sigma n_{m_3 m_4}^\sigma \end{aligned} \quad (2.87)$$

A segunda parcela do segundo membro da equação (2.87) inclui a energia de troca. Desse modo, de acordo com o novo funcional proposto na equação (2.72), só nos falta especificar a forma para o termo de contagem dupla, que tem como finalidade cancelar os termos anexados pelo potencial de Hubbard e que já estavam presentes no funcional LSDA/GGA. Pelo fato de não existir uma conexão direta entre o modelo de Hubbard e a aproximação LSDA/GGA, não é possível expressar a parcela de contagem dupla $E^{cd}[n]$ em termos dos parâmetros U , J e ρ . Usualmente, adota-se para $E^{cd}[n]$ a expressão

$$E^{cd}[n] = \frac{1}{2} U n(n-1) - \frac{1}{2} J \sum_{\sigma} n^{\sigma} (n^{\sigma} - 1), \quad (2.88)$$

proposta pelo grupo de Anisimov [117], onde $n^\sigma = \sum_m n_m^\sigma$ é o número de elétrons d ou f com spin σ e $n = n_\uparrow + n_\downarrow$ é o número total de elétrons. U e J são, respectivamente, a média da repulsão coulombiana e do efeito de troca. Esta é a aproximação chamada *full atomic limit*, onde $n_m^\sigma = 0$ ou 1 . Neste caso, o funcional energia total será

$$\begin{aligned}
 E^{LSDA/GGA+U} &= E^{LSDA/GGA} + \frac{1}{2} \sum_{\{m\}, \sigma} \langle m_1, m_3 | V_{ee} | m_2, m_4 \rangle n_{m_1 m_2}^\sigma n_{m_3 m_4}^{-\sigma} \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{\{m\}, \sigma} \left\{ \langle m_1, m_3 | V_{ee} | m_2, m_4 \rangle \right. \\
 &- \left. \langle m_1, m_3 | V_{ee} | m_4, m_2 \rangle \right\} n_{m_1 m_2}^\sigma n_{m_3 m_4}^\sigma \\
 &+ \frac{1}{2} U n(n-1) - \frac{1}{2} J \sum_\sigma n^\sigma (n^\sigma - 1). \tag{2.89}
 \end{aligned}$$

Devemos observar que na expressão (2.87) a auto-interação ($m_1 = m_2 = m_3 = m_4$), presente no primeiro termo, é cancelada pelo segundo termo, pela presença do termo de troca.

O potencial a ser anexado ao potencial LSDA/GGA é obtido fazendo-se a variação, não com relação à densidade de carga total, mas em relação à densidade de carga do do i 'ésimo orbital. Assim, temos

$$\begin{aligned}
 V_{m_1 m_2}^\sigma &= \sum_{m_3, m_4} \left\{ \langle m_1, m_3 | V_{ee} | m_2, m_4 \rangle n_{m_3 m_4}^{-\sigma} \right\} \\
 &+ \sum_{m_3, m_4} \left\{ \langle m_1, m_3 | V_{ee} | m_2, m_4 \rangle - \langle m_1, m_3 | V_{ee} | m_4, m_2 \rangle \right\} n_{m_3 m_4}^\sigma \\
 &- U \left(n - \frac{1}{2} \right) + J \left(n^\sigma - \frac{1}{2} \right). \tag{2.90}
 \end{aligned}$$

Para se calcular os elementos de matriz $\langle m_1, m_3 | V_{ee} | m_2, m_4 \rangle$ leva-se em conta o fato que, dentro do espírito do método LSDA/GGA, as interações para os orbitais localizados dentro das esferas atômicas, conservam, em grande parte, suas naturezas atômicas. Consequentemente, as funções $\varphi_k(\vec{r})$, das equações (2.74) e (2.75), relativas aos elétrons localizados, podem ser expressas por meio de um produto de funções radiais $\psi_{n\ell}(r)$ com harmônicos esféricos $Y_{\ell m}(\hat{r}) = |\ell m\rangle$ e o potencial

coulombiano V_{ee} pode ser escrito na base de harmônicos esféricos decomposto no produto de uma função radial com uma função angular, de modo que

$$V_{ee} = \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2k+1} \left(\frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \right) \sum_{q=-k}^k Y_{kq}^*(\hat{r}') Y_{kq}(\hat{r}), \quad (2.91)$$

onde $r_{>}$ ($r_{<}$) é o maior (menor) comprimento entre dois vetores posição $\vec{r}$ e $\vec{r}'$, $\hat{r} = (\theta, \varphi)$ e $\hat{r}' = (\theta', \varphi')$. As integrais de Coulomb passarão a ser expressas em termos de integrais unidimensionais do produto de funções radiais,

$$F^k = \left\{ \int_0^{\infty} r^2 dr \int_0^{\infty} r'^2 dr' \left(\frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \right) \psi_{n\ell}^2(r) \psi_{n\ell}^2(r') \right\}, \quad (2.92)$$

pelas integrais angulares, constituídas pelo produto de três harmônicos esféricos

$$\langle \ell m_1 | Y_{kq} | \ell m_2 \rangle = (Y_{kq})_{\ell m_2}^{\ell m_1} = \int Y_{\ell m_1}^* Y_{kq} Y_{\ell m_2} d\Omega. \quad (2.93)$$

Pelo fato de o conjunto de harmônicos esféricos formar uma base completa e ortonormal, podemos expandir o produto de duas harmônicas esféricas em uma série de harmônicas esféricas. Este procedimento corresponde à série de Gaunt [118], cujos coeficientes são os coeficientes de Gaunt, definidos na equação (2.93). Existem regras de seleção para estes elementos de matriz e eles serão não nulos somente se a soma $(\ell + \ell + k)$ for um número par e, consequentemente devemos ter que $0 \leq k \leq 2\ell$ e $(-m_1 + m_2 + q) = 0$. Levando em consideração todas estas observações, o elemento de matriz do potencial coulombiano passa a ser expresso por

$$\langle m_1, m_3 | V_{ee} | m_2, m_4 \rangle = \sum_{k=0}^{2\ell} a_k(m_1, m_2, m_3, m_4) F^k, \quad (2.94)$$

onde

$$a_k(m_1, m_2, m_3, m_4) = \frac{4\pi}{2\ell+1} \sum_{q=-k}^k \langle \ell m_1 | Y_{kq} | \ell m_2 \rangle \langle \ell m_3 | Y_{kq}^* | \ell m_4 \rangle. \quad (2.95)$$

Observa-se que, devido às regras de seleção, para $\ell = 3$, por exemplo, serão não nulos somente os termos com $k = 0, 2, 4$ e 6 . O processo de determinação das

relações entre U e J e das integrais F^k é um processo muito penoso e, depois de alguma álgebra, obtém-se [119]

$$U = \frac{1}{(2\ell + 1)^2} \sum_{m_1, m_3} \langle m_1, m_3 | V_{ee} | m_1, m_3 \rangle = \frac{1}{(2\ell + 1)^2} \sum_{m_1, m_3} U_{m_1 m_3} = F^0, \quad (2.96)$$

que identifica o parâmetro U da interação coulombiana efetiva, para um dado ℓ , com a integral F^0 , que deve ser determinada impondo-se uma blindagem efetiva.

Para se calcular os elementos de matriz $\langle m_1, m_3 | V_{ee} | m_4, m_2 \rangle$, presentes na equação (2.90), o processo é semelhante àquele efetuado para chegar-se à expressão para o parâmetro U , e obtém-se

$$J = \frac{1}{2\ell(2\ell + 1)} \sum_{m_1 \neq m_3} \langle m_1, m_3 | V_{ee} | m_3, m_1 \rangle. \quad (2.97)$$

Em uma aproximação simplificada para o esquema LSDA/GGA + U , despreza-se a não esfericidade das interações eletrônicas e com isso o termo de troca dado pela expressão (2.97) é nulo ($J = 0$). Neste caso, a repulsão intra-atômica que deve ser anexada à energia de troca e correlação da DFT possui a forma

$$E^U[n] = \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j, \quad (2.98)$$

enquanto o funcional energia de contagem dupla $E^{cd}[n]$ será, no espírito da DFT, aproximado pelo campo médio do termo de Hubbard, podendo ser escrito como

$$E^{cd}[n] = U \frac{n(n-1)}{2}, \quad \text{onde } n = \sum_i n_i \quad (2.99)$$

é o número total de elétrons d ou f . Aqui, o orbital i identifica a projeção do momento angular orbital e o spin do elétron, tal que $i = \{m_\ell, \sigma\}$, de modo que n_i é o número de elétrons na camada de número quântico orbital ℓ , com projeção m_ℓ e spin σ , e $n = n_\uparrow + n_\downarrow$ é o número total de elétrons d ou f .

Finalmente, podemos escrever o funcional energia total, dado pela equação (2.72), como

$$E^{LSDA/GGA+U} = E^{LSDA/GGA} + \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j - \frac{U}{2} n(n-1). \quad (2.100)$$

Pelo fato dos autovalores de energia de um elétron no LSDA/GGA poderem ser obtidos a partir da derivada em relação aos números de ocupação n_i do estado correspondente, as energias orbitais ε_i , na formulação LSDA/GGA + U serão

$$\begin{aligned}\varepsilon_i = \frac{\partial E^{LSDA/GGA+U}}{\partial n_i} &= \varepsilon_i^{LSDA/GGA} + U \sum_{i \neq j} n_j + \frac{U}{2} (n - 1) - U \frac{n}{2} \\ &= \varepsilon_i^{LSDA/GGA} + U(n - n_i) - U n + \frac{U}{2} \\ &= \varepsilon_i^{LSDA/GGA} + U \left(\frac{1}{2} - n_i \right),\end{aligned}\quad (2.101)$$

onde

$$\varepsilon_i^{LSDA/GGA} = \frac{\partial E^{LSDA/GGA}}{\partial n_i}. \quad (2.102)$$

A relação (2.101) mostra que se $n_i = 1$, ou seja, se o estado representado por um dado m_ℓ e um dado spin estiver ocupado, o autovalor de energia deste orbital será deslocado de $-U/2$ e, se o orbital estiver desocupado, ou seja se $n_i = 0$, o deslocamento será $U/2$.

Por outro lado, o potencial dependente do orbital é obtido fazendo-se a variação do funcional energia total com relação à densidade de carga $n_i(\vec{r})$ destes orbitais localizados, e não em relação à densidade $\rho(\vec{r})$, e

$$V^{LSDA/GGA+U}(\vec{r}) = \frac{\delta E^{LSDA/GGA+U}}{\delta n_i(\vec{r})} = V^{LSDA/GGA}(\vec{r}) + U \left(\frac{1}{2} - n_i \right) P_i, \quad (2.103)$$

onde P_i é o operador de projeção sobre o orbital localizado.

O potencial dependente do orbital, na formulação GGA+U, dado na equação (2.103) descreve as bandas superiores e inferiores de Hubbard.

2.5 Métodos APW

Existem vários métodos de solução das equações de KS e são classificados de acordo com as representações usadas para a densidade, para o potencial e, principalmente,

para os orbitais de KS. Os métodos diferem entre si quanto ao conjunto de funções de base em que são expandidos os orbitais de KS, devendo-se levar em conta os custos computacionais dos cálculos. De qualquer modo, escolhe-se um conjunto de funções de base $\{\varphi_j(\vec{r})\}$ e expressa-se o orbital de KS em termos desta base

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_j c_{ij} \varphi_j(\vec{r}). \quad (2.104)$$

As funções de base mais comuns para se determinar a função de onda periódica de um elétron num sólido são as ondas planas. Mas essa base não é conveniente para descrever as variações rápidas que as funções de onda, que descrevem os elétrons, possuem em regiões próximas aos núcleos atômicos. A fim de superar esta dificuldade pode-se eliminar a presença destas oscilações através do método de pseudopotenciais ou tomando um conjunto misto de funções de base. O método FP-LAPW (*Full-Potential Linear Augmented Plane Waves*) é um exemplo de método que utiliza uma base mista e foi construído a partir do método APW (*Augmented Plane Waves*), originalmente proposto por Slater [120], em 1937, o qual leva em conta o fato das funções, que descrevem o potencial, serem do tipo atômicas, e praticamente esféricas, nas regiões próximas aos núcleos atômicos e suaves, praticamente constantes, na região intersticial entre os átomos.

2.5.1 Noções Preliminares - Método APW

A essência do método APW é considerar que perto dos núcleos atômicos as funções de onda e o potencial são similares aos de um átomo, ou seja, variam fortemente e são praticamente esféricas, e na região entre os átomos, tanto a função de onda como o potencial são mais suaves. Assim, neste método, a célula primitiva é dividida em duas regiões distintas, onde uma região esférica ao redor dos átomos é construída e nomeada região **I** ou atômica e a região inter-atômica ou intersticial é nomeada região **II**, como mostrado esquematicamente na figura 2.1. Na região inter-atômica o potencial é suposto constante e na região **I**, que é uma região interior às esferas centradas nos átomos da rede, o potencial cristalino é considerado esfericamente

simétrico em relação aos centros das esferas. Este tipo de construção para o potencial é conhecido como potencial *muffin-tin* (MT), levando à nomenclatura para as esferas atômicas (regiões **I**) de esferas *muffin-tin*.

Figura 2.1: Representação esquemática da divisão da célula primitiva, onde a região **I** compreende as esferas atômicas e a região **II** é a região intersticial.

Nas regiões **I**, o hamiltoniano de um elétron pode ser escrito em coordenadas esféricas e as auto-funções são da forma

$$\Phi_{\text{I}}(\vec{r}_j) = \sum_{\ell, m} A_{\ell m}^j u_{\ell}(r_j, \epsilon_{\ell}) Y_{\ell m}(\hat{r}_j), \quad (2.105)$$

onde $j = 1, 2, \dots, N$ identifica os átomos; $\vec{r}_j = \vec{r} - \vec{R}_j$ é o vetor radial a partir do centro da esfera j de raio R_{MT} ; $\hat{r}_j$ identifica as coordenadas angulares (θ_j, φ_j) dos harmônicos esféricos $Y_{\ell m}(\theta_j, \varphi_j)$; $u_{\ell}(r_j, \epsilon_{\ell})$ são as soluções da parte radial da equação de Schrödinger para a energia ϵ_{ℓ} dentro de cada esfera j :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - \epsilon_{\ell} \right\} r u_{\ell}(r) = 0. \quad (2.106)$$

Na região **II** ou intersticial, onde o potencial é constante, a solução da equação é da forma

$$\Phi_{\text{II}}(\vec{k}_n, \vec{r}_j) = \Omega^{-1/2} \left[e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}} \right] = \Omega^{-1/2} 4\pi e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}_j} \sum_{\ell, m} i^{\ell} j_{\ell}(k_n, r_j) Y_{\ell m}^*(\hat{k}_n) Y_{\ell m}(\hat{r}_j), \quad (2.107)$$

onde Ω é o volume da célula, $\vec{r} = \vec{\rho}_j + \vec{r}_j$, com $\vec{r}_j$ são os vetores que localizam o j -ésimo átomo na célula; $\vec{k}_n = \vec{k} + \vec{G}_n$, com $\vec{k}$ representando vetores de onda pertencentes à primeira zona de Brillouin e $\vec{G}_n$ sendo os vetores de translação da rede recíproca; $j_\ell(x)$ são as funções esféricas de Bessel.

Os coeficientes $A_{\ell m}^j$ que aparecem na equação (2.105) são obtidos impondo-se a continuidade, sobre todas as superfícies das esferas MT, com raios R_j , da função de onda plana, equação (2.107), definida na região intersticial (região **II**), com as funções de onda das esferas atômicas (região **I**). Desse modo, a expressão para estes coeficientes é:

$$A_{\ell m}^j = \Omega^{-1/2} 4\pi i^\ell e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}_j} \frac{j_\ell(k_n, R_j)}{u_\ell(R_j, \epsilon_\ell)} Y_{\ell m}^*(\hat{k}_n). \quad (2.108)$$

Este procedimento faz com que cada onda plana definida na região **II** seja aumentada por funções atômicas dentro de cada esfera. Em termos desta base $\{\psi_{\vec{k}+\vec{G}_n, \epsilon}^{\text{APW}}(\vec{r})\}$ APW, uma solução do problema cristalino é então construída pela combinação linear de funções dependentes da energia, de acordo com

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}_n} C_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}+\vec{G}_n, \epsilon}^{\text{APW}}(\vec{r}), \quad (2.109)$$

onde os coeficientes $C_{\vec{k}}$ são determinados por um processo variacional, o que nos leva ao sistema de equações não lineares

$$\sum_j \langle \psi_i | H - \epsilon | \psi_j \rangle = 0, \quad (2.110)$$

que admite solução não trivial se

$$\det [\langle \psi_i | H - \epsilon | \psi_j \rangle] = 0. \quad (2.111)$$

Usualmente, o que se faz, dentro deste método, é escolher arbitrariamente um valor para ϵ , definindo o conjunto de funções de base $\{\psi_{\vec{k}+\vec{G}_n, \epsilon}^{\text{APW}}(\vec{r})\}$ com o qual calculamos o determinante. Se este não se anular, para este valor de ϵ , o processo deve ser repetido até se obter o valor correto que anula o determinante e este será, então, o autovalor procurado. Este processo é conhecido como método de pesquisa numérica das energias que anulam o determinante e demanda um grande esforço

computacional. Para agilizar o processo de busca dos autovalores de energia ε que anulam o determinante, Andersen propôs, em 1975, a linearização da base APW (*Linear Augmented Plane Waves* - LAPW) [121]. Essa linearização permitiu a associação das vantagens do método APW com uma solução computacional mais viável da equação secular. Neste método a divisão do espaço cristalino é a mesma que no método APW porém, dentro da esfera atômica, as funções de base são linearizadas.

Apesar de o método APW, com ou sem a linearização, permitir a obtenção da solução da estrutura de faixas para uma grande classe de materiais, sofre com a restrição de trabalhar com potenciais *muffin-tin*. Este tipo de potencial descreve muito bem certos casos específicos de materiais, como sistemas de alta coordenação, tais como metais que apresentam estrutura cristalina cúbica de faces centradas ou estrutura cristalina hexagonal compacta (hcp - *hexagonal close-packed*). É porém uma aproximação ruim para descrever o potencial de sólidos que apresentam ligações com caráter covalente ou que tenham estruturas cristalinas abertas ou em camadas. Este problema foi sanado através da proposta feita por Jansen e Freeman [122], que introduziram modificações na maneira de descrever o potencial, que deixou de ser do tipo *muffin-tin* e passou a ser sem formato. Nesta aproximação, chamada de potencial total (*full-potential*), tanto o potencial como a densidade de carga são desenvolvidos em harmônicos esféricos dentro de cada esfera atômica e em séries de Fourier na região intersticial:

$$\vec{r} \in \mathbf{I} \quad \left\{ \begin{array}{l} V(\vec{r}) = \sum_{\ell m} V_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(\hat{r}), \\ \rho(\vec{r}) = \sum_{\ell m} \rho_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(\hat{r}) \end{array} \right. \quad (2.112)$$

$$\vec{r} \in \mathbf{II} \quad \left\{ \begin{array}{l} V(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \\ \rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} \rho_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \end{array} \right. \quad (2.113)$$

Os métodos que utilizam esquemas chamados *full-potential* (FP), onde a forma

do potencial não sofre aproximações, são altamente convenientes e, associados aos processos de linearização, permite a associação das vantagens do método APW com uma solução computacional mais viável da equação secular, levando ao método FP-LAPW, descrito a seguir.

2.5.2 Método FP-LAPW

Da mesma maneira que no método APW, no LAPW [121], a célula primitiva é dividida em um conjunto de esferas centradas nos sítios atômicos, que não se sobrepõem, chamadas de região **I**, e a outra região, que está fora das esferas, é a região intersticial, chamada de região **II**. No entanto, na região atômica, as funções de base dentro das esferas atômicas são combinações lineares das funções radiais $u_\ell(r_j, \epsilon_\ell)$, soluções da equação (2.106), e de suas derivadas parciais com relação à energia $\dot{u}_\ell(r_j, \epsilon_\ell)$, ou seja,

$$\dot{u}_\ell(r_j, \epsilon_\ell) = \left[\frac{\partial u_\ell(r)}{\partial \epsilon} \right]_{\epsilon=\epsilon_\ell}, \quad (2.114)$$

solução da equação

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - \epsilon_\ell \right\} r \dot{u}_\ell(r) = r u_\ell(r). \quad (2.115)$$

Entretanto, desde que a equação (2.106) é linear, a norma de u_ℓ é indeterminada. Assim, é conveniente forçar sua normalização através de

$$\int_0^{r_j} [r u_\ell(r)]^2 dr = 1, \quad (2.116)$$

e a ortogonalização das funções u_ℓ e $\dot{u}_\ell$ através de

$$\int_0^{r_j} r^2 u_\ell(r) \dot{u}_\ell(r) dr = 0. \quad (2.117)$$

Deste modo, a base mista LAPW fica:

$$\phi_{\vec{k}_n}(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\ell m} [A_{\ell m}^j u_\ell(r_j, \epsilon_\ell) + B_{\ell m}^j \dot{u}_\ell(r_j, \epsilon_\ell)] Y_{\ell m}(\hat{r}_j) & r_j \in \text{I} \\ \Omega^{-1/2} [e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}}] & r \in \text{II} \end{cases} \quad (2.118)$$

Os coeficientes $A_{\ell m}^j$ e $B_{\ell m}^j$ são determinados impondo-se a continuidade das funções, assim como de suas derivadas em relação à r , no contorno das esferas atômicas. Uma solução para o problema cristalino (orbitais de KS) é então construída pela combinação linear de funções dependentes da energia, como no método APW. As LAPW's são ondas planas na região intersticial (**II**), como no método APW, e dentro das esferas (**I**) as LAPW's apresentam uma maior liberdade variacional do que as APW's, pois fornecem uma base suficientemente flexível para se descrever corretamente as autofunções com auto-energias E_ℓ , do sistema cristalino, próximas à energia de linearização ϵ_ℓ . Neste caso, toma-se um valor fixo para ϵ_ℓ e os autovalores da energia são obtidos por uma simples diagonalização. No entanto, apesar de a utilização das LAPW's agilizar o processo de obtenção das auto-energias do determinante, elas não são convenientes para tratar estados que possuam energias que se encontram longe da energia de linearização, tais como os chamados estados de semi-carço. Estes estados são aqueles que apresentam um número quântico principal uma unidade menor que os de valência e um número quântico secundário (ℓ) igual aos estados de valência. Como a energia de linearização só depende de ℓ , os estados de semi-carço têm sua energia de linearização igual aos de valência, apesar de possuírem autovalores muito diferentes. Assim, neste método, é conveniente diferenciar três tipos de estados eletrônicos, normalmente chamados de estados de carço, de semi-carço e de valência. Por exemplo, o átomo de Er tem a configuração eletrônica $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^64f^{12}5d^06s^2$. Os estados eletrônicos que compõem a configuração do átomo de Kr, assim como os estados $4d$ são considerados de carço (energias abaixo de -12,0 Ry); os estados $5s$ e $5p$ (energias entre -4,2 e -2,0 Ry) são considerados como de semi-carço e os estados $4f$, $5d$ e $6s$ (energias acima de -1,0 Ry) são considerados como de valência. Podemos, então, de modo geral, separar os estados atômicos, para encontrar as energias de linearização, em três espécies:

ESTADOS DE CARÇO: estados que possuem densidades eletrônicas totalmente confinadas nas esferas atômicas, apresentando, geralmente, energias atômicas abai-

xo de -6,0 Ry. Os orbitais atômicos destes estados são calculados autoconsistentemente no potencial cristalino usando-se um código computacional atômico totalmente relativístico [100], substituindo-se as equações para a função radial e para sua derivada pelas correspondentes equações de Dirac.

ESTADOS DE SEMI-CAROÇO: estados que não possuem as cargas eletrônicas totalmente confinadas na esfera atômica, mas uma pequena porcentagem está fora dela. Geralmente possuem valores de energia entre -1,0 e -6,0 Ry. O melhor modo de tratar estes estados é através da introdução de orbitais locais (LO) na base LAPW usual, como descrito mais adiante. Os orbitais destes estados são calculados autoconsistentemente no potencial cristalino resolvendo-se as equações de KS usuais, na região intersticial, enquanto que nas regiões atômicas elas são resolvidas dentro de um esquema escalar relativístico [100], com a base LAPW + LO, permitindo, ainda, a introdução do acoplamento spin-órbita através de um tratamento variacional.

ESTADOS DE VALÊNCIA: estados mais altos ocupados que apresentam uma quantidade significativa de carga eletrônica fora da esfera atômica, possuindo, em geral, valores de energia acima de -1,0 Ry. Os orbitais destes estados são calculados autoconsistentemente no potencial cristalino resolvendo-se as equações de KS usuais, na região intersticial, enquanto que nas regiões atômicas elas são resolvidas dentro de um esquema escalar relativístico [100], com a base LAPW, permitindo, ainda, a introdução do acoplamento spin-órbita através de um tratamento variacional.

A linearização também não é suficientemente precisa nos casos de materiais que tenham faixas de valência largas ou quando são formados por elementos que têm função de onda bastante localizada, com grande variação dentro da esfera atômica, tal como aquelas associadas aos estados d e f atômicos. Para melhorar os resultados provenientes da linearização, Singh introduziu os chamados orbitais locais (*local orbitals* - LO's) [100], onde o conjunto de funções de base é aumentado para certos valores de ℓ para um particular átomo j . As funções de base para estes

orbitais é escrita como

$$\varphi_{LO}(\vec{r}) = \begin{cases} [A_{\ell m}^{LO} u_{\ell}(r_j, \epsilon_{\ell}) + B_{\ell m}^{LO} \dot{u}_{\ell}(r_j, \epsilon_{\ell}) + C_{\ell m}^{LO} u_{\ell}(r_j, \epsilon_{\ell 1})] Y_{\ell m}(\hat{r}_j) & r_j \in \text{I} \\ 0 & r \in \text{II} \end{cases} \quad (2.119)$$

Um LO é construído pela função radial LAPW na energia ϵ_{ℓ} e uma outra função radial $u_{\ell}(r_j, \epsilon_{\ell 1})$ relativa a uma segunda energia $\epsilon_{\ell 1}$, distante de ϵ_{ℓ} e escolhida para melhorar a linearização. O orbital local é nulo na região intersticial e nas esferas dos outros átomos, daí seu nome de orbital local. Os três coeficientes $A_{\ell m}^{LO}$, $B_{\ell m}^{LO}$ e $C_{\ell m}^{LO}$ são determinados impondo-se que os LO's sejam normalizados dentro das esferas atômicas, assim como sejam nulos, com derivada nula, sobre os contornos das esferas em que estão definidos. A introdução dos LO's melhora o processo de linearização mais do que métodos alternativos, como os métodos que contenham segundas e terceiras derivadas da função radial, em relação à energia, em suas bases [100].

2.5.3 Efeitos Relativísticos no FP-LAPW

Para elementos da tabela periódica com número atômico alto ou para elétrons confinados perto do núcleo, os efeitos relativísticos se tornam importantes, devido a alta energia cinética nessas condições. Dessa forma, no método LAPW, podemos ignorar efeitos relativísticos na região intersticial (região II da figura 2.1) e incorporar correções relativísticas apenas nas regiões atômicas, próximas do núcleo (região I da figura 2.1). Dessa forma, devemos substituir a equação (2.106) pela equação radial de Dirac correspondente, para incorporar efeitos relativísticos. Koeling e Harmon [123] propuseram um método para se resolver a equação de Dirac em um potencial simétrico, inicialmente ignorando efeitos de acoplamento spin-órbita, a chamada aproximação escalar-relativística, que podem ser incorporados posteriormente através de um segundo processo variacional. A hamiltoniana relativística de Dirac fornece uma descrição quantum-mecânica dos elétrons, consistente com a

teoria da relatividade especial, e é dada por

$$H_D = c\vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta mc^2 + qV, \quad (2.120)$$

onde c é a velocidade da luz, $\vec{p}$ é o operador momento, V é o potencial externo, q e m são, respectivamente, a carga e a massa de repouso do elétron, $\vec{\alpha}$ é escrito como

$$\vec{\alpha} = \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \sigma_{\mathbf{k}} \\ \sigma_{\mathbf{k}} & \mathbf{0} \end{bmatrix}, \quad (2.121)$$

com σ_k representando as matrizes de Pauli e β é dado por

$$\beta = \begin{bmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{bmatrix}. \quad (2.122)$$

Tanto a hamiltoniana de Dirac quanto as funções de onda são objetos quadridimensionais. As funções de onda, soluções da equação de Dirac ($H_D \Phi_{\kappa\mu} = E \Phi_{\kappa\mu}$), podem ser escritas na forma:

$$\Phi_{\kappa\mu} = \begin{bmatrix} g_{\kappa} \chi_{\kappa\mu} \\ -i f_{\kappa} \sigma_r \chi_{\kappa\mu} \end{bmatrix}, \quad (2.123)$$

onde κ é o número quântico relativístico dado por $\kappa = -s \left(j + \frac{1}{2} \right)$, com $j = \ell + \frac{s}{2}$ e $s = \pm 1$, $\chi_{\kappa\mu}$ é um spinor de duas componentes e a coordenada radial foi omitida. Substituindo a função de onda, dada na expressão (2.123), na equação de Dirac, tem-se para a parte radial o sistema de equações diferenciais

$$\begin{cases} \frac{dg_{\kappa}}{dr} = -\frac{\kappa+1}{r} g_{\kappa} + 2Mc f_{\kappa} \\ \frac{df_{\kappa}}{dr} = \frac{1}{c} (V - E) g_{\kappa} + \frac{\kappa-1}{r} f_{\kappa} \end{cases} \quad (2.124)$$

onde

$$M = m + \frac{1}{2c^2}(E - V). \quad (2.125)$$

Resolvendo o sistema de equações (2.124), obtém-se a equação diferencial para a grande componente g_κ , dada por

$$-\frac{1}{2M} \left[\frac{d^2 g_\kappa}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dg_\kappa}{dr} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} g_\kappa \right] - \frac{dV}{dr} \frac{dg_\kappa}{dr} \frac{1}{4M^2 c^2} + V g_\kappa - \frac{\kappa-1}{r} \frac{dV}{dr} \frac{g_\kappa}{4M^2 c^2} = E g_\kappa \quad (2.126)$$

Para os estados de caroço, a equação (2.126) é resolvida e a solução radial é tomada como base na expansão escrita na equação (2.105). O último termo do primeiro membro da equação (2.126) descreve o acoplamento spin-órbita. Este é o único termo que depende do sinal de κ , para um dado valor de ℓ . Ao realizar uma média sobre j na equação para $\kappa = \ell$ ($j = \ell - \frac{1}{2}$) e $\kappa = -(\ell+1)$ ($j = \ell + \frac{1}{2}$), a única alteração que obtemos na equação (2.126) é a ausência do termo de acoplamento spin-órbita. Dessa forma obtém-se uma equação na qual j e s estão desacoplados, permitindo que o spin volte a ser um bom número quântico. Esta é a aproximação escalar-relativística. Para os estados de valência, mas dentro da região atômica, a equação é resolvida dentro desta aproximação, na qual o termo de acoplamento spin-órbita é ignorado. Entretanto, mesmo assim, não é fácil resolver a equação (2.126). Para resolvê-la, Koeling e Harmon [123] definiram uma nova função:

$$\phi_\kappa = \frac{1}{2Mc} \frac{dg_\kappa}{dr}, \quad (2.127)$$

que permite que a expressão que relaciona as componentes f_κ e g_κ possa ser escrita como

$$f_\kappa = \phi_\kappa + \frac{1}{2Mc r} (\kappa + 1) g_\kappa. \quad (2.128)$$

Utilizando a equação (2.127) na equação (2.126) e ignorando o termo de acoplamento spin-órbita, tem-se

$$\frac{d\phi_\ell}{dr} = -\frac{2}{r} \phi_\ell + \left[\frac{\ell(\ell+1)}{2M c r} + \frac{1}{c}(V - E) \right] g_\ell, \quad (2.129)$$

onde o índice κ foi substituído por ℓ , pois não há mais dependência em j . Utilizando a equação (2.128), podemos substituir a pequena componente f_κ na equação (2.123) e, utilizando coeficientes de Clebsch-Gordan apropriados, re-escrever a função de onda em termos apenas dos números quânticos $(\ell m s)$, conhecidos da teoria não relativística, obtendo-se

$$\Phi_{\ell m s} = \begin{bmatrix} g_\ell Y_{\ell m} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-\frac{dg_\ell}{dr} + \frac{1}{r} g_\ell \sigma \cdot L \right) Y_{\ell m} \chi_s \end{bmatrix}, \quad (2.130)$$

onde χ_s é o spinor não relativístico (representado pelas matrizes de Pauli). Definindo $P_\ell = r g_\ell$ e $Q_\ell = r c g_\ell$, as equações radiais escalar-relativísticas se tornam:

$$\begin{cases} \frac{dP_\ell}{dr} = 2MQ_\ell + \frac{1}{r} P_\ell \\ \frac{dQ_\ell}{dr} = -\frac{1}{r} Q_\ell + \left[\frac{\ell(\ell+1)}{2Mr^2} + (V + E_\ell) \right] P_\ell \end{cases} \quad (2.131)$$

que podem ser resolvidas numericamente, com a condição de contorno:

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[\ell(\ell+1) + 1 - (2Z/c)^2]^{1/2} - 1}{2Z/c}. \quad (2.132)$$

A obtenção de P_ℓ e Q_ℓ , as pequena e grande componentes da parte radial da equação de Dirac, permite que f_ℓ e g_ℓ possam ser calculadas, pelas próprias definições de P_ℓ , Q_ℓ e ϕ_ℓ . Na normalização, tanto a grande componente como a pequena devem ser levadas em consideração de modo que na normalização a expressão $f_\ell^2 + g_\ell^2$ é utilizada, ao invés de u^2 da equação (2.116). Entrementes, na fronteira entre a região atômica e a região intersticial, onde utiliza-se um tratamento não relativístico, a continuidade da função de onda e de sua derivada se faz apenas com a grande componente, por uma questão de consistência, sendo que a pequena componente é considerada nula.

2.6 Esquema da Supercélula

Em sistemas aperiódicos não podemos definir uma célula unitária periódica. No entanto, podemos ainda usar métodos de cálculos de estrutura de faixas se utilizarmos a técnica de supercélulas, selecionando uma região de interesse e repetindo-a periodicamente no espaço. Em princípio, somente no limite de uma supercélula (SC) infinitamente grande é que os resultados obtidos com este processo de cálculo convergiriam para os valores exatos das propriedades do sistema aperiódico. Quando a aperiodicidade for local, como no caso da presença de impurezas ou defeitos profundos em semicondutores, o método da supercélula é conveniente, e amplamente utilizado, para se determinar as propriedades eletrônicas do novo sistema. Com o propósito de evitar, neste tipo de simulação, uma grande dispersão nos níveis de energia da impureza, indicando interação entre impurezas localizadas em supercélulas vizinhas, é essencial a inclusão de um número suficientemente grande de átomos do cristal (hospedeiro) nesta célula artificialmente aumentada. As relaxações iônicas também podem ser restringidas no caso de uma escolha inadequada do tamanho da supercélula.

O método da supercélula foi proposto em 1972 por Debrotvorskii *et al.* [124] e analisado em detalhes por R. A. Evarestov *et al.* [125]. Neste esquema, considera-se a supercélula formada por um número L de células primitivas e é este conjunto que será repetido periodicamente no espaço cristalino. As supercélulas são obtidas por meio de uma transformação linear e simétrica dos vetores primitivos da rede hospedeira e contém um número L delas. Consequentemente, o tamanho da primeira zona de Brillouin de uma supercélula (ZBSC) será menor que o da célula primitiva, sendo $\frac{1}{L^3}$ do volume da primeira ZB da célula primitiva (ZBP). Quer utilizemos uma célula primitiva, quer uma supercélula, o número de estados cristalinos será mantido o mesmo, apesar de suas classificações serem diferentes e dependerem da supercélula adotada. Assim, qualquer que seja o tipo de supercélula considerada, os estados cristalinos estarão diretamente relacionados com aqueles da célula primitiva, pois um único ponto $\vec{k}$ na ZBSC deve ser equivalente a L pontos $\vec{k}$ na ZBP.

O espectro de níveis de energia da supercélula, determinado em um único ponto da ZBSC, por exemplo, no ponto Γ ($\vec{k} = 0$), será equivalente a se considerar L pontos na ZBP.

Um estudo sistemático das propriedades de um cristal com impureza profunda, realizado utilizando-se supercélulas de diferentes tamanhos, pode nos fornecer uma estimativa das incertezas computacionais provenientes das interações artificiais entre impurezas localizadas em supercélulas adjacentes. Se atingíssemos o limite de uma supercélula infinitamente grande, as bandas seriam planas e todos os pontos do espaço recíproco seriam equivalentes. Caso contrário, devemos procurar, nestes sistemas aperiódicos, simulados periodicamente, um conjunto de pontos $\vec{k}$ que minimize as interações espúrias entre a impureza e sua imagem [126].

No estudo dos efeitos causados pela presença de impurezas em estruturas cristalinas, a supercélula do cristal perfeito deve ser escolhida de tal modo que se possa simular os estados do cristal perfeito nos pontos de alta simetria da ZBP, em sua estrutura de faixas ou, pelo menos, que se possa estabelecer uma relação entre estes pontos e suas novas posições na ZBSC. É de grande interesse portanto, determinar as relações entre os vetores primitivos da célula primitiva e os das supercélulas, bem como entre os vetores de suas redes recíprocas.

Cálculos utilizando o tratamento de supercélulas permitem tratar as configurações não periódicas do arranjo cristalino com a presença da impureza, dentro de um esquema com condições periódicas, permitindo o uso de métodos de cálculos de estrutura de faixas. Isso significa que uma grande célula unitária, contendo a configuração, cristal + impureza, é construída e é periodicamente repetida no espaço cristalino. Com o propósito de evitar que a simulação resulte em uma dispersão nos níveis de energia da impureza, indicando interação entre impurezas em células vizinhas, é essencial a inclusão de um número grande de átomos do cristal (hospedeiro) nesta célula artificialmente aumentada.

Nos nossos estudos obtivemos as propriedades físicas de impurezas de terrarara em GaN nas fases cúbica e wurtzita e em ZnO na fase wurtzita. Para o GaN cúbico usamos como referência (cristal puro) uma supercélula perfeita com 54

átomos na base de uma rede cúbica de faces centradas que tem um parâmetro de rede equivalente a $A = 3a$, ou seja, três vezes o da célula primitiva, para descrever o cristal. A célula primitiva foi repetida 27 vezes mantendo-se a mesma rede de Bravais. Com isso, o ponto Γ da ZBSC na supercélula de 54 átomos é equivalente aos pontos Γ , 6Δ , 12Σ e 8Λ da ZBP da célula primitiva com 2 átomos na base. Para a estrutura wurtzita do GaN e ZnO, utilizamos uma supercélula com 56 átomos na base de uma rede hexagonal que tem os parâmetros de rede $A = B = \sqrt{7}a$ e $C = 2c$, ou seja, a célula primitiva foi repetida 14 vezes mantendo-se a mesma rede de Bravais. O ponto Γ da ZBSC na supercélula de 56 átomos é equivalente aos pontos Γ , A , $6(\frac{2}{7}, \frac{1}{7}, 0)$ e $6(\frac{2}{7}, \frac{1}{7}, \frac{1}{2})$ da ZBP da célula primitiva de 4 átomos.

2.7 Detalhes Computacionais

2.7.1 Parâmetros de Convergência

Os parâmetros básicos que determinam a qualidade do cálculo quando se utiliza o esquema LAPW são: o momento angular máximo $\ell_{m\acute{a}x}$ que se toma na expansão em harmônicos esféricos dentro das esferas e o parâmetro de corte $K_{m\acute{a}x}$ (máximo valor dos vetores de translação no espaço recíproco) nas ondas planas definidas na região intersticial. Sabe-se que $\ell_{m\acute{a}x}$ permite a representação de funções com um máximo de $2\ell_{m\acute{a}x}$ nodos ao longo da circunferência da esfera de raio r_j , ou seja, na distância $2\pi r_j$ e portanto tem-se $\ell_{m\acute{a}x}/(\pi r_j)$ nodos por a_B (raio de Bohr). Por outro lado, $K_{m\acute{a}x}$ corresponde à onda plana com $K_{m\acute{a}x}/\pi$ nodos por a_B . Igualando estas duas condições tem-se que um bom critério para a escolha destas duas grandezas é aquele para o qual $r_j K_{m\acute{a}x}$ é da ordem de $\ell_{m\acute{a}x}$. Na prática, os valores típicos de $r_j K_{m\acute{a}x}$ estão na faixa de valores entre 6,5-8,5 e estão relacionados com o valor máximo do número de ondas planas utilizadas no desenvolvimento do potencial para descrever a região II. Para descrever a densidade de carga, nesta região, o valor máximo do número de ondas planas é o dobro daquele utilizado para descrever o potencial. Usualmente, este parâmetro de convergência é rotulado por $R_{MT}K_{m\acute{a}x}$, por razões históricas, mesmo que o potencial e a densidade não sejam

do tipo *muffin-tin*. Deve-se ter em mente que o valor conveniente para $R_{\text{MT}}K_{\text{máx}}$ deve ser tal que esteja em uma faixa dentro da qual a energia total do sistema esteja convergida, dentro de um critério pré-estabelecido. Neste trabalho, para obter as propriedades dos sistemas é necessário, inicialmente, fazer um estudo das propriedades do sistema perfeito, escolhendo a rede cristalina e o raio das esferas que representam as regiões atômicas como esferas não superpostas e não tocantes, os quais permitem tratar relaxações atômicas da rede cristalina sem que haja superposição das esferas, pois é recomendável que os raios sejam parecidos para todos os elementos na célula primitiva, caso contrário pode ocorrer uma discrepância no número de bases utilizadas para cada átomo [98]. É recomendável também que os raios sejam os mesmos em todos os cálculos, apesar de teoricamente o valor desse raio não interferir na convergência final. Durante a otimização da estrutura, para se obter o volume (parâmetro de rede) correspondente à mínima energia do sistema, é feita uma variação no volume, aumentando e reduzindo a constante de rede. Se for utilizado o maior raio possível para as esferas, tal procedimento pode provocar a superposição das esferas. Outro parâmetro muito importante é o valor de $R_{\text{MT}}K_{\text{máx}}$, que determina o número de funções de base que serão utilizadas na região intersticial, conforme descrito anteriormente. Se o valor deste parâmetro for muito pequeno, poucas funções são usadas e o programa fica mais rápido, mas não tão preciso. Se o seu valor for grande ocorre o oposto, o programa fica mais preciso, porém mais lento, pois o tamanho da matriz a ser resolvida é maior. Fizemos um estudo do comportamento da variação da energia total em função de $R_{\text{MT}}K_{\text{máx}}$, variando esse parâmetro de 5 até 10. Para todos os sistemas estudados observamos que o valor da energia total do sistema, obtido com $R_{\text{MT}}K_{\text{máx}} = 8$, já fornece um o valor convergido, dentro de um erro de aproximadamente 10 meV. Por exemplo, se o menor raio utilizado para descrever um sistema for $R = 1,5$ u.a., a utilização de $R_{\text{MT}}K_{\text{máx}} = 8$, corresponderia, aproximadamente, à uma energia de corte nas ondas planas, para a região intersticial, de 400 eV, enquanto que se $R = 2,0$ u.a., este valor seria de 220 eV.

Fizemos também um estudo da convergência dos resultados em relação à rede

de pontos $\vec{k}$ utilizado para efetuar a integração na primeira Zona de Brillouin, de acordo com os pontos especiais de Monkhost-Pack [127].

Adotando os valores de $R_{\text{MT}}K_{\text{máx}}$, assim como a rede de pontos k , mínimos necessários, calculamos os valores dos parâmetros de rede teóricos, valores estes para os quais o valor da energia total do sistema é mínima. A determinação do parâmetro de rede teórico e do módulo de compressibilidade volumétrica (*bulk modulus*), dado por

$$B_0 = \left[V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right]_{V=V_0}, \quad (2.133)$$

para todos os sistemas puros, foi efetuada através do ajuste da curva de energia total em função do volume da célula primitiva, pela equação de estado de Murnaghan [128], dada por

$$E_{\text{tot}}(V) = V \left(\frac{B_0}{B'_0} \right) \left[\left(\frac{1}{B'_0 - 1} \right) \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} + 1 \right] + E_{\text{tot}}(V_0) - \left(\frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \right), \quad (2.134)$$

onde V_0 é o volume de equilíbrio, B_0 é o bulk modulus e B'_0 é a derivada do bulk modulus em relação à pressão. Pela equação de estado de Murnaghan, dada pela expressão (2.134), percebe-se que $E_{\text{tot}}(V) > E_{\text{tot}}(V_0)$ sempre, para todo V_0 . Assim, para o valor mínimo da energia total pode-se encontrar o volume de equilíbrio do sistema, V_0 , e com esse valor do volume calcular as constantes de rede.

Para os cristais que apresentam estruturas cristalinas com redes de Bravais cúbicas o volume depende apenas de um parâmetro e, portanto, pode-se variar apenas este para calcular a variação da energia total do sistema em função do volume e obter o parâmetro de rede a . Para os cristais que apresentam estruturas cristalinas com redes de Bravais hexagonal ou tetragonal, a otimização da estrutura, para obter-se os parâmetros de rede a e c teóricos, assim como o parâmetro u interno, é feita de uma maneira diferente daquela da estrutura cúbica. Neste caso, a geometria de equilíbrio do sistema depende de três parâmetros, as constantes de rede c e a e o parâmetro interno u , e a minimização é realizada em duas etapas, primeiro calculando a energia total do sistema, mantendo-se constante a relação c/a e variando o volume da célula primitiva. O valor do volume encontrado, que dá a e-

nergia mínima do sistema neste processo, é então mantido fixo, variando-se a relação c/a . Além disso, a cada passo, é necessário efetuar-se uma relaxação iônica, que consiste em uma minimização das forças que aparecem em cada átomo da estrutura, calculadas de acordo com o esquema dinâmico de Newton com amortecimento (*damped Newton dynamics scheme*), através da equação

$$R_m^{\tau+1} = R_m^{\tau} + \eta(R_m^{\tau} - R_m^{\tau-1}) + \delta_m F_m^{\tau}, \quad (2.135)$$

onde R_m^{τ} é a coordenada, η é um parâmetro de amortecimento, δ_m determina a velocidade do movimento e F_m^{τ} a força resultante em cada átomo, no passo τ , que é utilizada em conexão com os cálculos das forças de Hellman-Feynman e Pulay [129, 130]. Para cada nova posição calculada com essa equação, um novo ciclo eletrônico autoconsistente é executado. Esta minimização de geometria é efetuada até que as forças nos átomos atinjam valores menores que 0,02 eV/Å. Estes processos são repetidos várias vezes, até obter-se a última curva da energia total em função do volume que dá a energia mínima do sistema.

Para se obter as posições dos níveis de energia, introduzidos pelas impurezas, em relação às bandas de energia do cristal puro, foi feito um alinhamento da estrutura de bandas das supercélulas compostas somente por átomos hospedeiros e com a impureza, para cada estado de carga considerado. Este procedimento de alinhamento do topo da banda de valência é necessário devido a inomogeneidades, na densidade de carga, introduzidas pelas dimensões limitadas da supercélula, causando interações coulombianas de multipolo entre imagens vizinhas [131]. Adicionalmente, um *jellium* uniforme de carga foi usado para que as interações de multipolo entre supercélulas carregadas vizinhas fossem canceladas [132].

2.7.2 Determinação Teórica do Parâmetro U de Hubbard

Para determinarmos o parâmetro U de Hubbard para um dos elementos das estruturas estudadas, iniciamos nossos cálculos com a construção de uma supercélula para o cristal perfeito. Se queremos determinar este parâmetro para um dos átomos hospedeiros, ele é tratado como uma impureza e se queremos determinar

o parâmetro U para a impureza, tratamos o sistema de modo usual. Após a convergência eletrônica da supercélula, modificamos o número total N de elétrons de valência desta estrutura, retirando desta os elétrons correspondentes aos orbitais localizados do tipo atômico f^n (d^n) do átomo de impureza, para os quais desejamos determinar o parâmetro U , que são, então, tratados como estados de caroço e não como de valência. Por fim, são efetuados dois outros cálculos eletrônicos autoconsistentes. Um deles com $N - [n + (1/2)]$ elétrons de valência, que simula a configuração eletrônica $f^{[n+(1/2)]}$, com $f^{[(n/2)+(1/2)]}$ elétrons com *spin up* e $f^{(n/2)}$ elétrons com *spin down*. O outro cálculo é efetuado para o sistema com $N - [n - (1/2)]$ elétrons de valência, que simula a configuração eletrônica $f^{[n-(1/2)]}$, com $f^{[(n/2)+(1/2)]}$ elétrons com *spin up* e $f^{[(n/2)-1]}$ elétrons com *spin down*. Como estas simulações são feitas utilizando a aproximação escalar-relativística, depois de atingida a autoconsistência, devemos fazer uma média ponderada dos autovalores dos estados f e f^* , obtendo com isso $\varepsilon_{f\uparrow}$, para cada uma das configurações. Estes valores, juntamente com os valores da energia de Fermi ε_F , são substituídos na equação [117]

$$\begin{aligned}
 U = & \varepsilon_{f\uparrow} \left(\frac{n}{2} + \frac{1}{2}, \frac{n}{2} \right) - \varepsilon_{f\uparrow} \left(\frac{n}{2} + \frac{1}{2}, \frac{n}{2} - 1 \right) \\
 & - \varepsilon_F \left(\frac{n}{2} + \frac{1}{2}, \frac{n}{2} \right) + \varepsilon_F \left(\frac{n}{2} + \frac{1}{2}, \frac{n}{2} - 1 \right), \quad (2.136)
 \end{aligned}$$

obtendo o valor do parâmetro U de Hubbard para o átomo de impureza (ou considerado como impureza). Este procedimento de cálculo leva em conta a cercania do átomo, pois depende do valor da energia de Fermi dos sistemas. O valor de U obtido é, então, utilizado para a simulação dos sistemas, de modo usual, dentro da aproximação GGA+ U para o termo de exchange-correlação.

Como exemplo, vamos tomar o Gd, cuja estrutura atômica é $[\text{Xe}]4f^7 5d^1 6s^2$ e, na fase metálica, tem seus três elétrons de valência ($5d^1 6s^2$) formando a banda de condução do metal, enquanto os elétrons $4f^7$ permanecem essencialmente como estados atômicos. Este metal tem uma estrutura cristalina com agrupamento com-

pacto (HCP) e pertence ao grupo espacial $P6_3/mmc$. A célula primitiva tem dois átomos na base e, portanto, 20 elétrons de valência. Primeiramente construímos uma supercélula, dobrando os parâmetros de rede da célula primitiva, e consideramos um dos átomos de Gd como uma impureza. Esta célula aumentada possui $N = 160$ elétrons de valência. Após a convergência eletrônica da supercélula, iniciamos as simulações para obter o parâmetro U para o Gd metálico. No primeiro cálculo computacional modificamos o número total de elétrons de valência, para $N = 152,5$, para simular, no caroço do átomo considerado como impureza, a configuração eletrônica $4f^{7,5}$, enquanto no outro, adotamos $N = 153,5$ para simular, no semi-caroço, a configuração eletrônica $4f^{6,5}$. Obtivemos $\varepsilon_{4f\uparrow}(4;3,5) = 3,5$ eV, $\varepsilon_{4f\uparrow}(4;2,5) = -3,8$ eV, $\varepsilon_F(4;3,5) = 8,7$ eV e $\varepsilon_F(4;2,5) = 8,8$ eV. Substituindo estes valores na equação (2.136), encontramos para o Gd metálico, o valor do parâmetro U *on site* para $\ell = 3$: $U_{\text{Gd}} = 7,4$ eV.

Ressaltamos que, no átomo livre, o parâmetro U corresponde às integrais de Slater F^0 .

Capítulo 3

Propriedades dos Metais de Terras Raras

3.1 Introdução

Neste capítulo apresentamos os resultados do nosso estudo sobre os metais de TR, cujo objetivo é validar, e servir como referência ou padrão, o procedimento autoconsistente para obter os valores dos parâmetros U de Hubbard utilizados nas simulações, já que existem resultados experimentais para estes sistemas [84].

Os elementos de terras raras (TR) fazem parte da série dos lantanídeos na tabela periódica e são caracterizados pela presença da camada atômica $4f$. Em geral, a configuração eletrônica destes átomos é $[Xe] 4f^n 5d^1 6s^2$ com n variando de 1 para o cério (Ce) até 14 para o lutécio (Lu). Os três elétrons de valência ($5d^1 6s^2$) formam a banda de condução do metal de terra rara, ou, quando elementos na composição de sais iônicos, eles são transferidos para outros íons dos sais, enquanto os elétrons $4f^n$ permanecem essencialmente como estados atômicos. Desse modo, nos materiais, os elementos de terra rara são referidos como os íons TR^{3+} , com configuração $4f^n$, sendo chamados de íons- $4f$. Estes orbitais atômicos estão mostrados na figura 3.1.

Todos os átomos de terra rara existem como cátions trivalentes TR^{3+} . No entanto, o cério (Ce), o prasiodímio (Pr) e o térbio (Tb) também podem apresentar estado de oxidação $4+$, enquanto o samário (Sm), o európio (Eu), o túlio (Tm) e

Figura 3.1: Orbitais $4f$ dos íons de terra rara da série dos lantanídeos.

o itérbio (Yb) podem também formar compostos onde seu estado de oxidação é $2+$. A fase metálica dos elementos da família dos átomos de TR representa uma família de sólidos com propriedades físicas e químicas muito similares. Esta família é frequentemente dividida em dois sub-grupos, nomeando-os de leves e pesados, dependendo do número de elétrons n na camada $4f^n$. Os íons de TR leves são aqueles que apresentam as configurações com n variando de 1 a 7, enquanto os pesados apresentam n variando de 8 a 14.

3.2 Resultados

Neste capítulo apresentamos os resultados dos estudos das propriedades eletrônicas e estruturais dos seguintes metais de TR: Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm. O Eu se cristaliza na estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (BCC), que pertence ao grupo de simetria O_h e grupo espacial $Im\bar{3}m$, e todos os outros se cristalizam na estrutura com agrupamento compacto (HCP), que pertence ao grupo de simetria D_{6h} e grupo espacial $P6_3/mmc$. A figura 3.2 mostra as estruturas cristalinas HCP e BCC destes metais.

Na presença de um campo cristalino, os orbitais $4f$ têm sua degenerescência quebrada. Na simetria pontual D_{6h} (estrutura HCP), eles passam a ser compostos por três representações irredutíveis não degeneradas (a_{2u} , b_{1u} e b_{2u}) e duas bi-degeneradas (e_{1u} e e_{2u}), enquanto que na simetria pontual O_h (estrutura BCC) eles são compostos por uma representação irredutível não degenerada (a_{2u}) e por duas

Figura 3.2: Estrutura cristalina dos metais de TR: a) HCP e b) BCC.

tri-degeneradas (t_{1u} e t_{2u}).

Na simulação das estruturas cristalinas dos metais de TR, os orbitais atômicos $4f$ foram tratados como estados de valência e utilizamos as aproximações GGA-PBE e GGA-PBE + U (correção U de Hubbard *on site* para $\ell = 3$) para o termo de troca-correlação, dentro do esquema de polarização de spin. Para descrever as regiões atômicas foram escolhidas esferas com raios $r_{\text{TR}} = 2,0$ u.a., os quais permitem tratar relaxações atômicas da rede cristalina sem que haja superposição das esferas. A integração sobre os pontos $\vec{k}$, na primeira Zona de Brillouin da célula primitiva, foi efetuada utilizando-se 1000 pontos k que se reduzem a uma amostra de 76 pontos de Monkhost-Pack [127]. Vários testes de convergência foram efetuados e nossos cálculos estão bem convergidos com relação ao número de pontos k e à expansão em ondas planas na região intersticial. Nossas simulações foram feitas com as estruturas cristalinas BCC para o Eu e HCP para os outros metais de TR. Nossos resultados mostram que o Eu apresenta estado de oxidação 2+, configuração $[4f^7]6s^2$, enquanto os outros metais, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm, apresentam estado de oxidação 3+, configuração $[4f^n]5d^16s^2$, com $n = 7 - 12$, respectivamente. Na tabela 3.1 mostramos as configurações eletrônicas dos átomos de TR, como aparecem na tabela periódica dos elementos, assim como dos íons de TR em sua estrutura cristalina metálica. Os valores dos parâmetros U de Hubbard para os orbitais $4f$, para cada sistema, foram obtidos através de um procedimento autoconsistente [117], como descrito no capítulo 2, e estão mostrados na tabela 3.2.

Tabela 3.1: Configuração eletrônica dos átomos de TR como átomos livres e como íons no sistema cristalino metálico.

átomo	configuração eletrônica		íon
	atômica	metálica	
Eu	$4f^7 5d^0 6s^2$	$4f^7$	Eu^{2+}
Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^7$	Gd^{3+}
Tb	$4f^9 5d^0 6s^2$	$4f^8$	Tb^{3+}
Dy	$4f^{10} 5d^0 6s^2$	$4f^9$	Dy^{3+}
Ho	$4f^{11} 5d^0 6s^2$	$4f^{10}$	Ho^{3+}
Er	$4f^{12} 5d^0 6s^2$	$4f^{11}$	Er^{3+}
Tm	$4f^{13} 5d^0 6s^2$	$4f^{12}$	Tm^{3+}

Tabela 3.2: Valores dos parâmetros U de Hubbard, obtidos no processo autoconsistente, para os cristais de TR em sua fase metálica, com TR = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm.

Metal	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm
U^{teo} (eV)	6,8	7,4	7,8	7,4	7,8	8,2	8,2

3.2.1 Propriedades Estruturais

No estudo das propriedades estruturais dos elementos de TR na sua fase metálica, obtivemos os parâmetros de rede a e c e o *bulk modulus* B de cada sistema, utilizando a equação de estado de Murnaghan [128], como descrito no capítulo 2, e usamos ambas aproximações para o termo de *exchange*-correlação: GGA-PBE, sem as correções do potencial U de Hubbard, e GGA-PBE + U, com estas correções. Na tabela 3.3 apresentamos estes resultados, juntamente com dados experimentais.

Para o caso do cristal de Eu, único metal a se cristalizar em uma estrutura

Tabela 3.3: Valores dos parâmetros teóricos e experimentais [133] dos parâmetros de rede a e c e do *bulk modulus* B , para os elementos de TR em sua fase metálica, com TR = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm. Os dados teóricos apresentados foram obtidos pelas simulações computacionais utilizando-se, para o termo de *exchange*-correlação, as aproximações GGA-PBE, sem as correções do potencial U de Hubbard, designados por $U=0$, e GGA-PBE + U , com as correções do potencial U de Hubbard.

metal	estrutura	resultado	U (eV)	a (Å)	c (Å)	c/a	B (GPa)
Eu	BCC	teórico	0	4,38	—	—	14
			6,8	4,63	—	—	14
		exp.	—	4,58	—	—	14,7
Gd	HCP	teórico	0	3,67	5,59	1,53	41
			7,4	3,65	5,84	1,60	38
		exp.	—	3,63	5,78	1,59	38,3
Tb	HCP	teórico	0	3,61	5,70	1,58	28
			7,8	3,64	5,81	1,60	39
		exp.	—	3,60	5,70	1,58	39,9
Dy	HCP	teórico	0	3,70	5,87	1,59	22
			7,4	3,62	5,78	1,60	40
		exp.	—	3,59	5,65	1,57	38,4
Ho	HCP	teórico	0	3,57	5,77	1,62	24
			7,8	3,59	5,73	1,60	42
		exp.	—	3,58	5,62	1,57	39,7
Er	HCP	teórico	0	3,62	5,69	1,57	21
			8,2	3,58	5,71	1,59	42
		exp.	—	3,56	5,59	1,57	41,1
Tm	HCP	teórico	0	3,66	6,03	1,65	19
			8,2	3,57	5,65	1,58	42
		exp.	—	3,54	5,56	1,57	39,7

cúbica, o parâmetro de rede é subestimado em 4% para os cálculos sem correção U e superestimado em 1% para os cálculos com correção U, quando comparados com dados experimentais, enquanto que o valor do *bulk modulus* é subestimado em 5% em ambos casos. Para todos os outros cristais, que apresentam estruturas hexagonais, nossos resultados indicam, em geral, que a introdução da correção U de Hubbard para os orbitais $4f$ descreve melhor os parâmetros de rede dos sistemas, quando comparados com dados experimentais. No entanto, apesar de a mudança nesses valores não ser tão acentuada, em relação aos dados experimentais, quando comparamos os resultados sem e com a correção U, sua introdução é essencial para descrever o *bulk modulus* dos sistemas, principalmente para os metais de Tb, Dy, Ho, Er e Tm, onde os resultados sem a correção U apresentam valores da ordem de 30-50% menores que os experimentais, enquanto que com a correção U os valores encontrados apresentam erros menores que 6%.

3.2.2 Propriedades Eletrônicas

No estudo das propriedades eletrônicas destes sistemas verificamos que a introdução da correção U de Hubbard para os orbitais localizados ($\ell = 3$) são essenciais para descrevê-los corretamente. Isto pode ser verificado pelas densidades parciais de estados (PDOS - *Partial Density of States*) dos metais de TR, projetadas nos orbitais $4f$, $5d$ e $6s$, sem e com correção U de Hubbard para o potencial de *exchange-correlação*. A figura 3.3 apresenta esta densidade para o Eu (BCC), e a figura 3.4 para todos os outros metais de TR (HCP), onde TR = Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm.

Os resultados dos cálculos efetuados sem correção U para o potencial, figuras 3.3(a) e 3.4(a), mostram que o nível de Fermi (ε_F) de cada sistema localiza-se nos estados $4f$ mais alto ocupados, onde para o Eu passa pelos orbitais com *spin up*, enquanto que para os outros sistemas passa pelos estados $4f$ com *spin down*. Esta característica não está de acordo com resultados experimentais, que indicam que as propriedades eletrônicas destes sistemas estão relacionadas com os estados $5d$ e $6s$, que compõem a banda de condução dos materiais [84]. Por outro lado, as

Figura 3.3: Densidade parcial de estados (PDOS) para o metal de Eu (BCC), onde estão mostrados os estados com *spin up* e *spin down*, com (a) aproximação GGA ($U_{\text{Eu}}=0$) e (b) com aproximação GGA+U ($U_{\text{Eu}}=6, 8$ eV). ε_F representa o nível de Fermi do sistema.

densidades parciais de estados obtidas com as simulações utilizando a aproximação GGA + U, figuras 3.3(b) e 3.4(b), mostram que os estados localizados $4f$ são deslocados e se posicionam longe da energia de Fermi, que agora se posiciona nos estados $5d$ e $6s$, que compõem a banda de condução dos metais. Desse modo, podemos concluir que os resultados mostram que, sem a correção U de Hubbard, o nível de Fermi fica posicionado nos orbitais $4f$, enquanto que a introdução da correção U desloca os estados $4f$ para longe do nível de Fermi, consistente com as observações experimentais [84]. A introdução desse parâmetro modifica a posição dos estados de energia relacionados aos estados $4f$, em relação ao nível de Fermi, descrevendo de modo correto as bandas de condução de todos os metais.

Vamos analisar este deslocamento na posição dos estados $4f$, causado pela introdução da correção de Hubbard. No caso do Gd, por exemplo, os estados com projeção $4f_{\uparrow}^7$ e $4f_{\downarrow}^0$, sem a correção, apresentam um desdobramento, primordial-

Figura 3.4: Densidade parcial de estados (PDOS) para os metais de TR (HCP), onde (I) Gd, (II) Tb, (III) Dy, (IV) Ho, (V) Er e (VI) Tm, mostrando os estados com *spin up* e *spin down*, com (a) aproximação GGA ($U_{\text{TR}}=0$) e (b) aproximação GGA+U, com $U_{\text{Gd}} = 7,4$ eV, $U_{\text{Tb}} = 7,8$ eV, $U_{\text{Dy}} = 7,4$ eV, $U_{\text{Ho}} = 7,8$ eV, $U_{\text{Er}} = 8,2$ eV, e $U_{\text{Tm}} = 8,2$ eV. ϵ_F representa o nível de Fermi dos sistemas.

mente, devido ao campo de exchange $\Delta E^0(\text{Gd}) = 5,0$ eV, como podemos notar na figura 3.4 (I)(a). Com a introdução da correção U, os estados com projeção $4f_{\uparrow}^7$ e $4f_{\downarrow}^0$ apresentam $\Delta E^U(\text{Gd}) = 12,5$ eV, como mostra a figura 3.4 (I)(b). Isto porque estes estados passam, aproximadamente, da posição $\varepsilon_F - 5$ eV para $\varepsilon_F - 9$ eV, enquanto que os estados $4f_{\downarrow}^0$, deixaram de estar posicionados no nível de Fermi, e passaram a se posicionar, aproximadamente, em $\varepsilon_F + 3,5$ eV, quando comparamos os resultados das figuras 3.4 (I)(a) e 3.4 (I)(b). A soma, em módulo, desses deslocamentos é de $\approx 7,5$ eV, ou seja, é igual a $\Delta E^U(\text{Gd}) - \Delta E^0(\text{Gd})$, muito próximo do valor obtido, e utilizado, de $U_{\text{Gd}} = 7,4$ eV. Esta análise é válida para todos os outros metais de TR estudados.

Agora, nos resta averiguar se os valores dos parâmetros U de Hubbard obtidos teoricamente estão consistentes com os valores determinados experimentalmente, obtidos através das técnicas de XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) e BIS (*Bremsstrahlung Isochromat Spectroscopy*) [84]. Dos resultados destes experimentos, os valores dos parâmetros U de Hubbard dos elementos de TR ($\ell = 3$) são obtidos fazendo-se a diferença entre os valores das energias, em relação ao nível de Fermi do sistema, dos estados $4f$ mais alto ocupado $E_{4f}^{\text{exp}}(\text{HO})$ (HO - *highest occupied*) e mais baixo desocupado $E_{4f}^{\text{exp}}(\text{LU})$ (LU - *lowest unoccupied*), levando à expressão $U^{\text{exp}} = E_{4f}^{\text{exp}}(\text{LU}) - E_{4f}^{\text{exp}}(\text{HO}) \equiv \Delta E_{4f}^{\text{exp}}$. Os valores dos parâmetros U de Hubbard que obtivemos teoricamente para os metais de terra rara, como exemplificado para o caso do Gd, podem ou não coincidir com essa diferença entre os auto-valores de energia dos orbitais $4f$, dependendo dos valores de ΔE^0 e ΔE^U . Para compararmos os resultados teóricos com os dados experimentais [84], apresentamos na tabela 3.4 os valores dos parâmetros U^{teo} , obtidos autoconsistentemente para os metais de terra rara, assim como os autovalores de energia dos orbitais $4f$ mais alto ocupado, $E_{4f}^{\text{teo}}(\text{HO})$, e mais baixo desocupado, $E_{4f}^{\text{teo}}(\text{LU})$, em relação ao nível de Fermi, e a diferença entre estes, $\Delta E_{4f}^{\text{teo}}$, comparando-os com os valores experimentais de $E_{4f}^{\text{exp}}(\text{HO})$, $E_{4f}^{\text{exp}}(\text{LU})$ e $\Delta E_{4f}^{\text{exp}} \equiv U^{\text{exp}}$.

Podemos observar, pelos valores mostrados na tabela 3.4, que a comparação correta entre os valores teóricos e experimentais deve ser feita pelos valores de

Tabela 3.4: Valores dos parâmetros U^{teo} de Hubbard, obtidos no processo autoconsistente, para os orbitais $4f$ dos elementos de TR nas suas fases metálicas, e das auto-energias dos orbitais $4f$ mais alto ocupado $E_{4f}^{\text{teo}}(\text{HO})$ e mais baixo desocupado $E_{4f}^{\text{teo}}(\text{LU})$, em relação ao nível de Fermi, onde $\Delta E_{4f}^{\text{teo}} = E_{4f}^{\text{teo}}(\text{LU}) - E_{4f}^{\text{teo}}(\text{HO})$. Estes resultados são comparados com dados obtidos experimentalmente (exp) [84]. Todas as energias estão dadas em eV.

Metal	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm
U^{teo}	6,8	7,4	7,8	7,4	7,8	8,2	8,2
$E_{4f}^{\text{teo}}(\text{HO})$	-2,3	-8,8	-4,1	-5,6	-6,5	-7,3	-7,0
$E_{4f}^{\text{exp}}(\text{HO})$	-1,5	-7,4	-2,2	-3,9	-4,9	-4,7	-4,6
$E_{4f}^{\text{teo}}(\text{LU})$	8,7	3,3	2,9	2,3	1,9	1,7	1,2
$E_{4f}^{\text{exp}}(\text{LU})$	8,6	4,0	2,8	1,8	1,9	2,1	1,1
$\Delta E_{4f}^{\text{teo}}$	11,0	12,1	7,0	7,9	8,4	9,0	8,2
$\Delta E_{4f}^{\text{exp}} \equiv U^{\text{exp}}$	10,1	11,4	5,0	5,7	6,8	6,9	5,7

ΔE_{4f} e não pelos valores de U obtidos autoconsistentemente. Esta constatação fica ainda mais clara quando os dados são apresentados na figura 3.5, onde, para cada um dos metais, apresentamos os valores teóricos de U e $\Delta E_{4f}^{\text{teo}}$ e os valores experimentais $U^{\text{exp}} = \Delta E_{4f}^{\text{exp}}$.

Desta figura fica claro que o valores de U determinados teoricamente e aqueles definidos como U experimental, são muito diferentes. No entanto, se a comparação dos dados experimentais for feita com os valores de $\Delta E_{4f}^{\text{teo}}$, vemos que nossos resultados apresentam uma tendência correta. Portanto, podemos dizer que qualquer tipo de cálculo teórico das propriedades de sistemas que apresentam estados eletrônicos altamente correlacionados não pode utilizar para o parâmetro U , como um parâmetro empírico, valores determinados experimentalmente. Uma maneira mais coerente para a validação do procedimento adotado neste trabalho é através da comparação da posição dos autovalores de energia dos estados relacionados com

Figura 3.5: Valores dos parâmetros U teóricos, obtidos autoconsistentemente, dados pelos quadrados azuis e dos valores de $\Delta E_{4f}^{\text{teo}}$, dados pelos triângulos pretos, comparados com os valores experimentais $U^{\text{exp}} = \Delta E_{4f}^{\text{exp}}$, dados pelos círculos vermelhos. As linhas pontilhadas são só um guia para os olhos.

os orbitais $4f$ mais alto ocupado $E_{4f}(\text{HO})$ e mais baixo desocupado $E_{4f}(\text{LU})$, em relação ao nível de Fermi dos sistemas, obtidos teoricamente e experimentalmente. Estes resultados estão apresentados na figura 3.6. Uma análise destes resultados nos leva a concluir que os valores dos parâmetros U de Hubbard, calculados de forma autoconsistente, levam a desdobramentos entre estados relacionados aos orbitais $4f$ ocupados e desocupados que concordam razoavelmente bem com os valores experimentais [84]. O bom acordo na tendência entre os dados teóricos e experimentais, apresentada na figura 3.6, indica que o procedimento utilizado para obter os valores de U fornece uma descrição apropriada da correlação eletrônica dos elétrons $4f$. É necessário, ainda, reforçar que nossos resultados teóricos para os níveis de energia relacionados com os orbitais $4f$ mais baixo desocupados estão em excelente acordo com os dados experimentais, enquanto que superestimam as posições dos autoestados $4f$ mais alto ocupados. Tal comportamento pode ser explicado analisando-se como são obtidas, experimentalmente, as posições destes níveis. As posições dos

Figura 3.6: Orbitais $4f$ mais alto ocupado (círculos pretos) e mais baixo desocupado (triângulos pretos) para a fase metálica das TR, em relação ao nível de Fermi, colocado em $E = 0$, considerando as correções de Hubbard *on site* no potencial, para $\ell = 3$. Os símbolos pretos (cinzas) representam os resultados teóricos (experimentais [84]). As linhas pontilhadas são só um guia para os olhos.

níveis $4f$ mais alto ocupados são obtidas por ejeção eletrônica (XPS), portanto as posições medidas estão associadas a um estado de transição $\text{TR}^{3+} \rightarrow \text{TR}^{4+}$. Por outro lado, nosso modelo teórico nos fornece a posição dos auto-valores associados com os estados $4f$ totalmente ocupados, com o íon na configuração TR^{3+} . Portanto, é esperado que o modelo teórico superestime as correções de correlação eletrônica. Adicionalmente, as posições dos níveis $4f$ mais baixo desocupados são obtidos, experimentalmente, através da injeção de elétrons nos estados $4f$ desocupados (BIS), estando portanto associadas a um estado de transição $\text{TR}^{3+} \rightarrow \text{TR}^{2+}$. A comparação destes dados experimentais com nossos resultados da posição do estado $4f$ mais baixo desocupado mostra que eles são consistentes, pois a diferença nas correções da correlação eletrônica de um único elétron devem ser desprezíveis.

Estes resultados teóricos dos metais de TR nos ajudaram a identificar um procedimento apropriado para obter os valores do parâmetro U de Hubbard, descrevendo apropriadamente a correlação eletrônica dos elétrons $4f$. Portanto, este procedimento deve, também, proporcionar uma descrição realista das propriedades eletrônicas de impurezas de TR em materiais semicondutores.

Capítulo 4

Cristais de GaN e de ZnO

4.1 Introdução

Neste capítulo serão estudadas as propriedades estruturais e eletrônicas do cristal de nitreto de gálio (GaN) nas estruturas cristalinas zincblenda e wurtzita e do cristal de óxido de zinco (ZnO) na estrutura cristalina wurtzita. Este estudo tem como objetivo obter os parâmetros teóricos necessários para posterior aplicação nos estudos das impurezas de elementos de TR em GaN e ZnO, pois o estudo teórico das propriedades físicas das impurezas, através de simulações computacionais de primeiros princípios, utilizando o esquema da supercélula, exige que os sistemas a serem estudados, em suas estruturas cristalinas perfeitas, estejam bem descritos em termos de suas propriedades eletrônicas e estruturais.

4.2 Cristal de GaN

O cristal de GaN apresenta-se em duas fases, o β -GaN que apresenta uma estrutura zincblenda e o α -GaN, que apresenta uma estrutura wurtzita. Estes cristais possuem excelentes propriedades óticas, pois seus gaps de energia são largos e diretos, onde $E_{gap} = 3,17$ eV para o β -GaN e $E_{gap} = 3,50$ eV para o α -GaN. A estrutura chamada de zincblenda é a fase cúbica do GaN onde o número de íons de gálio e de nitrogênio estão distribuídos em uma rede cúbica de faces centradas (FCC), onde cada átomo de Ga (N) tem como primeiros vizinhos 4 átomos equidistantes

de N (Ga). Esta estrutura não possui simetria de inversão e pode ser visualizada como duas estruturas FCC, uma composta só por átomos de Ga e a outra só de átomos de N, separadas uma da outra por uma distância de um quarto da diagonal do cubo. Sob determinadas condições o GaN pode cristalizar-se nesta fase zincblenda, apresentando uma boa estabilidade térmica e, sob pressões muito altas, experimenta uma transição estrutural para uma fase rocksalt (NaCl) [134,135]. Na fase zincblenda o cristal pertence ao grupo de simetria T_d^2 e o comprimento de ligação experimental entre os átomos é $d_{(\text{Ga-N})} = 1,95 \text{ \AA}$. A estrutura cristalina zincblenda do GaN está mostrada na figura 4.1.

Figura 4.1: Estrutura cristalina zincblenda do GaN.

A estrutura wurtzita é a fase hexagonal do GaN e é a mais favorável termodinamicamente, à pressão ambiente. Esta fase pertence ao grupo de simetria espacial C_{6v}^4 e consiste de duas redes hexagonais com agrupamento compacto (HCP), interpenetrantes, uma composta por átomos de Ga e outra por átomos de N, deslocadas de u na direção $\hat{z}$. Ela é caracterizada pelos parâmetros c (distância entre um dos átomos nos planos perpendiculares) e u (fração que separa as duas redes HCP). Cada átomo de Ga é cercado por quatro átomos de N e, da mesma forma, cada átomo de N é cercado por quatro átomos de Ga. Os comprimentos de ligação entre os átomos, na estrutura wurtzita, possuem ligeiras diferenças, refletindo o fato da razão c/a diferir do valor ideal $\sqrt{8/3}$. Esta diferença entre os comprimentos de

ligação pode dar origem a propriedades especiais, como efeitos piezoelétricos. A figura 4.2 mostra a estrutura cristalina wurtzita do GaN.

Figura 4.2: Estrutura cristalina wurtzita do GaN.

Para obter as propriedades eletrônicas e estruturais do cristal, utilizamos, para descrever as regiões atômicas referentes aos átomos de gálio e de nitrogênio, esferas atômicas com raios $R_{\text{Ga}} = 1,8$ u.a. e $R_{\text{N}} = 1,5$ u.a., respectivamente, os quais permitem tratar relaxações atômicas da rede cristalina sem que haja superposição das esferas. Os estados $1s$, $2s$ e $2p$ do átomo de Ga e $1s$ do átomo de N foram considerados como de caroço, enquanto que os estados $3s$ e $3p$, do Ga foram tratados como estados de semi-caroço. Com isso, os estados considerados como de valência foram aqueles associados aos orbitais $3d$, $4s$ e $4p$ do Ga e aos orbitais $2s$ e $2p$ do N. Utilizamos um valor máximo $\ell = 10$ para a expansão no momento angular das funções de onda nas regiões atômicas, para os termos esféricos, e $\ell_{ns} = 4$ para os termos não esféricos do potencial e da densidade de carga. Para a execução dos cálculos teóricos as iterações autoconsistentes foram consideradas convergidas quando ambas, a energia total e a carga total dentro das esferas, apresentavam, entre duas iterações consecutivas, diferenças de valores menores do que 10^{-5} eV por célula primitiva e 10^{-5} cargas eletrônicas por átomo, respectivamente. A integração sobre os pontos $\vec{k}$, na primeira Zona de Brillouin da célula primitiva, foi efetuada utilizando-se uma rede de $6 \times 6 \times 6$ pontos de Monkhost-Pack [127], os quais se

reduzem a 16 pontos na primeira zona de Brillouin irreductível (IBZ). A figura 4.3 mostra as primeiras zonas de Brillouin para as estruturas FCC e hexagonal.

Figura 4.3: Primeira zona de Brillouin com os pontos e as direções de alta simetria para (a) rede cúbica de face centrada e (b) rede hexagonal.

A tabela 4.1 sumariza todos os valores dos parâmetros utilizados para a obtenção das propriedades físicas do cristal de GaN nas fases zincblenda (c-GaN) e wurtzita (w-GaN).

Tabela 4.1: Parâmetros utilizados para obtenção das propriedades físicas do cristal de GaN nas estruturas cristalinas zincblenda e wurtzita, onde R_{MT} é o raio utilizado para definir a região esférica em torno dos átomos, $R_{MT}K_{máx}$ é um parâmetro que define o corte na expansão das ondas planas consideradas na região intersticial e IBZ significa primeira zona de Brillouin irreductível.

Cristal	R_{MT} (u.a.)		$R_{MT}K_{máx}$	pontos k (IBZ)	estrutura cristalina	átomos/célula primitiva
	Ga	N				
c-GaN	1,8	1,5	8	16	zincblenda	2
w-GaN	1,8	1,5	8	16	wurtzita	4

A determinação do parâmetro de rede a teórico do cristal de GaN, valor este para o qual o valor da energia é a mínima, e do módulo de compressibilidade volumétrica (*bulk modulus*) foi efetuada através do ajuste da curva de energia total

em função da variação do volume da célula primitiva, pela equação de estado de Murnaghan [128], como descrito no capítulo 2.

Utilizando os resultados obtidos para os valores das energias totais dos sistemas, calculamos o valor da energia de coesão do cristal utilizando a expressão

$$E_{coesão}(\text{GaN}) = \frac{E_T(\text{GaN})}{\text{par}} - E_{átomo}(\text{Ga}) - E_{átomo}(\text{N}), \quad (4.1)$$

onde o termo $E_T(\text{GaN})$ é a energia total da célula primitiva do cristal de GaN, enquanto que os outros dois termos são as energias atômicas totais dos respectivos átomos de Ga e N. A obtenção dos valores destas energias atômicas devem ser efetuada utilizando-se o mesmo formalismo teórico que aquele usado para descrever o cristal. Portanto, para calcular os valores das energias totais atômicas utilizamos o chamado modelo do átomo na caixa, ou seja, utilizamos uma célula primitiva cúbica simples, com parâmetro de rede $a = 15,0$ u.a., contendo ou o átomo de Ga, com raio atômico $r_{\text{Ga}} = 1,8$ u.a., ou o átomo de N, com raio atômico $r_{\text{N}} = 1,5$ u.a., como base da estrutura. A integração na primeira zona de Brillouin irreduzível foi efetuada utilizando-se somente um ponto k , ou o ponto Γ ou o ponto $(1/4; 1/4; 1/4)$, e o valor máximo no desenvolvimento do potencial em ondas planas, para descrever a região intersticial, foi feito utilizando-se o parâmetro $R_{\text{MT}}K_{\text{máx}} = 8,0$.

Para o cálculo da entalpia de formação $\Delta_f H^{\text{GaN}}$ do GaN, definida como a variação da entalpia na reação para a formação do composto, a partir dos elementos em seu estado de referência, utilizamos a expressão

$$\Delta_f H^{\text{GaN}} = \mu_{\text{GaN}} - \mu_{\text{Ga}} - \mu_{\text{N}}, \quad (4.2)$$

onde $\mu_{\text{GaN}} = E_T(\text{GaN})/\text{par}$, μ_{Ga} e μ_{N} são, respectivamente, os potenciais químicos relacionados com o cristal de Ga metálico e com a molécula de N_2 . O Ga metálico é um metal trivalente e se cristaliza em uma rede ortorrômbica de bases centradas, com uma base de quatro átomos. Esta estrutura cristalina é chamada α -Ga. Depois do processo de obtenção dos parâmetros de rede teóricos do α -Ga, que concordam muito bem com dados experimentais, obtivemos o potencial químico do Ga através da identidade $\mu_{\text{Ga}} = E_T(\alpha\text{-Ga})/4$. Para calcular a energia total da molécula de N_2

utilizamos o modelo da molécula na caixa, utilizando uma célula primitiva cúbica simples, com parâmetro de rede $a = 15,0$ u.a., contendo a molécula de N_2 , com cada átomo de N com raio atômico $r_N = 1,5$ u.a., onde a primeira zona de Brillouin irreduzível foi representada somente por um ponto k e $R_{MT}K_{máx} = 8,0$. Depois da obtenção da energia mínima do sistema, a qual fornece a distância de ligação teórica da molécula, em boa concordância com resultados experimentais, obtivemos o potencial químico do N pela equação $\mu_N = E_T(N_2)/2$, onde desprezamos a energia de ponto zero.

4.2.1 GaN na estrutura cristalina zincblenda

Aproximação GGA-PBE para o termo de exchange-correlação

Como o volume do GaN na estrutura cristalina zincblenda depende apenas de um parâmetro, pode-se variar apenas este para calcular a variação da energia total do sistema em função do volume. A curva apresentada na figura 4.4 mostra o gráfico da energia total em função da variação do volume da célula primitiva.

Figura 4.4: Energia total do cristal de GaN na estrutura zincblenda em função do volume da célula primitiva.

Deste gráfico extraiu-se que a energia mínima do sistema é obtida para o parâmetro de rede $a = 4,55 \text{ \AA}$. Este resultado está de acordo com resultados teóricos obtidos anteriormente por diversos métodos [136] e, quando comparado com dados experimentais [137], ele está superestimado em 1%. Ajustando esta curva da energia total versus o volume, com a equação de estado de Murnaghan, obteve-se o valor para o bulk modulus de $B_0 = 171 \text{ GPa}$, valor este 10% menor que o valor experimental [137].

Utilizando o valor do parâmetro de rede a determinado teoricamente, obtivemos a estrutura de faixas de energia do cristal de c-GaN ao longo das principais direções de simetria da ZB (figura 4.3(a)), assim como a densidade de estados (DOS-*Density of States*), tanto a total (TDOS), como as parciais (PDOS), projetadas nos estados $3d$, $4s$ e $4p$ do átomo de Ga e nos estados $2s$ e $2p$ do átomo de N. Estes resultados estão mostrados na figura 4.5, onde o topo da banda de valência (TBV) foi deslocado para o zero de energia.

A estrutura de bandas mostra que o c-GaN é um material de gap direto, pois tanto o TBV quanto o fundo da banda de condução (FBC) situam-se no ponto Γ , em concordância com os resultados experimentais [137]. O fundo da banda de condução é composto, primordialmente, pelos estados anti-ligantes do tipo s do átomo de N, com contribuição dos estados s do átomo de Ga. Os estados que compõem a banda de valência, na região entre 0 e -7 eV, são primordialmente estados ligantes do tipo p do átomo de N com alguma contribuição de estados ligantes do tipo s do átomo de Ga. Na região entre -11 e -16 eV a banda de valência é composta pela interação dos orbitais s do átomo de N e d do átomo de Ga. Esta interação entre os estados $3d$ do átomo de Ga e os $2s$ do átomo de N não tem sido observada experimentalmente, indicando que a repulsão entre os estados $2s$ do N e os estados $3d$ do Ga, em nossos cálculos, está subestimada, ou seja, os orbitais $3d$ do átomo de Ga não estão muito bem descritos pelo modelo adotado. Antes de discutirmos uma maneira possível de corrigir esta descrição, apresentamos na tabela 4.3 um resumo dos valores obtidos para as propriedades eletrônicas, estruturais e energéticas do c-GaN, juntamente com dados experimentais.

Figura 4.5: Estrutura de bandas de energia, ao longo das principais direções de simetria da ZB, e as densidades de estados, em unidades de número de estados/eV, para o cristal de GaN na fase zincblenda. TBV designa o topo da banda de valência.

Tabela 4.2: Propriedades eletrônicas, estruturais e energéticas do GaN na estrutura zincblenda, onde apresentamos o parâmetro de rede a , o *bulk modulus* B , a energia da faixa proibida direta E_g (Γ - Γ), a energia de coesão E_c e a entalpia de formação $\Delta_f H$, juntamente com os valores experimentais [137].

c-GaN	a (Å)	B (GPa)	E_g (eV)	E_c (eV)	$\Delta_f H$ (eV)
Teórico	4,55	171	1,55	9,07	-1,08
Exp.	4,50	190	3,17	8,96	-1,14

Podemos observar que os valores obtidos para o parâmetro de rede e para a energia de coesão estão em muito bom acordo com os valores experimentais, superestimando-os em apenas 1%, enquanto que a entalpia de formação e o *bulk*

modulus estão subestimados em 5% e 10%, respectivamente. O valor obtido para a faixa de energia proibida fundamental, definida como a diferença entre os autovaleores referentes ao máximo da faixa de valência e o mínimo da faixa de condução, apesar de correta quanto a ser de transição direta $\Gamma - \Gamma$, é 51% menor que o valor experimental [137]. O valor subestimado para a energia do gap já era esperado, pois o cálculo foi efetuado dentro do formalismo da DFT, o qual descreve bem os estados de energia ocupados (estado fundamental) e não os desocupados (estado excitado).

Com o objetivo de tentar melhorar a descrição da posição da banda relacionada aos orbitais $3d$ do átomo de Ga (repulsão $s-d$) e, possivelmente, o valor do gap do material, introduzimos uma correção de Hubbard *on site* na interação coulombiana dos elétrons pertencentes aos orbitais $3d$ do átomo de Ga. Para isso utilizamos a teoria DFT com a aproximação GGA+U para o termo de exchange-correlação, acoplando a aproximação GGA com um potencial dependente do orbital, o qual foi introduzido somente para os orbitais $3d$ do átomo de Ga, que são do tipo atômicos e altamente localizados no sítio do Ga, como podemos perceber da PDOS apresentada na figura 4.5. Estes resultados estão apresentados na próxima seção.

Aproximação GGA-PBE+U para o termo de exchange-correlação

O parâmetro U de Hubbard, obtido por um processo autoconsistente, para o orbital $3d$ do átomo de Ga no cristal de c-GaN foi $U_{\text{Ga}} = 9,5$ eV. Utilizando este valor, dentro da aproximação para o termo de exchange-correlação, obtivemos o gráfico da energia total em função da variação do volume da célula primitiva e desse gráfico extraiu-se que a energia mínima do sistema é obtida para o parâmetro de rede $a = 4,51$ Å, superestimado em apenas 0,2% em relação ao valor experimental [137]. Através do ajuste desta curva com a equação de estado de Murnaghan, obteve-se o valor para o bulk modulus de $B_0 = 184$ GPa, valor este 3% menor que o valor experimental [137].

Utilizando o valor do parâmetro de rede a determinado teoricamente, obtivemos

a estrutura de faixas de energia do cristal de c-GaN, com $U_{\text{Ga}} = 9,5$ eV, ao longo das principais direções de simetria da ZB (figura 4.3(a)), assim como a DOS, tanto a TDOS, como as PDOS, projetadas nos estados $3d$, $4s$ e $4p$ do átomos de Ga e nos estados $2s$ e $2p$ do átomo de N. Estes resultados estão mostrados na figura 4.6, onde o topo da banda de valência (TBV) foi deslocado para o zero de energia.

Figura 4.6: Estrutura de bandas de energia para o cristal de GaN na fase zincblenda e as densidades de estados, , em unidades de número de estados/eV, utilizando para os orbitais $3d$ do átomo de Ga o parâmetro $U_{\text{Ga}} = 9,5$ eV. TBV é o topo da banda de valência.

A estrutura de bandas, agora com a correção U para os orbitais localizados $3d$ do átomo de Ga, mostra que o c-GaN continua sendo descrito como um material de gap direto e as posições, em relação ao TBV, e as composições das bandas são praticamente idênticas àquelas obtidas anteriormente, com exceção da composição do fundo da faixa de valência. Para uma melhor comparação entre este resultado e aquele apresentado na seção anterior, apresentamos na figura 4.7 as estruturas

de bandas dos dois resultados, ou seja, do resultado obtido sem a introdução da correção U de Hubbard nos orbitais $3d$ do átomo de Ga ($U_{\text{Ga}} = 0$) e com a introdução da correção ($U_{\text{Ga}} = 9,5$ eV).

Figura 4.7: Estrutura de bandas do GaN na estrutura zincblenda: (a) sem introdução da correção U nos orbitais $3d$ do átomo de Ga e (b) com introdução da correção U nos orbitais $3d$ do átomo de Ga, com $U_{\text{Ga}} = 9,5$ eV. TBV é o topo da banda de valência.

Comparando os dois resultados podemos perceber, primeiro, que existe uma mudança quantitativa na posição dos estados $3d$ do Ga quando passamos dos resultados usando a aproximação GGA para a aproximação GGA+ U . Os estados $3d$ deslocam-se, ficando mais profundos, em relação ao TBV, passando a ser mais localizados, ou seja, tendo uma menor dispersão. Assim, a introdução da correção de Hubbard *on site* na interação coulombiana dos elétrons pertencentes aos orbitais $3d$ do átomo de Ga ($U_{\text{Ga}} = 9,5$ eV) aumenta a repulsão s - d entre as bandas

compostas pelos estados $2s$ do átomo de N e os estados $3d$ do átomo de Ga. A posição da banda composta primordialmente pelos orbitais $3d$ do gálio é deslocada, ficando mais profunda, mudando sua posição energética de aproximadamente -13 eV para -17, em relação ao TBV, interagindo menos com os estados relacionados com o orbital $2s$ do átomo de N, que definem o fundo da banda de valência. Com isso, podemos distinguir qual é, realmente, a largura da banda de valência, que vale, com a correção, 16 eV. A outra mudança significativa que podemos observar é no valor da largura da faixa proibida de energia. Ela continua sendo de transição direta Γ - Γ , mas seu valor aumenta, passando de 1,55 eV para 1,99 eV, diminuindo o erro relativo entre os valores teórico e experimental, passando de 51% para 37%. Apesar de a inclusão da correção de Hubbard *on site* na interação coulombiana dos elétrons pertencentes aos orbitais $3d$ do átomo de Ga aumentar o valor do gap do c-GaN, é importante enfatizar que não se espera que este procedimento possa corrigir completamente a deficiência de resultados baseados na DFT em subestimar os valores dos gaps dos materiais, pois eles envolvem transições entre o topo da banda de valência, composto essencialmente pelos estados ligantes do tipo p do N, e o fundo da banda de condução, composto essencialmente pelos estados anti-ligantes do tipo s do N e do Ga. Estes estados são estados estendidos de Bloch para os quais a correção de Hubbard *on site* na interação coulombiana não se aplica. Entretanto, verificamos que a correção na posição dos estados $3d$ do átomo de Ga causa um aumento no valor do gap do material. Esta melhora tem sido observada em óxidos e nitretos [138,139]. Podemos creditar o aumento da energia do gap ao fato de a correção, nos estados mais internos $3d$ do átomo de Ga, que torna-os mais localizados, modificar o potencial blindado que atua nos elétrons de valência do átomo. Desse modo, os estados ligantes com projeções s no átomo de Ga, que fazem parte da composição da banda de valência e interagem com os estados p do N, devem ser puxados, energeticamente, para baixo, enquanto os estados anti-ligantes s dos átomos de Ga e N, que compõem o fundo da banda de condução, devem ser empurrados, energeticamente, para cima. Estes efeitos, entretanto, são praticamente imperceptíveis na figura 4.7, onde o topo da banda de valência, para

cada um dos resultados dos cálculos, foi deslocada para o zero de energia de cada um dos sistemas. Uma maneira de entender este efeito é fazendo uma análise de como os resultados, utilizando a aproximação GGA+U, afetam a posição do topo da banda de valência e do fundo da banda de condução, comparando-os com os resultados usando a aproximação GGA, sem correções *on site*, em **escala absoluta**. Para tanto, utilizamos, neste trabalho, um procedimento adotado anteriormente pelo grupo [140], que supõe que os níveis de energia, associados aos estados $3d$ de uma impureza de metal de transição, podem ser utilizados para o alinhamento das bandas de diferentes materiais hospedeiros. Assumindo que as estruturas de banda do c-GaN, descritas pelas aproximações GGA e GGA+U, possam ser consideradas como de diferentes materiais hospedeiros, utilizamos nossos resultados da estrutura eletrônica da impureza substitucional de Fe_{Ga} em c-GaN, com $U_{\text{Ga}} = 0$ e $U_{\text{Ga}} = 9,5$ eV, e podemos observar que com a introdução da correção U, tanto o topo da banda de valência quanto o fundo da banda de condução sofrem deslocamentos, de diferentes magnitudes, como mostrado na figura 4.8.

Com esse procedimento, o deslocamento para baixo, em energia, no topo da banda de valência define um *band off-set* de valência de 0,13 eV, enquanto o deslocamento para cima, em energia, no fundo da banda de condução, define um *band off-set* de condução de 0,31 eV, fazendo com que a largura do gap passe do valor de 1,55 eV para o valor de 1,99 eV. Com a utilização deste procedimento podemos perceber que o aumento na energia do gap, com a correção de Hubbard U nos estados $3d$ energeticamente mais profundos do átomo de Ga, desloca para baixo os estados ligantes s do Ga e, conseqüentemente, o topo da banda de valência, e empurra para cima os estados anti-ligantes s do Ga, que compõem o fundo da banda de condução. Desse modo, a inclusão da correção de Hubbard *on site* na interação coulombiana dos elétrons pertencentes aos orbitais $3d$ do átomo de Ga corrige a interação $s-d$ e, como consequência, aumenta o valor do gap do material.

Na tabela 4.3 apresentamos um resumo dos valores obtidos para as propriedades eletrônicas e estruturais do c-GaN, juntamente com dados experimentais.

Podemos concluir, ao comparar os valores mostrados na tabela 4.3, que todos os

Figura 4.8: Esquema do alinhamento das estruturas de bandas do c-GaN, com aproximações GGA ($U_{\text{Ga}} = 0$) e GGA+U ($U_{\text{Ga}} = 9,5$ eV) para o potencial de exchange-correlação, em escala absoluta (ver texto).

Tabela 4.3: Propriedades eletrônicas e estruturais do GaN na estrutura zincblenda, obtidas sem a inclusão da correção U para os orbitais $3d$ do átomo de Ga ($U_{\text{Ga}} = 0$) e com a inclusão da correção ($U_{\text{Ga}} = 9,5$ eV). Apresentamos o parâmetro de rede a , o *bulk modulus* B e o valor da energia da faixa proibida direta E_g (Γ - Γ), juntamente com valores experimentais [137].

c-GaN	a (Å)	B (GPa)	E_g (eV)
$U_{\text{Ga}} = 0$	4,55	171	1,55
$U_{\text{Ga}} = 9,5$ eV	4,51	184	1,99
Exp.	4,50	190	3,17

valores calculados apresentam uma melhor concordância com os dados experimentais quando a correção de Hubbard *on site*, para os orbitais $3d$ do átomo de Ga, é levada em consideração. Portanto, utilizaremos a metodologia com a utilização

do formalismo GGA+U, com $U_{\text{Ga}} = 9,5$ eV, nos cálculos de impurezas em c-GaN, dentro do modelo de supercélula. Cabe ressaltar aqui que realizamos cálculos introduzindo correções devidas a interação spin-órbita, mas estas se mostraram desprezíveis e, portanto, os resultados não estão apresentados.

4.2.2 GaN na estrutura cristalina wurtzita

Aproximação GGA-PBE para o termo de exchange-correlação

A determinação teórica da geometria de equilíbrio para o GaN na estrutura cristalina wurtzita é um pouco mais complicada que a da estrutura zincblenda. Neste caso, existem três parâmetros que devem ser determinados teoricamente, as constantes de rede a e c e o parâmetro interno u . Seguindo, neste caso, a metodologia de minimização apresentada no capítulo 2, mostramos na figura 4.9 a curva da energia total do cristal de GaN wurtzita em função do volume da célula primitiva, após ter sido encontrado o valor teórico para a relação c/a .

Figura 4.9: Energia total em função da variação do volume da célula primitiva para o cristal w-GaN wurtzita.

Deste gráfico extraiu-se que a energia mínima do sistema é obtida para os

parâmetros de rede $a = 3,22 \text{ \AA}$ e $c = 5,24 \text{ \AA}$, enquanto que o parâmetro interno obtido foi $u = 0,377$. Estes resultados estão de acordo com resultados teóricos obtidos anteriormente por outros métodos [136, 138, 139] e, quando comparados com os dados experimentais [137], estão superestimados em aproximadamente 1%. Ajustando esta curva da energia total versus o volume, com a equação de estado de Murnaghan, obteve-se o valor para o bulk modulus de $B_0 = 171 \text{ GPa}$, valor este 12% menor que o valor experimental [137].

Utilizando os valores dos parâmetros de rede e interno determinados teoricamente, obtivemos a estrutura de faixas de energia do cristal de w-GaN ao longo das principais direções de simetria da ZB (figura 4.3(b)), assim como a densidade de estados (DOS-*Density of States*), tanto a total (TDOS), como as parciais (PDOS), projetadas nos estados $3d$, $4s$ e $4p$ dos átomos de Ga e nos estados $2s$ e $2p$ dos átomos de N. Estes resultados estão mostrados na figura 4.10, onde o topo da banda de valência (TBV) foi deslocado para o zero de energia.

A estrutura de bandas mostra que o w-GaN, como no caso do cristal na fase cúbica, é um material de gap direto, em concordância com os resultados experimentais [137]. O fundo da banda de condução é composto, primordialmente, pelos estados anti-ligantes do tipo s dos átomos de N e Ga. Os estados que compõem a banda de valência, na região entre 0 e -7 eV, são primordialmente estados ligantes do tipo p dos átomos de N com alguma contribuição de estados ligantes do tipo s dos átomos de Ga, de modo idêntico ao cristal na estrutura zincblenda. Na região entre -11 e -16 eV a banda de valência é composta pela interação dos orbitais s dos átomos de N e d dos átomos de Ga. Como exposto anteriormente para o material cúbico, esta interação entre os estados $3d$ dos átomos de Ga e os $2s$ dos átomos de N não tem sido observada experimentalmente, indicando, novamente, que a repulsão entre os estados $2s$ e $3d$, em nossos cálculos, está subestimada, ou seja, os orbitais $3d$ dos átomos de Ga, bastante localizados, não estão muito bem descritos pelo modelo adotado. Antes de apresentarmos nossos resultados teóricos utilizando a correção U de Hubbard para os orbitais $3d$, apresentamos na tabela 4.4 um resumo dos valores obtidos para as propriedades eletrônicas, estruturais e energéticas do

Figura 4.10: Estrutura de bandas de energia, ao longo das principais direções de simetria da ZB, e as densidades de estados, em unidades de estados/eV, para o cristal de GaN na fase wurtzita. TBV designa o topo da banda de valência.

w-GaN, juntamente com dados experimentais.

Tabela 4.4: Propriedades eletrônicas, estruturais e energéticas do GaN na estrutura wurtzita, onde apresentamos os parâmetros de rede a e c , o parâmetro interno u , o *bulk modulus* B , a energia da faixa proibida direta E_g (Γ - Γ), a energia de coesão E_c e a entalpia de formação $\Delta_f H$, juntamente com valores experimentais [137].

w-GaN	parâmetros de rede	u	B (GPa)	E_g (eV)	E_c (eV)	$\Delta_f H$ (eV)
Teórico	$a = 3,22 \text{ \AA}$	0,377	171	1,72	9,12	-1,02
	$c = 5,24 \text{ \AA}$					
Exp.	$a = 3,18 \text{ \AA}$	0,375	195	3,50	8,96	-1,14
	$c = 5,18 \text{ \AA}$					

Podemos observar que os valores obtidos para os parâmetros de rede e para

a energia de coesão estão em excelente acordo com os valores experimentais, superestimando-os em aproximadamente 1%, enquanto que a entalpia de formação e o *bulk modulus* estão subestimados em 10% e 12%, respectivamente. O valor obtido para a faixa de energia proibida fundamental, definida como a diferença entre os autovalores referentes ao máximo da faixa de valência e o mínimo da faixa de condução, apesar de correta quanto a ser de transição direta $\Gamma - \Gamma$, é 51% menor que o valor experimental [137], como esperado. Para este sistema, como fizemos para o cristal na estrutura zinblenda, para tentar melhorar a descrição da posição da banda relacionada aos orbitais $3d$ dos átomos de Ga (repulsão $s-d$) e o valor do gap do material, introduzimos uma correção de Hubbard *on site* na interação coulombiana dos elétrons pertencentes aos orbitais $3d$ dos átomos de Ga, cujos resultados apresentamos em seguida.

Aproximação GGA-PBE+U para o termo de exchange-correlação

O parâmetro U de Hubbard, obtido por um processo autoconsistente, para os orbitais $3d$ dos átomos de Ga no cristal de w-GaN foi $U_{\text{Ga}} = 10,9$ eV. Utilizando este valor para U , dentro da aproximação para o termo de exchange-correlação, usamos o processo de minimização da energia total do sistema seguindo o processo detalhado anteriormente para a variação dos parâmetros de rede e interno. A figura 4.11 mostra a curva da energia total do cristal de GaN na estrutura wurtzita em função do volume da célula primitiva, após ter sido encontrado o valor teórico de c/a e utilizando a correção de Hubbard para os estados $3d$ dos átomos de Ga, com $U_{\text{Ga}} = 10,9$ eV.

Da curva mostrada na figura 4.11 encontramos os valores dos parâmetros de rede teóricos, onde $a = 3,19$ Å e $c = 5,20$ Å, que estão em excelente acordo com os valores experimentais [137]. Através do ajuste desta curva com a equação de estado de Murnaghan, obteve-se o valor para o bulk modulus de $B_0 = 189$ GPa, valor este só 3% menor que o valor experimental [137].

Utilizando os valores determinados teoricamente para os parâmetros de rede

Figura 4.11: Energia total em função da variação do volume da célula primitiva para o cristal de GaN na estrutura cristalina wurtzita e utilizando $U_{Ga} = 10,9$ eV.

e interno, obtivemos a estrutura de faixas de energia do cristal de w-GaN, com $U_{Ga} = 10,9$ eV, ao longo das principais direções de simetria da ZB (figura 4.3(b)), assim como a DOS, tanto a TDOS, como as PDOS, projetadas nos estados $3d$, $4s$ e $4p$ dos átomos de Ga e nos estados $2s$ e $2p$ dos átomos de N. Estes resultados estão mostrados na figura 4.12, onde o topo da banda de valência (TBV) foi deslocado para o zero de energia.

Podemos verificar que a introdução do parâmetro U para os orbitais $3d$ dos átomos de Ga aumenta a repulsão $s-d$, fazendo com que a banda de energia relacionada aos orbitais $3d$ dos átomos de gálio fique mais profunda, interagindo menos com os estados relacionados com os orbitais $2s$ dos átomos de N, os quais definem o fundo da banda de valência. A posição energética da banda composta pelos orbitais $3d$ dos átomos de Ga mudou de aproximadamente -13 eV para -17,5 eV. Assim, podemos distinguir qual é realmente a largura da banda de valência, pois com o aumento da repulsão $s-d$ o fundo da banda de valência fica composto, primordialmente, pelos orbitais $2s$ dos átomos de N, fornecendo uma largura de 15,7

Figura 4.12: Estrutura de bandas para o cristal de GaN na fase wurtzita e as densidades de estados, em unidades de número de estados/eV, total e parciais, utilizando $U_{\text{Ga}} = 10,9$ eV. TBV é o topo da banda de valência.

eV.

A figura 4.13 mostra as estruturas de bandas do GaN na estrutura wurtzita sem a introdução da correção de Hubbard U para os orbitais $3d$ dos átomos de Ga ($U_{\text{Ga}} = 0$) e com a introdução desta a correção ($U_{\text{Ga}} = 10,9$ eV). A diferença de energia entre o fundo da banda de valência, composta por orbitais $2s$ dos átomos de nitrogênio e a banda composta pelos orbitais $3d$ dos átomos de gálio, no ponto Γ , é de $1,8$ eV. O deslocamento da banda composta pelos orbitais $3d$ dos átomos de Ga produz um alargamento na energia do gap, modificando-o de $1,72$ eV para $2,18$ eV. Para este sistema também fizemos uma análise de como os resultados, utilizando a aproximação GGA+ U , afetam a posição do topo da banda de valência e do fundo da banda de condução, comparando-os com os resultados usando a aproximação GGA, sem correções *on site*, em **escala absoluta**, como descrito anteriormente. Os valores encontrados são muito semelhantes àqueles obtidos para o cristal na

estrutura zincblenda, ou seja, o valor encontrado para o *valence band off-set* é de 0,14 eV e o valor do *conduction band off-set* é de 0,32 eV.

Figura 4.13: Estrutura de bandas do GaN na estrutura wurtzita: (a) sem introdução da correção U nos orbitais 3d do átomo de Ga e (b) com introdução da correção U nos orbitais 3d do átomo de Ga, com $U_{\text{Ga}} = 10,9$ eV. TBV é o topo da banda de valência.

Na tabela 4.5 apresentamos um resumo dos valores obtidos para as propriedades eletrônicas e estruturais do c-GaN, juntamente com dados experimentais.

Podemos observar que a introdução da correção U de Hubbard *on site* nos orbitais 3d dos átomos de Ga faz com que o valores teóricos dos parâmetros de rede, do *bulk modulus* e da energia da faixa proibida direta apresentem uma melhor concordância com os dados experimentais. Portanto, concluímos que a simulação teórica do cristal de GaN wurtzita, através de nosso modelo, fica muito bem descrita, tanto eletronicamente como estruturalmente, com a utilização do formalismo

Tabela 4.5: Propriedades eletrônicas e estruturais do GaN na estrutura wurtzita obtidas sem a inclusão da correção U para os orbitais $3d$ dos átomos de Ga ($U_{\text{Ga}} = 0$) e com a inclusão da correção ($U_{\text{Ga}} = 10,9$ eV). Apresentamos os parâmetros de rede a e c , o parâmetro interno u , o *bulk modulus* B e a energia da faixa proibida direta E_g (Γ - Γ), juntamente com valores experimentais [137].

w-GaN	parâmetros de rede	u	B (GPa)	E_g (eV)
$U_{\text{Ga}} = 0$	$a = 3,22 \text{ \AA}$	0,377	171	1,72
	$c = 5,24 \text{ \AA}$			
$U_{\text{Ga}} = 10,9 \text{ eV}$	$a = 3,19 \text{ \AA}$	0,377	189	2,18
	$c = 5,20 \text{ \AA}$			
Exp.	$a = 3,18 \text{ \AA}$	0,375	195	3,50
	$c = 5,18 \text{ \AA}$			

GGA+ U , com $U_{\text{Ga}} = 10,9$ eV e será utilizado nos estudos de impurezas em w-GaN, dentro do modelo de supercélula.

4.3 Cristal de ZnO

A estrutura do cristal de ZnO pertence ao grupo de simetria espacial C_{6v}^4 e consiste de duas redes HCP interpenetrantes, sendo caracterizada pelos parâmetros c (distância entre os átomos nos planos perpendiculares) e u (fração que separa as duas redes HCP), como descrita anteriormente para o cristal de w-GaN. A estrutura cristalina wurtzita do ZnO está mostrada na figura 4.14.

O óxido de zinco é intrinsecamente um semicondutor do tipo- n que tem muitas características atrativas. Estas propriedades físicas são variadas, tais como eletro-óptica, piezoelétrica e características de luminescência, que fazem com que os filmes finos de ZnO sejam responsáveis por uma gama muito grande de aplicações. O ZnO, com seu largo gap de 3,44 eV, é transparente para a maioria do espectro visível. Filmes finos de ZnO tem sido utilizados como guias de onda, moduladores de luz, sensores ópticos, etc. [141,142]. É de grande interesse tecnológico entender as pro-

Figura 4.14: Estrutura cristalina wurtzita do ZnO.

priedades estruturais e eletrônicas deste composto para aplicações em dispositivos eletrônicos. Além disso, a possibilidade de se introduzir impurezas de elementos de terras raras no material, abre um leque ainda maior para possíveis utilizações deste como dispositivo óptico ajustável aos mais diversos comprimentos de onda da luz, permitindo sua aplicação em displays luminosos, lasers, etc.

Para se obter as propriedades eletrônicas e estruturais do cristal, utilizamos, para descrever as regiões atômicas referentes aos átomos de zinco e de oxigênio, esferas com raios $R_{\text{Zn}} = 1,8$ u.a. e $R_{\text{O}} = 1,6$ u.a., respectivamente, os quais permitem tratar relaxações atômicas da rede cristalina sem que haja superposição das esferas. Os estados $1s$, $2s$ e $2p$ do átomo de Zn e $1s$ do átomo de N foram considerados como de caroço, enquanto que os estados $3s$ e $3p$, do Zn foram tratados como estados de semi-caroço. Os estados considerados como de valência foram aqueles associados aos orbitais $3d$, $4s$ e $4p$ do Zn e aos orbitais $2s$ e $2p$ do O. Utilizamos um valor máximo $\ell = 10$ para a expansão no momento angular das funções de onda nas regiões atômicas, para os termos esféricos, e $\ell_{ns} = 4$ para os termos não esféricos do potencial e da densidade de carga. Para a execução dos cálculos teóricos as iterações autoconsistentes foram consideradas convergidas quando ambas, a energia total e a carga total dentro das esferas, apresentavam, entre duas iterações consecutivas, diferenças de valores menores do que 10^{-5} eV por célula primitiva e 10^{-5} cargas eletrônicas por átomo, respectivamente. A integração sobre os pontos $\vec{k}$, na primeira Zona de Brillouin da célula primitiva (figura 4.3(b)),

foi efetuada utilizando-se uma rede de $6 \times 6 \times 6$ pontos de Monkhost-Pack [127], os quais se reduzem a 16 pontos na primeira zona de Brillouin irreduzível (IBZ). A tabela 4.6 sumariza todos os valores dos parâmetros utilizados para a obtenção das propriedades físicas do cristal wurtzita de ZnO.

Tabela 4.6: Parâmetros utilizados para obtenção das propriedades físicas do cristal de ZnO na estrutura cristalina wurtzita, onde R_{MT} é o raio utilizado para definir a região esférica em torno dos átomos, $R_{MT}K_{máx}$ é um parâmetro que define o corte na expansão das ondas planas consideradas na região intersticial e IBZ significa primeira zona de Brillouin irreduzível.

Cristal	R_{MT} (u.a.)		$R_{MT}K_{máx}$	pontos k (IBZ)	estrutura cristalina	átomos/célula primitiva
	Zn	O				
ZnO	1,8	1,6	8	16	wurtzita	4

A determinação dos parâmetros de rede teóricos do cristal de ZnO, valores para os quais o valor da energia do sistema é a mínima, e do módulo de compressibilidade volumétrica (*bulk modulus*) foi efetuada através do ajuste da curva de energia total em função da variação do volume da célula primitiva, pela equação de estado de Murnaghan [128], como descrito no capítulo 2.

Utilizando os resultados obtidos para os valores das energias totais dos sistemas, calculamos o valor da energia de coesão do cristal utilizando a expressão

$$E_{coesão}(\text{ZnO}) = \frac{E_T(\text{ZnO})}{\text{par}} - E_{átomo}(\text{Zn}) - E_{átomo}(\text{O}), \quad (4.3)$$

onde o termo $E_T(\text{ZnO})$ é a energia total da célula primitiva do cristal de ZnO, enquanto que os outros dois termos são as energias atômicas totais dos respectivos átomos de Zn e O, as quais foram obtidas utilizando o modelo do átomo na caixa, ou seja, utilizamos uma célula primitiva cúbica simples, com parâmetro de rede $a = 15,0$ u.a., contendo ou o átomo de Zn, com raio atômico $r_{\text{Zn}} = 1,8$ u.a., ou o átomo de O, com raio atômico $r_{\text{N}} = 1,6$ u.a., como base da estrutura. A integração na primeira zona de Brillouin irreduzível foi efetuada utilizando-se somente

um ponto k , ou o ponto Γ ou o ponto $(1/4; 1/4; 1/4)$, e o valor máximo no desenvolvimento do potencial em ondas planas, para descrever a região intersticial, foi feito utilizando-se o parâmetro $R_{\text{MT}}K_{\text{máx}} = 8, 0$.

Para o cálculo da entalpia de formação $\Delta_f H^{\text{ZnO}}$, definida como a variação da entalpia na reação para a formação do composto, a partir dos elementos em seu estado de referência, utilizamos a expressão

$$\Delta_f H^{\text{ZnO}} = \mu_{\text{ZnO}} - \mu_{\text{Zn}} - \mu_{\text{O}}, \quad (4.4)$$

onde $\mu_{\text{ZnO}} = E_T(\text{ZnO})/\text{par}$, μ_{Zn} e μ_{O} são, respectivamente, os potenciais químicos relacionados com o cristal de Zn metálico e com a molécula de O_2 . O Zn metálico se cristaliza em uma rede HCP. Depois do processo de obtenção dos parâmetros de rede teóricos do Zn metálico, que concordam muito bem com dados experimentais, obtivemos o potencial químico do Zn através da identidade $\mu_{\text{Zn}} = E_T(\text{Zn})/2$. Para calcular a energia total da molécula de O_2 utilizamos o modelo da molécula na caixa, utilizando uma célula primitiva cúbica simples, com parâmetro de rede $a = 15,0$ u.a., contendo a molécula de O_2 , com cada átomo de O com raio atômico $r_{\text{O}} = 1,6$ u.a., onde a primeira zona de Brillouin irreduzível foi representada somente por um ponto k e $R_{\text{MT}}K_{\text{máx}} = 8, 0$. Depois da obtenção da energia mínima do sistema, a qual fornece a distância de ligação teórica da molécula, em boa concordância com resultados experimentais, obtivemos o potencial químico do O pela equação $\mu_{\text{O}} = E_T(\text{O}_2)/2$, onde desprezamos a energia de ponto zero.

Aproximação GGA-PBE para o termo de exchange-correlação

A determinação teórica da geometria de equilíbrio para o cristal de ZnO foi efetuada seguindo-se a metodologia de minimização da energia apresentada no capítulo 2. Mostramos na figura 4.15 a curva da energia total do cristal em função do volume da célula primitiva, após ter sido encontrado o valor teórico para a relação c/a .

Deste gráfico extraiu-se que a energia mínima do sistema é obtida para os parâmetros de rede $a = 3,29$ Å e $c = 5,28$ Å, enquanto que o parâmetro interno

Figura 4.15: Energia total em função da variação do volume da célula primitiva para o cristal de ZnO.

obtido foi $u = 0,380$. Estes resultados estão de acordo com resultados teóricos obtidos anteriormente por outros métodos [138,143] e, quando comparados com os dados experimentais [137], estão superestimados em 1%. Ajustando esta curva da energia total versus o volume, com a equação de estado de Murnaghan, obteve-se o valor para o bulk modulus de $B_0 = 129$ GPa, valor este 30% menor que o valor experimental [137].

Utilizando os valores dos parâmetros de rede e interno determinados teoricamente, obtivemos a estrutura de faixas de energia do cristal de ZnO ao longo das principais direções de simetria da ZB (figura 4.3(b)), assim como a densidade de estados (DOS-*Density of States*), tanto a total (TDOS), como as parciais (PDOS), projetadas nos estados $3d$, $4s$ e $4p$ dos átomos de Zn e nos estados $2s$ e $2p$ dos átomos de O. Estes resultados estão mostrados na figura 4.16, onde o topo da banda de valência (TBV) foi deslocado para o zero de energia.

A estrutura de bandas mostra que o ZnO é um material de gap com transição direta Γ - Γ , em concordância com os resultados experimentais [137]. O fundo da banda de condução é composto, primordialmente, pelos estados anti-ligantes do tipo s dos átomos de Zn e O. Os estados que compõem a banda de valência, na

Figura 4.16: Estrutura de bandas de energia, ao longo das principais direções de simetria da ZB, e as densidades de estados, em unidades de número de estados/eV, para o cristal de ZnO. TBV designa o topo da banda de valência.

região entre 0 e -6 eV, são estados ligantes do tipo p dos átomos de O e d dos átomos de Zn, onde de 0 a -3,5 eV, eles são predominantemente do tipo p e de -3,5 a -6 do tipo d . Os orbitais do tipo s dos átomos de O formam uma banda estreita hiperprofunda em -17 eV. No entanto, os resultados experimentais [137] mostram que a banda de valência é composta pelos estados $2p$ dos átomos de O, com uma concentração máxima em -2 eV, enquanto os estados $3d$ dos átomos de Zn uma banda centrada em -7,8 eV. Estes resultados indicam que a repulsão $p-d$, em nossos cálculos, está subestimada, ou seja, os orbitais $3d$ dos átomos de Zn não estão muito bem descritos pelo modelo adotado. Antes de apresentarmos nossos resultados teóricos utilizando a correção U de Hubbard para os orbitais $3d$, apresentamos na tabela 4.7 um resumo dos valores obtidos para as propriedades eletrônicas, estruturais e energéticas do ZnO, juntamente com dados experimentais.

Podemos observar que os valores obtidos para os parâmetros de rede estão su-

Tabela 4.7: Propriedades eletrônicas, estruturais e energéticas do ZnO, onde apresentamos os parâmetros de rede a e c , o parâmetro interno u , o *bulk modulus* B , a energia da faixa proibida direta E_g (Γ - Γ), a energia de coesão E_c e a entalpia de formação $\Delta_f H$, juntamente com valores experimentais [137].

ZnO	parâmetros de rede	u	B (GPa)	E_g (eV)	E_c (eV)	$\Delta_f H$ (eV)
Teórico	$a = 3,29 \text{ \AA}$	0,380	129	0,80	7,79	-3,02
	$c = 5,28 \text{ \AA}$					
Exp.	$a = 3,25 \text{ \AA}$	—	183	3,44	8,52	-3,60
	$c = 5,20 \text{ \AA}$					

perestimados em 1%, enquanto que os valores obtidos para o *bulk modulus*, a energia de coesão e a entalpia de formação estão subestimados em 30%, 9% e 16%, respectivamente. O valor obtido para a faixa de energia proibida fundamental, definida como a diferença entre os autovalores referentes ao máximo da faixa de valência e o mínimo da faixa de condução, apesar de correta quanto a ser de transição direta Γ - Γ , é 77% menor que o valor experimental [137]. Apesar de ser esperado que o formalismo utilizado subestime o valor do gap, este erro é muito grande e acreditamos que seja consequência direta da pobre descrição obtida para a repulsão p - d . Desse modo, diferentemente da descrição teórica do GaN, podemos sugerir que o estudo de qualquer propriedade física associada a defeitos e impurezas no ZnO necessite de uma melhor descrição do material hospedeiro. Para tentar melhorar a descrição da posição da banda relacionada aos orbitais $3d$ dos átomos de Zn e, conseqüentemente, a repulsão p - d e, indiretamente, o valor do gap do material, introduzimos uma correção de Hubbard *on site* na interação coulombiana dos elétrons pertencentes aos orbitais $3d$ dos átomos de Zn, cujos resultados são apresentados a seguir.

Aproximação GGA-PBE+U para o termo de exchange-correlação

O parâmetro U de Hubbard, obtido por um processo autoconsistente, para os orbitais $3d$ dos átomos de Zn no cristal de ZnO foi $U_{\text{Zn}} = 7,6$ eV. Utilizando este valor para U , dentro da aproximação para o termo de exchange-correlação, usamos o processo de minimização da energia total do sistema seguindo o processo detalhado anteriormente para a variação dos parâmetros de rede e interno. A figura 4.17 mostra a curva da energia total do cristal de Zn em função da variação do volume da célula primitiva, após ter sido encontrado o valor teórico de c/a e utilizando a correção de Hubbard para os estados $3d$ dos átomos de Zn, com $U_{\text{Zn}} = 7,6$ eV.

Figura 4.17: Energia total em função do volume da célula primitiva para o ZnO, utilizando para a correção U de Hubbard nos orbitais $3d$ dos átomos de Zn o valor $U_{\text{Zn}} = 7,6$ eV, obtido autoconsistentemente.

Deste gráfico extraiu-se que a energia mínima do sistema é obtida para os parâmetros de rede $a = 3,28$ Å e $c = 5,26$ Å, superestimados em 1% quando comparados com os valores experimentais [137]. Ajustando esta curva da energia total versus o volume, com a equação de estado de Murnaghan, obteve-se o valor para o bulk modulus de $B_0 = 130$ GPa, valor este 29% menor que o valor experimental [137].

Utilizando os valores dos parâmetros estruturais determinados teoricamente, obtivemos a estrutura de faixas de energia do cristal de ZnO, com $U_{\text{Zn}} = 7,6$ eV, ao longo das principais direções de simetria da ZB (figura 4.3(b)), assim como a densidade de estados (DOS-*Density of States*), tanto a total (TDOS), como as parciais (PDOS), projetadas nos estados $3d$, $4s$ e $4p$ dos átomos de Zn e nos estados $2s$ e $2p$ dos átomos de O. Estes resultados estão mostrados na figura 4.18, onde o topo da banda de valência (TBV) foi deslocado para o zero de energia.

Figura 4.18: Estrutura de bandas para o cristal de ZnO e a densidade de estados, em unidades de número de estados/eV, utilizando $U_{\text{Zn}} = 7,6$ eV. TBV é o topo da banda de valência.

Observa-se que a utilização da correção U de Hubbard para os orbitais $3d$ dos átomos de zinco faz com que a banda a eles relacionada fique mais profunda, com seu centro em $-6,5$ eV, tendendo ao valor experimental de $-7,8$ eV. A diferença de energia entre o fundo da banda valência, composta essencialmente por orbitais $2p$ dos átomos de oxigênio e a banda composta pelos orbitais $3d$ dos átomos de zinco, no ponto Γ , é de $1,5$ eV. Assim, percebe-se a utilização desta aproximação

aumenta a repulsão $p-d$. A figura 4.19 mostra as estruturas de bandas do ZnO dos dois resultados, ou seja, do resultado obtido sem a introdução da correção U de Hubbard nos orbitais $3d$ dos átomos de Zn ($U_{\text{Zn}} = 0$) e com a introdução da correção ($U_{\text{Zn}} = 7,6$ eV).

Figura 4.19: Estrutura de bandas para o cristal de ZnO: (a) sem a introdução da correção U de Hubbard para os orbitais $3d$ dos átomos de Zn ($U_{\text{Zn}} = 0$) e (b) com a introdução da correção U nos orbitais $3d$ dos átomos de Zn ($U_{\text{Zn}} = 7,6$ eV). TBV é o topo da banda de valência.

O deslocamento da banda $3d$ produz um alargamento na faixa de energia proibida, modificando-a de 0,80 eV para 1,33 eV, diminuindo o erro relativo entre os valores teórico e experimental. Neste ponto, de novo, vale a pena enfatizar que não se espera que este procedimento possa corrigir completamente a deficiência de resultados baseados na DFT em subestimar os valores dos gaps dos materiais, pois eles envolvem transições entre o topo da banda de valência, composto essen-

cialmente pelos estados ligantes do tipo p dos átomos de O, e o fundo da banda de condução, composto essencialmente pelos estados anti-ligantes do tipo s do Zn. Estes estados são estados estendidos de Bloch para os quais a correção de Hubbard *on site* na interação coulombiana não se aplica. Entretanto, foi verificado que a correção na posição dos estados $3d$ dos átomos de Zn causa um aumento no valor do gap do material, pois a introdução da correção nestes estados modifica o potencial blindado que atua nos elétrons de valência do átomo. Assim, os estados ligantes com projeções s nos átomos de Zn, que fazem parte da composição da banda de valência e interagem com os estados p dos átomos de O, são deslocados energeticamente, para baixo, enquanto os estados anti-ligantes s dos átomos de Zn, que compõem o fundo da banda de condução, são deslocados, energeticamente, para cima, aumentando o valor da faixa de energia proibida.

Para este sistema também utilizamos o procedimento de alinhamento das bandas obtidas sem a introdução da correção de Hubbard U para os orbitais $3d$ dos átomos de Zn e com a introdução desta correção, em **escala absoluta**. Assim, utilizamos nossos resultados da estrutura eletrônica da impureza substitucional de Mn_{Zn} em ZnO, com $U_{Zn} = 0$ e $U_{Zn} = 7,6$ eV, e podemos observar que com a introdução da correção U , o valor do deslocamento do topo da banda de valência é de 0,21 eV e o do fundo da banda de condução é de 0,32 eV, fazendo com que a largura da região de faixa proibida de energia passe de 0,80 eV para 1,33 eV.

Na tabela 4.8 apresentamos um resumo dos valores obtidos para as propriedades eletrônicas e estruturais do ZnO, juntamente com dados experimentais.

Podemos observar que a introdução da correção U de Hubbard *on site* nos orbitais $3d$ dos átomos de Zn faz com que o valores teóricos dos parâmetros de rede, do *bulk modulus* e da energia da faixa proibida direta apresentem uma melhor concordância com os dados experimentais. No entanto, esta melhora não é tão boa como aquela encontrada para o cristal de GaN. Acreditamos que isto é devido ao fato de o valor encontrado, de modo autoconsistente, para o parâmetro U dos orbitais $3d$ dos átomos de Zn esteja subestimado, uma vez que nossos resultados mostram um erro relativo de 19% na posição média destes orbitais. No entanto, é

Tabela 4.8: Propriedades eletrônicas e estruturais do ZnO obtidas sem a inclusão da correção U para os orbitais $3d$ dos átomos de Zn ($U_{\text{Zn}} = 0$) e com a inclusão da correção ($U_{\text{Zn}} = 7,6$ eV). Apresentamos os parâmetros de rede a e c , o parâmetro interno u , o *bulk modulus* B e a energia da faixa proibida direta E_g (Γ - Γ), juntamente com valores experimentais [137].

ZnO	parâmetros de rede	u	B (GPa)	E_g (eV)
$U_{\text{Zn}} = 0$	$a = 3,29 \text{ \AA}$	0,380	129	0,80
	$c = 5,28 \text{ \AA}$			
$U_{\text{Zn}} = 7,6 \text{ eV}$	$a = 3,28 \text{ \AA}$	0,381	135	1,33
	$c = 5,26 \text{ \AA}$			
Exp.	$a = 3,25 \text{ \AA}$	—	183	3,44
	$c = 5,20 \text{ \AA}$			

necessário argumentar que fizemos um teste, aumentando o valor do parâmetro U para os orbitais $3d$ dos átomos de Zn, e para $U_{\text{Zn}} = 10,8$ eV a banda $3d$ passa a possuir um pico em $-7,8$, em relação ao topo da banda de valência, exatamente na posição experimental [137], e o valor do gap passa a ser aproximadamente $1,53$ eV, ainda muito menor que o valor experimental de $3,44$ eV. Neste caso, os valores encontrados para os parâmetros de rede do ZnO são bastante subestimados quando comparados com os valores experimentais e a repulsão $p-d$, no fundo da banda de valência, passa a ser superestimada, ou seja, a DOS não mostra mistura entre estes orbitais, o que não concorda com os resultados de XPS [137]. Assim, podemos concluir que a determinação do parâmetro U, feita através de um processo autoconsistente, é a que melhor descreve o sistema e não usa nenhum parâmetro empírico. Além disso, podemos argumentar que a utilização de parâmetros empíricos não melhora de modo consistente a descrição dos sistemas.

De nossos resultados concluímos que a simulação teórica do ZnO, através de nosso modelo, fornece uma melhor descrição das propriedades eletrônicas e estruturais do cristal quando utiliza-se o formalismo GGA+U, com $U_{\text{Zn}} = 7,6$ eV, e este

será utilizado nos estudos de impurezas em ZnO, dentro do modelo de supercélula, uma vez que o aumento da repulsão p - d descreve melhor a banda de valência do material.

Capítulo 5

Impurezas de Terras Raras em GaN e em ZnO

5.1 Introdução

Os defeitos e as impurezas em semicondutores causam alterações nas propriedades elétricas, magnéticas e ópticas dos materiais, resultando em revolucionárias aplicações tecnológicas e em fenômenos de grande interesse do ponto de vista tanto da ciência básica quanto tecnológico. O papel desempenhado pelas impurezas depende dos estados eletrônicos a elas associados, de sua concentração e da natureza de outras impurezas e/ou defeitos presentes na amostra. Os centros de impurezas chamados profundos envolvem os defeitos pontuais, impurezas substitucionais e intersticiais e os complexos formados pela combinação destes. Estes centros podem ser introduzidos no material durante o crescimento da amostra, nos processos de tratamentos térmicos e ataques químicos, assim como por implantação iônica, difusão de impurezas, bombardeamento com partículas altamente energéticas, etc. A incorporação destes tipos de centros modifica as propriedades do material, devendo ser judiciosamente incorporados ou evitados (neutralizados). Além disso, no campo dos estudos teóricos de centros profundos em semicondutores podemos obter informações que servem para complementar ou guiar os correspondentes estudos experimentais, no intuito de obter uma melhor caracterização destes centros. Esse tipo de compromisso entre estudos teóricos e observações experimentais tem se

mostrado, ao longo dos anos, ser essencial para se entender as impurezas profundas em semicondutores.

Devido ao fraco acoplamento dos elétrons $4f^n$ com os átomos hospedeiros, os íons de TR se comportam praticamente como íons livres. Muitos lantanídeos têm aplicações em fotônica e optoeletrônica, que vão desde lasers de estado sólido até lâmpadas coloridas (fósforos) e fibras ópticas (telecomunicações). No entanto, a relevância tecnológica dos íons de TR não está limitada a avanços na área de dispositivos fotoeletrônicos. Eles têm sido aplicados na composição e polimento de vidros e lentes especiais, em catalizadores de automóveis (cerâmicas), no refino de petróleo, em tubos catódicos (televisores em cores), em ímãs permanentes (motores), entre outras aplicações.

O material de GaN dopado com íons de terras raras pode ser utilizado como base de dispositivos ópticos, pois foram observados, nestes sistemas, fenômenos de fotoluminescência, catodoluminescência e eletroluminescência [23]. O estudo de propriedades ópticas de TR em semicondutores III-V atraiu atenção da comunidade científica, pois o espectro de emissão destes íons é caracterizado por uma emissão óptica intensa, cujo comprimento de onda varia do ultra-violeta ao infra-vermelho, e está relacionado às transições eletrônicas intra- f . Os íons de TR tem uma camada $4f$ muito localizada e parcialmente preenchida, que é blindada pelos orbitais externos $5s$ e $5p$. Devido a este efeito de blindagem, os comprimentos de onda destas emissões são determinados quase que apenas pelas energias da transição entre os estados $4f$, sendo pouco afetadas pelo material hospedeiro.

O semicondutor de ZnO tem propriedades transparentes na região visível do espectro. Desta forma, é usado na produção de muitos dispositivos optoeletrônicos como óxidos condutores, tipo células solares ou *displays* de tela plana. O cristal de ZnO pode ser dopado com metais de transição ou metais de TR formando semicondutores magnéticos diluídos (DMSs). A caracterização das propriedades ópticas em filmes, cristais ou nanoestruturas de ZnO dopados com diferentes impurezas de TR estão sendo estudados. A principal pesquisa nesse óxido semicondutor está diretamente relacionada à habilidade e potencialidade do ZnO para aplicações em

optoeletrônica e spintrônica. A dopagem com metais de TR parece ser a melhor rota alternativa para aplicações em fotônica.

Neste capítulo, serão estudadas as propriedades físicas dos cristais de GaN, nas estruturas cristalinas zincblenda e wurtzita, e de ZnO dopados com impurezas de elementos de TR, utilizando as supercélulas de 54 e 56 átomos descritas no capítulo 2. Para tal, consideramos as impurezas de Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm substitucionais no sítio do cátion (Ga ou Zn), pois esta posição é mais estável do que no sítio do ânion (N ou O).

Para obter as propriedades eletrônicas e estruturais dos sistemas, utilizamos, para descrever as regiões atômicas referentes aos átomos de impureza de terra rara (TR) esferas com raios $R_{\text{TR}} = 2,0$ u.a., os quais permitem tratar relaxações atômicas da rede cristalina sem que haja superposição das esferas. Os estados $[\text{Kr}] 4d^{10}$ das impurezas foram considerados como de caroço, os estados $5s$ e $5p$ foram tratados como estados de semi-carroço, e os estados $4f$, $5d$ e $6s$ foram tratados como estados de valência. Utilizamos um valor máximo $\ell = 10$ para a expansão no momento angular das funções de onda nas regiões atômicas, para os termos esféricos, e $\ell_{ns} = 4$ para os termos não esféricos do potencial e da densidade de carga. A energia de corte utilizada foi $R_{\text{MT}} K_{\text{máx}} = 8$. Para a execução dos cálculos auto-consistentes, com polarização de spin, as iterações foram consideradas convergidas quando ambas, a energia total e a carga total dentro das esferas, apresentassem, entre duas iterações consecutivas, diferenças de valores menores do que 10^{-5} eV por célula e 10^{-5} cargas eletrônicas por átomo, respectivamente. As relaxações iônicas foram efetuadas, sem nenhuma restrição de simetria, até que as forças nos átomos atingissem valores menores que $0,02$ eV/Å.

5.2 Impurezas de Terras Raras em GaN

Nesta seção apresentamos nossos resultados das propriedades das impurezas de TR substitucionais no sítio do cátion (Ga) no cristal de GaN, para que possamos entender as modificações causadas por elas nas estruturas cristalina e de bandas do

cristal e averiguar as diferenças causadas pelos diferentes campos cristalinos locais aos quais as impurezas estão sujeitas.

Utilizando a metodologia descrita no capítulo 2, determinamos os parâmetros de Hubbard dos orbitais $4f$ das impurezas de TR em c-GaN e w-GaN, no sítio do Ga. Os valores obtidos para os parâmetros U das impurezas não mostraram nenhuma dependência com a estrutura cristalina, se zincblenda ou wurtzita, e estão mostrados na tabela 5.1, para TR = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm. A tabela mostra, também, a configuração eletrônica destes orbitais.

Tabela 5.1: Valores dos parâmetros U de Hubbard, obtidos em um processo autoconsistente, para os orbitais $4f$ das impurezas de TR em c-GaN e w-GaN, onde TR = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm. A tabela mostra, também, os valores de U obtidos para os orbitais $3d$ dos átomos de Ga, além da configuração eletrônica destes orbitais.

Sistema	U (eV)	Orbital
c-GaN	9,5	$3d^{10}$
w-GaN	10,2	$3d^{10}$
GaN:Eu _{Ga}	9,4	$4f^6$
GaN:Gd _{Ga}	6,8	$4f^7$
GaN:Tb _{Ga}	8,3	$4f^8$
GaN:Dy _{Ga}	8,3	$4f^9$
GaN:Ho _{Ga}	8,3	$4f^{10}$
GaN:Er _{Ga}	8,4	$4f^{11}$
GaN:Tm _{Ga}	8,4	$4f^{12}$

5.2.1 Propriedades Estruturais

Vamos, inicialmente, analisar as mudanças estruturais causadas pela introdução da impureza substitucional de TR no cristal de GaN. A introdução das impurezas causa relaxações e distorções nas suas cercanias, modificando principalmente, em relação às distâncias cristalinas entre os átomos hospedeiros do cristal, as distâncias

de ligação entre os íons de terra rara e os átomos de N primeiros vizinhos na rede. A tabela 5.2 mostra estas distâncias para os centros em estado de carga neutro, com excessão do centro de Eu, que pôde ser simulado, também, no estado de carga negativo. Para comparação, a tabela mostra, também, as distâncias entre primeiros vizinhos nos cristais perfeitos, onde, neste caso, TR indica o átomo de Ga.

Tabela 5.2: Simetria dos centros GaN:TR_{Ga} e distâncias de ligação entre as impurezas de TR e seus quatro átomos de N primeiros vizinhos na rede ($d_{\text{TR-N}}$). Para o caso dos sistemas perfeitos, TR significa o átomo de Ga.

Sistema	simetria	$d_{\text{TR-N}_1}$ (Å)	$d_{\text{TR-N}_2}$ (Å)	$d_{\text{TR-N}_3}$ (Å)	$d_{\text{TR-N}_4}$ (Å)
c-GaN	T_d	1,950	1,950	1,950	1,950
(c-GaN:Eu _{Ga}) ⁻	T_d	2,266	2,266	2,266	2,266
c-GaN:Eu _{Ga}	C_{3v}	2,196	2,196	2,196	2,195
c-GaN:Gd _{Ga}	T_d	2,184	2,184	2,184	2,184
c-GaN:Tb _{Ga}	T_d	2,174	2,174	2,174	2,174
c-GaN:Dy _{Ga}	C_{3v}	2,164	2,165	2,165	2,165
c-GaN:Ho _{Ga}	C_{3v}	2,154	2,157	2,157	2,157
c-GaN:Er _{Ga}	T_d	2,146	2,146	2,146	2,146
c-GaN:Tm _{Ga}	C_{2v}	2,144	2,144	2,145	2,145

w-GaN	C_{3v}	1,951	1,951	1,951	1,958
(w-GaN:Eu _{Ga}) ⁻	C_{3v}	2,308	2,308	2,308	2,333
w-GaN:Eu _{Ga}	C_{3v}	2,213	2,213	2,213	2,242
w-GaN:Gd _{Ga}	C_{3v}	2,206	2,206	2,206	2,234
w-GaN:Tb _{Ga}	C_{3v}	2,172	2,172	2,172	2,193
w-GaN:Dy _{Ga}	C_{3v}	2,191	2,191	2,191	2,215
w-GaN:Ho _{Ga}	C_{3v}	2,183	2,183	2,183	2,210
w-GaN:Er _{Ga}	C_{3v}	2,174	2,174	2,174	2,201
w-GaN:Tm _{Ga}	C_{3v}	2,169	2,169	2,169	2,192

Para as impurezas no GaN zincblenda, os centros $(\text{c-GaN:Eu}_{\text{Ga}})^-$, $\text{c-GaN:Gd}_{\text{Ga}}$, $\text{c-GaN:Tb}_{\text{Ga}}$ e $\text{c-GaN:Er}_{\text{Ga}}$, a simetria pontual é mantida e a introdução da impureza causa uma relaxação do tipo respiratória, para fora, fazendo com que a distância de ligação entre a impureza e seus átomos primeiros vizinhos passe a ser da ordem de 12% maior que o valor da distância de ligação Ga-N no cristal composto somente por átomos hospedeiros (perfeito). Para os outros centros em c-GaN, as distâncias de ligação também aumentam da ordem de 12%, mas a simetria pontual é quebrada e a maioria das impurezas apresenta simetria pontual trigonal, com exceção do centro $\text{c-GaN:Tm}_{\text{Ga}}$, que tem simetria ortorrômbica. Todas as impurezas de TR em w-GaN mantêm a simetria pontual trigonal do cristal, sem distorções. As relaxações, para fora, dos átomos de N mais próximos da impureza, são da ordem de 13% maiores que o valor da distância de ligação Ga-N perfeito. Observamos que o aumento na distância de ligação TR-N é inversamente proporcional ao número atômico da impureza, nas duas fases do GaN. As distâncias de ligação Eu-N estão de acordo com os valores experimentais de 2,3-2,5 Å, obtidos de medidas de EXAFS (*Extended X-ray-Absorption Fine Structure*), elaboradas em filmes finos de GaN crescidos em substrato de safira na direção (0001) e dopados com Eu [144]. A utilização desta mesma técnica experimental foi aplicada em filmes de GaN dopados com Gd [145], com Er [146] e com Tm [147]. Das análises dos resultados de EXAFS obteve-se para as distâncias de ligação Gd-N o valor 2,23 Å, para as distâncias de ligação Er-N o valor 2,17 Å e para as distâncias de ligação Tm-N o valor 2,19 Å. Comparando nossos resultados, apresentados na tabela 5.2, com os dados experimentais de EXAFS, podemos concluir que eles estão em muito bom acordo, corroborando o fato de que as impurezas de TR são mais estáveis quando substitucionais no sítio do Ga.

5.2.2 Propriedades Eletrônicas

Passaremos, agora, a apresentar os resultados das propriedades eletrônicas dos centros de impurezas de TR em GaN, os quais foram obtidos através de simulações onde introduzimos correções U de Hubbard para os orbitais $3d$ dos átomos de

Ga, onde $U_{\text{Ga}} = 9,5$ eV, na estrutura zinblenda, e $U_{\text{Ga}} = 10,2$ eV, na estrutura wurtzita. Estas correções também foram usadas para os orbitais $4f$ dos átomos de TR, utilizando os valores mostrados na tabela 5.1. A substituição de um dos átomos de Ga por um de TR, nas supercélulas que simulam os cristais, introduz níveis de energia bastante localizados, com caráter de orbital $4f$ do átomo de TR, na estrutura de bandas do cristal, sendo que, para a maioria dos centros, nenhum dos estados de energia se posiciona na região proibida dos materiais.

Centro Eu_{Ga}

As figuras 5.1 (a) e (b) mostram a estrutura de bandas, nas direções $L \rightarrow \Gamma \rightarrow X$ para o centro neutro de c-GaN: Eu_{Ga} , para os estados com spin up e down, respectivamente, e as figuras 5.1 (c) e (d) mostram a estrutura de bandas, nas direções $K \rightarrow \Gamma \rightarrow M$ para o centro neutro de w-GaN: Eu_{Ga} , para os estados com spin up e down, respectivamente. A figura mostra, também, as PDOS (*Partial Density of States*), projetadas nos orbitais $4f$, $5d$, $6s$ e $6p$ da impureza de Eu. Estes resultados foram obtidos utilizando-se $U_{\text{Eu}} = 9,4$ eV.

Os estados com spin up relacionados com o orbital $4f$ do Eu, figuras 5.1 (a) e (c), são bastante localizados, apresentam a configuração $4f_{\uparrow}^6$ e formam uma banda estreita, ressonante na banda de valência. Estes estados $4f$ sofrem um pequeno desdobramento devido ao campo cristalino trigonal (C_{3v}), se desdobrando em estados com as representações irredutíveis $a_{1\uparrow}^1 + a_{2\uparrow}^1 + 2e_{\uparrow}^2$. A posição energética dessa banda está, aproximadamente, entre $-4,8$ e $-5,3$ eV, em relação ao topo da banda de valência. O outro orbital com spin up está desocupado, configuração $4f_{\uparrow}^0$, o qual apresenta uma representação irredutível $a_{1\uparrow}^0$. Sua posição energética é ressonante com o fundo da banda de condução, interagindo com o estado não degenerado que compõe o fundo da banda de condução. Esta banda estreita apresenta maior caráter $4f$ nos pontos L e X para o cristal na estrutura zinblenda (figura 5.1 (a)) e nos pontos K e M para o cristal na estrutura wurtzita (figura 5.1 (c)). A localização energética desta banda permite que o centro de impureza seja simulado no estado de carga negativo. O desdobramento dos estados compostos pelos orbitais $4f_{\uparrow}$,

Figura 5.1: Estrutura de bandas e PDOS, projetadas nos orbitais $4f$, $5d$, $6s$ e $6p$ da impureza de Eu em GaN, no estado de carga neutro. Os círculos maiores indicam os estados eletrônicos que apresentam caráter $4f$ na esfera de Eu. Para o sistema c-GaN:Eu_{Ga} foram utilizados os valores $U_{\text{Ga}} = 9,5$ eV e $U_{\text{Eu}} = 9,4$ eV, onde (a) estados com spin up, configurações $4f_{\uparrow}^6$ e $4f_{\uparrow}^0$, e (b) estados com spin down, configuração $4f_{\downarrow}^0$. Para o sistema w-GaN:Eu_{Ga} foram utilizados os valores $U_{\text{Ga}} = 10,2$ eV e $U_{\text{Eu}} = 9,4$ eV, onde (c) estados com spin up, configurações $4f_{\uparrow}^6$ e $4f_{\uparrow}^0$, e (d) estados com spin down, configuração $4f_{\downarrow}^0$. TBV designa o topo da banda de valência.

ocupados e desocupado, de aproximadamente 8,2 eV, é causado, principalmente, pela correção no termo de correlação eletrônica introduzida pelo parâmetro U de Hubbard nos orbitais $4f$ da impureza. Os estados com spin down, figuras 5.1 (b) e (d), estão desocupados, apresentam a configuração $4f_{\downarrow}^0$ e formam uma banda larga, ressonante na banda de condução, posicionada energeticamente entre 7,0 e 9,0 eV acima do topo da banda de valência.

Em ambos materiais, o momento magnético dentro da esfera da impureza é $\mu_{\text{Eu}} = 5,9 \mu_B$, enquanto que o momento magnético total é $\mu = 6,0 \mu_B$, mostrando que o estado de oxidação da impureza é Eu^{3+} e o spin efetivo dos centros é $S=3$. Pelos resultados das PDOS podemos perceber que os três elétrons de valência do átomo de Eu, que apresentavam a configuração atômica $5d^1 6s^2 6p^0$, sofrem uma hibridização do tipo $p-d$, a qual é responsável pela ligação entre a impureza de Eu e os quatro átomos de nitrogênio primeiros vizinhos na rede. Os estados eletrônicos associados com estas ligações fazem parte da composição dos estados localizados no topo da banda de valência do material. Comparando os resultados obtidos para esta impureza substitucional nos dois tipos de rede cristalina do GaN, podemos perceber que os campos cristalinos locais são muito semelhantes e que os resultados das estruturas eletrônicas são praticamente idênticos.

Os resultados para os centros de Eu no estado de carga negativo, em ambos materiais, mostram que o momento magnético dentro da esfera da impureza é $\mu_{\text{Eu}} = 6,9 \mu_B$, enquanto que o momento magnético total é $\mu = 7,0 \mu_B$, mostrando que o estado de oxidação da impureza é Eu^{2+} , com configuração eletrônica $4f_{\uparrow}^7 4f_{\downarrow}^0$. O spin efetivo dos centros é $S=7/2$, demonstrando o fraco acoplamento dos elétrons $4f$ com os orbitais dos átomos hospedeiros. Utilizando os valores das energias totais dos centros nos estados de carga neutro e negativo, calculamos a energia de formação da impureza de Eu no sítio do Ga, através da equação

$$\begin{aligned} E_f[(\text{GaN}:\text{Eu}_{\text{Ga}})^q] &= E_T[(\text{GaN}:\text{Eu}_{\text{Ga}})^q] - E_T(\text{GaN}) + \mu_{\text{Ga}} \\ &- \mu_{\text{Eu}} + q(\varepsilon_v + E_F + \delta_q), \end{aligned} \quad (5.1)$$

onde $E_T[(\text{GaN}:\text{Eu}_{\text{Ga}})^q]$ é a energia total da supercélula, no estado de carga q , que contém a impureza, $E_T(\text{GaN})$ é a energia total da supercélula perfeita, μ_{Ga} e μ_{Eu} são os potenciais químicos do Ga e do Eu nas fases metálicas, respectivamente. A energia de Fermi E_F é tomada como a energia do reservatório do qual são transferidas, acrescidas ou retiradas, as q cargas eletrônicas e, convencionalmente, toma-se E_F como sendo zero no topo da faixa de valência (ε_v) e atingindo seu valor máximo no fundo da faixa de condução, ou seja, $0 \leq E_F \leq E_g$, onde E_g é a largura da faixa

de energia proibida do material semiconductor de GaN. Devido à esta escolha de uma referência, devemos incluir explicitamente na equação o valor máximo da energia da banda de valência ε_v , assim como um fator δ_q , que alinha o potencial de referência na supercélula com a impureza, no estado de carga q , com o potencial da supercélula que descreve o cristal composto só por átomos hospedeiros.

A diferença entre os valores das energias de formação dos centros nos estados de carga neutro e negativo fornece os valores dos estados de transição $(0/-)$. Encontramos que eles se localizam em $\varepsilon_v + 2,6$ para o cristal na estrutura zincblenda e em $\varepsilon_v + 3,0$ eV para o cristal na estrutura wurtzita. Estes resultados indicam que a impureza de Eu_{Ga} é aceitadora e introduz um nível de energia de transição $(0/-)$ no gap dos materiais.

Centro Gd_{Ga}

Passando, agora, para o próximo elemento de TR, na tabela periódica, apresentamos nas figuras 5.2 (a) e (b) a estrutura de bandas, nas direções $L \rightarrow \Gamma \rightarrow X$, para os estados com spin up e down, respectivamente, para o sistema c-GaN: Gd_{Ga} , no estado de carga neutro, e nas figuras 5.2 (c) e (d) a estrutura de bandas, nas direções $K \rightarrow \Gamma \rightarrow M$, para os estados com spin up e down, respectivamente, para o centro neutro de w-GaN: Gd_{Ga} . Mostramos, também, na figura 5.2, as PDOS (*Partial Density of States*), projetadas nos orbitais $4f$, $5d$, $6s$ e $6p$ da impureza de Gd. Estes resultados foram obtidos utilizando-se $U_{\text{Gd}} = 6,8$ eV. Os estados eletrônicos que apresentam caráter $4f$ na esfera de Gd, assinalados pelos círculos maiores, são muito localizados e praticamente não são desdobrados pelo campo cristalino.

Os estados com spin up relacionados com o orbital $4f$ do Gd, figuras 5.1 (a) e (c), são bastante localizados, apresentam a configuração $4f_{\uparrow}^7$ e formam uma faixa de energia bastante estreita, ressonante na banda de valência, em aproximadamente 5,0 eV abaixo de seu topo.

Os estados com spin down, figuras 5.2 (b) e (d), estão desocupados, apresentam a configuração $4f_{\downarrow}^0$ e formam uma faixa estreita de energia, ressonante na banda de

Figura 5.2: Estrutura de bandas e PDOS, projetadas nos orbitais $4f$, $5d$, $6s$ e $6p$ da impureza de Gd em GaN, no estado de carga neutro. Os círculos maiores indicam os estados eletrônicos que apresentam caráter $4f$ na esfera de Gd. Para o sistema c-GaN:Gd_{Ga} foram utilizados os valores $U_{\text{Ga}} = 9,5$ eV e $U_{\text{Gd}} = 6,8$ eV, onde (a) estados com spin up, configuração $4f_{\uparrow}^7$, e (b) estados com spin down, configuração $4f_{\downarrow}^0$. Para o sistema w-GaN:Gd_{Ga} foram utilizados os valores $U_{\text{Ga}} = 10,2$ eV e $U_{\text{Gd}} = 6,8$ eV, onde (c) estados com spin up, configuração $4f_{\uparrow}^7$, e (d) estados com spin down, configuração $4f_{\downarrow}^0$. TBV designa o topo da banda de valência.

condução e posicionada energeticamente entre 6,2 e 7,0 eV acima do topo da banda de valência. O desdobramento energético dos estados compostos pelos orbitais $4f_{\uparrow}$, ocupados, e os orbitais $4f_{\downarrow}$, desocupados, é de aproximadamente 11,5 eV. Este desdobramento é causado não só pela correção no termo de correlação eletrônica introduzida pelo parâmetro U de Hubbard nos orbitais $4f$ da impureza de Gd, mas também pelo desdobramento de exchange. Os resultados de nossos cálculos, sem

a introdução da correção U para os orbitais $4f$, mostraram que esta impureza não introduz autoestados no gap do material e que o desdobramento de exchange é de 5,6 eV, onde os estados $4f_{\uparrow}^7$ apresentam, na PDOS, um pico em $\varepsilon_v - 2,3$ eV e os estados $4f_{\downarrow}^0$ em $\varepsilon_v + 3,3$ eV, em concordância com resultados da literatura [78]. Para a impureza de Gd, que apresenta a configuração dos estados $4f$ metade preenchidos e, portanto, um grande desdobramento de exchange, os resultados de cálculos sem a introdução da correção U para os estados $4f$ descreve quantitativamente bem as propriedades eletrônicas dos centros. A localização energética da banda desocupada, ressonante na banda de condução, não permite que o centro seja simulado no estado de carga negativo, pois ao introduzirmos um elétron a mais no sistema, este ocuparia os estados delocalizados que compõem a banda de condução do material e não os estados introduzidos pela impureza.

Em ambos materiais foi obtido que o momento magnético dentro da esfera do Gd é $\mu_{\text{Ga}} = 6,9 \mu_B$, enquanto que o momento magnético total do centro é $\mu = 7,0 \mu_B$, mostrando que o estado de oxidação da impureza é Gd^{3+} . O spin efetivo dos centros é $S=7/2$. Pelos resultados das PDOS podemos perceber que a substituição de um átomo de Ga por um de Gd, nas supercélulas, produz uma hibridização do tipo $p-d$ nos orbitais de valência da impureza, fazendo com que ela se ligue aos quatro átomos de nitrogênio primeiros vizinhos na rede, recompondo as ligações flutuantes deixadas pela vacância de Ga. Estas ligações estão diretamente relacionadas com alguns estados que compõem o topo da banda de valência do material.

Comparando os resultados dos estados eletrônicos da impureza de Gd no sítio do Ga, nos dois tipos de redes cristalinas, podemos perceber que os campos locais são muito semelhantes e que, apesar de na rede cristalina zincblenda o centro apresentar simetria tetraédrica e não trigonal, os resultados das estruturas eletrônicas são praticamente idênticos e mostram que a impureza de Gd não introduz autoestados de energia nem estados de transição no gap do GaN.

Centro Tb_{Ga}

Dando continuidade ao estudo das tendências nas propriedades eletrônicas, com o aumento do número atômico da impureza de TR, passamos à análise dos resultados da impureza de Tb. As figuras 5.3 (a) e (b) mostram a estrutura de bandas, nas direções $L \rightarrow \Gamma \rightarrow X$ para o centro neutro de c-GaN:Tb_{Ga}, para os estados com spin up e down, respectivamente, e as figuras 5.3 (c) e (d) mostram a estrutura de bandas, nas direções $K \rightarrow \Gamma \rightarrow M$ para o centro neutro de w-GaN:Tb_{Ga}, para os estados com spin up e down, respectivamente. A figura 5.3 também mostra as PDOS (*Partial Density of States*), projetadas nos orbitais $4f$, $5d$, $6s$ e $6p$ da impureza de Tb. Estes resultados foram obtidos utilizando-se $U_{\text{Tb}} = 8,3$ eV. Os estados eletrônicos que apresentam caráter $4f$ na esfera de Tb, assinalados pelos círculos maiores, são muito localizados e sofrem pequenos desdobramentos devido ao campo cristalino.

Os estados com spin up relacionados com o orbital $4f$ do Tb, figuras 5.3 (a) e (c), são bastante localizados, apresentam a configuração $4f_{\uparrow}^7$ e formam duas faixas de energia estreitas, ressonantes na banda de valência, em aproximadamente $-5,5$ e $-6,5$ eV, em relação ao topo da banda de valência. Os estados com spin down, figuras 5.3 (b) e (d), compõem duas bandas. Uma delas é ressonante na banda de valência, com configuração $4f_{\downarrow}^1$, apresentando a representação irredutível $a_{1\downarrow}^1$ no campo cristalino do material. Esta banda é bastante larga pois existe uma interação deste estado a_1 com estados do cristal e o maior pico da PDOS está localizado, aproximadamente, em $-2,0$ eV em relação ao topo da banda de valência. A outra banda, composta por estados desocupados, e formados por $t_1 + t_2$ é ressonante na banda de condução e posicionada energeticamente entre $6,0$ e $7,0$ eV acima do topo da banda de valência. A localização energética desta banda desocupada não permite que o centro seja simulado no estado de carga negativo. O desdobramento dos estados compostos pelos orbitais $4f_{\downarrow}$, ocupado e desocupados, em aproximadamente $8,0$ eV, é causado, principalmente, pela correção no termo de correlação eletrônica introduzida pelo parâmetro U de Hubbard nos orbitais $4f$ da impureza de Tb.

Figura 5.3: Estrutura de bandas e PDOS, projetadas nos orbitais $4f$, $5d$, $6s$ e $6p$ da impureza de Tb em GaN, no estado de carga neutro. Os círculos maiores indicam os estados eletrônicos que apresentam caráter $4f$ na esfera de Tb. Para o sistema c-GaN:Tb_{Ga} foram utilizados os valores $U_{\text{Ga}} = 9,5$ eV e $U_{\text{Tb}} = 8,3$ eV, onde (a) estados com spin up, configuração $4f_{\uparrow}^7$, e (b) estados com spin down, configurações $4f_{\downarrow}^1$ e $4f_{\downarrow}^0$. Para o sistema w-GaN:Tb_{Ga} foram utilizados os valores $U_{\text{Ga}} = 10,2$ eV e $U_{\text{Tb}} = 8,3$ eV, onde (c) estados com spin up, configuração $4f_{\uparrow}^7$, e (d) estados com spin down, configurações $4f_{\downarrow}^1$ e $4f_{\downarrow}^0$. TBV designa o topo da banda de valência.

Analisando as PDOS percebemos que a substituição de um átomo de Ga por um de Tb, nas supercélulas, produz uma hibridização do tipo $p-d$ na impureza, a qual é responsável pelas ligações do Tb com os quatro átomos de nitrogênio primeiros vizinhos na rede. Estas ligações produzem estados eletrônicos que compõem o topo da banda de valência do material, juntamente com estados com projeção $4f$.

Em ambos materiais obtivemos que o momento magnético na esfera da im-

pureza é $\mu_{\text{Tb}} = 6,0 \mu_B$, igual ao momento magnético total do centro, mostrando que o estado de oxidação da impureza é Tb^{3+} . O spin efetivo dos centros é $S=3$. Comparando os resultados dos estados da impureza nos dois tipos de rede cristalina podemos perceber que os campos locais apresentam desdobramentos muito semelhantes nos níveis atômicos da impureza, apesar de serem diferentes, ou seja, no c-GaN ele é tetraédrico e no w-GaN ele é trigonal. Os resultados das estruturas eletrônicas são praticamente idênticos, mostrando que a impureza de Tb não introduz autoestados de energia e nem estados de transição no gap do GaN.

Centro Dy_{Ga}

O próximo elemento de TR na tabela periódica é o Dy. As figuras 5.4 (a) e (b) mostram a estrutura de bandas, nas direções $L \rightarrow \Gamma \rightarrow X$ para o centro neutro de c-GaN: Dy_{Ga} , para os estados com spin up e down, respectivamente, e as figuras 5.4 (c) e (d) mostram a estrutura de bandas, nas direções $K \rightarrow \Gamma \rightarrow M$ para o centro neutro de w-GaN: Dy_{Ga} , para os estados com spin up e down, respectivamente. As PDOS (*Partial Density of States*), projetadas nos orbitais $4f$, $5d$, $6s$ e $6p$ da impureza de Dy, também estão mostradas na figura 5.4. Estes resultados foram obtidos utilizando-se $U_{\text{Dy}} = 8,3$ eV. Os estados eletrônicos que apresentam caráter $4f$ na esfera de Dy, assinalados pelos círculos maiores, são localizados e sofrem desdobramentos devido ao campo cristalino.

Os estados com spin up relacionados com o orbital $4f$ do Dy, figuras 5.4 (a) e (c), são bastante localizados, apresentam a configuração $4f_{\uparrow}^7$ e formam uma banda de energia, ressonante na banda de valência, entre $-5,0$ e $-7,0$ eV, em relação ao topo da banda de valência. Os estados com spin down, figuras 5.4 (b) e (d), compõem duas bandas. Uma delas é ressonante na banda de valência, com configuração $4f_{\downarrow}^2$, apresentando a representação irredutível $e_{\downarrow}^2$ no campo cristalino trigonal dos centros. Esta banda é estreita e está localizada, aproximadamente, em $-3,0$ eV em relação ao topo da banda de valência. A outra banda, composta por estados desocupados, é ressonante na banda de condução e posicionada energeticamente entre $4,5$ e $7,0$ eV acima do topo da banda de valência. A localização energética

Figura 5.4: Estrutura de bandas e PDOS, projetadas nos orbitais $4f$, $5d$, $6s$ e $6p$ da impureza de Dy em GaN, no estado de carga neutro. Os círculos maiores indicam os estados eletrônicos que apresentam caráter $4f$ na esfera de Dy. Para o sistema c-GaN:Dy_{Ga} foram utilizados os valores $U_{\text{Ga}} = 9,5$ eV e $U_{\text{Dy}} = 8,3$ eV, onde (a) estados com spin up, configuração $4f_{\uparrow}^7$, e (b) estados com spin down, configurações $4f_{\downarrow}^2$ e $4f_{\downarrow}^0$. Para o sistema w-GaN:Dy_{Ga} foram utilizados os valores $U_{\text{Ga}} = 10,2$ eV e $U_{\text{Dy}} = 8,3$ eV, onde (c) estados com spin up, configuração $4f_{\uparrow}^7$, e (d) estados com spin down, configurações $4f_{\downarrow}^2$ e $4f_{\downarrow}^0$. TBV designa o topo da banda de valência.

desta banda desocupada não permite que o centro seja simulado no estado de carga negativo. O desdobramento dos estados compostos pelos orbitais $4f_{\downarrow}$, ocupados e desocupados, de aproximadamente 8,3 eV, é causado, principalmente, pela correção no termo de correlação eletrônica introduzida pelo parâmetro U de Hubbard nos orbitais $4f$ da impureza de Dy.

Uma análise detalhada das PDOS nos leva a concluir que a substituição de um

átomo de Ga por um de Dy, nas supercélulas, produz uma hibridização do tipo $p-d$ na impureza, a qual é responsável pelas ligações do Dy com os quatro átomos de nitrogênio primeiros vizinhos na rede. Estas ligações produzem estados eletrônicos que compõem o topo da banda de valência do material.

Em ambos materiais obtivemos que o momento magnético na esfera da impureza é $\mu_{\text{Dy}} = 5,0 \mu_B$, igual ao momento magnético total do centro, mostrando que o estado de oxidação da impureza é Dy^{3+} . O spin efetivo dos centros é $S=5/2$. Comparando os resultados dos estados da impureza nos dois tipos de rede cristalina podemos perceber que os campos locais são muito semelhantes e que os resultados das estruturas eletrônicas são praticamente idênticos, mostrando que a impureza de Dy não introduz autoestados de energia e nem estados de transição no gap do GaN.

Centro Ho_{Ga}

Apresentamos, agora, os resultados da impureza de Ho, mostrando na figura 5.5 (a) e (b) a estrutura de bandas, nas direções $L \rightarrow \Gamma \rightarrow X$ para o centro neutro de c-GaN: Ho_{Ga} , para os estados com spin up e down, respectivamente, e nas figuras 5.5 (c) e (d) a estrutura de bandas, nas direções $K \rightarrow \Gamma \rightarrow M$ para o centro neutro de w-GaN: Ho_{Ga} , para os estados com spin up e down, respectivamente. Mostramos, também, na figura 5.5 as PDOS (*Partial Density of States*), projetadas nos orbitais $4f$, $5d$, $6s$ e $6p$ da impureza de Ho. Estes resultados foram obtidos utilizando-se $U_{\text{Ho}} = 8,3$ eV. Os estados eletrônicos que apresentam caráter $4f$ na esfera de Ho, assinalados pelos círculos maiores, são muito localizados e sofrem desdobramentos devido ao campo cristalino.

Os estados com spin up relacionados com o orbital $4f$ do Ho, figuras 5.5 (a) e (c), são bastante localizados, apresentam a configuração $4f_{\uparrow}^7$ e formam duas bandas estreitas ressonantes na banda de valência, localizadas em $-5,8$ e $-6,8$ eV, em relação ao topo da banda de valência. Os estados com spin down, figuras 5.5 (b) e (d), compõem duas bandas. Uma delas é ressonante na banda de valência, com configuração $4f_{\downarrow}^3$, apresentando a composição das representações irredutíveis $a_{2\downarrow}^1 e_{\downarrow}^2$

Figura 5.5: Estrutura de bandas e PDOS, projetadas nos orbitais $4f$, $5d$, $6s$ e $6p$ da impureza de Ho em GaN, no estado de carga neutro. Os círculos maiores indicam os estados eletrônicos que apresentam caráter $4f$ na esfera de Ho. Para o sistema c-GaN:Ho_{Ga} foram utilizados os valores $U_{\text{Ga}} = 9,5$ eV e $U_{\text{Ho}} = 8,3$ eV, onde (a) estados com spin up, configuração $4f_{\uparrow}^7$, e (b) estados com spin down, configurações $4f_{\downarrow}^3$ e $4f_{\downarrow}^0$. Para o sistema w-GaN:Ho_{Ga} foram utilizados os valores $U_{\text{Ga}} = 10,2$ eV e $U_{\text{Ho}} = 8,3$ eV, onde (c) estados com spin up, configuração $4f_{\uparrow}^7$, e (d) estados com spin down, configurações $4f_{\downarrow}^3$ e $4f_{\downarrow}^0$. TBV designa o topo da banda de valência.

($\equiv t_{1\downarrow}^3$) no campo cristalino trigonal dos centros. Esta banda é muito estreita e está localizada, aproximadamente, em $-3,8$ eV em relação ao topo da banda de valência. A outra banda, composta por estados desocupados, é estreita e ressonante na banda de condução, posicionada energeticamente entre $5,0$ e $6,0$ eV acima do topo da banda de valência. A localização energética desta banda desocupada não permite

que o centro seja simulado no estado de carga negativo. O desdobramento dos estados compostos pelos orbitais $4f_{\downarrow}$, ocupados e desocupados, de aproximadamente 9,0 eV, é causado, principalmente, pela correção no termo de correlação eletrônica introduzida pelo parâmetro U de Hubbard nos orbitais $4f$ da impureza de Ho.

Analisando os resultados das PDOS percebemos que a substituição de um átomo de Ga por um de Ho, nas supercélulas, produz uma hibridização do tipo $p-d$ na impureza, a qual é responsável pelas ligações do Ho com os quatro átomos de nitrogênio primeiros vizinhos na rede, recompondo as ligações flutuantes deixadas pela remoção do átomo de Ga. Estas ligações produzem estados eletrônicos que compõem o topo da banda de valência do material, juntamente com as projeções de estados com projeções do tipo $4f_{\downarrow}$ da impureza.

O valor para o momento magnético na esfera da impureza, em ambos materiais, é $\mu_{\text{Ho}} = 4,0\mu_B$, igual ao momento magnético total do centro, mostrando que o estado de oxidação da impureza é Ho^{3+} . O spin efetivo dos centros é $S=2$. Comparando os resultados dos estados da impureza nos dois tipos de rede cristalina podemos perceber que os campos locais são muito semelhantes e que os resultados das estruturas eletrônicas são praticamente idênticos, mostrando que a impureza de Ho não introduz autoestados de energia e nem estados de transição no gap do GaN.

Centro Er_{Ga}

A penúltima impureza que estudamos, na série dos elementos de TR da tabela periódica, é a de Er. Os resultados das modificações introduzidas pela impureza substitucional de Er, no sítio do Ga, na estrutura de bandas do GaN está mostrada na figura 5.6, onde em (a) e (b) apresentamos a estrutura eletrônica, nas direções $L \rightarrow \Gamma \rightarrow X$ para o centro neutro de c-GaN: Er_{Ga} , para os estados com spin up e down, respectivamente, e em (c) e (d) mostramos a estrutura de bandas, nas direções $K \rightarrow \Gamma \rightarrow M$ para o centro neutro de w-GaN: Er_{Ga} , para os estados com spin up e down, respectivamente. Nesta figura também estão apresentadas as PDOS (*Partial Density of States*), projetadas nos orbitais $4f$, $5d$, $6s$ e $6p$ da

impureza de Er. Estes resultados foram obtidos utilizando-se $U_{\text{Er}} = 8,4$ eV. Os estados eletrônicos que apresentam caráter $4f$ na esfera de Er estão assinalados pelos círculos maiores na estrutura de bandas.

Figura 5.6: Estrutura de bandas e PDOS, projetadas nos orbitais $4f$, $5d$, $6s$ e $6p$ da impureza de Er em GaN, no estado de carga neutro. Os círculos maiores indicam os estados eletrônicos que apresentam caráter $4f$ na esfera de Er. Para o sistema c-GaN:Er_{Ga} foram utilizados os valores $U_{\text{Ga}} = 9,5$ eV e $U_{\text{Er}} = 8,4$ eV, onde (a) estados com spin up, configuração $4f_{\uparrow}^7$, e (b) estados com spin down, configurações $4f_{\downarrow}^4$ e $4f_{\downarrow}^0$. Para o sistema w-GaN:Tb_{Ga} foram utilizados os valores $U_{\text{Ga}} = 10,2$ eV e $U_{\text{Er}} = 8,4$ eV, onde (c) estados com spin up, configuração $4f_{\uparrow}^7$, e (d) estados com spin down, configurações $4f_{\downarrow}^4$ e $4f_{\downarrow}^0$. TBV designa o topo da banda de valência.

A substituição de um átomo de Ga por um de Er, nas supercélulas, introduz níveis de energia bastante localizados, com caráter de orbital $4f$ do Er, na estrutura de bandas do cristal, sendo que estes estados apresentam desdobramentos devido

ao campo cristalino. Os estados com spin up relacionados com o orbital $4f$ do Er, figuras 5.6 (a) e (c), são bastante localizados, apresentam a configuração $4f_{\uparrow}^7$ e formam duas bandas estreitas ressonantes na banda de valência. A mais profunda, localizada em $-6,8$ eV, em relação ao topo da banda de valência, apresenta a configuração $t_{1\uparrow}^3 (a_{2\uparrow}^1 e_{\uparrow}^2)$ na simetria tetraédrica do centro no c-GaN (na simetria trigonal do centro no w-GaN), enquanto que a banda localizada em $-5,8$ eV, em relação ao topo da banda de valência, apresenta a configuração $a_{1\uparrow}^1 t_{2\uparrow}^3 (2a_{1\uparrow}^1 e_{\uparrow}^2)$ na simetria tetraédrica do centro no c-GaN (na simetria trigonal do centro no w-GaN).

Os estados com spin down, figuras 5.6 (b) e (d), compõem duas bandas. Uma delas é ressonante na banda de valência, com configuração $4f_{\downarrow}^4$, apresentando a composição das representações irredutíveis $a_{1\downarrow}^1 t_{2\downarrow}^3 (2a_{1\downarrow}^1 e_{\downarrow}^2)$ na simetria tetraédrica do centro no c-GaN (na simetria trigonal do centro no w-GaN). Esta banda é estreita e está localizada, aproximadamente, entre 3,5 e 5,0 eV, abaixo do TBV, para o cristal cúbico e centrada em $-4,3$ eV, em relação ao TBV, para o cristal hexagonal. A outra banda associada aos estados com spin down, composta por estados desocupados, é bastante estreita e ressonante na banda de condução, para o cristal cúbico, e está posicionada energeticamente em 5,0 eV acima do TBV, enquanto que no cristal hexagonal ela é mais larga e mais delocalizada, posicionada entre 4,5 e 6,0 eV acima do topo da banda de valência. A localização energética destas bandas desocupadas não permite que o centro Er_{Ga} seja simulado no estado de carga negativo. O desdobramento dos estados compostos pelos orbitais $4f_{\downarrow}$, ocupados e desocupados, de aproximadamente 9,0 eV, é causado, principalmente, pela correção no termo de correlação eletrônica introduzida pelo parâmetro U de Hubbard nos orbitais $4f$ da impureza de Er.

Analisando as PDOS percebemos que a substituição de um átomo de Ga por um de Er, nas supercélulas, produz uma hibridização do tipo $p-d$ na impureza, a qual é responsável pelas ligações do Er com os quatro átomos de nitrogênio primeiros vizinhos na rede, recompondo as ligações flutuantes deixadas pela remoção do átomo de Ga. Estas ligações produzem estados eletrônicos que compõem o topo da banda de valência do material.

Em ambos materiais, o valor para o momento magnético na esfera da impureza é $\mu_{\text{Er}} = 3,0 \mu_B$, igual ao momento magnético total do centro, mostrando que o estado de oxidação da impureza é Er^{3+} , levando ao spin efetivo $S=3/2$ para os centros. Comparando os resultados dos estados da impureza nos dois tipos de rede cristalina podemos perceber que os campos locais são semelhantes, apesar de as simetrias locais serem diferentes, e que os resultados das estruturas eletrônicas são praticamente idênticos no sentido de que a impureza de Er não introduz autoestados de energia e nem estados de transição no gap do GaN.

Centro Tm_{Ga}

A última impureza de TR que estudamos, na série dos lantanídeos, é a impureza de Tm substituindo um átomo de Ga na rede do GaN, no estado de carga neutro. Nossos resultados da estrutura eletrônica destes centros estão mostrados na figura 5.7, onde em (a) e (b) apresentamos a estrutura de bandas nas direções $L \rightarrow \Gamma \rightarrow X$ para o centro neutro de c-GaN: Tm_{Ga} , para os estados com spin up e down, respectivamente. Nas figuras 5.7 (c) e (d) mostramos os resultados da estrutura de bandas nas direções $K \rightarrow \Gamma \rightarrow M$ para o centro neutro de w-GaN: Er_{Ga} , para os estados com spin up e down, respectivamente. Os estados eletrônicos que apresentam projeções de caráter $4f$ na esfera de Tm estão assinalados pelos círculos maiores. Estão mostradas, também, na figura 5.7 as PDOS (*Partial Density of States*), projetadas nos orbitais $4f$, $5d$, $6s$ e $6p$ da impureza de Tm. Todos estes resultados foram obtidos utilizando-se $U_{\text{Tm}} = 8,4 \text{ eV}$.

A substituição de um átomo de Ga por um de Tm, nas supercélulas, introduz níveis de energia bastante localizados, com caráter de orbital $4f$ do Tm, na estrutura de bandas do cristal, sendo que estes estados apresentam desdobramentos devido ao campo cristalino.

Os estados com spin up relacionados com o orbital $4f$ do Tm, figuras 5.7 (a) e (c), são bastante localizados, apresentam a configuração $4f_{\uparrow}^7$ e formam bandas estreitas ressonantes na banda de valência. Na estrutura cristalina zincblenda, figura 5.7 (a), como a simetria do centro é ortorrômbica, existem mais estados eletrônicos

Figura 5.7: Estrutura de bandas e PDOS, projetadas nos orbitais $4f$, $5d$, $6s$ e $6p$ da impureza de Tm em GaN, no estado de carga neutro. Os círculos maiores indicam os estados eletrônicos que apresentam caráter $4f$ na esfera de Tm. Para o sistema c-GaN:Tm_{Ga} foram utilizados, para os parâmetros de correção de Hubbard, os valores $U_{\text{Ga}} = 9,5$ eV e $U_{\text{Tm}} = 8,4$ eV, onde (a) estados com spin up, configuração $4f_{\uparrow}^7$, e (b) estados com spin down, configurações $4f_{\downarrow}^5$ e $4f_{\downarrow}^0$. Para o sistema w-GaN:Tm_{Ga} foram utilizados os valores $U_{\text{Ga}} = 10,2$ eV e $U_{\text{Tm}} = 8,4$ eV, onde (c) estados com spin up, configuração $4f_{\uparrow}^7$, e (d) estados com spin down, configurações $4f_{\downarrow}^5$ e $4f_{\downarrow}^0$. TBV designa o topo da banda de valência.

com características do orbital $4f$ do que na estrutura cristalina wurtzita, figura 5.7 (c), devido aos diferentes desdobramentos devido ao campo cristalino. Entretanto, a largura desta banda, em ambas fases do cristal de GaN, é praticamente a mesma e apresenta o valor de $2,5$ eV. Os estados estão posicionados entre $5,0$ e $7,5$ eV abaixo do TBV.

Os estados com spin down, figuras 5.7 (b) e (d), compõem bandas ocupadas,

ressonantes na banda de valência, com configuração $4f_{\downarrow}^5$, e bandas desocupadas, ressonantes na banda de condução. A banda ocupada, no cristal zincblenda, tem uma largura de aproximadamente 1,5 eV, estando posicionada energeticamente entre 4,0 e 5,5 eV abaixo do TBV. No cristal wurtzita os estados ocupados com spin down, figura 5.7 (b), formam duas bandas ressonantes na banda de valência, uma centrada em $-3,8$ eV e outra em $-5,3$ eV em relação ao TBV. A outra banda associada aos estados com spin down, composta por estados desocupados, é bastante estreita para o cristal na estrutura wurtzita, figura 5.7 (d), e está posicionada energeticamente em 4,0 eV acima do TBV, enquanto que no cristal na estrutura zincblenda ela é mais larga e está posicionada entre 3,5 e 4,5 eV acima do topo da banda de valência. A localização energética destas bandas desocupadas não permite que o centro Tm_{Ga} seja simulado no estado de carga negativo.

O desdobramento dos estados compostos pelos orbitais $4f_{\downarrow}$, ocupados e desocupados, de aproximadamente 8,0 eV, é causado, principalmente, pela correção no termo de correlação eletrônica introduzida pelo parâmetro U de Hubbard nos orbitais $4f$ da impureza de Tm.

De acordo com os resultados das PDOS, podemos perceber que os estados que compõem o topo da banda de valência apresentam projeções nos orbitais d e p da impureza, indicando que a substituição de um átomo de Ga por um de Tm, nas supercélulas, produz uma hibridização do tipo $p-d$ na impureza, a qual é responsável pelas ligações do Tm com os quatro átomos de nitrogênio primeiros vizinhos na rede, recompondo perfeitamente as ligações flutuantes deixadas pela remoção do átomo de Ga.

Em ambos materiais, obtivemos para o momento magnético na esfera da impureza o valor $\mu_{\text{Tm}} = 2,0 \mu_B$, igual ao momento magnético total do centro, mostrando que o estado de oxidação da impureza é Tm^{3+} . O spin efetivo dos sistemas é $S=1$. Comparando os resultados dos estados da impureza, na estrutura de bandas, nos dois tipos de redes cristalinas, podemos perceber que os campos locais são semelhantes, apesar de as simetrias locais serem diferentes, e que os resultados das estruturas eletrônicas são praticamente idênticos no sentido de que a impureza

de Tm não introduz autoestados de energia e nem estados de transição no gap do GaN.

5.3 Impurezas de Terras Raras em ZnO

Nesta seção apresentamos nossos resultados das propriedades das impurezas de TR substitucionais no sítio do cátion (Zn) no cristal hexagonal de ZnO, analisando e entendendo as modificações causadas por elas nas estruturas cristalinas e de bandas do cristal. Utilizando a metodologia descrita no capítulo 2, determinamos os parâmetros U de Hubbard para os orbitais $4f$ das impurezas substitucionais de TR em ZnO, no sítio do Zn, cujos valores estão mostrados na tabela 5.3, para TR = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm. A tabela mostra, também, o valor obtido para o parâmetro U para os orbitais $3d$ dos átomos de Zn, além da configuração eletrônica destes orbitais.

Tabela 5.3: Valores dos parâmetros U de Hubbard, obtidos através de um processo autoconsistente, para os orbitais $4f$ das impurezas de TR em ZnO, onde TR = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm. A tabela mostra, também, o valor de U obtido para os orbitais $3d$ dos átomos de Zn, além da configuração eletrônica destes orbitais.

Sistema	U (eV)	Orbital
ZnO	7,6	$3d^{10}$
ZnO:Eu _{Zn}	6,8	$4f^6$
ZnO:Gd _{Zn}	5,9	$4f^7$
ZnO:Tb _{Zn}	5,3	$4f^8$
ZnO:Dy _{Zn}	5,4	$4f^9$
ZnO:Ho _{Zn}	5,4	$4f^{10}$
ZnO:Er _{Zn}	5,4	$4f^{11}$
ZnO:Tm _{Zn}	5,4	$4f^{12}$

5.3.1 Propriedades Estruturais

Nesta seção vamos analisar as mudanças estruturais locais causadas pela introdução das impurezas, que causam relaxações e distorções da rede nas suas cercanias, modificando principalmente, em relação às distâncias cristalinas, as distâncias de ligação entre os íons de terra rara e os átomos de O primeiros vizinhos na rede. A tabela 5.4 mostra estas distâncias para os centros em estado de carga positivo, com excessão do centro de Eu, que pôde ser simulado, também, no estado de carga neutro. Para comparação, a tabela mostra, também, as distâncias entre primeiros vizinhos no cristais composto somente por átomos hospedeiros, onde, neste caso, TR indica o átomo de Zn.

Tabela 5.4: Simetria dos centros $\text{ZnO:TR}_{\text{Zn}}$ e distâncias de ligação entre as impurezas de TR e seus quatro átomos de O primeiros vizinhos na rede ($d_{\text{TR-O}}$). Para o caso do sistemas perfeito, TR significa o átomo de Zn.

Sistema	simetria	$d_{\text{TR-O}_1}$ (Å)	$d_{\text{TR-O}_2}$ (Å)	$d_{\text{TR-O}_3}$ (Å)	$d_{\text{TR-O}_4}$ (Å)
ZnO	C_{3v}	2,000	2,000	2,000	2,006
$(\text{ZnO:Eu}_{\text{Zn}})^0$	C_{3v}	2,285	2,285	2,285	2,318
$\text{ZnO:Eu}_{\text{Zn}}$	C_{3v}	2,182	2,182	2,182	2,212
$\text{ZnO:Gd}_{\text{Zn}}$	C_{3v}	2,172	2,172	2,172	2,205
$\text{ZnO:Tb}_{\text{Zn}}$	C_{3v}	2,156	2,156	2,156	2,186
$\text{ZnO:Dy}_{\text{Zn}}$	C_{3v}	2,143	2,143	2,143	2,184
$\text{ZnO:Ho}_{\text{Zn}}$	C_{3v}	2,135	2,135	2,135	2,153
$\text{ZnO:Er}_{\text{Zn}}$	C_{3v}	2,122	2,122	2,122	2,153
$\text{ZnO:Tm}_{\text{Zn}}$	C_{3v}	2,113	2,113	2,113	2,149

Para os centros, no estado de carga positivo, a simetria pontual é mantida e a introdução da impureza de TR causa uma relaxação para fora, fazendo com que a distância de ligação entre a impureza e seus três átomos primeiros vizinhos passe

a ser da ordem de 9-11% maior que o valor da distância de ligação Zn-O no cristal formado só por átomos hospedeiros. A tendência observada é que o aumento da ligação TR-O é inversamente proporcional ao número atômico da impureza, ou seja, quanto menor o número atômico, maior o aumento nas distâncias de ligação TR-O. Para o centro de $(\text{ZnO:Eu}_{\text{Zn}})^0$, os aumentos nas distâncias de ligação são um pouco maiores.

5.3.2 Propriedades Eletrônicas

Passaremos, agora, a apresentar os resultados das propriedades eletrônicas dos centros de impurezas de TR em ZnO, os quais foram obtidos através de simulações onde introduzimos correções U de Hubbard para os orbitais $3d$ dos átomos de Zn, onde $U_{\text{Zn}} = 7,6$ eV, e para os orbitais $4f$ dos átomos de TR, utilizando os valores mostrados na tabela 5.3. A substituição de um dos átomos de Zn por um de TR, nas supercélulas que simulam os cristais, introduz níveis de energia bastante localizados, com caráter de orbital $4f$ do átomo de TR, na estrutura de bandas do cristal. Todas as impurezas apresentam o estado de oxidação TR^{+3} , sendo somente estáveis no estado de carga positivo, ou seja, todos os centros se comportam como centros doadores. Para a maioria dos centros, nenhum dos estados de energia se posiciona na região proibida do material. O único centro que pôde ser simulado no estado de carga neutro foi o de Eu.

Centro Eu_{Zn}

Iniciando com os resultados das propriedades eletrônicas da impureza de Eu, as figuras 5.8 (a) e (b) mostram a estrutura de bandas, nas direções $\text{K} \rightarrow \Gamma \rightarrow \text{M}$ para o centro positivo de $\text{ZnO:Eu}_{\text{Zn}}$, para os estados com spin up e down, respectivamente. A figura mostra, também, as PDOS (*Partial Density of States*), projetadas nos orbitais $4f$, $5d$, $6s$ e $6p$ da impureza de Eu. Estes resultados foram obtidos utilizando-se $U_{\text{Eu}} = 6,8$ eV.

Os estados eletrônicos que apresentam caráter $4f$ na esfera de Eu estão assinalados pelos círculos maiores. Os estados com spin up, figura 5.8 (a), são bastante

Figura 5.8: Estrutura de bandas e PDOS, projetadas nos orbitais $4f$, $5d$, $6s$ e $6p$ da impureza de Eu em ZnO, no estado de carga positivo. Os círculos maiores indicam os estados eletrônicos que apresentam caráter $4f$ na esfera de Eu. Os valores utilizados para os parâmetros de Hubbard foram $U_{\text{Zn}} = 7,6$ eV e $U_{\text{Eu}} = 6,8$ eV, onde (a) estados com spin up, configurações $4f_{\uparrow}^6$ e $4f_{\uparrow}^0$, e (b) estados com spin down, configuração $4f_{\downarrow}^0$. TBV designa o topo da banda de valência.

localizados, apresentam a configuração $4f_{\uparrow}^6$ e formam uma banda estreita, ressonante na banda de valência. Estes estados $4f$ sofrem um pequeno desdobramento devido ao campo cristalino trigonal (C_{3v}), se desdobrando em estados com as representações irredutíveis $a_{1\uparrow}^1 + a_{2\uparrow}^1 + 2e_{\uparrow}^2$. A posição energética dessa banda está, aproximadamente, entre $-3,8$ e $-4,8$ eV, em relação ao topo da banda de valência. O outro orbital com spin up está desocupado, configuração $4f_{\uparrow}^0$, o qual apresenta uma representação irredutível $a_{1\uparrow}^0$. Sua posição energética é ressonante com o fundo da banda de condução, interagindo com o estado não degenerado que compõe o fundo da banda de condução. Esta banda estreita apresenta maior caráter $4f$ nos pontos K e M. A localização energética desta banda permite que o centro de impureza seja simulado no estado de carga neutro. O desdobramento dos estados compostos pelos orbitais $4f_{\uparrow}$, ocupados e desocupados, de aproximadamente $6,2$ eV, é causado, principalmente, pela correção no termo de correlação eletrônica introduzida pelo parâmetro U de Hubbard nos orbitais $4f$ da impureza de Eu.

Os estados com spin down, figura 5.8 (b), estão desocupados, apresentam a con-

figuração $4f_{\downarrow}^0$ e formam uma banda ressonante na banda de condução, posicionada energeticamente entre 6,5 e 7,5 eV acima do topo da banda de valência.

O valor encontrado para o momento magnético na esfera da impureza é de $\mu_{\text{Eu}} = 5,9 \mu_B$, enquanto o do momento magnético total é de $\mu = 6,0 \mu_B$, mostrando que o estado de oxidação da impureza, para o centro no estado de carga positivo, é Eu^{3+} e o spin efetivo do centro é $S=3$. Pelos resultados das PDOS podemos perceber que os dois elétrons de valência que sobram no átomo de Eu, sofrem uma hibridização do tipo $p-d-f$, a qual é responsável pela ligação entre a impureza de Eu e os quatro átomos de oxigênio primeiros vizinhos na rede. Os estados eletrônicos associados com estas ligações estão representados por uma densidade de estados parcial, na esfera de Eu, localizada na banda de valência do material.

Os resultados para o centro de Eu no estado de carga neutro, $(\text{ZnO:Eu}_{\text{Zn}})^0$, mostram que o momento magnético na esfera da impureza é $\mu_{\text{Eu}} = 6,9 \mu_B$, enquanto o momento magnético total do centro é $\mu = 7,0 \mu_B$, mostrando que o estado de oxidação da impureza, para o centro no estado de carga neutro, é Eu^{2+} , configuração eletrônica $4f_{\uparrow}^7 4f_{\downarrow}^0$, e o spin efetivo do sistema é $S=7/2$. Utilizando os valores das energias totais dos centros nos estados de carga positivo e neutro, calculamos a energia de formação da impureza de Eu no sítio do Zn, através da equação

$$\begin{aligned} E_f[(\text{ZnO:Eu}_{\text{Zn}})^q] &= E_T[(\text{ZnO:Eu}_{\text{Zn}})^q] - E_T(\text{ZnO}) + \mu_{\text{Zn}} \\ &- \mu_{\text{Eu}} + q(\varepsilon_v + E_F + \delta_q), \end{aligned} \quad (5.2)$$

onde $E_T[(\text{ZnO:Eu}_{\text{Zn}})^q]$ é a energia total da supercélula, no estado de carga q , que contém a impureza, $E_T(\text{ZnO})$ é a energia total da supercélula composta somente por átomos hospedeiros, μ_{Zn} e μ_{Eu} são os potenciais químicos do Zn e do Eu nas fases metálicas, respectivamente. A definição dos outros termos da equação já foi feita anteriormente, na equação (5.1).

A diferença entre os valores das energias de formação dos centros nos estados de carga positivo e neutro fornece o valor do estado de transição $(+/0)$. Encontramos que ele se localiza em $\varepsilon_v + 3,1$ eV. Este resultado indica que a impureza de Eu_{Zn} é

uma impureza doadora e que introduz um nível de energia de transição (+/0) no gap do material. Experiências de fotoluminescência no sistema ZnO:Eu obtiveram que este centro atua como um semiconductor do tipo- n e que a energia de ativação é de 0,2 eV [148]. Utilizando o valor experimental de 3,4 eV para o gap do ZnO, podemos obter do nosso resultado que o centro ZnO:Eu_{Zn} introduz um nível doador localizado em $\varepsilon_c - 0,3$ eV, onde ε_c designa o fundo da banda de condução, em bom acordo com os resultados da energia de ativação encontrada pelas experiências de fotoluminescência.

Centro Gd_{Zn}

Passando, agora, para a impureza de Gd, apresentamos nas figuras 5.9 (a) e (b) a estrutura de bandas, nas direções $K \rightarrow \Gamma \rightarrow M$ para o centro positivo de ZnO:Gd_{Zn}, para os estados com spin up e down, respectivamente. Os estados eletrônicos que apresentam caráter $4f$ na esfera de Gd estão assinalados pelos círculos maiores. A figura mostra, também, as PDOS (*Partial Density of States*), projetadas nos orbitais $4f$, $5d$, $6s$ e $6p$ da impureza de Gd. Estes resultados foram obtidos utilizando-se $U_{Gd} = 5,9$ eV.

Os estados com spin up relacionados com o orbital $4f$ do Gd, figura 5.9 (a), são bastante localizados, apresentam a configuração $4f_{\uparrow}^7$ e formam uma banda estreita, ressonante na banda de valência em aproximadamente $-5,0$ eV, em relação ao seu topo. Podemos observar, também, que estes orbitais, juntamente com os estados de valência $6p$ e $5d$ do Gd, fazem parte da composição da banda de valência do material, pois recompõem as ligações flutuantes deixadas pela vacância de Zn.

Os estados com spin down, figura 5.9 (b), estão desocupados, apresentam a configuração $4f_{\downarrow}^0$ e formam uma banda ressonante na banda de condução, posicionada energeticamente entre 5,5 e 6,5 eV acima do topo da banda de valência, na mesma posição energética que a banda anti-ligante do orbital $5d$. O desdobramento energético dos estados compostos pelos orbitais $4f_{\uparrow}$, ocupados, e os orbitais $4f_{\downarrow}$, desocupados, de aproximadamente 11,8 eV, é causado, principalmente, pela correção no termo de correlação eletrônica introduzida pelo parâmetro U de Hub-

Figura 5.9: Estrutura de bandas e PDOS, projetadas nos orbitais $4f$, $5d$, $6s$ e $6p$ da impureza de Gd em ZnO, no estado de carga positivo. Os círculos maiores indicam os estados eletrônicos que apresentam caráter $4f$ na esfera de Gd. Os valores utilizados para os parâmetros de Hubbard foram $U_{\text{Zn}} = 7,6$ eV e $U_{\text{Gd}} = 5,9$ eV, onde (a) estados com spin up, configurações $4f_{\uparrow}^7$, e (b) estados com spin down, configuração $4f_{\downarrow}^0$. TBV designa o topo da banda de valência.

bard nos orbitais $4f$ da impureza de Gd.

O momento magnético na esfera da impureza é $\mu_{\text{Gd}} = 6,9\mu_B$, enquanto o momento magnético total do centro é $\mu = 7,0\mu_B$, mostrando que o estado de oxidação da impureza, para o centro no estado de carga positivo, é Gd^{3+} e o spin efetivo do sistema é $S=7/2$. Pelos resultados das PDOS podemos perceber que os dois elétrons de valência que sobram no átomo de Gd, sofrem uma hibridização do tipo $p-d-f$, a qual é responsável pela ligação entre a impureza de Gd e os quatro átomos de oxigênio primeiros vizinhos na rede. Os resultados da estrutura eletrônica mostram que a impureza de Gd_{Zn} só é estável no estado de carga positivo e não introduz autoestados de energia e nem estados de transição no gap do ZnO.

Centro Tb_{Zn}

Passando, agora, para a análise dos resultados do próximo elemento de TR, na tabela periódica, apresentamos nas figuras 5.10 (a) e (b) a estrutura de bandas, nas direções $\text{K} \rightarrow \Gamma \rightarrow \text{M}$, para o centro positivo de $\text{ZnO:Tb}_{\text{Zn}}$, para os estados

com spin up e down, respectivamente, onde os estados eletrônicos que apresentam caráter $4f$ na esfera de Tb estão assinalados pelos círculos maiores. A figura mostra, também, as PDOS (*Partial Density of States*), projetadas nos orbitais $4f$, $5d$, $6s$ e $6p$ da impureza de Tb. Estes resultados foram obtidos utilizando-se $U_{\text{Tb}} = 5,3$ eV.

Figura 5.10: Estrutura de bandas e PDOS, projetadas nos orbitais $4f$, $5d$, $6s$ e $6p$ da impureza de Tb em ZnO, no estado de carga positivo. Os círculos maiores indicam os estados eletrônicos que apresentam caráter $4f$ na esfera de Tb. Os valores utilizados para os parâmetros de Hubbard foram $U_{\text{Zn}} = 7,6$ eV e $U_{\text{Tb}} = 5,3$ eV, onde (a) estados com spin up, configurações $4f_{\uparrow}^7$, e (b) estados com spin down, configuração $4f_{\downarrow}^6$. TBV designa o topo da banda de valência.

Os estados com spin up relacionados com o orbital $4f$ do Tb, figura 5.10(a), são bastante localizados, apresentam a configuração $4f_{\uparrow}^7$ e formam duas bandas estreitas ressonantes na banda de valência, localizadas em $-4,0$ e $-5,3$ eV, em relação ao topo da banda de valência. A banda em $-5,5$ eV é composta por estados com as representações irreduzíveis $a_{2\uparrow}^1 a_{1\uparrow}^1 2e_{\uparrow}^2 (\equiv t_{1\uparrow}^3 t_{2\uparrow}^3)$ e a banda em $-3,5$ eV apresenta a composição da representação irreduzível $a_{1\uparrow}^1$, mostrando que o campo cristalino trigonal praticamente não quebra a degenerescência dos estados t_1 e t_2 , mas o desdobramento entre estes e o estado eletrônico com simetria a_1 tem um valor de aproximadamente $2,0$ eV.

Os estados com spin down, figura 5.10 (b), compõem duas bandas. Uma delas

está ocupada e é ressonante na banda de valência, com configuração $4f_{\downarrow}^1$, apresentando a composição da representação irredutível $a_{1\downarrow}^1$ no campo cristalino trigonal do centro. Esta banda é estreita com um pico em -0,8 eV em relação ao topo da banda de valência. A outra banda, composta por estados desocupados, é ressonante na banda de condução e posicionada energeticamente entre 4,0 e 5,5 eV acima do topo da banda de valência. A localização energética desta banda desocupada não permite que o centro seja simulado no estado de carga neutro. O desdobramento dos estados compostos pelos orbitais $4f_{\downarrow}$, ocupado e desocupados, de aproximadamente 5,0 eV, é causado, principalmente, pela correção no termo de correlação eletrônica introduzida pelo parâmetro U de Hubbard nos orbitais $4f$ da impureza de Tb.

Analisando as PDOS percebemos que a substituição de um átomo de Zn por um de Tb, nas supercélulas, produz uma hibridização do tipo $p-d-f$ na impureza, a qual é responsável pelas ligações do Tb com os quatro átomos de oxigênio primeiros vizinhos na rede, recompondo as ligações flutuantes deixadas pela remoção do átomo de Zn. Estas ligações estão relacionados com estados eletrônicos que compõem o topo da banda de valência do material, e são ressonantes com as projeções nos orbitais $4f_{\downarrow}$.

O momento magnético na esfera da impureza é $\mu_{\text{Tb}} = 5,9 \mu_B$, enquanto o momento magnético total do centro é $\mu = 6,0 \mu_B$, mostrando que o estado de oxidação da impureza, para centro no estado de carga positivo, é Tb^{3+} e o spin efetivo do sistema é $S=3$. Os resultados da estrutura eletrônica mostram que a impureza de Tb_{Zn} só é estável no estado de carga positivo e não introduz autoestados de energia e nem estados de transição no gap do ZnO.

Centro ZnO:Dy_{Zn}

Para analisar os resultados da impureza de Dy, apresentamos nas figuras 5.11 (a) e (b) a estrutura de bandas, nas direções $K \rightarrow \Gamma \rightarrow M$, para o centro positivo de $\text{ZnO:Dy}_{\text{Zn}}$, para os estados com spin up e down, respectivamente, onde os estados eletrônicos que apresentam caráter $4f$ na esfera de Dy estão assinalados pelos

círculos maiores. A figura mostra, também, as PDOS (*Partial Density of States*), projetadas nos orbitais $4f$, $5d$, $6s$ e $6p$ da impureza de Dy. Estes resultados foram obtidos utilizando-se $U_{\text{Dy}} = 5,4$ eV.

Figura 5.11: Estrutura de bandas e PDOS, projetadas nos orbitais $4f$, $5d$, $6s$ e $6p$ da impureza de Dy em ZnO, no estado de carga positivo. Os círculos maiores indicam os estados eletrônicos que apresentam caráter $4f$ na esfera de Dy. Os valores utilizados para os parâmetros de Hubbard foram $U_{\text{Zn}} = 7,6$ eV e $U_{\text{Dy}} = 5,4$ eV, onde (a) estados com spin up, configurações $4f_{\uparrow}^7$, e (b) estados com spin down, configuração $4f_{\downarrow}^2$. TBV designa o topo da banda de valência.

A substituição de um átomo de Zn por um de Dy, na supercélula, introduz níveis de energia bastante localizados, com caráter de orbital $4f$ do Dy, na estrutura de bandas do cristal. Os estados com spin up relacionados com o orbital $4f$ do Dy, figura 5.11 (a), são bastante localizados, apresentam a configuração $4f_{\uparrow}^7$ e formam três bandas estreitas ressonantes na banda de valência, localizadas em $-4,5$, $-5,1$ e $-6,0$ eV, em relação ao topo da banda de valência, que representam o desdobramento dos orbitais $4f$ no campo trigonal do cristal.

Os estados com spin down, figura 5.11(b), compõem duas bandas. Uma delas está ocupada e é ressonante na banda de valência, com configuração $4f_{\downarrow}^2$, apresentando a composição da representação irredutível $e_{\downarrow}^2$ no campo cristalino trigonal do centro. Esta banda não é muito estreita e mostra uma certa interação com os estados do cristal, apresentando um pico em aproximadamente $-1,8$ eV em relação ao topo da banda de valência. A outra banda, composta por estados desocupados,

é ressonante na banda de condução e apresenta dois picos posicionados, energeticamente, em 3,4 e 4,6 eV acima do topo da banda de valência. A localização energética desta banda desocupada não permite que o centro seja simulado no estado de carga neutro. O desdobramento dos estados compostos pelos orbitais $4f_{\downarrow}$, ocupados e desocupados, de aproximadamente 5,0 eV, é causado, principalmente, pela correção no termo de correlação eletrônica introduzida pelo parâmetro U de Hubbard nos orbitais $4f$ da impureza de Dy.

Analisando as PDOS percebemos que a substituição de um átomo de Zn por um de Dy, nas supercélulas, produz uma hibridização do tipo $p-d-f$ na impureza, a qual é responsável pelas ligações do Dy com os quatro átomos de oxigênio primeiros vizinhos na rede, recompondo as ligações flutuantes deixadas pela remoção do átomo de Zn. Estas ligações estão relacionados com estados eletrônicos que compõem a banda de energia próxima do topo da banda de valência do material.

O momento magnético na esfera da impureza é $\mu_{\text{Dy}} = 4,9 \mu_B$, enquanto o momento magnético total do centro é $\mu = 5,0 \mu_B$, mostrando que o estado de oxidação da impureza, para o centro no estado de carga positivo, é Dy^{3+} e o spin efetivo do centro é $S=5/2$. Os resultados das PDOS mostram que os dois elétrons de valência que sobram na impureza de Dy, apresentam uma hibridização do tipo $p-d-f$, a qual é responsável pela ligação entre a impureza de Dy e os quatro átomos de oxigênio primeiros vizinhos na rede. Os resultados da estrutura eletrônica mostram que a impureza de Dy_{Zn} só é estável no estado de carga positivo e não introduz autoestados de energia e nem estados de transição no gap do ZnO.

Centro $\text{ZnO:Ho}_{\text{Zn}}$

O próximo elemento de TR na tabela periódica é o Ho. As figuras 5.12 (a) e (b) mostram a estrutura de bandas, nas direções $\text{K} \rightarrow \Gamma \rightarrow \text{M}$, para o centro positivo de $\text{ZnO:Ho}_{\text{Zn}}$, para os estados com spin up e down, respectivamente, onde os estados eletrônicos que apresentam caráter $4f$ na esfera de Ho estão assinalados pelos círculos maiores. A figura mostra, também, as PDOS (*Partial Density of States*), projetadas nos orbitais $4f$, $5d$, $6s$ e $6p$ da impureza de Ho. Estes resultados

foram obtidos utilizando-se $U_{\text{Ho}} = 5,4$ eV.

Figura 5.12: Estrutura de bandas e PDOS, projetadas nos orbitais $4f$, $5d$, $6s$ e $6p$ da impureza de Ho em ZnO, no estado de carga positivo. Os círculos maiores indicam os estados eletrônicos que apresentam caráter $4f$ na esfera de Ho. Os valores utilizados para os parâmetros de Hubbard foram $U_{\text{Zn}} = 7,6$ eV e $U_{\text{Ho}} = 5,4$ eV, onde (a) estados com spin up, configurações $4f_{\uparrow}^7$, e (b) estados com spin down, configuração $4f_{\downarrow}^3$. TBV designa o topo da banda de valência.

A substituição de um átomo de Zn por um de Ho, na supercélula, no estado de carga positivo, introduz níveis de energia bastante localizados, com caráter de orbital $4f$ da impureza de Ho, na estrutura de bandas do cristal.

Os estados com spin up relacionados com o orbital $4f$ do Ho, figura 5.12 (a), são bastante localizados, apresentam a configuração $4f_{\uparrow}^7$ e formam duas bandas estreitas ressonantes na banda de valência, que representam o desdobramento dos orbitais $4f$ no campo trigonal do cristal. A banda localizada em 5,5 eV abaixo do TBV é composta por estados com as representações irreduzíveis $a_{1\uparrow}^1 a_{2\uparrow}^1 e_{\uparrow}^2 (\equiv t_{1\uparrow}^3 a_{1\uparrow}^1)$ e a banda em 4,5 eV abaixo do TBV apresenta a composição das representações irreduzíveis $a_{1\uparrow}^1 e_{\uparrow}^2 (\equiv t_{2\uparrow}^3)$, mostrando que o campo cristalino trigonal praticamente não quebra a degenerescência dos estados t_1 e a_1 , mas o desdobramento entre estes e o estado eletrônico com simetria t_2 tem um valor de aproximadamente 1,0 eV.

Os estados com spin down, figura 5.12 (b), compõem duas bandas. Uma delas está ocupada e é ressonante na banda de valência, com configuração $4f_{\downarrow}^3$, apresentando a composição da representação irreduzível $t_{2\downarrow}^3$ no campo cristalino trigonal

do centro. Esta banda não é muito estreita e mostra uma grande interação com os estados do cristal, apresentando um pico em aproximadamente -3,0 eV em relação ao topo da banda de valência. A outra banda, composta por estados desocupados, é ressonante na banda de condução e está posicionada, energeticamente, em 3,8 eV acima do topo da banda de valência, apresentando a composição das representações irreduzíveis $t_{1\downarrow}^0 a_{1\downarrow}^0$, sem quebra devido ao campo cristalino trigonal. A localização energética desta banda desocupada não permite que o centro seja simulado no estado de carga neutro. O desdobramento dos estados compostos pelos orbitais $4f_{\downarrow}$, ocupados e desocupados, de aproximadamente 7,0 eV, é causado, principalmente, pela correção no termo de correlação eletrônica introduzida pelo parâmetro U de Hubbard nos orbitais $4f$ da impureza de Ho.

Analisando as PDOS relacionadas aos estados introduzidos pela impureza, percebemos que a substituição de um átomo de Zn por um de Ho, nas supercélulas, produz uma hibridização do tipo $p-d-f$ na impureza, a qual é responsável pelas ligações do Ho com os quatro átomos de oxigênio primeiros vizinhos na rede, recompondo as ligações flutuantes deixadas pela remoção do átomo de Zn. Estas ligações estão relacionados com estados eletrônicos que compõem a banda de energia próxima do topo da banda de valência do material.

O momento magnético na esfera da impureza é $\mu_{Ho} = 4,0 \mu_B$, igual ao momento magnético total do centro, mostrando que o estado de oxidação da impureza, para o centro no estado de carga positivo, é Ho^{3+} e que o spin efetivo do sistema é $S=2$. Os resultados da estrutura eletrônica mostram que a impureza de Ho_{Zn} só é estável no estado de carga positivo e não introduz autoestados de energia e nem estados de transição no gap do ZnO.

Centro ZnO:Er_{Zn}

Dando continuidade ao estudo das tendências nas propriedades eletrônicas, com o aumento do número atômico da impureza de TR, passamos à análise dos resultados da impureza de Er. As figuras 5.13 (a) e (b) mostram a estrutura de bandas, nas direções $K \rightarrow \Gamma \rightarrow M$, para o centro positivo de ZnO:Er_{Zn}, para os estados com spin

up e down, respectivamente, onde os estados eletrônicos que apresentam caráter $4f$ na esfera de Er estão assinalados pelos círculos maiores. A figura mostra, também, as PDOS (*Partial Density of States*), projetadas nos orbitais $4f$, $5d$, $6s$ e $6p$ da impureza de Er, obtidos utilizando-se $U_{\text{Er}} = 5,4$ eV.

Figura 5.13: Estrutura de bandas e PDOS, projetadas nos orbitais $4f$, $5d$, $6s$ e $6p$ da impureza de Er em ZnO, no estado de carga positivo. Os círculos maiores indicam os estados eletrônicos que apresentam caráter $4f$ na esfera de Er. Os valores utilizados para os parâmetros de Hubbard foram $U_{\text{Zn}} = 7,6$ eV e $U_{\text{Er}} = 5,4$ eV, onde (a) estados com spin up, configurações $4f_{\uparrow}^7$, e (b) estados com spin down, configuração $4f_{\downarrow}^4$. TBV designa o topo da banda de valência.

A substituição de um átomo de Zn por um de Er, na supercélula, no estado de carga positivo, introduz níveis de energia bastante localizados, com caráter de orbital $4f$ do Er, na estrutura de bandas do cristal. Estes resultados são muito parecidos com o centro de Ho descrito na seção anterior.

Os estados com spin up relacionados com o orbital $4f$ do Er, figura 5.13(a), são bastante localizados e apresentam a configuração $4f_{\uparrow}^7$, formando duas bandas estreitas ressonantes na banda de valência, que representam o desdobramento dos orbitais $4f$ no campo trigonal do cristal, onde a banda mais profunda se localiza em $-5,5$ eV, em relação ao TBV é composta por estados com as representações irreduzíveis $a_{1\uparrow}^1 a_{2\uparrow}^1 e_{\uparrow}^2 (\equiv t_{1\uparrow}^3 a_{1\uparrow}^1)$ e a banda localizada em $4,5$ eV abaixo do TBV apresenta a composição das representações irreduzíveis $a_{1\uparrow}^1 e_{\uparrow}^2 (\equiv t_{2\uparrow}^3)$, mostrando que o campo cristalino trigonal praticamente não quebra a degenerescência dos

estados t_1 e a_1 , mas o desdobramento entre estes e o estado eletrônico com simetria t_2 tem um valor de aproximadamente 1,0 eV, como no caso da impureza de Ho.

Os estados com spin down, figura 5.12(b), compõem duas bandas. Uma delas está ocupada e é ressonante na banda de valência, com configuração $4f_{\downarrow}^4$, apresentando a composição das representações irredutíveis $t_{2\downarrow}^3 a_{1\downarrow}^1$ no campo trigonal do centro. Esta banda não é muito estreita e mostra uma grande interação com os estados do cristal, apresentando um pico em aproximadamente -3,6 eV em relação ao topo da banda de valência. A outra banda, composta por estados desocupados, é muito estreita e ressonante na banda de condução e está posicionada, energeticamente, em 3,4 eV acima do topo da banda de valência, apresentando a composição da representação irredutível $t_{1\downarrow}^0$, sem quebra devida ao campo cristalino trigonal. A localização energética desta banda desocupada não permite que o centro seja simulado no estado de carga neutro. O desdobramento dos estados compostos pelos orbitais $4f_{\downarrow}$, ocupados e desocupados, de aproximadamente 7,0 eV, é causado, principalmente, pela introdução da correção, no termo de correlação eletrônica, do parâmetro U de Hubbard nos orbitais $4f$ da impureza de Er.

Analisando as PDOS relacionadas aos estados introduzidos pela impureza, percebemos que a substituição de um átomo de Zn por um de Er, nas supercélulas, produz uma hibridização do tipo $p-d-f$ na impureza, a qual é responsável pelas ligações do Er com os quatro átomos de oxigênio primeiros vizinhos na rede, recompondo as ligações flutuantes deixadas pela remoção do átomo de Zn. Estas ligações estão relacionados com estados eletrônicos que compõem a banda de energia próxima do topo da banda de valência do material.

O momento magnético na esfera da impureza é $\mu_{\text{Er}} = 3,0 \mu_B$, igual ao momento magnético total do centro, mostrando que o estado de oxidação da impureza, para o centro no estado de carga positivo, é Er^{3+} e que seu spin efetivo é $S=3/2$. Os resultados da estrutura eletrônica mostram que a impureza de Er_{Zn} só é estável no estado de carga positivo e não introduz autoestados de energia e nem estados de transição no gap do ZnO.

Centro ZnO:Tm_{Zn}

A última impureza que estudamos, na série dos lantanídeos da tabela periódica, é a de Tm. Os resultados das modificações introduzidas pela impureza substitucional de Tm, no sítio do Zn, na estrutura eletrônica do ZnO, no estado de carga positivo, está mostrada na figura 5.14, onde apresentamos em (a) e (b) a estrutura de bandas, nas direções $K \rightarrow \Gamma \rightarrow M$, para o centro positivo de ZnO:Tm_{Zn}, para os estados com spin up e down, respectivamente. Os estados eletrônicos que apresentam caráter $4f$ na esfera de Tm estão assinalados pelos círculos maiores. A figura mostra, também, as PDOS (*Partial Density of States*), projetadas nos orbitais $4f$, $5d$, $6s$ e $6p$ da impureza de Tm, obtidos utilizando-se $U_{Tm} = 5,4$ eV.

Figura 5.14: Estrutura de bandas e PDOS, projetadas nos orbitais $4f$, $5d$, $6s$ e $6p$ da impureza de Tm em ZnO, no estado de carga positivo. Os círculos maiores indicam os estados eletrônicos que apresentam caráter $4f$ na esfera de Tm. Os valores utilizados para os parâmetros de Hubbard foram $U_{Zn} = 7,6$ eV e $U_{Tm} = 5,4$ eV, onde (a) estados com spin up, configurações $4f_{\uparrow}^7$, e (b) estados com spin down, configuração $4f_{\downarrow}^5$. TBV designa o topo da banda de valência.

A substituição de um átomo de Zn por um de Tm, na supercélula no estado de carga positivo, introduz níveis de energia bastante localizados, com caráter de orbital $4f$ do Tm, na estrutura de bandas do cristal.

Os estados com spin up relacionados com o orbital $4f$ do Tm, figura 5.14 (a), são bastante localizados e apresentam a configuração $4f_{\uparrow}^7$, formando um conjunto

de bandas estreitas ressonantes na banda de valência, que representam o desdobramento dos orbitais $4f$ no campo do cristal, que apesar de ser trigonal, apresenta as representações irredutíveis $t_{1\uparrow}^3 a_{1\uparrow}^1 t_{2\uparrow}^3$. Estas bandas estão localizadas, energeticamente, entre 4,5 e 6,0 eV abaixo do TBV, representando um desdobramento, devido ao campo cristalino, de 2,5 eV.

Os estados com spin down, figura 5.14 (b), compõem duas bandas, como em quase toda a série dos elementos lantanídeos estudada neste trabalho. Uma delas está ocupada, é ressonante na banda de valência, e é bastante larga. Sua configuração eletrônica é $4f_{\downarrow}^5$ e apresenta a composição das representações irredutíveis $t_{2\downarrow}^3 a_{1\downarrow}^1 a_{2\downarrow}^1$ no campo trigonal do centro. Esta banda é larga, posicionado-se entre -2,5 e -4,0 eV, e mostra uma grande interação com os estados do cristal, misturando-se com os estados que apresentam projeções $6p$ e $5d$ do Tm no TBV. A banda desocupada, ressonante na banda de condução, apresenta a configuração $e_{\downarrow}^0$, a outra componente do estado com representação $t_{1\downarrow}$ ($t_1 = a_2 + e$), que foi desdobrado pelo campo cristalino trigonal. Ela é muito estreita e ressonante na banda de condução e está posicionada, energeticamente, em 2,4 eV acima do topo da banda de valência, mostrando uma quebra devida ao campo cristalino trigonal. A localização energética desta banda desocupada permite que o centro seja simulado no estado de carga neutro. O desdobramento dos estados compostos pelos orbitais $4f_{\downarrow}$, ocupados e desocupados, de aproximadamente 6,0 eV, é causado, principalmente, pela correção no termo de correlação eletrônica introduzida pelo parâmetro U de Hubbard nos orbitais $4f$ da impureza de Tm.

Analisando as PDOS relacionadas aos estados introduzidos pela impureza, percebemos que a substituição de um átomo de Zn por um de Tm, nas supercélulas, produz uma hibridização do tipo $p-d-f$ na impureza, a qual é responsável pelas ligações do Tm com os quatro átomos de oxigênio primeiros vizinhos na rede, recompondo as ligações flutuantes deixadas pela remoção do átomo de Zn. Estas ligações estão relacionados com estados eletrônicos que compõem a banda de energia próxima do topo da banda de valência do material.

O momento magnético na esfera da impureza é $\mu_{\text{Tm}} = 2,0 \mu_B$, igual ao momento

magnético total do centro, mostrando que o estado de oxidação da impureza, para o centro no estado de carga positivo, é Tm^{3+} e seu spin efetivo é $S=1$. Os resultados da estrutura eletrônica mostram que a impureza de Tm_{Zn} é estável no estado de carga positivo, não introduz autoestados de energia no gap do ZnO, mas pode introduzir um estado de transição (+/0).

Tentamos simular o centro de Tm no estado de carga neutro, $(\text{ZnO:Tm}_{\text{Zn}})^0$, mas o elétron adicionado ao sistema popula o fundo da banda de condução e não o estado $4f$ da impureza, mostrando que este centro só é estável no estado de carga positivo.

5.4 Efeito da correção U de Hubbard nos orbitais $3d$ do átomo hospedeiro

Todos os resultados apresentados neste capítulo, até o momento, foram obtidos utilizando correções de Hubbard U *on site* nos orbitais $3d$ dos átomos de Ga (cristal de GaN) ou dos átomos de Zn (cristal de ZnO) e nos orbitais $4f$ das impurezas de TR. No entanto, fizemos um estudo para averiguar se a posição energética dos estados relacionados com os orbitais $4f$ da impureza, em relação ao TBV do material, são dependentes do valor do gap, ou seja, da utilização de correções de Hubbard U nos orbitais $3d$ dos átomos hospedeiros. Utilizamos os centros de GaN:Er_{Ga}, no estado de carga neutro, e de ZnO:Er_{Zn}, no estado de carga positivo, para realizar estes testes.

Iniciando com a exposição dos resultados para a impureza de Er no cristal de GaN, mostramos nas figuras 5.15 e 5.16 as estruturas de banda do centro GaN:Er_{Ga}, nas direções $L \rightarrow \Gamma \rightarrow X$, para o c-GaN, e nas direções $K \rightarrow \Gamma \rightarrow M$, para o w-GaN. Estes resultados foram obtidos utilizando-se, nas simulações teóricas, a introdução ou não da correção U de Hubbard para os orbitais $3d$ dos átomos de Ga e para os orbitais $4f$ da impureza de Er.

Comparando os resultados dos três tipos de situações de simulação, as características comuns a todas elas é que os centros apresentam spin efetivo $S=3/2$ e

Figura 5.15: Estrutura de bandas para o centro de c-GaN:Er_{Ga}, no estado de carga neutro, com polarização de spin: (a) sem a introdução da correção U de Hubbard tanto para os orbitais $3d$ dos átomos de Ga como para os orbitais $4f$ da impureza de Er ($U_{\text{Ga}} = U_{\text{Er}} = 0$); (b) sem a introdução da correção U de Hubbard para os orbitais $3d$ dos átomos de Ga ($U_{\text{Ga}} = 0$) e com a introdução da correção U de Hubbard para os orbitais $4f$ do átomo de Er, com $U_{\text{Er}} = 8,4$ eV e (c) com a introdução da correção U de Hubbard tanto para os orbitais $3d$ dos átomos de Ga, com $U_{\text{Ga}} = 9,5$ eV, quanto para os orbitais $4f$ do átomo de Er, com $U_{\text{Er}} = 8,4$ eV. Os níveis de energia destacados com os círculos maiores, na cor laranja, indicam os estados relacionados com os orbitais $4f$ da impureza de Er e suas populações estão indicadas à direita de cada figura.

que as configurações eletrônicas dos estados introduzidos pela impureza de Er são $4f_{\uparrow}^7$ ($t_{1\uparrow}^3 + a_{1\uparrow}^1 + t_{2\uparrow}^3$), para os estados com spin up, e $4f_{\downarrow}^4$ ($a_{1\downarrow}^1 + t_{2\downarrow}^3$) e $4f_{\downarrow}^0$ ($t_{1\downarrow}^0$), para os estados com spin down. Os valores do momento magnético na esfera de Er são muito semelhantes, com $\mu_{\text{Er}} = 2,9$ a $3,0 \mu_B$, mostrando que o estado de oxidação da impureza é trivalente (Er³⁺). Isto demonstra que existe um fraco acoplamento dos elétrons $4f$ com os orbitais dos átomos hospedeiros, mesmo que não seja introduzida correção U para os orbitais $4f$ da impureza.

Nas figuras 5.15 (a) e 5.16 (a), onde não foram introduzidas correções U de Hubbard para qualquer dos orbitais, o desdobramento energético entre os autovalores ocupados ($4f_{\downarrow}^4$) e desocupados ($4f_{\downarrow}^0$), é da ordem 1,0 eV, introduzindo o orbital

Figura 5.16: Estrutura de bandas para o sistema w-GaN:Er_{Ga}, no estado de carga neutro, com polarização de spin: (a) sem a introdução da correção U de Hubbard tanto para os orbitais $3d$ dos átomos de Ga como para os orbitais $4f$ da impureza de Er ($U_{\text{Ga}} = U_{\text{Er}} = 0$); (b) com $U_{\text{Ga}} = 0$ e $U_{\text{Er}} = 8,4$ eV e (c) com $U_{\text{Ga}} = 10,2$ eV e $U_{\text{Er}} = 8,4$ eV. Os níveis de energia destacados com os círculos maiores indicam os estados relacionados com os orbitais $4f$ da impureza de Er e suas populações estão indicadas à esquerda de cada figura.

desocupado na região de energia da faixa proibida direta do GaN. Este resultado mostra que a correlação eletrônica nos estados $4f$ da impureza é subestimada pela aproximação GGA para o termo de exchange-correlação das equações de KS. Desse modo, concluímos que a utilização da correção U para os orbitais $4f$ da impureza é essencial para descrever o sistema, pois torna mais profundos (mais negativos) os autoestados ocupados relacionados aos orbitais $4f$ enquanto torna mais rasos (mais positivos) os autoestados desocupados relacionados a esses orbitais, em relação ao zero de energia colocado no topo da banda de valência, limpando o gap do material hospedeiro.

Comparando os resultados apresentados das figuras 5.15 (b) e 5.16 (b), onde não foram introduzidas correções U nos orbitais $3d$ dos átomos de Ga, mas somente nos orbitais $4f$ do átomo de Er, com aqueles das figuras 5.15 (c) e 5.16 (c), onde

foram introduzidas correções U nos orbitais $3d$ dos átomos de Ga e nos orbitais $4f$ do átomo de Er, podemos concluir que a introdução da correção U nos orbitais $3d$ dos átomos de Ga, a qual corrige a repulsão $s-d$ no fundo da banda de valência do material e aumenta o valor do seu gap, não tem influência significativa na posição dos autovalores relacionados à impureza, em relação ao TBV. Esta conclusão nos permite argumentar que mesmo que o valor do gap do material seja subestimado, tanto utilizando a aproximação GGA quanto a GGA+ U , os estados desocupados relacionados aos estados $4f$ das impurezas estudadas (exceção feita ao íon de Eu), serão sempre ressonantes na banda de condução e não populados.

Continuando com o estudo para averiguar se a posição energética dos estados relacionados com os orbitais $4f$ da impureza, em relação ao TBV do material, são dependentes do valor do gap, passaremos a apresentar os resultados para o centro de ZnO:Er_{Zn}, no estado de carga positivo, mostrando na figura 5.17 os resultados das estruturas de banda nas direções $K \rightarrow \Gamma \rightarrow M$, onde as simulações teóricas foram efetuadas com a introdução ou não da correção U de Hubbard para os orbitais $3d$ dos átomos de Zn e para os orbitais $4f$ da impureza de Er.

Comparando os resultados dos três tipos de situações de simulação, as características comuns a todas elas é que os centros apresentam spin efetivo $S=3/2$ e que as configurações eletrônicas dos estados introduzidos pela impureza de Er são $4f_{\uparrow}^7$ para os estados com spin up, e $4f_{\downarrow}^4$ e $4f_{\downarrow}^0$ para os estados com spin down. Os valores dos momentos magnéticos na esfera da impureza variam sensivelmente, com $\mu_{Er} = 2,7 - 3,0 \mu_B$, mostrando que o estado de oxidação da impureza é praticamente trivalente (Er³⁺).

Na figura 5.17 (a), onde não foram introduzidas correções U de Hubbard para qualquer dos orbitais, o desdobramento energético entre os autovalores ocupados ($4f_{\downarrow}^4$) e desocupados ($4f_{\downarrow}^0$), é da ordem 1,0 eV, introduzindo o orbital desocupado na região de energia da faixa proibida direta do ZnO, ressonante com o fundo da banda de condução. Este resultado mostra que a correlação eletrônica nos estados $4f$ da impureza é subestimada pela aproximação GGA para o termo de exchange-correlação das equações de KS. Desse modo, concluímos que a utilização da correção

Figura 5.17: Estrutura de bandas para o centro $\text{ZnO:Er}_{\text{Zn}}$, no estado de carga positivo, com polarização de spin: (a) sem a introdução da correção U de Hubbard tanto para os orbitais $3d$ dos átomos de Zn como para os orbitais $4f$ da impureza de Er ($U_{\text{Zn}} = U_{\text{Er}} = 0$); (b) sem a introdução da correção U de Hubbard para os orbitais $3d$ dos átomos de Zn e com a introdução da correção U de Hubbard para os orbitais $4f$ do átomo de Er, com $U_{\text{Er}} = 5,4$ eV e (c) com $U_{\text{Zn}} = 7,6$ eV e $U_{\text{Er}} = 5,4$ eV. Os níveis de energia destacados com os círculos maiores, na cor laranja, indicam os estados relacionados com os orbitais $4f$ da impureza de Er e suas populações estão indicadas à direita de cada figura.

U para os orbitais $4f$ da impureza é essencial para descrever o sistema.

Comparando os resultados apresentados das figuras 5.17 (b), onde não foram introduzidas correções U nos orbitais $3d$ dos átomos de Zn, mas somente nos orbitais $4f$ do átomo de Er, com aqueles da figura 5.17 (c), onde foram introduzidas correções U nos orbitais $3d$ dos átomos de Zn e nos orbitais $4f$ do átomo de Er, podemos concluir que a introdução da correção U nos orbitais $3d$ dos átomos de Zn, a qual corrige a repulsão $p-d$ no fundo da banda de valência do material e aumenta o valor do seu gap, tem influência significativa na posição dos autovalores relacionados à impureza, em relação ao TBV. Os resultados obtidos sem a introdução de correções U nos orbitais $3d$ dos átomos de Zn, figura 5.17 (b), mostram que os estados ocupados com projeções $4f$ da impureza interagem com os estados relacionados com os orbitais $3d$ dos átomos de Zn. Os autovalores com spin up se

localizam na região do fundo da banda de valência e apresentam grande desdobramento, da ordem de 1,5 eV, devido ao campo cristalino, enquanto os estados com spin down (configuração $4f_{\downarrow}^4$) apresentam uma faixa de largura de aproximadamente 1,0 eV. Os estados desocupados, com spin down, são ressonantes na banda de condução e apresentam um desdobramento do campo cristalino da ordem de 0,5 eV. A introdução de correções U nos orbitais $3d$ dos átomos de Zn, figura 5.17 (c), modifica a localização energética dos estados associados aos orbitais $4f$ da impureza, diminuindo a interação destes com os orbitais dos átomos hospedeiros. O desdobramento do campo cristalino nestes estados ocupados com spin down (configuração $4f_{\downarrow}^4$), leva à uma faixa de energia mais estreita, de largura de aproximadamente 0,4 eV, enquanto nos desocupados este deslocamento é praticamente nulo.

Podemos concluir, diferentemente do caso das impurezas em GaN, que a introdução da correção de Hubbard U nos orbitais $3d$ dos átomos de Zn, do cristal hospedeiro, é essencial para descrever corretamente as impurezas de TR. No entanto, podemos perceber que os estados desocupados, relacionados aos orbitais $4f$ das impurezas, os quais são ressonantes na banda de condução, acompanham o deslocamento da posição do fundo da banda de condução, ou seja, o aumento do valor do gap, quando utilizamos a aproximação GGA+ U para os orbitais $3d$ dos átomos de Zn, influencia na posição dos estados relacionados aos orbitais $4f$ das impurezas. Isto nos leva a especular, também para este cristal hospedeiro, que os estados desocupados relacionados aos estados $4f$ das impurezas estudadas (exceção feita ao íon de Eu), serão sempre ressonantes na banda de condução e não populados. Com isto, propomos que os sistemas $\text{ZnO:TR}_{\text{Zn}}^{3+}$, com $\text{TR} = \text{Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm}$, atuam como semicondutores do tipo- n , sem apresentar nenhuma energia de ativação, pois localmente as impurezas são trivalentes e os centros apresentam um elétron delocalizado na banda de condução.

5.5 Sumário e Conclusões

Como vimos no capítulo 3, a obtenção das propriedades estruturais e eletrônicas dos sistemas metálicos dos elementos de TR nos permitiu identificar um procedimento apropriado para calcular o potencial U de Hubbard de modo autoconsistente, pois os resultados obtidos com esse procedimento teórico estão em excelente acordo com os resultados experimentais encontrados na literatura [84]. Para mostrar que este procedimento é também adequado para descrever as propriedades eletrônicas de elementos de TR como impurezas em semicondutores, apresentamos, a seguir, um sumário das propriedades obtidas e detalhadas anteriormente, comparando-as com um modelo fenomenológico desenvolvido por Dorenbo e colaboradores [87–93]. Neste modelo, as posições dos níveis de energia dos lantanídeos podem ser determinadas relativamente às bandas de condução e de valência dos materiais. O modelo tem recebido reconhecimento global e tem sido largamente utilizado. O método desenvolvido permite conhecer-se o mecanismo de luminescência permanente de materiais e permite, também, prever-se transições do tipo metal-isolante. O modelo foi desenvolvido depois de se ter uma coletânea de resultados experimentais, onde um estudo sistemático das energias de transferência de carga dos lantanídeos divalentes e trivalentes em compostos orgânicos, inorgânicos, metálicos, semicondutores e isolantes foi efetuado. Estas informações, colhidas em um enorme número de materiais, revelaram que para todos os lantanídeos, a diferença em energia da posição do nível $5d$ mais baixo e o topo da banda de valência do material hospedeiro é aproximadamente a mesma, o que mostra ser praticamente igual a interação do estado $5d$, dos diversos lantanídeos, com o campo cristalino dos materiais. Para construir o esquema das curvas de energia dos lantanídeos divalentes em um hospedeiro e determinar a sua posição com relação à banda de condução, Dorenbo utilizou a idéia de determinar o quanto a energia da primeira transição $f \rightarrow d$ era menor que a em átomos de lantanídeos livres (gás). Todos estes valores estão tabelados, e foram aplicados a materiais semicondutores [91–93].

Como já havíamos concluído no capítulo 3, sabemos que uma comparação ade-

quada entre os valores teóricos e experimentais é aquela efetuada através dos valores do desdobramento das bandas de energia relacionados com os orbitais $4f$ em relação ao nível de Fermi. Nesta seção, vamos comparar os valores do desdobramento dos autovalores de energia dos estados relacionados com os orbitais $4f$ mais alto ocupado e mais baixo desocupado em relação ao topo da banda de valência do GaN e do ZnO (com correção U para os orbitais $3d$ dos átomos de Ga e de Zn), e não pelos valores dos parâmetros U , obtidos autoconsistentemente, para os íons de TR.

5.5.1 Impurezas em GaN

Na tabela 5.5 mostramos os valores dos parâmetros U^{teo} , obtidos autoconsistentemente para as impurezas de terra rara em GaN, assim como os autovalores de energia dos estados relacionados aos orbitais $4f$ mais alto ocupado, $E_{4f}^{\text{teo}}(\text{HO})$, e mais baixo desocupado, $E_{4f}^{\text{teo}}(\text{LU})$, em relação ao topo da banda de valência do GaN, e a diferença entre estes, $\Delta E_{4f}^{\text{teo}}$, comparando-os com os valores obtidos pelo modelo fenomenológico $E_{4f}^{\text{mod}}(\text{HO})$, $E_{4f}^{\text{mod}}(\text{LU})$ e $\Delta E_{4f}^{\text{mod}} \equiv U^{\text{mod}}$.

Nas figuras 5.18 (a) e (b) apresentamos os autovalores teóricos dos estados mais alto ocupado e mais baixo desocupado relacionados aos orbitais $4f$ das impurezas de TR (do Eu ao Tm), com relação ao topo da banda de valência do GaN cúbico e hexagonal, respectivamente, onde foram utilizadas a introdução das respectivas correções U de Hubbard para os orbitais $4f$ dos íons de TR, comparados com as previsões feitas pelo modelo fenomenológico [91, 92], enquanto que nas figuras 5.18 (c) e (d) estão mostradas a separação energética entre as posições dos níveis relacionados com os orbitais $4f$ mais alto ocupado e mais baixo desocupado, de acordo com as figuras 5.18 (a) e (b).

Dos resultados mostrados nas figuras 5.18 (a) e (b) podemos concluir que nossos resultados estão bem descritos, pelo método utilizado, quando comparados com os valores propostos pelo modelo fenomenológico [91, 92]. Nossos resultados indicam que nenhuma impureza de TR (exceção do Eu) introduz autovalores de energia na

região do gap do GaN, os quais estão consistentes com o modelo, exceto para o caso da impureza de Tb. O bom acordo na tendência entre os dados teóricos e o modelo, indica que o procedimento utilizado para obter os valores de U fornece uma descrição apropriada da correlação eletrônica dos elétrons $4f$. É necessário, ainda, reforçar que nossos resultados teóricos para os níveis de energia relacionados com os orbitais $4f$ mais baixo desocupados estão em excelente acordo com os do modelo fenomenológico, enquanto que superestimam as posições dos autoestados $4f$ mais alto ocupados. Tal comportamento é esperado, como mencionamos anteriormente na análise das propriedades dos metais de TR, pois nossos resultados fornecem a posição dos autovalores associados com os estados relacionados aos orbitais $4f$ totalmente ocupados, enquanto que o modelo utiliza-se de dados experimentais, os

Tabela 5.5: Valores dos parâmetros U^{teo} de Hubbard, obtidos no processo auto-consistente, para os orbitais $4f$ das impurezas de TR em GaN, e das auto-energias dos orbitais $4f$ mais alto ocupado $E_{4f}^{\text{teo}}(\text{HO})$ e mais baixo desocupado $E_{4f}^{\text{teo}}(\text{LU})$, em relação ao topo da banda de valência, onde $\Delta E_{4f}^{\text{teo}} = E_{4f}^{\text{teo}}(\text{LU}) - E_{4f}^{\text{teo}}(\text{HO})$. Estes resultados são comparados com dados obtidos por um modelo fenomenológico (mod) [91,92]. Todas as energias estão dadas em eV.

	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm
U^{teo}	9,4	6,8	8,3	8,3	8,3	8,4	8,4
$E_{4f}^{\text{teo}}(\text{HO})$ (c-GaN)	-5,2	-5,1	-1,8	-2,9	-3,7	-4,1	-4,2
$E_{4f}^{\text{teo}}(\text{HO})$ (w-GaN)	-4,9	-5,3	-1,8	-3,0	-3,7	-4,3	-3,9
$E_{4f}^{\text{mod}}(\text{HO})$	-2,5	-3,8	1,1	-0,5	-1,5	-1,4	-1,4
$E_{4f}^{\text{teo}}(\text{LU})$ (c-GaN)	3,2	6,6	6,3	5,1	5,2	5,0	3,5
$E_{4f}^{\text{teo}}(\text{LU})$ (w-GaN)	3,4	6,7	6,2	5,6	5,0	4,8	3,9
$E_{4f}^{\text{mod}}(\text{LU})$	3,2	7,4	6,2	5,2	5,1	5,2	4,5
$\Delta E_{4f}^{\text{teo}}$ (c-GaN)	8,4	11,7	8,1	8,0	8,9	9,1	7,7
$\Delta E_{4f}^{\text{teo}}$ (w-GaN)	8,3	12,0	8,0	8,6	8,7	9,1	7,8
$\Delta E_{4f}^{\text{mod}} \equiv U^{\text{mod}}$	5,7	11,2	5,1	5,7	6,6	6,6	5,9

Figura 5.18: (a) e (b) Autovalores de energia dos níveis relacionados com os orbitais $4f$ das impurezas de TR em GaN, mais alto ocupado (círculos) e mais baixo desocupado (triângulos), com relação ao topo da banda de valência e do fundo da banda de condução (linhas cinzas), considerando as correções U de Hubbard nos orbitais $3d$ dos átomos de Ga e $4f$ das impurezas para o c-GaN e w-GaN, respectivamente. Comparamos nossos cálculos teóricos (círculos cheios) com a previsão do modelo fenomenológico (círculos vazios) [91,92]. (c) e (d) Separação energética entre as posições dos níveis relacionados com os orbitais $4f$ mais alto ocupado e mais baixo desocupado, como mostrados em (a) e (b). A posição energética dos níveis relacionados com os estados $5d$ das impurezas, obtida de nossos resultados, está mostrada em lilás nas figuras (a) e (b).

quais estão associados a estados de transição entre dois diferentes estados de oxidação do íon de TR, que devem ser, naturalmente, mais rasos (menos negativos). Portanto, é esperado que o modelo teórico superestime as correções de correlação eletrônica quando comparados com o modelo. Vale a pena mencionar que no ajuste do modelo, para diferentes hospedeiros, os autores esclarecem que deve existir um erro de mais ou menos 0,7 eV. Adicionalmente, comparando os resultados do modelo com nossos resultados da posição do estado $4f$ mais baixo desocupado percebemos que eles são consistentes. Isto mostra que a diferença nas correções da correlação eletrônica de um único elétron devem ser desprezíveis, levando à um ótimo acordo

entre o modelo e nossos resultados.

Nas figuras 5.18 (c) e (d) mostramos o desdobramento dos autovalores dos estados mais alto ocupado e mais baixo desocupado relacionados aos orbitais $4f$ das impurezas de TR. A tendência nos valores destes desdobramentos, ao longo da série dos lantanídeos, das impurezas de TR em GaN, é consistente com o modelo, quer consideremos o cristal na estrutura zincblenda quer na wurtzita, mostrando que o procedimento adotado é totalmente apropriado para obter os valores do parâmetro U de Hubbard, descrevendo apropriadamente a correlação eletrônica dos elétrons $4f$.

5.5.2 Impurezas em ZnO

Passando, agora, para o outro material hospedeiro, resumizamos nossos resultados dos centros substitucionais de TR no sítio do Zn em ZnO, no estado de carga positivo, mostrando na tabela 5.6 os valores dos parâmetros U^{teo} , obtidos autoconsistentemente, assim como os autovalores de energia dos estados relacionados aos orbitais $4f$ mais alto ocupado, $E_{4f}^{\text{teo}}(\text{HO})$, e mais baixo desocupado, $E_{4f}^{\text{teo}}(\text{LU})$, em relação ao topo da banda de valência do ZnO, e a diferença entre estes, $\Delta E_{4f}^{\text{teo}}$, comparando-os com os valores obtidos pelo modelo fenomenológico $E_{4f}^{\text{mod}}(\text{HO})$, $E_{4f}^{\text{mod}}(\text{LU})$ e $\Delta E_{4f}^{\text{mod}} \equiv U^{\text{mod}}$.

Comparando os valores de $\Delta E_{4f}^{\text{teo}}$ com $\Delta E_{4f}^{\text{mod}}$, mostrados na tabela 5.6, percebemos que eles estão em bom acordo, pois mostram o mesmo tipo de tendência na série dos íons de TR. No entanto, o posicionamento energético dos estados mais alto ocupado e mais baixo desocupado relacionados aos orbitais $4f$ dos íons de TR são razoavelmente diferentes.

Para podermos efetuar uma análise mais detalhada de nossos resultados, apresentamos na figura 5.19(a) os autovalores teóricos dos estados mais alto ocupado e mais baixo desocupado relacionados aos orbitais $4f$ das impurezas de TR (do Eu ao Tm), para os centros no estado de carga positivo, com relação ao topo da banda de valência do ZnO, com a introdução das respectivas correções U de Hubbard para os

orbitais $4f$, comparados com as previsões feitas pelo modelo fenomenológico [93]. Na figura 5.19(b), apresentamos estes mesmos resultados, mas neste caso aplicamos um deslocamento de -1,2 eV nos valores da previsão do modelo fenomenológico.

Nossa proposta para a aplicação deste deslocamento baseia-se nas informações utilizadas para construir o modelo fenomenológico, obtidas para um enorme número de materiais, que mostram que para todos os lantanídeos a diferença em energia da posição do nível $5d$ mais baixo e o topo da banda de valência do material hospedeiro é aproximadamente a mesma, levando à conclusão de que a interação do estado $5d$, dos diversos lantanídeos, com o campo cristalino dos materiais, deve ser praticamente igual. Uma comparação entre nossos resultados mostra que este estado está em aproximadamente $\varepsilon_v + 4,9$ eV para as impurezas de TR em GaN e em $\varepsilon_v + 6,1$ eV para as impurezas em ZnO, levando à uma diferença de 1,2 eV, que é o valor proposto para o *valence band offset* entre estes dois materiais [149], corroborando a precisão de nossos resultados. Como o modelo fenomenológico [93],

Tabela 5.6: Valores dos parâmetros U^{teo} de Hubbard, obtidos no processo autoconsistente, para os orbitais $4f$ das impurezas de TR em ZnO, no estado de carga positivo, e das auto-energias dos orbitais $4f$ mais alto ocupado $E_{4f}^{\text{teo}}(\text{HO})$ e mais baixo desocupado $E_{4f}^{\text{teo}}(\text{LU})$, em relação ao topo da banda de valência, onde $\Delta E_{4f}^{\text{teo}} = E_{4f}^{\text{teo}}(\text{LU}) - E_{4f}^{\text{teo}}(\text{HO})$. Estes resultados são comparados com dados obtidos por um modelo fenomenológico (mod) [93]. Todas as energias estão dadas em eV.

	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm
U^{teo}	6,8	5,9	5,3	5,4	5,4	5,4	5,4
$E_{4f}^{\text{teo}}(\text{HO})$	-4,2	-5,0	-0,6	-1,7	-2,8	-3,3	-3,4
$E_{4f}^{\text{mod}}(\text{HO})$	-2,8	-4,0	0,8	-0,6	-1,6	-1,3	-1,2
$E_{4f}^{\text{teo}}(\text{LU})$	1,9	5,6	4,5	3,4	3,7	3,3	2,4
$E_{4f}^{\text{mod}}(\text{LU})$	3,4	7,8	6,6	5,8	5,7	6,0	5,2
$\Delta E_{4f}^{\text{teo}}$	6,1	10,6	5,1	5,1	6,5	6,6	5,8
$\Delta E_{4f}^{\text{mod}} \equiv U^{\text{mod}}$	6,2	11,8	5,8	6,4	7,3	7,3	6,4

Figura 5.19: (a) Autovalores de energia dos níveis relacionados com os orbitais $4f$ das impurezas de TR em ZnO mais alto ocupado (círculos) e mais baixo desocupado (triângulo), com relação ao topo da banda de valência e do fundo da banda de condução (linhas cinzas), considerando as correções U de Hubbard nos orbitais $4f$ dos centros positivamente carregados. Comparamos nossos cálculos teóricos (círculos cheios) com a previsão do modelo fenomenológico (círculos vazios) [93]; em (b) estes mesmos resultados estão apresentados, só que os valores da previsão do modelo fenomenológico foram deslocados de $-1,2$ eV (explicação no texto). (c) e (d) Separação energética entre as posições dos níveis relacionados com os orbitais $4f$ mais alto ocupado e mais baixo desocupado, como mostrados em (a) e (b). A posição energética dos níveis de relacionados com os estados $5d$ das impurezas, obtida de nossos resultados, está mostrada em lilás nas figuras (a) e (b).

quando aplicado a semicondutores, não determina a posição deste estado, acreditamos que este deslocamento levaria à uma melhor descrição destas impurezas em ZnO. Como no modelo fenomenológico proposto, o posicionamento destes estados, em relação aos limites do gap, foi efetuado de modo especulativo [93], propomos que o *valence band offset* entre os materiais deva ser levado em consideração no momento de utilizar o modelo. Assim, dos resultados mostrados nas figuras 5.19(b) e (d), podemos concluir que nossos resultados estão bem descritos pelo método utilizado, mostrando a mesma tendência nos valores destes desdobramentos, ao longo da série dos lantanídeos, das impurezas de TR em ZnO, comprovando que o

procedimento adotado é totalmente apropriado para obter os valores do parâmetro U de Hubbard e descreve apropriadamente a correlação eletrônica dos elétrons $4f$.

Capítulo 6

Conclusões

Nossa proposta neste trabalho foi efetuar um estudo das tendências químicas, estruturais e eletrônicas dos íons de TR ($\text{TR} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ e Tm) como impurezas substitucionais, no sítio do cátion, em GaN nas estruturas cúbica e wurtzita ($\text{GaN:TR}_{\text{Ga}}$) e em ZnO na estrutura wurtzita ($\text{ZnO:TR}_{\text{Zn}}$), investigando, em função das geometrias dos centros, suas estabilidades, propriedades estruturais, propriedades eletrônicas e estados de oxidação da impureza. Adicionalmente, nosso estudo teve como principal objetivo validar o procedimento autoconsistente para obter os valores dos parâmetros U de Hubbard utilizados nas simulações, demonstrando que o procedimento adotado é totalmente apropriado para descrever a correlação eletrônica dos elétrons $4f$.

Dos resultados do nosso estudo sobre os elementos de TR na fase metálica, cujo objetivo foi validar o procedimento autoconsistente para obter os valores dos parâmetros U de Hubbard, nos ajudaram a identificar um procedimento adequado para obter os valores destes parâmetros. Comparações com dados experimentais mostraram que a metodologia adotada descreve apropriadamente a correlação eletrônica dos elétrons $4f$ e que a utilização da correção U para os orbitais $4f$ dos íons de TR é essencial para descrever as propriedades estruturais e eletrônicas dos metais.

Nossos estudos sobre a introdução de correções de Hubbard U nos orbitais $3d$ dos cátions (Ga ou Zn) dos materiais hospedeiros nos levaram a concluir que todos os

valores dos parâmetros estruturais e as propriedades eletrônicas dos sistemas apresentam uma melhor concordância com os dados experimentais quando a correção de Hubbard *on site* é levada em consideração. Assim, inferimos que no estudo das impurezas de íons de TR em GaN e em ZnO deveríamos utilizar esta metodologia.

Investigamos as propriedades físicas dos cristais de GaN, nas estruturas cristalinhas zincblenda e wurtzita, e de ZnO dopados com impurezas de elementos de TR, utilizando o esquema de supercélulas. Para tal, consideramos as impurezas de Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm substitucionais no sítio do cátion (Ga ou Zn), pois esta posição é mais estável do que no sítio do ânion (N ou O). Nossos resultados para as propriedades estruturais destes centros, comparadas aos resultados experimentais existentes na literatura, nos permitiu concluir que os sistemas estão muito bem descritos e corroboram o fato de que as impurezas de TR são mais estáveis quando substitucionais no sítio do cátion. Adicionalmente, estas propriedades mostraram a tendência de que o aumento da ligação TR-ânion é inversamente proporcional ao número atômico da impureza, ou seja, quanto menor o número atômico, maior o aumento nas distâncias de ligação TR-ânion, em comparação com as distâncias no cristal perfeito. Mais ainda, nossos resultados mostram que esta tendência se verifica, também, com o estado de carga do centro, ou seja, quanto mais ionizado negativamente, maior a distância TR-ânion.

As características comuns a todas as impurezas de TR nos dois tipos de hospedeiros são que os centros apresentam spin efetivo relacionado com as configurações eletrônicas dos estados introduzidos pelas impurezas, ou seja, os valores dos momentos magnéticos dos centros são os momentos magnéticos nas esferas das impurezas. Estes resultados nos levaram a concluir que os estados de oxidação das impurezas são sempre TR^{3+} , mesmo quando substituem o cátion de Zn, cujo estado de oxidação é Zn^{2+} . Assim, no GaN os estados fundamentais dos centros são no estado de carga neutro enquanto que no ZnO eles são no estado de carga positivo, exceção feita ao íon de Eu. Com isto, propomos que os sistemas $GaN:TR_{Ga}^{3+}$ e $ZnO:TR_{Zn}^{3+}$, com $TR = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ e Tm , não introduzem níveis de energia no gap dos materiais. Para os centros em ZnO propomos que a introdução

das impurezas fazem com que o semiconductor atue como um material do tipo- n , com energia de ativação nula. Para o sistema GaN:Eu_{Ga} encontramos que ele atua como centro aceitador, cujo estado de transição $(0/-)$ se localiza em $\varepsilon_v + 2,6$ eV para o cristal na estrutura zinblenda e em $\varepsilon_v + 3,0$ eV para o cristal na estrutura wurtzita, mostrando que a impureza de Eu_{Ga} é aceitadora e introduz um nível de energia de transição $(0/-)$ no gap dos materiais. O sistema ZnO:Eu_{Zn} atua como centro doador, cujo estado de transição $(+/0)$ se localiza em $\varepsilon_v + 3,1$ eV, mostrando que a impureza de Eu_{Zn} é uma impureza doadora e que introduz um nível de energia de transição $(+/0)$ no gap do material, com energia de ativação de 0,3 eV, em concordância com dados experimentais de fotoluminescência.

Comparando os resultados onde não foram introduzidas correções U nos orbitais $3d$ dos átomos de Ga, mas somente nos orbitais $4f$ da impureza, com aqueles onde esta introdução foi efetuada, concluímos que a correção U de Hubbard nos orbitais $3d$ dos átomos de Ga, a qual corrige a repulsão $s-d$ no fundo da banda de valência do material e aumenta o valor do seu gap, não tem influência significativa na posição dos autovalores relacionados às impurezas, em relação ao TBV. No entanto, diferentemente do caso das impurezas em GaN, percebemos que a introdução da correção de Hubbard U nos orbitais $3d$ dos átomos de Zn, do cristal hospedeiro, a qual corrige a repulsão $p-d$ no fundo da banda de valência do material e aumenta o valor do seu gap, é essencial para descrever corretamente as propriedades das impurezas de TR.

Mostramos que o procedimento autoconsistente adotado para determinar os valores das correções de Hubbard U nos orbitais $4f$ é também adequado para descrever as propriedades eletrônicas de elementos de TR como impurezas em semicondutores, comparando nossos resultados com um modelo fenomenológico apresentado na literatura, propondo maneiras de melhorar este modelo. A tendência nos valores dos desdobramentos entre os estados mais alto ocupado e mais baixo desocupado, ao longo da série dos lantanídeos, nos centros de impurezas de TR, é consistente com o modelo, mostrando que o procedimento adotado é totalmente adequado para obter os valores do parâmetro U de Hubbard, descrevendo apropriadamente

a correlação eletrônica dos elétrons $4f$.

As investigações desenvolvidas neste trabalho mostram uma maneira eficaz de descrever a correlação dos elétrons $4f$ dos íons de TR em função de seus estados de oxidação e do ambiente cristalino, abrindo novas perspectivas para estudos das propriedades ferromagnéticas em semicondutores magnéticos diluídos.

Apêndice A

Teoria de Thomas-Fermi para átomos multieletrônicos e íons

A teoria de Thomas-Fermi (TF) [150], para calcular a energia eletrônica de átomos, apesar de extrinsecamente aproximada, pode ser considerada como precursora da Teoria do Funcional da Densidade. A teoria do átomo de Thomas-Fermi pode ser pensada como a primeira a utilizar a densidade eletrônica como variável básica, estabelecendo uma relação implícita entre o potencial externo e a densidade. Nas próprias palavras de Walter Kohn (Prêmio Nobel de Química em 1998) [151] *Uma teoria muito simples em termos da distribuição da densidade eletrônica $n(r)$, a teoria de Thomas-Fermi (TF) existe desde a década de 1920. Ela foi bastante útil para descrever algumas tendências qualitativas como, por exemplo, as energias totais de átomos, mas em termos de questões químicas e de ciência de materiais, as quais envolvem elétrons de valência, ela foi quase que inútil: por exemplo, ela não leva a nenhuma ligação química. Entretanto, a teoria tinha uma característica a qual me interessou: ela considerava elétrons interagentes se movendo em um potencial externo $V(r)$ e proporcionava uma (super simplificada) relação implícita entre $V(r)$ e a distribuição de densidade $n(r)$.*

A teoria desenvolvida por TF é uma teoria de campo central e é baseada na teoria do gás de elétrons livres de Fermi-Dirac. O modelo assume que o potencial central $V(r)$ varia muito pouco em um comprimento de onda eletrônico. Esta hipótese permite que elétrons possam ser localizados dentro de um volume no qual

o potencial varia de uma pequena fração de si mesmo, justificando a utilização da estatística de elétrons livres.

Vamos, inicialmente, utilizar as idéias de Thomas e Fermi para descrever a teoria de TF para os átomos multieletrônicos e íons, no estado fundamental, e encontrar a chamada equação de TF. Depois, vamos utilizar a idéia de se escrever a energia atômica como um funcional da densidade e encontrar as equações de TF [152], mostrando que esta teoria pode ser obtida utilizando o conceito do funcional energia da densidade eletrônica. Antes, porém, iremos considerar o problema mais simples do gás de elétrons de Fermi.

A.1 Gás de elétrons livres de Fermi-Dirac

Consideremos uma região do espaço contendo um gás de elétrons livres. Essa região pode ser dividida em paralelepípedos (caixas) de dimensões L_x, L_y, L_z , com volume $V = L_x L_y L_z$, contendo uma densidade de elétrons livres. A função de onda de um dos elétrons obedece a seguinte equação, no SI de unidades:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}) = \epsilon \psi(\vec{r}). \quad (\text{A.1})$$

onde m é a massa do elétron. Utilizando a condição de normalização, ou seja, supondo que o elétron realmente se encontra na caixa, tal que

$$\int_V \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r} = 1, \quad (\text{A.2})$$

encontramos os autovetores e os autovalores do sistema:

$$\begin{cases} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{V^{1/2}} e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}}, \\ \epsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

Impondo que o elétron deva respeitar condições periódicas de contorno, tal que

$$\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + L_x \hat{i} + L_y \hat{j} + L_z \hat{k}); \quad (\text{A.4})$$

determinamos os valores permitidos do número de onda do elétron:

$$k_x = \frac{2\pi}{L_x} n_x; \quad k_y = \frac{2\pi}{L_y} n_y; \quad k_z = \frac{2\pi}{L_z} n_z; \quad (\text{A.5})$$

com n_x, n_y e n_z são números inteiros. Devemos, ainda, impor que os elétrons (férmions) devam obedecer o princípio de exclusão de Pauli, ou seja, devemos assumir que o conjunto de números quânticos é único para um elétron com um dado spin. Como o sistema se encontra no estado fundamental (gás de elétrons de Fermi a uma temperatura $T = 0\text{K}$), então podemos definir a energia de Fermi ϵ_F , que é o nível de energia mais alto ocupado do sistema. Com isso, podemos calcular o número de valores possíveis de $\vec{k}$ e consequentemente a densidade eletrônica do paralelepípedo. Para isso, a energia de Fermi é escrita como:

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ k_{Fx}^2 + k_{Fy}^2 + k_{Fz}^2 \right\}, \quad (\text{A.6})$$

que define uma superfície esférica equipotencial no espaço dos k 's (esfera de Fermi) com volume igual a $\frac{4\pi}{3} k_F^3$ (volume da esfera de Fermi). Cada $\vec{k}$, com $|\vec{k}| < |\vec{k}_F|$ ocupa um volume desse espaço dado por:

$$\Omega = \left(\frac{2\pi}{L_x} \right) \left(\frac{2\pi}{L_y} \right) \left(\frac{2\pi}{L_z} \right). \quad (\text{A.7})$$

Podemos, agora, calcular o número de valores possíveis de $\vec{k}$, dado por

$$N_{k's} = \frac{\text{Volume da esfera de Fermi}}{\text{Volume ocupado por um } \vec{k}} = \frac{\frac{4\pi}{3} k_F^3}{\Omega} = \frac{k_F^3}{6\pi^2} L_x L_y L_z = \frac{k_F^3}{6\pi^2} V. \quad (\text{A.8})$$

Com isso, o número de elétrons no volume V , considerando o spin do elétron, é

$$N_e = 2 \frac{k_F^3}{6\pi^2} V = \frac{k_F^3}{3\pi^2} V. \quad (\text{A.9})$$

A expressão que relaciona a densidade eletrônica $n = N_e/V$ com o vetor de onda de Fermi k_F , fica

$$n(\vec{r}) = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \implies k_F = [3\pi^2 n(\vec{r})]^{1/3}. \quad (\text{A.10})$$

A.2 Equação de Thomas-Fermi

A teoria desenvolvida por Thomas e Fermi para o estado fundamental de átomos complexos, tendo um número grande de elétrons, é baseado em considerações estatísticas semi-clássicas. Os elétrons do sistema são tratados como um gás de elétrons de Fermi, no estado fundamental, confinado em uma região do espaço por um potencial central $V(r)$, devido ao núcleo. Esta teoria foi formulada baseada em cinco hipóteses:

1. Sendo Ze a carga pontual do núcleo, o potencial eletrostático obedece os seguintes limites:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} V(r) = 0, \quad (\text{A.11})$$

$$\lim_{r \rightarrow 0} V(r) = \frac{Z}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (\text{A.12})$$

2. A energia potencial coulombiana que um elétron, de carga $-e$, de um átomo qualquer, no estado fundamental, está sujeito é

$$U_{ef}(r) = -eV(r). \quad (\text{A.13})$$

3. Cada posição $\vec{r}$ é centro de um paralelepípedo de dimensões L_x, L_y, L_z dentro do qual o potencial médio é $V(r)$.
4. Os elétrons, no interior de cada paralelepípedo se comportam de acordo com a teoria do gás de elétrons livres de Fermi-Dirac.
5. Para que o átomo permaneça em equilíbrio termodinâmico é necessário que os paralelepípedos se encontrem a um mesmo potencial químico μ , independente da posição r .

Vamos, então, levando em conta cada uma das hipóteses, obter a equação de Thomas-Fermi, que relaciona o potencial externo $V(r)$, devido aos núcleos, com a

densidade eletrônica. A energia de um elétron do gás de elétrons livres, de momento $\hbar\vec{k}$, no volume do paralelepípedo, pode ser expressa por

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + U_{ef}(r). \quad (\text{A.14})$$

Como o potencial químico da caixa pode ser definido como a energia necessária para colocar (ou tirar) o elétron mais externo (mais energético) do sistema, então, o potencial químico pode ser identificado como a energia total máxima do sistema, ou seja,

$$\mu = \epsilon_F + U_{ef}(r) = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} + U_{ef}(r) \implies k_F = \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} [\mu - U_{ef}(r)] \right\}^{1/2}. \quad (\text{A.15})$$

Comparando as expressões para k_F , obtidas nas equações (A.10) e (A.15), e utilizando a expressão (A.13), encontramos que a distribuição de densidade do átomo de TF fica expressa por

$$n(r) = \frac{1}{3\pi^2} \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} [\mu - U_{ef}(r)] \right\}^{3/2} = \frac{1}{3\pi^2} \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} [\mu + eV(r)] \right\}^{3/2}. \quad (\text{A.16})$$

Esta equação mostra a relação entre a distribuição de densidade do estado fundamental de um gás uniforme degenerado de elétrons $n(r)$ e o potencial externo $V(r)$. Então, a teoria de TF mostra implicitamente a existência de uma relação entre o potencial externo e a densidade eletrônica do sistema, como notou Walter Kohn [151].

A partir desta equação e das cinco hipóteses, vamos continuar com as deduções para obter a equação atômica de TF. Primeiro, podemos notar, da equação (A.16), que a densidade eletrônica se anula para um dado valor de $r = r_0$ definido pela equação $\mu = U_{ef}(r_0)$. Se $n(r_0) = 0$, então r_0 é o raio do átomo e $U_{ef}(r) = 0$ para $r \geq r_0$. Conseqüentemente, poderíamos tomar $\mu = 0$ em todo espaço. No entanto, podemos generalizar a teoria para tratar átomos carregados, escrevendo $V_0 = -\frac{\mu}{e}$ como uma constante não negativa e definir $\mathcal{V}(r) = V(r) - V_0$, tal que a equação $\mathcal{V}(r) = 0$, isto é, $V(r) = V_0$ ou $\mu = U_{ef}(r)$, determina agora a condição

da existência de um *raio* atômico ou iônico. No caso de um átomo neutro, onde o número total de elétrons N é igual a Z , devemos escolher $V_0 = 0$ para $r \geq r_0$. Por outro lado, para um íon, devemos ter que $V_0 > 0$. Com estas considerações, podemos re-escrever a equação (A.16) da seguinte forma

$$n(r) = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} [e\mathcal{V}(r)]^{3/2} \quad \mathcal{V}(r) \geq 0, \quad (\text{A.17})$$

$$n(r) = 0 \quad \mathcal{V}(r) < 0. \quad (\text{A.18})$$

Assumindo que a densidade de carga dos elétrons, $-en(r)$, seja contínua e utilizando a equação de Poisson, temos que

$$\nabla^2 \mathcal{V}(r) = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} [r \mathcal{V}(r)] = \frac{e}{\epsilon_0} n(r). \quad (\text{A.19})$$

As expressões (A.17) e (A.19) são duas equações simultâneas para $n(r)$ e $\mathcal{V}(r)$, assim como as expressões (A.18) e (A.19). Eliminando $n(r)$ delas encontramos,

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} [r \mathcal{V}(r)] = \frac{e}{3\pi^2 \epsilon_0} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} [e\mathcal{V}(r)]^{3/2} \quad \mathcal{V}(r) \geq 0, \quad (\text{A.20})$$

$$\frac{d^2}{dr^2} [r \mathcal{V}(r)] = 0 \quad \mathcal{V}(r) < 0. \quad (\text{A.21})$$

Para simplificar as equações acima, TF introduziram, convenientemente, uma nova variável adimensional x e uma função $\chi(x)$ tal que:

$$r = bx \quad \text{e} \quad r \mathcal{V}(r) = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \chi(x), \quad (\text{A.22})$$

onde

$$b = \frac{(3\pi)^{2/3}}{2^{7/3}} a_0 Z^{-1/3} \approx 0,8853 a_0 Z^{-1/3}, \quad (\text{A.23})$$

e $a_0 = (4\pi\epsilon_0) \frac{\hbar^2}{me^2}$ é o raio de Bohr. Com isso, as relações (A.17) e (A.18) ficam

$$n = \frac{Z}{4\pi b^3} \left[\frac{\chi(x)}{x} \right]^{3/2} \quad \chi(x) \geq 0, \quad (\text{A.24})$$

$$n = 0 \quad \chi(x) < 0. \quad (\text{A.25})$$

Podemos, agora, re-escrever as equações (A.20) e (A.21) em função da variável adimensional e obtemos:

$$\frac{d^2 \chi(x)}{dx^2} = \chi^{3/2} x^{-1/2} \quad \chi(x) \geq 0, \quad (\text{A.26})$$

$$\frac{d^2 \chi(x)}{dx^2} = 0 \quad \chi(x) < 0, \quad (\text{A.27})$$

onde, devido à condição (A.12), temos que $\chi(0) = 1$. Das equações (A.26) e (A.27) podemos perceber que a função $\chi(x)$ tem, pelo menos, um zero no intervalo $[0, \infty]$. Assumindo que o zero desta função seja $x_0 = r_0/b$, então $\chi > 0$ para $x < x_0$ e $\chi < 0$ para $x > x_0$. Temos, também, que a solução da equação (A.27) é $\chi(x) = C(x - x_0)$ com $C = \frac{d\chi}{dx}(x_0) < 0$. Desse modo, a função $\chi(x)$ está totalmente determinada para $\chi \geq 0$ e, por isso, a equação (A.26) é conhecida como equação atômica de Thomas-Fermi. Ela é uma equação *universal*, pois não depende de Z e nem de constantes físicas, tais como $\hbar$, m ou e . A solução desta equação permite escrever o potencial, para qualquer número atômico Z dos átomos, através da escolha da escala de distância b . Utilizando a equação de Thomas-Fermi e impondo a condição de normalização, temos que

$$N = 4\pi \int_0^{r_0} \rho(r) r^2 dr = Z \int_0^{x_0} \chi^{3/2} x^{1/2} dx = Z \int_0^{x_0} \frac{d^2 \chi}{dx^2} x dx = Z \left[x \frac{d\chi}{dx} - \chi \right]_0^{x_0}. \quad (\text{A.28})$$

Resolvendo esta equação, com as condições de contorno $\chi(x_0) = 0$ e $\chi(0) = 1$, obtemos

$$x_0 \frac{d\chi}{dx}(x_0) = \frac{N - Z}{Z}. \quad (\text{A.29})$$

Para átomos neutros, ou seja, para $N = Z$, encontra-se que $\frac{d\chi}{dx}(x_0) = 0$, indicando que as funções χ e $\frac{d\chi}{dx}$ devem se anular no mesmo ponto, condição esta que não pode ser satisfeita para um valor finito de x_0 . Assim, o ponto x_0 deve estar no infinito e, como consequência, a solução $\chi(x)$ correspondendo ao átomo neutro deve ser assintótica no eixo x , ou seja, $\chi(\infty) = 0$. De todas estas considerações podemos concluir que a equação de Thomas-Fermi (A.26), para átomos neutros, define uma função universal $\chi(x)$ para todos os átomos, sendo monotonicamente decrescente. Valores dessa função, obtidos por integração numérica, estão mostrados na tabela A.1.

Tabela A.1: Valores da função $\chi(x)$ de Thomas-Fermi em função de x , para átomos neutros [153].

x	$\chi(x)$	x	$\chi(x)$	x	$\chi(x)$	x	$\chi(x)$
0,00	1,000	0,9	0,453	3,4	0,135	9,0	0,0295
0,02	0,972	1,0	0,425	3,6	0,125	9,5	0,0268
0,04	0,947	1,2	0,375	3,8	0,116	10	0,0244
0,06	0,924	1,4	0,333	4,0	0,108	11	0,0204
0,08	0,902	1,6	0,298	4,5	0,0918	12	0,0172
0,1	0,882	1,8	0,268	5,0	0,0787	13	0,0147
0,2	0,793	2,0	0,242	5,5	0,0679	14	0,0126
0,3	0,721	2,2	0,220	6,0	0,0592	15	0,0109
0,4	0,660	2,4	0,201	6,5	0,0521	20	0,0058
0,5	0,607	2,6	0,185	7,0	0,0461	25	0,0035
0,6	0,561	2,8	0,171	7,5	0,0409	30	0,0023
0,7	0,521	3,0	0,158	8,0	0,0365	40	0,0011
0,8	0,485	3,2	0,146	8,5	0,0327	50	0,00063

Conhecendo-se a função universal $\chi(x)$, obtem-se a função $\mathcal{V}(r)$ e, portanto, o potencial eletrostático $V(r)$, a energia potencial $U_{ef}(r)$ e a densidade $n(r)$. Assim, o potencial central, para átomos neutros, no modelo de Thomas-Fermi, fica expresso

por

$$V(r) = \frac{-Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} \chi. \quad (\text{A.30})$$

Para íons, onde $N \neq Z$, $\chi(x)$ se anula para valores finitos de $x = x_0$ e, neste ponto, a derivada de χ é negativa, indicando, pela equação (A.29), que $Z > N$, ou seja, estes íons devem ser positivos. Neste caso, definindo $z = Z - N$, tal que ze é a carga líquida do íon, podemos notar da equação (A.29) que a quantidade z/Z é facilmente obtida da tangente da curva de χ em $x = x_0$. Desde que $\chi(x_0) = 0$, a densidade eletrônica $n(r)$ se anula em $r = r_0 = bx_0$. Outra solução possível para a equação de Thomas-Fermi é aquela para a qual a função χ não possui zeros e diverge para valores grandes de x . Uma análise detalhada desta solução pode ser interpretada como uma representação de um átomo neutro sob pressão. As três categorias de soluções da equação de Thomas-Fermi estão mostradas na figura A.1, que mostra um gráfico da função χ em função de x , para átomos neutros, íons positivos ($N < Z$) e átomos neutros sob pressão [153].

Figura A.1: Três diferentes categorias de soluções da equação atômica de Thomas-Fermi: ① Solução para átomos neutros; ② Solução para íons positivos ($N < Z$); ③ Solução para átomos neutros sob pressão [153]. Z é o número atômico e $z = Z - N$, onde N é o número de elétrons.

A.3 Limitações da teoria de TF

- Para um dado valor fixo de Z , o método de TF apresenta deficiências, não sendo acurado para ambos, pequenos valores de r ($r < \frac{a_0}{Z}$) e grandes valores de r ($r \gg a_0$), onde ele superestima a densidade eletrônica. De fato, a densidade eletrônica de TF, dada na equação (A.24), diverge na origem com comportamento assintótico $r^{-3/2}$, quando o correto seria permanecer finita, e para $r \rightarrow \infty$ ela tem um comportamento assintótico $\approx r^{-6}$, quando o correto seria decrescer exponencialmente. Portanto, a aplicação do método de TF é limitado à distâncias intermediárias, onde os valores r estão entre $\frac{a_0}{Z}$ e a_0 .
- Espera-se que o modelo seja útil em cálculos de quantidades que dependem da média dos elétrons, como a energia total do átomo.
- O modelo pode e é utilizado como uma primeira aproximação, ou um ponto de partida, para determinar o potencial e a densidade de carga iniciais para modelos atômicos mais sofisticados, como por exemplo, os métodos DFT e Hartree-Fock.

A.4 Modelo de TF: Energia como funcional da densidade

A teoria de TF para calcular a energia eletrônica de átomos, apesar de ser aproximada, pode ser considerada como precursora da Teoria do Funcional da Densidade (DFT). No modelo de TF, o funcional energia total é escrito como

$$E[n(\vec{r})] = U_{ef}[n(\vec{r})] + T[n(\vec{r})], \quad (\text{A.31})$$

onde $U_{ef}[n(\vec{r})]$ é o funcional energia potencial eletrostática (interação elétron-núcleo) e $T[n(\vec{r})]$ é o funcional energia cinética de um gás de elétrons de Fermi, e são escritos como

$$U_{ef}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) V_{ef}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (\text{A.32})$$

$$T[n(\vec{r})] = \int t(n(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (\text{A.33})$$

onde $t(n(\vec{r}))$ é a densidade de energia cinética para um sistema de elétrons não interagentes com densidade $n(\vec{r})$. A função $n(\vec{r})$ varia lentamente no espaço onde um elétron, num ponto $\vec{r}$, sente essencialmente um meio homogêneo com esta densidade. Podemos notar que o funcional energia total não incorpora os termos de interação elétron-elétron e nem o termo de exchange e correlação, já que a teoria assume que seja um gás de elétrons livres de Fermi. Desse modo, a densidade de energia cinética será expressa por

$$t[n(\vec{r})] = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} 4\pi k^2 dk = \frac{3}{5} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) (3\pi^2)^{2/3} [n(\vec{r})]^{5/3}, \quad (\text{A.34})$$

onde k_F foi substituído pela equação (A.10). Substituindo estas equações no funcional energia total, temos que

$$E[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) V_{ef}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{3}{5} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) (3\pi^2)^{2/3} \int [n(\vec{r})]^{5/3} d\vec{r}. \quad (\text{A.35})$$

Para determinar $n(\vec{r})$, devemos impor que o funcional energia total seja mínimo quando sujeito a condição de que o número de elétrons $N = \int n(\vec{r}) d\vec{r}$ seja constante, ou seja,

$$\delta \left\{ E[n(\vec{r})] - \mu \int n(\vec{r}) d\vec{r} \right\} = 0. \quad (\text{A.36})$$

Substituindo a expressão de $E[n(\vec{r})]$, dada pela equação (A.35), na equação (A.36), temos que

$$\begin{aligned} \delta \left\{ \int n(\vec{r}) V_{ef}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{3}{5} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) (3\pi^2)^{2/3} \int [n(\vec{r})]^{5/3} d\vec{r} - \mu \int n(\vec{r}) d\vec{r} \right\} = \\ = \int d\vec{r} \left\{ V_{ef}(\vec{r}) + (3\pi^2)^{2/3} [n(\vec{r})]^{2/3} - \mu \right\} \delta n(\vec{r}) = 0, \end{aligned} \quad (\text{A.37})$$

levando à expressão para a distribuição de densidade

$$n(\vec{r}) = \frac{1}{(3\pi^2)} \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} [\mu - V_{ef}(\vec{r})] \right\}^{3/2}. \quad (\text{A.38})$$

A equação A.38 é a distribuição de densidade, idêntica à equação (A.16) obtida anteriormente. Se, na expressão do funcional energia total, equação (A.31), o

funcional energia potencial efetiva fosse escrito como a soma do funcional energia potencial eletrostática, da interação elétron-elétron, e do funcional energia de exchange-correlação, além do funcional energia de interação elétron-núcleo, teríamos o funcional da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e chegaríamos nas equações de Kohn-Sham. Essa equação que mostra uma relação implícita entre a densidade e o potencial externo foi a precursora da DFT.

Referências Bibliográficas

- [1] A. J. Kenyon, Prog. Quant. Electr. **26**, 225 (2002).
- [2] A. J. Steckl, J. C. Heikenfeld, D. S. Lee e M. J. Garter, Mater. Sci. Eng. B **81**, 97 (2001).
- [3] H. Ennen, J. Schneider, G. Pomrenke e A. Axmann, Appl. Phys. Lett. **43**, 943 (1983).
- [4] J. Michel, L. V. C. Assali, M. T. Morse e L. C. Kimerling, Semicond. Semimetals **49**, 111 (1998).
- [5] F. Gan, L. V. C. Assali e L. C. Kimerling, Mater. Sci. Forum **579**, 196 (1995).
- [6] L. V. C. Assali, F. Gan, L. C. Kimerling e J. F. Justo, Appl. Phys. A -Matter. **76**, 991 (2003).
- [7] K. O'Donnell e V. Dierolf, *Rare-earth doped III-nitrides for optoelectronic and spintronic applications in Topics in Applied Physics* (Springer, New York, 2010), Vol. 124.
- [8] P. N. Favennec, H. L'Haridon, M. Salvi, D. Moutonnet e Y. L. Guillou, Electron. Lett. **25**, 718 (1989).
- [9] S. Strite e H. Morkoc, J. Vac. Sci. Technol. B **10**, 1237 (1992).
- [10] S. Strite, M. E. Lin e H. Morkoc, Thin Sol. Films **231**, 197 (1993).

- [11] S. C. Jain, M. Willander, J. Narayan e V. Overstraeten, J. Appl. Phys. **87**, 965 (2000).
- [12] H. J. Lozykowski, W. M. Jadwisieniczak e I. Brown, J. Appl. Phys. **88**, 210 (2000).
- [13] S.-Y. Seo e J. H. Shin, Appl. Phys. Lett. **75**, 4070 (1999).
- [14] S. Morishima, T. Maruyama, M. Tanaka, Y. Masumoto e K. Akimoto, Phys. Stat. Sol. (a) **176**, 113 (1999).
- [15] R. Singh, D. Doppalapudi, T. D. Moustakas e L. T. Romano, Appl. Phys. Lett. **70**, 1089 (1997).
- [16] H. Bang, S. Morishima, Z. Li, K. Akimoto, M. Nomura e E. Yagi, Phys. Stat. Sol. **1**, 319 (2001).
- [17] A. Podhorodecki, M. Nyk, J. Misiewicz e W. Strek, J. Lumin. **126**, 219 (2007).
- [18] T. Monteiro, A. J. Neves, M. C. Carmo, M. J. Soares, M. Peres, J. Wang, E. Alves, E. Rita e U. Wahl, J. Appl. Phys. **98**, 013502 (2005).
- [19] T. Monteiro, A. J. Neve, M. J. Soares, M. C. Carmo, M. Peres, E. Alves e E. Rita, Phys. Lett. **87**, 192108 (2005).
- [20] T. Monteiro, M. J. Soares, A. Neves, S. Pereira, M. R. Correia, M. Peres, E. Alves, D. Rogers, F. Teherani, V. Munoz-SanJose, T. Trindade e A. Pereira, J. Non-Cryst. Solids **352**, 1453 (2006).
- [21] P. H. Citrin, P. A. Northrup, R. Birkhahn e A. J. Steckl, Appl. Phys. Lett. **20**, 2865 (2000).
- [22] A. S. Pereira, M. Peres, M. J. Soares, E. Alves, A. Neves, T. Monteiro e T. Trindade, Nanotechnology **17**, 834 (2006).

- [23] Materials Research Society Bulletin **24**, (1999).
- [24] T. Monteiro, C. Boemare, M. J. Soares, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, K. Lorenz, R. Vianden e E. Alves, Physica B **308**, 22 (2001).
- [25] H. Bang, S. Morishima, Z. Li, K. Akimoto, M. Nomura e E. Yagi, J. Cryst. Growth **237**, 1027 (2002).
- [26] T. Monteiro, J. Soares, M. R. Correia e E. Alves, J. Appl. Phys. **89**, 6183 (2001).
- [27] H. Ohno, Science **281**, 951 (1998).
- [28] T. Dietl, Semicond. Sci. Technol. **17**, 377 (2002).
- [29] S. J. Pearton, D. P. Norton, M. P. Ivill, A. F. Hebard, J. M. Zavada, W. M. Chen e I. A. Buyanova, IEEE Trans. Elec. Dev. **54**, 1040 (2007).
- [30] S. A. Wolf, Y. Chtchelkanova e D. M. Treger, IBM J. Res. Devel. **50**, 101 (2006).
- [31] S. J. Pearton, D. P. Norton, R. Frazier, S. Y. Han, C. R. Abernathy e J. M. Zavada, IEEE Proc. Circ. Dev. Syst. **152**, 312 (2005).
- [32] R. P. Davies, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, D. P. Norton, M. P. Ivill e F. Ren, Chem. Eng. Comm. **196**, 1030 (2009).
- [33] S. Dhar, O. Brandt, M. Ramsteiner, V. F. Sapega e K. H. Ploog, Phys. Rev. Lett. **94**, 037205 (2005).
- [34] S. Dhar, T. Kammermeier, L. P. A. Ney, K. H. Ploog, A. Melnikov e A. D. Wieck, Appl. Phys. Lett. **89**, 062503 (2006).
- [35] Y. Liu, W. Luo, R. Li, G. Liu, M. R. Antonio e X. Chen, J. Phys. Chem. C **112**, 686 (2008).
- [36] A. Ishizumi e Y. Kanemitsu, Appl. Phys. Lett. **86**, 253106 (2005).

- [37] X. S. Xin, B. B. Zhou, S. C. Lu e W. H. Su, *Acta Phys. Sin.* **54**, 1859 (2005).
- [38] W. Y. Jia, K. Mongue, W. L. Xu e R. Katiyar, *Integr. Ferroelectr.* **42**, 357 (2002).
- [39] S. M. Liu, F. K. Liu, H. Q. Guo, Z. H. Zhang e Z. G. Wang, *Phys. Lett. A* **271**, 128 (2000).
- [40] Z. Zhou, T. Komori, M. Yoshino, M. Morinaga, N. Matsunami, A. Koizumi e Y. Takeda, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 041107 (2005).
- [41] E. Rita, E. Alves, U. Wahl, J. G. Correia, A. J. Neves, M. J. Soares e T. Monteiro, *Physica B* **340**, 235 (2003).
- [42] T. Monteiro, A. J. Neves, M. C. Carmo, M. J. Soares, M. Peres, E. Alves, E. Rita e U. Wahl, *Superlatt. Microstruc.* **39**, 202 (2006).
- [43] A. A. Dakhel e M. E. Hilo, *J. Appl. Phys.* **107**, 123905 (2010).
- [44] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Strassburg e M. Dworzak, *Phys. Status Sol. (b)* **241**, 231 (2004).
- [45] S. A. Chambers, T. C. Droubay, C. M. W. K. M. Rosso, S. M. Heald, D. A. Schwartz, K. R. Kittilstved e D. R. Gamelin, *Mater. Today* **9**, 28 (2006).
- [46] M. H. N. Assadi, y. Zhang, R. K. Zheng, S. P. Ringer e S. Li, *Nanoscale Research Letters* **6**, 357 (2011).
- [47] S. Bhushan, A. N. Pandey e B. R. Kaza, *J. Lumin.* **20**, 29 (1979).
- [48] Y. Ortega, P. Fernandez e J. Piqueras, *J. Nanosci. Nanotech.* **10**, 502 (2010).
- [49] U. Wahl, E. Rita, J. G. Correia, E. Alves e J. P. Araújo, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1173 (2003).

- [50] J. C. Ronfard-Haret, J. Kossanyi e J. L. Pastol, *J. Chem. Solids* **62**, 565 (2001).
- [51] J. C. Ronfard-Haret, P. Valat, V. Wintgens e J. Kossanyi, *J. Lumin.* **91**, 71 (2002).
- [52] Y. K. Park, J. I. Han, M. G. Kwak, H. Yang, S. H. Ju e W. S. Cho, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 668 (1998).
- [53] N. Mais, J. P. Reithmaier, A. Forchel, M. Kohls, L. Spanhel e G. Müller, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2005 (1999).
- [54] S. Komuro, T. Katsumata, T. Morikawa, X. Zhao, H. Isshiki e Y. Aoyaji, *J. Appl. Phys.* **88**, 7129 (2000).
- [55] W. M. Jadwisieniczak, H. J. Lozykowski, A. Xu e B. Patel, *Electron. Mater.* **31**, 776 (2002).
- [56] C.-G. Duan, R. F. Sabirianov, W. N. Mei, P. A. Dowben, S. S. Jaswal e E. Y. Tsymbal, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 315220 (2007).
- [57] I. N. Yakovkin, T. Komesu e P. A. Dowben, *Phys. Rev. B* **66**, 035406 (2002).
- [58] L. Petit, A. Svane, Z. Szotek e W. M. Temmerman, *Phys. Rev. B* **72**, 205118 (2005).
- [59] P. Hohenberg e W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [60] W. Kohn e L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [61] S. Sanna, W. G. Schmidt, T. Frauenheim e U. Gerstmann, *Phys. Rev. B* **80**, 104120 (2009).
- [62] R. M. Wentzcovitch, J. F. Justo, Z. Wu, C. R. S. da Silva, D. A. Yuen e D. Kohlstedt, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **106**, 8447 (2009).
- [63] C. DeLerue e M. Lannoo, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3006 (1991).

- [64] M. Needles, M. Schlüter e M. Lannoo, Phys. Rev. B **47**, 15533 (1993).
- [65] J. S. Filhol, R. Jones, M. J. Shaw e P. R. Briddon, Appl. Phys. Lett. **84**, 2841 (2004).
- [66] J. P. Perdew e A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [67] S. Massidda, M. Posternak e A. Baldereschi, Phys. Rev. B **48**, 5058 (1993).
- [68] B. Holm e U. V. Barth, Phys. Rev. B **57**, 2108 (1998).
- [69] O. K. Andersen, V. I. Anisimov e J. Zaanen, Phys. Rev. B **44**, 943 (1991).
- [70] M. T. Czyzyk e Sawatzky, Phys. Rev. B **49**, 14211 (1994).
- [71] F. Aryasetiawan, A. I. Lichtenstein e V. I. Anisimov, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 767 (1996).
- [72] V. I. Anisimov, A. I. Poteryaev, M. A. Korotin, A. O. Anokhin e G. Kotliar, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 7359 (1997).
- [73] J. Hubbard, Proc. R. Soc. London A **276**, 238 (1963).
- [74] Z. Dridi, A. Lazreg, H. Rozale e B. Bouhafs, Comput. Mat. Science **48**, 743 (2010).
- [75] S. Sanna, T. Frauenheim e U. Gerstmann, Phys. Rev. B **78**, 085201 (2008).
- [76] A. Svane, N. E. Christensen, L. Petit, Z. Szotek e W. M. Temmerman, Phys. Rev. B **74**, 165204 (2006).
- [77] L. Liu, P. Y. Yu, Z. Ma e S. S. Mao, Phys. Rev. Lett. **100**, 127203 (2008).
- [78] G. M. Dalpian e S. H. Wei, Phys. Rev. B **72**, 115201 (2005).
- [79] C. Mitra e W. R. L. Lambrecht, Phys. Rev. B **80**, 081202 (2009).
- [80] Z. Wu, X. Liu, e J. Huang, J. Magn. Magn. Mater. **324**, 642 (2012).

- [81] K. Potzger, S. Zhou, F. Eichhorn, M. Helm, W. Skorupa, A. Mücklich, J. Fassbender, T. Herrmannsdörfer e A. Bianchi, J. Appl. Phys. **99**, 063906 (2006).
- [82] M. Ungureanu, H. Schmidt, Q. Xu, H. Wenckstern, D. Spemann, H. Hochmuth, M. Lorenz e M. Grundmann, Superlatt. Microstruc. **42**, 231 (2007).
- [83] H. Shi, P. Zhang, S. S. Li e J. B. Xia, J. Appl. Phys. **106**, 023910 (2009).
- [84] J. K. Lang, Y. Baer e P. A. Cox, J. Phys. F: Metal Phys. **11**, 121 (1981).
- [85] M. Ishii, S. Komuro, T. Morikawa e Y. Aoyagi, J. Appl. Phys. **89**, 3679 (2001).
- [86] A. Bonanni, Semicond. Sci. Technol. **22**, R41 (2007).
- [87] E. Rogers, P. Dorenbos e E. van der Kolk, New J. Phys. **13**, 093038 (2011).
- [88] P. Dorenbos, J. Lumin. **91**, 91 (2000).
- [89] P. Dorenbos, J. Lumin. **91**, 155 (2000).
- [90] P. Dorenbos, Phys. Rev. B **85**, 165107 (2012).
- [91] P. Dorenbos e E. van der Kolk, Appl. Phys. Lett. **89**, 061122 (2006).
- [92] P. Dorenbos, J. Phys.: Condens. Matter **15**, 8417 (2003).
- [93] P. Dorenbos e E. van der Kolk, Proc. of SPIE **6473**, 647313 (2007).
- [94] K. Schwarz e P. Blaha, *Quantum Mechanical Computations at the Atomic Scale for Material Sciences* (Fifth World Congress on Computational Mechanics-WCCMV, Vienna, 2002).
- [95] M. M. Richard, *Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods* (Cambridge University Press, Cambridge, 2004).

- [96] R. G. Parr e W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford Science Publications, Oxford, 1989).
- [97] C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **23**, 69 (1951).
- [98] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction* (Instituut voor Kern-en Stralingsfysica K.U.Leuven, Belgium, 2002).
- [99] R. G. Parr e S. K. Ghosh, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **83**, 3577 (1986).
- [100] D. J. Singh e L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method* (Springer, New York, 2006).
- [101] J. P. Perdew, K. Burk e M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [102] D. M. Ceperley e B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [103] A. Zunger e J. Perdew, Phys. Rev. B **23**, 23 (1980).
- [104] A. Svane e O. Gunnarsson, Phys. Rev. Lett. **65**, 1148 (1990).
- [105] J. P. Perdew e Y. Wang, Phys. Rev. **45**, 13244 (1992).
- [106] L. Hedin, Phys. Rev. **139**, 796 (1965).
- [107] A. D. Becke, Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).
- [108] J. P. Perdew e K. Burke, Int. J. Quant. Chem. **57**, 309 (1994).
- [109] J. P. Perdew e Y. Wang, Phys. Rev. **43**, 8911 (1991).
- [110] M. P. Levy e J. P. Perdew, Phys. Rev. A **32**, 2010 (1985).
- [111] G. L. Oliver e J. P. Perdew, Phys. Rev. A **20**, 397 (1978).
- [112] C. Bowen, G. Sugiyama e B. J. Alder, Phys. Rev. B **50**, 14838 (1994).
- [113] S. Moroni, D. M. Ceperley e G. Senatore, Phys. Rev. Lett. **75**, 689 (1995).

- [114] G. Ortiz e P. Ballone, Phys. Rev. B **43**, 6376 (1991).
- [115] E. H. Lieb e S. Oxford, Int. J. Quant. Chem. **19**, 427 (1981).
- [116] K. Tarakura, T. Oguchi, A. R. Williams e J. Kubler, Phys. Rev. B **30**, 4734 (1984).
- [117] G. K. H. Madsen e P. Novák, Europ. Lett. **69**, 777 (2005).
- [118] E. Feenberg e G. Pake, *Notes on the Quantum Theory of Angular Momentum* (Addison-Wesley, Cambridge, 1953).
- [119] J. C. Slater, *Introduction to Chemical Physics* (McGraw-Hill Book Company Inc., New York, 1939).
- [120] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 151 (1937).
- [121] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [122] H. J. F. Jansen e A. J. Freeman, Phys. Rev. B **30**, 561 (1984).
- [123] D. D. Koelling e B. N. Harmon, J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **10**, 3107 (1977).
- [124] A. M. Dobrotvorskii e R. A. Evarestov, Phys. Stat. Sol. (b) **66**, 83 (1974).
- [125] R. A. Evarestov, M. I. Petrashen e E. M. Levedoskaya, Phys. Stat. Sol. (b) **68**, 453 (1975).
- [126] G. Markov, R. Shah e M. C. Paine, Phys. Rev. B **53**, 15513 (1996).
- [127] J. Hendrik, J. Monkhost e J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [128] F. D. Murnaghan, Proc. Natn. Acad. Sci. **30**, 244 (1944).
- [129] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie* (Deuieke, Leipzig, 1937).
- [130] R. P. Feymmann, Phys. Rev. **56**, 340 (1939).
- [131] T. Mattila e A. Zunger, Phys. Rev. B **58**, 1367 (1998).

- [132] L. V. C. Assali, W. V. M. Machado e J. F. Justo, Phys. Rev. B **69**, 155212 (2004).
- [133] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (John Willey e Sons inc, Canada, 1971).
- [134] A. Munoz e K. Kunc, Phys. Rev. B **44**, 10372 (1991).
- [135] P. Perlin, C. Jauberthie-Carillon, J. P. Itie, A. S. Miguel, I. Grzegory e A. Polain, Phys. Rev. B **45**, 83 (1992).
- [136] C. Persson, A. F. da Silva, R. Ahuja e B. Johansson, J. of crystal growth **231**, 397 (2001).
- [137] Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology* (Springer-Verlag, New York, 1982).
- [138] A. Janotti, D. Segev e C. G. V. de Walle, Phys. Rev. B **74**, 045202 (2006).
- [139] M. Fuchs, J. L. F. D. Silva, C. Stampfl, J. Neugebauer e M. Sheffler, Phys. Rev. B **65**, 245212 (2002).
- [140] L. V. C. Assali, W. V. M. Machado e J. F. Justo, Appl. Phys. Lett. **89**, 072102 (2006).
- [141] T. Yamamoto, T. Shiosaki e A. Kawabata, J. Appl. Phys. **51**, 3113 (1980).
- [142] F. Hickernell, IEEE Trans. Sonics and Ultrason. **32**, 621 (1985).
- [143] A. Janotti e C. G. V. de Walle, Phys. Rev. B **76**, 165202 (2007).
- [144] H. Bang, S. Morishima, J. Sawahata, J. Seo, M. Takiguchi, M. Tesunemi e K. Akimoto, Appl. Phys. Lett. **85**, 227 (2004).
- [145] M. Hashimoto, S. Emura, R. Asano, H. Tanaka, N. Teraguchi, A. Suzuki, Y. Nanishi, T. Honma, N. Umesaki e H. Asahi, Phys. Stat. Sol. (c) **7**, 2650 (2003).

- [146] P. H. Citrin, P. A. Northrup, R. Birkhahn e J. Steckl, Appl. Phys. Lett. **76**, 2865 (2000).
- [147] V. Katchkanova, J. F. W. Mosselmans, S. Dalmasso, K. P. O'Donnell, S. Hernandez, K. Wang, R. W. Martin, O. Briot, N. Rousseau, G. Halambalakis, K. Lorenz e E. Alves, Superlatt. Microstruc. **36**, 729 (2004).
- [148] C.-C. Yang, S.-Y. Cheng, H.-Y. Lee e S.-Y. Chen, Ceramics International **32**, 37 (2006).
- [149] C. G. V. de Walle e J. Neugebauer, Nature **423**, 626 (2003).
- [150] R. O. Jones e O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. **61**, 690 (1989).
- [151] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. **71**(5), 1253 (1999).
- [152] A. F. T. Piza, *Mecânica Quântica* (EDUSP, São Paulo, 2003).
- [153] B. H. Bransden e C. J. Joachain, *Physics of Atoms and Molecules* (John Willey and Sons, New york, 1983).