### Universidade de São Paulo Instituto de Física

### Caracterização estrutural e eletrônica de impurezas de hidrogênio em MgO

Samuel Silva dos Santos

Orientadora: Profa. Dra. Lucy Vitória Credidio Assali

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

#### Banca Examinadora:

Profa. Dra. Lucy Vitória Credidio Assali (IFUSP) Profa. Dra. Wanda Valle Marcondes Machado (IFUSP) Profa. Dra. Lara Kühl Teles (ITA)

> São Paulo 2013

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

Santos, Samuel Silva dos

Caracterização estrutural e eletrônica de impurezas de hidrogênio em MgO. São Paulo, 2013.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Física – Depto. de Física Materiais e Mecânica.

Orientador: Profa. Dra. Lucy Vitória Credidio Assali

Área de Concentração: Física

Unitermos: 1.Física da Matéria Condensada; 2. Física do estado sólido; 3.Propriedades dos sólidos; 4. Física computacional.

USP/IF/SBI-001/2014

Dedico este trabalho aos meus pais, Margarida e José Meireles, às minhas irmãs, Sandra e Selma, e ao meu sobrinho Enzo Meirelles.

Atrás da vidraça... vi o mundo chovia

> havia bolas de algodão desenhos animados sonhos de papel e muito muito silêncio.

> > [Samarone Marinho]

### Agradecimentos

Os meus agradecimentos:

A toda minha familia, que sempre me apoiou em todos os momentos.

À Profa. Lucy V. C. Assali, pela orientação e oportunidade de trabalho.

Ao Prof. João F. Justo, pelas discussões e sugestões.

A todos colegas e amigos do DFMT.

À Michel Lacerda, Rolando Larico e Joelson Cott, pelas diversas sugestões e ajudas.

Também agradeço:

A todos meus amigos.

Aos camaradas Wellington Machado, Roger Montemor, Samarone Marinho e Raimundo Jucier.

A todos da maurolandia, em especial, ao Chico.

À Dona Marlene e Dona Maria, e a todos da limpeza, que sempre nos ajudam.

À Sandra e Rosana, secretárias do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica, e ao pessoal da Comissão de Pós-Graduação, pelo suporte na área administrativa.

À CAPES pelo apoio financeiro.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização e divulgação deste trabalho.

# Índice

Re	esum	0	iii
$\mathbf{A}$	bstra	ct	v
1	Intr	odução	1
<b>2</b>	Fun	damentos Teóricos e Metodologia	3
	2.1	Teoria do Funcional da Densidade	4
		2.1.1 Os Teoremas de Hohenberg e Kohn	5
		2.1.2 Equações de Kohn-Sham	6
		2.1.3 Aproximação da Densidade Local - LDA	12
		2.1.4 Aproximação do Gradiente Generalizado - GGA $\hdots$	14
	2.2	Métodos para resolver as equações de KS	18
		2.2.1 O Método APW	19
		2.2.2 Método FP-LAPW	23
		2.2.3 Método APW+lo	26
	2.3	Esquema da Supercélula	27
	2.4	Detalhes Computacionais	29
3	Cris	tal de MgO	33
	3.1	Cristal de MgO	33
		3.1.1 Propriedades Estruturais	34
		3.1.2 Propriedades Eletrônicas	37
	3.2	Supercélula de MgO	39
4	Def	eitos Intrínsecos e Impurezas de Hidrogênio em MgO	41
	4.1	Introdução	41
	4.2	Vacância de oxigênio: $MgO: V_O$	42

	4.3	Vacância de magnésio: MgO: $V_{Mg}$	47
	4.4	Impureza de H num sítio de O: MgO:Ho $\hfill MgO:H_O$	52
	4.5	Impureza de H num sítio de Mg: MgO: $H_{Mg}$	57
	4.6	Impureza intersticial de H em MgO: MgO:H <sub>i</sub>	64
		4.6.1 MgO:H <sub>i</sub> no sítio P1	64
		4.6.2 MgO:H <sub>i</sub> no sítio P2	69
	4.7	Conclusões	71
<b>5</b>	Con	clusões	75
$\mathbf{A}$	Ene	rgia de Formação de Impurezas e Defeitos	79
$\mathbf{A}$	Ene A.1	rgia de Formação de Impurezas e Defeitos Potencial Químico	<b>79</b> 79
A	<b>Ene</b> A.1 A.2	rgia de Formação de Impurezas e Defeitos Potencial Químico	<b>79</b> 79 82
A	Ene A.1 A.2 A.3	rgia de Formação de Impurezas e Defeitos Potencial Químico	<b>79</b> 79 82 85
Α	Ene A.1 A.2 A.3 A.4	rgia de Formação de Impurezas e Defeitos Potencial Químico Energia de Formação Entalpida de Formação Exemplos de Energia de Formação	<b>79</b> 79 82 85 86
A	Ene: A.1 A.2 A.3 A.4	rgia de Formação de Impurezas e Defeitos         Potencial Químico	<b>79</b> 79 82 85 86 86
A	Ene: A.1 A.2 A.3 A.4	rgia de Formação de Impurezas e Defeitos Potencial Químico Energia de Formação Entalpida de Formação Exemplos de Energia de Formação A.4.1 Vacância de Oxigênio: MgO:V <sub>O</sub> A.4.2 Impureza Substitucional de H no sítio do Oxigênio: MgO:H <sub>Mg</sub>	<b>79</b> 79 82 85 86 86 86

### Resumo

Neste trabalho estudamos as propriedades estruturais e eletrônicas de defeitos e impurezas de hidrogênio em MgO. 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 - Linearized Augmented Plane Wave*), implementado no código computacional WIEN2k, dentro do esquema de supercélula, com relaxações iônicas tratadas de modo apropriado.

Os defeitos estudados foram as vacâncias de oxigênio e de magnésio e as impurezas de hidrogênio foram simuladas em sítios substitucionais e intersticiais da rede do MgO. Em termos de configurações iônicas, a maioria dos centros de defeito ou de impureza apresentam pequenas relaxações do tipo respiratórias, mantendo a simetria local do sítio, com exceção de dois dos centros estudados. O primeiro deles é a vacância de magnésio, no estado de carga neutro, que apresenta uma pequena distorção iônica trigonal. O segundo é a impureza intersticial de hidrogênio, no estado de carga positivo, que apresenta uma grande distorção local na rede, com a impureza se deslocando na direção de um dos dois átomos de oxigênio primeiros vizinhos. Nossos resultados para as energias de formação dos defeitos e impurezas nos permitiu avaliar a estabilidade dos centros, em função dos estados de carga, e prever as posições energéticas, no gap do material, dos estados de transição.

Para a impureza substitucional de hidrogênio no sítio do oxigênio observamos que o centro no estado de carga positivo é o mais estável para qualquer valor do nível de Fermi, indicando que a impureza substitucional de hidrogênio, no sítio do oxigênio, apresenta caráter doador e o MgO pode ser caracterizado como um material tipo-n. Estas características também foram obtidas para as impurezas intersticiais de hidrogênio, mas nestes casos elas são dependentes da posição do nível de Fermi no gap do MgO.

### Abstract

In this work we report the results of the structural and electronic properties of defects and hydrogen impurities in MgO. The investigations were carried by computational simulations using *ab initio* methods, based on the density functional theory and the FP-LAPW (Full Potential - Linearized Augmented Plane Wave) method, as implemented in the WIEN2k code, considering the supercell approach and atomic relaxations.

The studies comprise the oxygen and vacancies and substitutional and interstitial hydrogen impurities. Almost all defects and impurities keeps the crystalline local symmetry, showing breath mode relaxations. The magnesium vacancy, in the neutral charge state configuration, has a very small trigonal, while one of the hydrogen interstitial impurity, in the positive charge state configuration, has a very large local distortion, where the impurity moves toward one of the oxygen next neighbour atom. We have also investigated the energetic stability of these defects, evaluating the transition states related to each defect center.

We find that the substitutional hydrogen impurity in the oxygen site, in the positive charge state configuration, is the most stable one, independent of the Fermi level energy, showing a donor behaviour. Therefore, this impurity can lead to an n-type MgO material. Those characteristics were also observed for the interstitial hydrogen impurities investigated here, but in those cases the donor behaviour are Fermi level dependent.

# Capítulo 1 Introdução

O MgO é um dos minerais mais abundante do manto inferior terrestre, que compreende profundidades entre 670 e 2700 km, abrangendo cerca de 15 a 20% de sua massa [1], e ocorre, predominantemente, como ferro-periclase (Mg,Fe)O [2]. O óxido de magnésio é considerado um óxido modelo, devido não somente à sua simplicidade estrutural (estrutura cristalina do cloreto de sódio) como também à sua grande estabilidade estrutural para um grande intervalo de valores de pressão e temperatura [3], fazendo com que seja usado como referência para o estudo de outros óxidos mais complexos [1,2]. Devido à sua importância como óxido modelo, defeitos pontuais, como vacâncias catiônicas ou aniônicas e impurezas, em MgO têm sido objeto de estudos teóricos [4,5] e experimentais [6]. O conhecimento das propriedades das vacâncias de oxigênio e magnésio, como estabilidade energética e estrutural, é de fundamental importância para a compreensão da reologia do manto inferior da Terra [7], ajudando a compreensão dos mecanismos de difusão e fornecendo previsões quantitativas sobre a formação e difusão de defeitos e impurezas pontuais através das energias de migração e taxas de difusão absolutas [1]. Uma das propriedades mais importantes do manto terrestre é a sua viscosidade. A descrição apropriada dessa propriedade é fundamental para o entendimento da geodinâmica da Terra, e conseqüentemente de sua história geológica. Recentemente, vêm sendo discutidos os efeitos da água na reologia dos minerais, pois mesmo em pequenas concentrações (menores que 1%), acredita-se que sua presença pode modificar consideravelmente as propriedades dos minerais [8–10], dentre elas, as energias de ativação nos processos de difusão.

O objetivo deste trabalho é estudar as propriedades estruturais e eletrônicas do

óxido de magnésio puro e com defeitos intrínsecos ou impurezas, usando métodos de primeiros princípios e o esquema de supercélulas. Sabemos que a utilização de cálculos *ab-initio*, baseados na teoria do funcional da densidade, têm fornecido importantes informações sobre as configurações estruturais e eletrônicas, densidades de carga e de estado, energias totais e de formação de defeitos e/ou impurezas, todas relativas a diferentes estados de carga do sistema, etc. No estudo de defeitos e/ou impurezas, a obtenção destas quantidades podem ser utilizadas para entender as estruturas de ordem local, tanto iônicas quanto eletrônicas, e explicar a influência dos defeitos e/ou impurezas nas propriedades físicas do material.

Acreditamos que um primeiro passo para entender a modificação considerável das propriedades dos minerais, tais como, as energias de ativação nos processos de difusão, o entendimento da impureza de hidrogênio nos óxidos minerais, como o MgO, é fundamental, pois ela está entre as impurezas mais abundantes, tanto em materiais semicondutores como em óxidos condutores transparentes, sendo, muitas vezes, responsável pela ativação e/ou passificação de dopantes e defeitos nativos assim como pela condutividade dos materiais.

A introdução de impurezas e/ou defeitos em um sistema cristalino leva à perda da simetria de translação do sistema. Entretanto, ainda é possível estudar o efeito dessas impurezas, dentro de um modelo de estado sólido, se considerarmos que elas se repetem periodicamente no cristal. No nosso estudo das vacâncias e das impurezas de hidrogênio utilizamos o esquema de supercélula, que é uma célula formada pela pela repetição de células primitivas. Em cada supercélula colocase a impureza. A supercélula deve ser suficientemente grande para que não haja interação entre as impurezas pertencentes a células adjacentes.

Nosso trabalho está estruturado da seguinte forma: No Capítulo 2 apresentamos os fundamentos teóricos e a metodologia utilizada; no Capítulo 3 apresentamos nossos resultados das propriedades físicas do cristal de MgO e no Capítulos 4 apresentamos os resultados das propriedades físicas e energéticas das vacâncias e das impurezas de hidrogênio em diferentes sítios cristalinos. As considerações finais e conclusões estão no Capítulo 5. No Apêndice A apresentamos uma descrição sobre entalpias e energias de formação, aplicando os formalismos nos sistemas estudados neste trabalho.

### Capítulo 2

## Fundamentos Teóricos e Metodologia

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. 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

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}), \qquad (2.1)$$

onde a função de onda  $\Psi(\vec{r})$  contém todas as informações que podemos obter sobre um determinado sistema. O hamiltoniano do sistema interagente de N elétrons e M núcleos, desprezando efeitos relativísticos, é dado, em unidades atômicas (Rydberg), por:

$$\hat{H} = \underbrace{-\sum_{i=1}^{N} \nabla_{i}^{2}}_{\hat{T}_{e}} \underbrace{-\sum_{A=1}^{M} \frac{1}{2M_{A}} \nabla_{A}^{2}}_{\hat{T}_{n}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N} \sum_{i < j}^{N} \frac{1}{|\vec{r}_{i} - \vec{r}_{j}|}}_{\hat{V}_{ee}} + \underbrace{\sum_{A=1}^{M} \sum_{A < B}^{M} \frac{Z_{A} Z_{B}}{|\vec{R}_{A} - \vec{R}_{B}|}}_{\hat{V}_{nn}} \underbrace{-\sum_{i=1}^{N} \sum_{A=1}^{M} \frac{2Z_{A}}{|\vec{r}_{i} - \vec{R}_{A}|}}_{\hat{U}_{en}}, \quad (2.2)$$

onde  $\vec{R}_A$  são as posições dos núcleos, de massa  $M_A$  e carga  $Z_A$ , e os elétrons estão situados nas posições  $\vec{r}_i$ . Os dois primeiros termos do membro direito da equação

(2.2) são os operadores energia cinética dos elétrons  $(\hat{T}_e)$  e dos núcleos  $(\hat{T}_n)$ , respectivamente, e os três últimos termos descrevem as interações coulombianas, que são repulsivas entre os elétrons  $(\hat{V}_{ee})$  e entre os núcleos  $(\hat{V}_{nn})$ , e atrativa entre elétrons e núcleos  $(\hat{U}_{en})$ . Como é impossível resolver esta equação exatamente, podemos procurar soluções aceitáveis para este problema utilizando certas aproximações. A primeira delas é considerar que a velocidade dos núcleos é desprezível em relação à velocidade 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. Assim, a energia cinética dos núcleos pode ser desprezada e a interação repulsiva entre os núcleos torna-se uma constante. Esta é a chamada aproximação de Born-Oppenheimer [11]. Com isso, ficamos com o Hamiltoniano eletrônico,

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{U}_{en},$$
 (2.3)

onde os núcleos fixos geram um potencial externo para os elétrons ( $\hat{U}_{en} = \hat{V}_{ext}$ ). Contudo, a repulsão eletrostática entre os elétrons implica que a solução numérica deste sistema ainda é muito complexa, até mesmo para um número pequeno de partículas, existindo diversos métodos que reduzem a equação (2.3) para uma forma tratável. Neste trabalho utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade (DFT -*Density Functional Theory*), descrita nas próximas seções, que é uma teoria poderosa e exata para tratar elétrons interagentes, fornecendo uma ferramenta prática para cálculos das propriedades eletrônicas, estruturais e magnéticas da maioria dos sistemas.

### 2.1 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade, a partir de meados do século passado, tornouse um importante método para o estudo das propriedades físicas de sólidos. Estes problemas, historicamente, eram tratados por métodos *ab initio* padrões, tais como Hartree-Fock (HF) e Pós-Hartree-Fock [12]. O método HF produz bons resultados para átomos e moléculas, mas, para sólidos, é menos preciso. A DFT tem como variável central a densidade eletrônica, enquanto que o método HF usa a função de onda. A densidade eletrônica como variável central já havia sido utilizada por Drude, desde o ínicio do século passado, e por Thomas e Fermi, onde a descrição dos átomos era efetuada através da energia como um funcional da densidade. A vantagem da DFT sobre estes métodos *ab initio* padrões é que a velocidade computacional é maior e o espaço usado em memória é menor, pois um sistema que possui N elétrons necessita ser descrito, com a DFT, que é baseada na densidade eletrônica do sistema, em termos de três variáveis, enquanto que os métodos que utilizam a função de onda necessitam de 3N variáveis [13]. A DFT, a priori, é uma teoria exata 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, e baseia-se nos dois teoremas enunciados por Hohenberg e Kohn em 1964 [14]. A partir destes teoremas, Kohn e Sham (1965 e 1966) [15], a fim de resolver o problema de achar o funcional energia cinética exato, desenvolveram um método que leva às equações auto-consistentes de Kohn-Sham, onde aparecem os termos das energias de troca e de correlação.

#### 2.1.1 Os Teoremas de Hohenberg e Kohn

Os dois Teoremas de Hohenberg e Kohn são:

**Teorema 1** O potencial externo  $v(\vec{r})$  sentido pelos elétrons, que pode ser devido a configuração nuclear, é um funcional único da densidade eletrônica.

**Teorema 2** A energia do estado fundamental  $E_0[\rho(\vec{r})]$  é mínima se a densidade do estado fundamental  $\rho_0(\vec{r})$  for conhecida exatamente.

Do primeiro teorema temos que a densidade determina univocamente o potencial externo a que os elétrons estão sujeitos, a menos de uma constante aditiva. Podemos, então, dizer que existe uma correspondência biunívoca entre a densidade eletrônica  $\rho_0(\vec{r})$  do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons e o potencial externo  $v(\vec{r})$ . Como consequência imediata, o valor esperado de um observável  $\hat{O}$  é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental.

O segundo teorema fornece o princípio variacional da energia, ou seja, para uma dada densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ , pode-se definir o funcional energia total do sistema,  $E_v[\rho(\vec{r})]$ , que será mínimo quando  $\rho(\vec{r})$  for a densidade correta do estado fundamental do sistema  $\rho_0(\vec{r})$  em um potencial externo  $v(\vec{r})$ , ou seja

$$E_v[\rho_0(\vec{r})] \le E_v[\rho(\vec{r})].$$
 (2.4)

#### 2.1.2 Equações de Kohn-Sham

A partir do formalismo de Hohenberg e Kohn, Kohn e Sham (1965) obtiveram um conjunto de equações auto-consistentes que 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, e 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 inomogêneo de elétrons interagentes em um potencial externo. Assim, o funcional energia total do sistema eletrônico é

$$E[\rho(\vec{r})] = V[\rho(\vec{r})] + T[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] = V_{ext}[\rho(\vec{r})] + G[\rho(\vec{r})].$$
(2.5)

Como  $T[\rho(\vec{r})]$  e  $V[\rho(\vec{r})]$  não dependem do potencial externo, o funcional energia fica escrito em termos de  $G[\rho(\vec{r})]$ , que é um funcional universal, pois não depende do sistema estudado. Apesar de  $G[\rho(\vec{r})]$  não possuir uma forma analítica conhecida, os teoremas de HK garantem que ele é um funcional da densidade. Kohn e Sham propuseram uma forma para este funcional, o qual denominamos  $G_{KS}[\rho(\vec{r})]$ , tratando o sistema de partículas interagentes em termos de um sistema auxiliar de partículas não interagentes, mas com a mesma densidade eletrônica do sistema real, escrevendo

$$G_{KS}[\rho(\vec{r})] = \iint \frac{\rho(\vec{r})\,\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \, d\vec{r} \, d\vec{r}' + T_s[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})]\,, \qquad (2.6)$$

onde  $T_s[\rho(\vec{r})]$  é o funcional energia cinética de um sistema de partículas **não inte**ragentes com densidade  $\rho(\vec{r})$ . A primeira parcela do segundo membro da equação (2.6) é a expressão clássica para a energia de interação eletrônica  $(V_H[\rho(\vec{r})], \text{ cha-}$ mada de termo de Hartree), definindo as interações elétron-elétron puramente coulombianas. A última parcela,  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ , é o chamado funcional energia de troca e correlação. Esta última parcela engloba, primeiro, a diferença entre os funcionais que definem as interações elétron-elétron e o termo de Hartree  $(V[\rho(\vec{r})] - V_H[\rho(\vec{r})])$ e, segundo, a diferença entre a energia cinética de um sistema de partículas interagentes e a de um de partículas não interagentes  $(T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})])$ . Se  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  for ignorado, o conteúdo físico da teoria se torna idêntico ao da aproximação de Hartree, que em 1928 propôs, para descrever a estrutura eletrônica de átomos, um conjunto de equações auto-consistentes de partículas únicas, onde cada elétron era descrito como se movendo em um potencial médio criado por todos os outros elétrons do sistema. A equação (2.6) é formalmente exata, mas o funcional  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ é desconhecido. Com isso, o funcional energia total do sistema fica dado por

$$E[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \, \upsilon(\vec{r}) \, d\vec{r} + \iint \frac{\rho(\vec{r}) \, \rho(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|} \, d\vec{r} \, d\vec{r'} + T_s[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \,. \tag{2.7}$$

Utilizando o segundo teorema de HK, temos que a correta densidade para o estado fundamental é a que minimiza o funcional energia total do sistema, com a restrição de que o número total de partículas N, expresso por

$$N = \int \rho(\vec{r}) \, d\vec{r} \,, \tag{2.8}$$

seja constante. Sendo  $\varepsilon$ um multiplicador de Lagrange, a condição de mínimo é obtida por meio de

$$\delta\left\{E[\rho(\vec{r})] - \varepsilon N\right\} = 0.$$
(2.9)

Substituindo as expressões (2.7) e (2.8) na equação (2.9), obtemos

$$\delta \left\{ \int \rho(\vec{r}) \, \upsilon(\vec{r}) \, d\vec{r} + \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \, d\vec{r} \, d\vec{r}' + T_s[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] - \varepsilon \int \rho(\vec{r}) \, d\vec{r} \right\} = 0 \,.$$
(2.10)

Explicitando, separadamente, a variação de cada um dos termos da equação (2.10), temos:

$$\delta \left\{ \int \rho(\vec{r}) \,\upsilon(\vec{r}) \,d\vec{r} \right\} = \int \upsilon(\vec{r}) \,\delta\rho(\vec{r}) \,d\vec{r} \,; \qquad (2.11)$$

$$\delta \left\{ \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}\,')}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|} \, d\vec{r} \, d\vec{r}\,' \right\} = 2 \int \frac{\rho(\vec{r}\,')}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|} \, \delta\rho(\vec{r}) \, d\vec{r}\,' \,; \tag{2.12}$$

$$\delta T_s[\rho(\vec{r})] = \int \left[\frac{\delta T_s}{\delta\rho}\right] \delta\rho(\vec{r}) \, d\vec{r} \,; \qquad (2.13)$$

$$\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \left[\frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho}\right] \delta\rho(\vec{r}) \, d\vec{r} \, ; \qquad (2.14)$$

$$\delta \left\{ \int \rho(\vec{r}) \, d\vec{r} \right\} = \int \delta \rho(\vec{r}) \, d\vec{r} \,. \tag{2.15}$$

Substituindo as equações (2.11)-(2.15) na equação (2.10) obtemos

$$\int d\vec{r} \left\{ \upsilon(\vec{r}) + 2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta T_s}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} - \varepsilon \right\} \delta \rho(\vec{r}) = 0.$$
(2.16)

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

$$\upsilon(\vec{r}) + 2\int \frac{\rho(\vec{r}\,')}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} \, d\vec{r}\,' + \frac{\delta T_s}{\delta\rho} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho} - \varepsilon = 0 \,. \tag{2.17}$$

Para encontrarmos as equações de KS devemos, neste ponto, expressar a densidade eletrônica do sistema em termos de um conjunto de N funções ortonormais  $\{\varphi_k(\vec{r})\}$ , de modo que

$$\rho(\vec{r}\,) = \sum_{k=1}^{N} \varphi_k^*(\vec{r}\,) \,\varphi_k(\vec{r}\,)\,.$$
(2.18)

Com isso, podemos, no processo variacional anterior, substituir a variação em  $\rho(\vec{r})$ por variações nas funções  $\varphi_k^*(\vec{r})$  ou  $\varphi_k(\vec{r})$ . Escolhendo variações em  $\varphi_k^*(\vec{r})$  temos que  $\delta\rho(\vec{r}) = [\delta\varphi_k^*(\vec{r})] \varphi_k(\vec{r})$ . No caso do sistema auxiliar de elétrons **não interagentes**, o funcional energia cinética também pode ser expresso em termos do conjunto das N funções ortonormais, tal que

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \int \nabla \varphi_k^*(\vec{r}) \cdot \nabla \varphi_k(\vec{r}) d\vec{r}$$
(2.19)

Desse modo, a variação do funcional energia cinética fica:

$$\delta T_{s}[\rho(\vec{r})] = \int \nabla [\delta \varphi_{k}^{*}(\vec{r})] \cdot \nabla \varphi_{k}(\vec{r}) d\vec{r}$$

$$= \int \nabla \cdot [\delta \varphi_{k}^{*}(\vec{r}) \nabla \varphi_{k}(\vec{r})] d\vec{r} - \int \delta \varphi_{k}^{*}(\vec{r}) \nabla^{2} \varphi_{k}(\vec{r}) d\vec{r}$$

$$= \underbrace{\int \delta \varphi_{k}^{*}(\vec{r}) \nabla \varphi_{k}(\vec{r}) d\vec{S}}_{= 0} - \int \delta \varphi_{k}^{*}(\vec{r}) \nabla^{2} \varphi_{k}(\vec{r}) d\vec{r}, \qquad (2.20)$$

A integral de superfície, na equação (A.26), é nula, pois ou  $\varphi_k$  é nula no infinito ou temos condições periódicas de contorno. Assim, utilizando a definição de derivadas funcionais, temos que

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} = \frac{-\nabla^2 \varphi_k(\vec{r})}{\varphi_k(\vec{r})}.$$
(2.21)

Substituindo a expressão (2.21) na equação (2.17), chegamos às equações de Kohn-Sham (em unidades atômicas, energias em Rydberg):

$$\left\{-\nabla^2 + \upsilon_{ef}(\vec{r})\right\}\varphi_k(\vec{r}) = \varepsilon_k\,\varphi_k(\vec{r}) \tag{2.22}$$

com a energia potencial efetiva  $v_{ef}(\vec{r})$  dada por:

$$v_{ef}(\vec{r}) = v_H(\vec{r}) + v(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})$$
(2.23)

onde  $v_H(\vec{r})$  e  $v_{xc}(\vec{r})$  são a energia potencial de Hartree e a energia de trocacorrelação, respectivamente, e expressas por

$$\upsilon_H(\vec{r}) = 2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \, d\vec{r}' \qquad \text{e} \qquad \upsilon_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \tag{2.24}$$

A teoria do funcional da densidade relaciona um sistema de elétrons interagentes (muitas partículas) com um de elétrons não interagentes (partícula única) que possua a mesma densidade  $\rho(\vec{r})$  no estado fundamental, ambos sistemas sujeitos ao mesmo potencial externo  $v(\vec{r})$ . Estas equações são muito semelhantes às equações de Hartree, mas contém o termo  $v_{xc}(\vec{r})$ , que representa o potencial de troca mais o de correlação, os quais derivam do funcional energia de troca e correlação  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ . O termo de troca e correlação contém todos os efeitos de muitos corpos não incorporados na teoria de Hartree e, portanto, as equações de KS são exatas.

A atribuição de qualquer significado físico às funções de onda  $\varphi_k(\vec{r})$  e aos autovalores  $\varepsilon_k$  deve ser feita de modo judicioso. No entanto, todos os  $\varepsilon_k$  e  $\varphi_k(\vec{r})$ possuem um valor semi-quantitativo, pois, diferentemente daqueles obtidos pelos métodos do tipo HF, contêm os efeitos de troca e correlação e são consistentes com a densidade física exata  $\rho(\vec{r})$ . Os auto-valores podem ser interpretados como meros multiplicadores de Lagrange (equação (2.9)) ou como aproximações de ordem zero para a obtenção dos espectros de energia. As auto-funções obtidas pela solução das equações de KS podem ser interpretadas ou como funções auxiliares para a obtenção das densidades fundamentais dos sistemas (equação (2.18)) ou como aproximações de ordem zero para as funções das quase-partículas.

Para se obter os estados eletrônicos de um sistema, através da utilização das equações de KS, encontramos dois problemas:

- (I) Como tanto  $v_H(\vec{r})$  como  $v_{xc}(\vec{r})$  dependem de  $\rho(\vec{r})$ , que, por sua vez, depende de  $v_{ef}(\vec{r})$ , as equações de KS devem ser resolvidas de maneira autoconsistente;
- (II) Deve-se 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.

O primeiro destes problemas é superado, hoje em dia, de maneira trivial, até o grau de precisão desejado, utilizando-se um processo autoconsistente, como o proposto por Hartree. Este tipo de procedimento tem início com a escolha de uma densidade tentativa  $\rho_1(\vec{r})$ , que é utilizada para se obter a correspondente energia potencial  $v_{ef}(\vec{r})$ , utilizando-se a equação diferencial de Poisson para obter o potencial de Hartree. Com isso, contrói-se o hamiltoniano de Kohn-Sham  $H_{KS_1}$ e o problema de auto-valores é resolvido, gerando-se um novo conjunto de auto-funções  $\varphi_k$ , que é utilizado para se obter uma nova densidade eletrônica  $\rho_2(\vec{r})$ . Uma mistura adequada desta nova densidade  $\rho_2(\vec{r})$  com a antiga  $\rho_1(\vec{r})$  é usada para construir o próximo hamiltoniano  $H_{KS_2}$ , que resultará na próxima densidade  $\rho_3(\vec{r})$ , 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  $\rho_0(\vec{r})$  é então assumida ser a densidade correta, do estado fundamental do sistema, a qual permite obter suas propriedades. Com o conhecimento de  $\rho_0(\vec{r})$  e o auxílio da equação (2.23), pode-se calcular a energia total do sistema da seguinte forma:

$$E[\rho_0(\vec{r})] = \sum_{k=1}^{N} \varepsilon_k - \iint \frac{\rho_0(\vec{r})\rho_0(\vec{r}\,')}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} d\vec{r} d\vec{r}\,' - \int \upsilon_{xc}(\vec{r})\rho_0(\vec{r}) d\vec{r} + E_{xc}[\rho_0(\vec{r})], \qquad (2.25)$$

onde a energia de um sistema de partículas não interagentes foi identificada como  $E_n = \sum_{k=1}^{N} \varepsilon_k$ . A equação (2.25) nos diz que  $E[\rho_0(\vec{r})]$  não é simplesmente a soma dos autovalores  $\epsilon_k$ .

Para sistemas onde são considerados os efeitos de polarização de spin, a DFT é generalizada para levar em conta estes efeitos de modo que a densidade de carga  $\rho(\vec{r})$  é decomposta 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

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \,. \tag{2.26}$$

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:

$$E[\rho] = E[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = T_s[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] + V_{ext}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}], \qquad (2.27)$$

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

$$\hat{H}_{KS}\varphi_{i,\alpha}(\vec{r}) = \epsilon_{i,\alpha}\varphi_{i,\alpha}(\vec{r}), \qquad (2.28)$$

onde  $\alpha$  é o índice de spin e a densidade do sistema de N elétrons ficam expressas por

$$\rho_{i,\alpha}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} \varphi_{i,\alpha}^*(\vec{r}) \varphi_{i,\alpha}(\vec{r}) , \qquad (2.29)$$

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

$$\upsilon_{xc,\alpha} = \frac{\delta E_{xc}[\rho_{\uparrow},\rho_{\downarrow}]}{\delta \rho_{\alpha}(\vec{r})} \,. \tag{2.30}$$

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) [16]. 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 de Dirac. O esquema escalar relativístico, frequentemente usado, descreve a principal contração ou expansão de vários orbitais (devido as correções de Darwin). Neste caso, o acoplamento spin-órbita é adicionado, se necessário, por teoria de perturbação [17].

A solução para o segundo problema, correspondente ao não conhecimento de uma forma exata para o funcional energia de troca e correlação, não é trivial mas, atualmente, existem várias aproximações para este termo. A aproximação mais comum, e prática, é a chamada aproximação da densidade local (LDA - Local Density Approximation). Nesta aproximação supõe-se que a contribuição do termo de troca-correlação de um volume infinitesimal seja dependente apenas da densidade local daquele volume. Apesar de simples, ela fornece resultados satisfatórios para uma grande variedade de sistemas, sendo 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 um volume infinitesimal não dependesse apenas da densidade local daquele volume, mas também da densidade dos volumes vizinhos, ou seja, incluindo a dependência do gradiente da densidade. Esta aproximação é chamada de aproximação do gradiente generalizado (GGA - Generalized Gradient Approximation) [18]. Aproximações deste tipo vêm sendo amplamente utilizadas na física da matéria condensada e serão discutidas brevemente nas próximas seções.

#### 2.1.3 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) (*Local Density Approximation*) [19]. A ideia da LDA é considerar que em um volume infinitesimal do sistema, o funcional  $E_{xc}$  desse volume possa ser trocado pela energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade local do sistema original e, em seguida, somar as contribuições de cada elemento de volume da seguinte maneira

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \,\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho) \,d\vec{r} \,, \qquad (2.31)$$

onde a função  $\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho)$ , não é um funcional, é a energia de troca e correlação, por elétron, no volume infinitesimal, de um gás homogêneo de elétrons de densidade  $\rho$ . Esta função pode ser decomposta em duas parcelas, uma relativa à densidade de energia de troca e outra à densidade de energia de correlação:

$$\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho) = \varepsilon_x^{hom}(\rho) + \varepsilon_c^{hom}(\rho) , \qquad (2.32)$$

onde a obtenção da parcela relativa à densidade de energia de troca, para um gás de elétrons homogêneo, é um procedimento muito simples, uma vez que  $\epsilon_x^{hom}(\rho)$  de um sistema de partículas homogênea é conhecido exatamente e possui a forma analítica, em unidades atômicas (Rydberg):

$$\epsilon_x^{hom}(\rho(\vec{r})) = -3 \left[\frac{3}{8\pi}\right]^{1/3} [\rho(\vec{r})]^{1/3} \implies E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -3 \left[\frac{3}{8\pi}\right]^{1/3} \int [\rho(\vec{r})]^{4/3} d\vec{r} \,.$$
(2.33)

Para a parcela relativa ao termo de correlação, uma forma exata para  $\epsilon_c^{hom}$  não é conhecida, mesmo para um gás de elétrons homogêneo, mas foi obtida através de métodos quânticos computacionais de Monte Carlo [19,20].

Dentro desta aproximação também podemos utilizar o esquema para sistemas spin-polarizados, discutido anteriormente, e a aproximação é conhecida como LSDA (Local Spin Density Approximation).

Como na LDA ou LSDA aproxima-se o sistema, localmente, por um gás de elétrons homogêneo, ela deve, a priori, ser válida para sistemas onde a densidade eletrônica varie muito 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 e aproximações de ordem zero para a obtenção dos espectros de energia são suficientes para descrever os sistemas. Esse sucesso foi responsável por atrair a atenção de pesquisadores, o que culminou no surgimento de novos funcionais para o termo de troca-correlação. Com isso, a DFT tornou-se um dos métodos mais utilizados na obtenção teórica da estrutura eletrônica dos sistemas. No entanto, A LDA ou LSDA falha na descrição de materiais compostos por elementos da tabela periódica onde os orbitais  $d \in f$  devem ser descritos como de valência, cujas densidades eletrônicas 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. Portanto, é necessária a utilização de outros níveis de aproximação para a energia de troca e correlação que vão além da LSDA. Neste trabalho utilizamos uma aproximação GGA, devida a Perdew, Burke e Ernzerhof [18], descrita na próxima seção. Vale a pena mencionar que nesta aproximação o metal de Fe é descrito corretamente, ou seja, o estado fundamental é magnético e a estrutura do estado fundamental é cúbica de corpo centrado.

#### 2.1.4 Aproximação do Gradiente Generalizado - GGA

Várias tentativas foram feitas no sentido de melhorar a aproximação local (LDA). Neste sentido, além de considerar que, em um volume infinitesimal do sistema, o funcional  $E_{xc}$  pudesse ser trocado pela energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo, a ideia é introduzir, também, a taxa de variação da densidade. A primeira tentativa de tal método foi a expansão da densidade em gradientes, tal como em uma série de Taylor, mas aplicações de correções dessa forma não se mostraram eficientes, pois raramente aprimoravam os resultados da LDA [21]. No entanto, na década de 80, percebeu-se que as correções não necessariamente precisavam ter a forma de uma expansão em séries, mas podiam ser funções mais gerais da densidade, conhecidas como aproximações do gradiente generalizado (GGA), onde a expressão para o funcional energia de troca e correlação tem a forma

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})) d\vec{r}. \qquad (2.34)$$

Existem vários tipos de aproximação GGA, cada uma com um tipo de função  $f(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r}))$ . A GGA mais popular é a que foi proposta por Perdew, Burke e

Ernzerhof, chamada GGA-PBE [18]. Nesta aproximação, o funcional de trocacorrelação é baseado no funcional PW91 [22], desenvolvido por Perdew e Wang. Esta aproximação, mesmo incorporando efeitos da não homogeneidade do sistema, apresentou diversos problemas quando aplicada a vários sistemas, apesar de ter sido projetada para satisfazer a maior quantidade possível de situações exatas. A PW91 incorpora alguns efeitos de heterogeneidade enquanto matém muitas das melhores características da LSDA. No entanto, sua dedução é longa e depende de muitos detalhes. A função analítica f, proposta, é complicada e não clara, usa muitos parâmetros que não são perfeitamente ajustados, levando a manobras erradas na separação dos termos de troca e correlação, além de sua parametrização analítica nãose comportar bem para o limite de altas densidades. Ao contrário da aproximação PW91, a aproximação PBE foi desenvolvida de forma a satisfazer apenas as condições energéticas mais importantes, resolvendo os problemas da PW91 [22]. Ela é mais facilmente derivada e usa apenas constantes fundamentais [18]. Assim, nesta aproximação, tem-se que o funcional energia de troca e correlação, considerando a polarização de spin, é escrito como:

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}),\rho_{\downarrow}(\vec{r})] = E_{x}^{\text{GGA}}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}),\rho_{\downarrow}(\vec{r})] + E_{c}^{\text{GGA}}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}),\rho_{\downarrow}(\vec{r})].$$
(2.35)

Nesta construção, o funcional energia de correlação é escrito na forma:

$$E_c^{\text{GGA}}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}),\rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho \left[\varepsilon_c^{hom}(r_s,\xi) + H(r_s,\xi,\tau)\right] d\vec{r}, \qquad (2.36)$$

onde  $r_s$  é o raio local de Seitz ( $\rho = 3/[4\pi r_s^3] = k_F^3/[3\pi^2]$ ),  $\xi$  é a polarização relativa de spin, tal que  $\xi = [\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}]/\rho$ ) e  $\tau$  é o gradiente adimensional da densidade ( $\tau = |\nabla \rho|/2\phi k_s \rho$ , onde  $\phi(\xi) = [(1 + \xi)^{2/3} + (1 - \xi)^{2/3}]/2$  é o fator de escalonamento de spin [23].  $k_s = \sqrt{4k_F/(\pi a_0)}$  é o fator de blindagem de Thomas-Fermi, onde  $a_0 = \hbar^2/(me^2)$  é o raio de Bohr). Como a contribuição do gradiente está incorporada na função H, essa função é construída levando-se em conta 3 condições:

1. No limite de variações lentas da densidade, onde  $\tau \to 0$ , a função H deve tender para o termo de expansão do gradiente em segunda ordem [23], ou seja

$$H \longrightarrow \left(\frac{e^2}{a_0}\right) \beta \phi^3 \tau^2 ,$$
 (2.37)

com  $\beta \simeq 0,066725$ . Este é o limite de altas densidades  $(r_s \to 0)$ , onde a energia de correlação é fracamente dependente de  $r_s$ .

2. No limite de variações rápidas da densidade, onde  $\tau \to \infty,$  temos que

$$H \longrightarrow -\varepsilon_c^{hom},$$
 (2.38)

fazendo com que a energia de correlação, dada pela expressão (2.36), se anule, pois nesse 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, onde

$$\rho(\vec{r}) \to \lambda^3 \rho(\lambda \vec{r}) \quad e \quad \lambda \to \infty,$$
(2.39)

enquanto

$$r_s \to 0 \quad \text{com} \quad \lambda^{-1} \quad \text{e} \quad \tau \to \infty \quad \text{com} \quad \lambda^{\frac{1}{2}} ,$$
 (2.40)

a energia de correlação deve escalonar para uma constante. Assim, a função *H* deve cancelar a singularidade logarítmica de  $\varepsilon_c^{hom}$  [22], que nesse limite obedece

$$\varepsilon_c^{hom}(r_s,\xi) \rightarrow (e^2/a_0)\phi^3[\gamma \ln(r_s/a_0) - \omega]$$
 (2.41)

onde  $\gamma$  e  $\omega$  são funções fracamente dependentes de  $\xi$  e que devem ser substituídas por seus valores em  $\xi = 0$ , levando a  $\gamma = (1 - \ln 2)/\pi^2 \simeq 0,031091$  e  $\omega \simeq 0,046644$ . Assim,

$$H \longrightarrow \left(\frac{e^2}{a_0}\right) \beta \phi^3 \ln \tau^2.$$
 (2.42)

As condições 1, 2 e 3 são satisfeitas pelo ansatz:

$$H = \left(\frac{e^2}{a_0}\right)\gamma\phi^3\ln\left\{1 + \frac{\beta}{\gamma}\tau^2\left[\frac{1+A\tau^2}{1+A\tau^2+A^2\tau^4}\right]\right\},\tag{2.43}$$

onde 
$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left\{ exp \left[ \frac{-a_0 \varepsilon_c^{hom}}{\gamma \phi^3 e^2} \right] - 1 \right\}^{-1}$$
. (2.44)

A função H começa em  $\tau = 0$ , de acordo com a equação (2.37), e cresce monotonicamente para o limite da equação (2.38), para  $\tau \to \infty$ , tal que  $E_c^{\text{GGA}} \leq 0$ . O <u>funcional energia de troca</u> na aproximação GGA-PBE é construído com base em mais 4 condições:

Dentro de um dimensionamento uniforme da densidade, como descrito na condição 3 acima, a energia de troca deve escalonar com λ. Então, para ξ = 0 em toda região [24], deve-se ter que:

$$E_x^{\text{GGA}}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \left[ \varepsilon_x^{hom}(\rho) F_x(s) \right] d\vec{r}, \qquad (2.45)$$

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  $\varepsilon_x^{hom}(\rho) = -3e^2k_F/(4\pi)$ , que em unidades atômicas é escrito como a expressão (2.33).

5. A energia de troca exata deve obedecer à relação de dimensionamento de spin [25], tal que

$$E_x^{\text{GGA}}[\rho_{\uparrow},\rho_{\downarrow}] = \frac{E_x[2\rho_{\uparrow}] + E_x[2\rho_{\downarrow}]}{2} \,. \tag{2.46}$$

6. Para a resposta linear de um gás de elétrons homogêneo, sem polarização de spin, isto é, para pequenas variações da densidade em torno da densidade uniforme, a LDA é uma ótima aproximação para e energia de troca e correlação [26,27], enquanto que a expansão do gradiente não o é [28]. Assim, a resposta linear da LDA deve ser recuperada e deve-se ter, para s → 0, que

$$F_x \quad \to \quad 1 + \mu s^2, \tag{2.47}$$

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.

7. O limite de Lieb-Oxford [29]

$$E_x[\rho_{\uparrow},\rho_{\downarrow}] \ge E_{xc}[\rho_{\uparrow},\rho_{\downarrow}] \ge -1,679 \, e^2 \int \rho^{4/3} d\vec{r} \,, \tag{2.48}$$

será satisfeito se o fator de polarização de spin

$$F_x(\xi = 1, s) = 2^{1/3} F_x(s/2^{1/3})$$
(2.49)

crescer gradualmente com s até um valor máximo menor ou igual a 2,273, ou seja, quando  $F_x(s) \leq 1,804$ . Uma expressão simples para a função  $F_x(s)$  que satisfaz todas essas condições é:

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2/\kappa}, \quad \text{com} \quad \kappa = 0,804.$$
 (2.50)

Para retratar a não localidade desta aproximação GGA, foi definido um fator de intensificação  $F_{xc}$  sobre o termo local de troca, dado por

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}),\rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho \,\varepsilon_x^{hom}(\rho) F_{xc}(r_s,\xi,s) d\vec{r}\,, \qquad (2.51)$$

que representa exatamente qualquer aproximação GGA quando  $\xi$  for independente de  $\vec{r}$  e é sempre válida [18]. Desse modo, a aproximação LSDA é obtida quando toma-se, além de $\xi$  independente de  $\vec{r}$ , também s = 0, ou seja, quando

$$F_{xc}(\vec{r},\xi,s) \to F_{xc}(r_s,\xi,0).$$
 (2.52)

A região de interesse, para sistemas reais, é  $0 \le s \le 3$  e  $0 \le r_s/a_0 \le 10$ . A parte do termo de troca domina no limite de altas densidades, com  $F_{xc}(r_s, \xi, s) \to F_x(r_s, \xi)$  a medida que  $r_s \to 0$ . A não localidade do termo de troca é dominante para a densidade dos elétrons de valência  $(1 \le r_s/a_0 \le 10)$  e, no limite de baixas densidades, a correlação é tão forte, se comparada com o termo de troca, que a não localidade dotermo de correlação é dominante. A aproximação GGA-PBE retém as características corretas da LSDA e as combina com as características energéticas mais importantes da não localidade, corrigida pelo gradiente. A forma e a derivação simples da GGA-PBE, mais fácil de ser entendida e aplicada, geralmente, com melhores resultados para sistemas periódicos, fez com que se tornasse a aproximação mais utilizada, hoje em dia, nesta área.

### 2.2 Métodos para resolver as equações de KS

Existem vários e diferentes métodos para resolver as equações de Kohn e Sham. Os métodos diferem entre si quanto ao conjunto de funções de base em que são expandidos os orbitais de KS e/ou com a escolha do tipo de aproximação utilizada para descrever o potencial. As funções de base mais simples e comuns para se determinar a função de onda periódica de um elétron num sólido são as ondas planas. Entretanto, essa base não é conveniente para descrever as variações rápidas que as funções de onda dos 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 tomar um conjunto misto de funções de base. Os métodos FP-LAPW (*Full-Potential Linear Augmented Plane Waves*) e APW+lo (*Augmented Plane Waves plus Local Orbital*) são exemplos de métodos que utilizam uma base mista e foram construídos a partir do método APW (*Augmented Plane Waves*), originalmente proposto por Slater [30], em 1937, o qual leva em conta o fato das funções, que descrevem o potencial, serem do tipo atômicas (praticamente esféricas) nas regiões próximas aos núcleos atômicos e suaves (praticamente constantes) na região intersticial. Descreveremos, nas próximas seções, estes métodos baseados em um conjunto misto de funções de base e que utilizam potencial total, pois o código WIEN2k [17], utilizado neste trabalho, baseia-se neles.

#### 2.2.1 O 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 livre e na região entre os átomos as funções de onda e o potencial são suaves. Assim, neste método, a célula primitiva é dividida em duas regiões distintas: região I ou atômica, que é uma região interior a esferas centradas nos átomos da rede, e região II ou inter-atômica, como mostra esquematicamente a figura 2.1. Nesta construção, como as funções de onda, na região I, devem ser similares a de um átomo, uma maneira apropriada de descrevêlas é utilizando funções de base atômicas. Na região II as funções de onda devem variar muito mais suavemente e, portanto, uma maneira apropriada de descrevê-las



Figura 2.1: Partição da célula primitiva no método APW, onde a região I compreende as esferas atômicas e a região II é a região intersticial.

é utilizando, como funções de base, ondas planas. Com isso, na região II, o potencial é suposto constante e na região  $\mathbf{I}$  o potencial 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  $\mathbf{I}$ ) de esferas *muffin-tin*.

A base APW é definida, para a região I, através da equação

$$\varphi_{\mathbf{I}}(\vec{r}_{\alpha}) = \sum_{\ell,m} A^{\alpha}_{\ell m} \, u_{\ell,\epsilon_{\ell}}(r_{\alpha}) \, Y_{\ell m}(\hat{r}_{\alpha}) \qquad \vec{r} \in \mathbf{I} \,, \tag{2.53}$$

onde  $\alpha = 1, 2, ..., N$  identifica os átomos;  $\vec{r}_{\alpha} = \vec{r} - \vec{R}_{\alpha}$  é o vetor radial a partir do centro da esfera  $\alpha$  de raio  $R_{\alpha}$ ;  $\hat{r}_{\alpha}$  identifica as coordenadas angulares  $(\theta_{\alpha}, \varphi_{\alpha})$  dos harmônicos esféricos  $Y_{\ell m}(\theta_{\alpha}, \varphi_{\alpha})$ ;  $u_{\ell, \epsilon_{\ell}}(r_{\alpha})$  é a função radial, com solução regular na origem da esfera, da equação

$$\left\{-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - \epsilon_\ell\right\} r \, u_\ell(r) = 0, \qquad (2.54)$$

que depende dos autovalores de energia  $\epsilon_{\ell}$ , dentro de cada esfera  $\alpha$ , e V(r) é a componente esférica do potencial. Na região II, onde o potencial é considerado constante, a base APW é definida através da equação

$$\varphi_{\rm II}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{r}) = \Omega^{-1/2} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \qquad \vec{r} \in {\rm II},$$
(2.55)

onde  $\Omega$  é o volume da célula primitiva,  $\vec{k}$  são os vetores de onda pertencentes à primeira zona de Brillouin e  $\vec{G}$  são os vetores de translação da rede recíproca.

Impondo a continuidade das funções de onda na superfície das esferas obtemos uma relação entre os coeficientes  $A^{\alpha}_{\ell m}$  e  $C_{\vec{G}}$ , que são os coeficientes variacionais do método APW. Utilizando a expansão das ondas planas em termos de harmônicas esféricas obtém-se

$$A^{\alpha}_{\ell m} = \frac{4\pi i^{\ell}}{\Omega^{1/2} u_{\ell,\epsilon_{\ell}}(R)} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} j_{\ell}(|\vec{k} + \vec{G}|, R) Y^{*}_{\ell m}(|\hat{\vec{k} + \vec{G}}|), \qquad (2.56)$$

onde  $j_{\ell}$  são as funções esféricas de Bessel. Esta relação mostra que os coeficientes  $A^{\alpha}_{\ell m}$  ficam completamente determinados pelos coeficientes  $C_{\vec{G}}$  da expansão em ondas planas e dos parâmetros de energia  $\epsilon_{\ell}$ . As funções individuais, escritas em termos dos vetores de translação  $\vec{G}_n$ , que consistem de ondas planas na região intersticial que "casam" com as funções radiais da região dentro das esferas, são as

augmented planewaves ou APW's. Assim, em termos da base APW,  $\{\psi_{\vec{k}+\vec{G}_n,\epsilon}^{\text{APW}}(\vec{r})\}$ , os orbitais de Kohn e Sham podem ser escritos como:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}_n} C_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}+\vec{G}_n,\epsilon}^{\text{APW}}(\vec{r}), \qquad (2.57)$$

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

$$\sum_{G'} (H_{k+G, k+G'} - \epsilon_{nk} S_{k+G, k+G'}) = 0, \qquad (2.58)$$

onde  $H_{k+G, k+G'} \equiv \langle \varphi_{k+G} | - \nabla^2 + v_{ef} | \varphi_{k+G'} \rangle$  e  $S_{k+G, k+G'} \equiv \langle \varphi_{k+G} | \varphi_{k+G'} \rangle$  são as matrizes hamiltoniana e de sobreposição, respectivamente.

Se os autovalores  $\epsilon_{\ell}$  forem tomados como parâmetros fixos, em vez de coeficientes variacionais, o método APW corresponderia, simplesmente, ao uso das APWs como uma base. Isto resultaria em uma equação secular padrão, cuja solução deveria, então, fornecer as energias das bandas e as respectivas autofunções. No entanto, como as APWs são soluções das equações dentro das esferas atômicas, mas apenas para as energias  $\epsilon_{\ell}$  fixas, elas não apresentam liberdade variacional, não permitindo, portanto, modificações nas autofunções com energias das bandas diferentes dessa referência. Por conseguinte,  $\epsilon_{\ell}$  deve ser definida igual à energia da banda. Isto significa que as energias da banda (para um ponto k fixo) não podem ser obtidas a partir de uma simples diagonalização. Em vez disso, é necessário resolver o determinante secular como uma função da energia e determinar suas raízes. Assim, usualmente, o que se deve fazer, dentro deste método, é escolher arbitrariamente um valor para  $\epsilon$ , definindo o conjunto de funções de base  $\{\psi_{\vec{k}+\vec{G}n,\epsilon}^{\text{APW}}(\vec{r})\}$  com o qual se calcula o determinante. Se este não se anular, para este valor de  $\epsilon$ , 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 computational.

Uma dificuldade adicional encontrada no método APW é que é difícil estendê-lo para utilizar um potencial geral, além da aproximação MT, definindo um potencial geral no interstício mais um esférico dentro das esferas, pois, neste caso, a escolha variacional ótima de  $\epsilon_{\ell}$  não é mais dada por atribuir para  $\epsilon_{\ell}$  o valor da energia da banda. Em particular, diferentes bandas vão, em geral, ter diferentes tipos de orbitais dentro da esfera e estes orbitais experimentam potenciais efetivos diferentes, e estes diferem do potencial esférico médio, que é usado para determinar a função radial. Portanto, as funções base APW têm de ser diferentes da forma pura para energias fixas. Uma outra dificultade com o método APW é o conhecido problema da assíntota. Na relação entre os coeficientes  $A^{\alpha}_{\ell m} \in C_{\vec{G}}$  (equação (2.56)), as funções radiais  $u_{\ell,\epsilon_{\ell}}(R)$  aparecem no denomidaror e existem valores de  $\epsilon_{\ell}$  para os quais esta função se anula na superfície das esferas atômicas. Para essas energias há um desacoplamento entre as ondas planas e as funções radiais atômicas, resultando em uma forte variação no determinante da equação secular.

Diversas modificações foram propostas no método APW com o intuito de driblar estas dificuldades. A mais bem sucedida e até hoje utilizada é aquela proposta por Andersen, em 1975, que agiliza o processo de busca dos autovalores de energia que anulam o determinante, através da linearização da base APW (*Linear Augmented Plane Waves* - LAPW) [31]. 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 [32], que introduziram modificações na maneira de descrever o potencial, que deixou de ser do tipo *muffin-tin* e passou a ser de formato geral. Nesta aproximação, chamada de potencial total (*full-potential*-FP), tanto o potencial como a densidade de carga são desenvolvidos em harmônicos esféricos dentro de cada esfera atômica (região I) e em séries de Fourier na região intersticial (região II):
$$V(\vec{r}) = \sum_{\ell m} V_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(\hat{r})$$
  

$$\vec{r} \in \mathbf{I}$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\ell m} \rho_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(\hat{r})$$
(2.59)

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$
  

$$\vec{r} \in \mathbf{II}$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} \rho_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$
(2.60)

A aproximação MT corresponde ao caso onde, nas duas séries, apenas o primeiro termo é levado em consideração, ou seja,  $V_{00}(\vec{r})$  dentro das esferas e V(k=0) na região intersticial.

Os métodos que utilizam esquemas chamados FP, onde a forma do potencial não sofre aproximações, são altamente convenientes e, associados ou não aos processos de linearização, permitem a associação das vantagens do método APW com uma solução computacional mais viável e eficiente da equação secular, levando aos métodos FP-LAPW e APW+lo, descritos a seguir.

#### 2.2.2 Método FP-LAPW

Da mesma maneira que no método APW, no LAPW [31], 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  $u_{\ell}(r_{\alpha}, \epsilon_{\ell})$ , soluções da equação (2.54), e de suas derivadas parciais com relação à energia  $\dot{u}_{\ell}(r_{\alpha}, \epsilon_{\ell})$ , ou seja,

$$\dot{u}_{\ell}(r_{\alpha},\epsilon_{\ell}) = \left[\frac{\partial u_{\ell}(r)}{\partial \epsilon}\right]_{\epsilon=\epsilon_{\ell}},\qquad(2.61)$$

solução da equação

$$\left\{-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - \epsilon_\ell\right\} r \dot{u}_\ell(r) = r u_\ell(r) \,. \tag{2.62}$$

Entretanto, uma vez que a equação (2.54) é linear, a norma de  $u_{\ell}$  é indeterminada. Assim, é conveniente forçar sua normalização através de

$$\int_{0}^{R_{\alpha}} \left[ r \, u_{\ell}(r) \right]^{2} \, dr = 1 \,, \tag{2.63}$$

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

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 \, u_\ell(r) \, \dot{u}_\ell(r) \, dr = 0 \,. \tag{2.64}$$

Deste modo, a base mista LAPW fica:

$$\phi_{\vec{k}_n}(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\ell m} \left[ A^{\alpha}_{\ell m} u_{\ell}(r_{\alpha}, \epsilon_{\ell}) + B^{\alpha}_{\ell m} \dot{u}_{\ell}(r_{\alpha}, \epsilon_{\ell}) \right] Y_{\ell m}(\hat{r}_{\alpha}) & \vec{r} \in \mathbf{I} \\ \\ \Omega^{-1/2} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} & \vec{r} \in \mathbf{II} \end{cases}$$

$$(2.65)$$

Os coeficientes  $A_{\ell m}^{\alpha} \in B_{\ell m}^{\alpha}$  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  $E_{\ell}$ , do sistema cristalino, próximas à energia de linearização  $\epsilon_{\ell}$ . Neste caso, toma-se um valor fixo para  $\epsilon_{\ell}$  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-caroço. Estes estados são aqueles que apresentam um número quântico principal uma unidade menor que os de valência e um número quântico secundário ( $\ell$ ) igual aos estados de valência.

Como a energia de linearização só depende de  $\ell$ , os estados de semi-caroço 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 caroço, de semi-caroço e de valência. Por exemplo, o átomo de magnésio tem a configuração eletrônica  $1s^22s^22p^63s^2$ . Os estados eletrônicos com a configuração  $1s^2$  (energias abaixo de -9,0 Ry) são considerados de caroço; os estados  $2s^2 e 2p^6$  (energias entre -5,8 e -3,4 Ry) como de semi-caroço e os estados  $3s^2$  (energias acima de -1,0 Ry) como de valência. Podemos, então, separar os níveis de energia e encontrar as energias de linearização, em três espécies de estados:

ESTADOS DE CAROÇO: estados que possuem densidades eletrônicas totalmente confinadas nas esferas atômicas, apresentando, geralmente, energias atômicas abaixo de -6,0 Ry. Os orbitais atômicos destes estados são calculados autoconsistentemente no potencial cristalino usando-se um código computacional atômico totalmente relativístico [16], 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 [16], 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 [16], 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  $d \in f$  atômicos. Para melhorar os resultados provenientes da linearização, Singh introduziu os chamados orbitais locais (*local orbitals* - LO's) [16], onde o conjunto de funções de base é aumentado para certos valores de  $\ell$  para um particular átomo  $\alpha$ . As funções de base para estes orbitais é escrita como

$$\varphi_{LO}(\vec{r}) = \begin{cases} \begin{bmatrix} A_{\ell m}^{LO} u_{\ell}(r_{\alpha}, \epsilon_{\ell}) + B_{\ell m}^{LO} \dot{u}_{\ell}(r_{\alpha}, \epsilon_{\ell}) + C_{\ell m}^{LO} u_{\ell}(r_{\alpha}, \epsilon_{\ell 1}) \end{bmatrix} Y_{\ell m}(\hat{r}_{\alpha}) & \vec{r} \in \mathbf{I} \\ 0 & \vec{r} \in \mathbf{II} \end{cases}$$
(2.66)

Um LO é construído pela função radial LAPW na energia  $\epsilon_{\ell}$  e uma outra função radial  $u_{\ell}(r_{\alpha}, \epsilon_{\ell 1})$  relativa a uma segunda energia  $\epsilon_{\ell 1}$ , distante de  $\epsilon_{\ell}$  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 [16].

#### 2.2.3 Método APW+lo

Como vimos, o problema com o método original APW de Slater está na dependência do conjunto de base com a energia. Esta dependência com a energia pode ser removida com a formulação do método LAPW+LO, com o custo da necessidade de um conjunto de base maior. No entanto, recentemente, Sjöstedt *et. al.* [33] introduziram uma modificação no método FP-LAPW introduzindo uma base denominada APW+lo, onde o conjunto de base é independente da energia, tendo o mesmo tamanho que o método APW, combinando as vantagens dos métodos APW e LAPW+LO. Neste método a base APW das equações (2.53) e (2.55) é obtida para uma energia fixa e sua flexibilidade é introduzida com a inclusão de outro tipo de orbitais locais (agora especificados por lo's), combinando as soluções radiais ue  $\dot{u}$  da seguinte forma

$$\phi_{\ell m}^{lo}(\vec{r}) = \begin{cases} \left[ a_{\ell m}^{lo} u_{\ell}(r_{\alpha}, \epsilon_{\ell}) + b_{\ell m}^{lo} \dot{u}_{\ell}(r_{\alpha}, \epsilon_{\ell}) \right] Y_{\ell m}(\hat{r}) & \vec{r} \in \mathbf{I} \\ 0 & \vec{r} \in \mathbf{II} \end{cases}$$
(2.67)

Os lo's são resolvidos para a mesma energia fixa das APW's correspondentes. Os dois coeficientes são determinados pela normalização e pela condição de que os lo's sejam nulos na superfície das esferas. Os dois conjuntos de base, APW+lo e LAPW, consistem das mesmas funções  $u e \dot{u}$ , só que é mais eficiente introduzir soluções radiais extras, tais como as  $\dot{u}$ , via orbitais locais (APW+lo) do que nas funções de base ordinárias (LAPW), pois no conjunto LAPW é necessário imporse mais restrições na base o que, em consequência, necessita um maior número de funções de base. No método APW+lo o termo que contém a derivada da função radial é somente incluído para alguns lo's e não para todas as ondas planas, como no LAPW. Não é óbvio que a linearização da base APW+lo seja, em todos os casos, mais precisa que no esquema LAPW. No entanto, ambas as bases, na prática, convergem para a mesma energia total e mesmos autovalores de KS, só que a base APW+lo converge mais rapidamente e frequentemente de maneira mais sistemática e suave para o valor final que a base LAPW. Como a base APW+lo é menor que a LAPW, este método necessita de tempo de computação menor e usa menos memória que o LAPW, tornando viável cálculos de superfícies, adsorção de moléculas em superfícies e de cristais com estruturas abertas.

O melhor esquema para se obter a melhor solução é a utilização de uma base mista, utilizando APW+lo para os estados que apresentam difícil convergência, tais como os estados  $d \in f$ , ou para átomos que necessitem de pequenas esferas atômicas, e LAPW+LO para todos outros tipos de átomos.

### 2.3 Esquema da Supercélula

A periodicidade de sistemas cristalinos implica que as propriedades do cristal também sejam periódicas. Pode-se então realizar os cálculos de estrutura eletrônica dentro de apenas um período do cristal, ou seja, pode-se considerar apenas os átomos dentro de uma célula primitiva que, repetida no espaço através de vetores de translação da rede, reproduz todo o cristal. Entretanto, em sistemas não periódicos não se tem como definir uma célula periódica, pela própria natureza do sistema. A presença de uma impureza e/ou defeito, em um cristal, quebra a simetria translacional, tornando-o um sistema aperiódico. Em sistemas aperiódicos não podemos definir uma célula unitária periódica. No entanto, podemos ainda usar métodos de cálculos de estrutura de faixas utilizando o tratamento de supercélulas, selecionando uma região de interesse que é repetida periodicamente no espaço. Em princípio, somente no limite de uma supercélula infinitamente grande é que os resultados obtidos, com este processo de cálculo, convergiriam para as propriedades do sistema aperiódico. Quando a aperiodicidade for local, como no caso de impurezas profundas em semicondutores, o método da supercélula é conveniente e tem sido amplamente utilizado. Desse modo, a energia de um cristal infinito contendo uma certa concentração de defeitos é substituída pela energia, por supercélula, de um cristal contendo uma distribuição periódica de impurezas. Esse esquema prático foi proposto em 1972 por Debrotvorskii et al. [34] para o estudo de impurezas profundas em nitretos de boro e mais tarde explicado detalhadamente por Evarestov et al. [35]. Este método consiste em se aumentar a célula primitiva, através de uma transformação linear dos vetores de translação da rede, formando assim uma célula aumentada, contendo N células primitivas, que é considerada como a unidade de repetição. Consequentemente a primeira zona de Brillouin (ZB) da supercélula é menor que da célula primitiva. Na representação do cristal através do esquema de supercélula, contendo somente átomos hospedeiros, o número de estados do cristal é mantido, apesar de suas classificações poderem ser diferentes e dependerem do tipo de rede escolhido para representar a supercélula. Assim, para diferentes tipos de redes de supercélula, os estados do cristal estarão diretamente relacionados com aqueles da célula primitiva, pois um único ponto  $\vec{k}$  na ZB da supercélula deve ser equivalente a N pontos  $\vec{k}$  na ZB da célula primitiva. Por exemplo, o espectro de níveis de energia calculados em um único ponto  $\Gamma$  ( $\vec{k} = 0$ ) da supercélula será equivalente a se considerar N pontos na ZB da célula primitiva.

No estudo dos efeitos causados por impurezas e/ou defeitos em estruturas cristalinas, a supercélula do cristal perfeito deve ser escolhida com o propósito de evitar, neste tipo de simulação, uma grande dispersão nos níveis de energia da impureza, o que indicaria a existência de interação entre impurezas em supercélulas adjacentes. Desse modo, é essencial a inclusão de um número suficientemente grande de átomos do cristal (hospedeiro) nesta célula artificialmente aumentada. As relaxações e distorções iônicas também podem ficar restringidas por causa de uma escolha inadequada do tamanho da supercélula.

Na simulação de defeitos profundos e situações similares, a supercélula deve representar uma quantidade do cristal suficientemente grande de forma que suas imagens, replicadas no espaço, não permitam a interação entre defeitos. Portanto a técnica de cálculo com supercélulas é bastante útil no estudo de sistemas onde defeitos e/ou impurezas são ntroduzidos. Variando o seu tamanho é possível simular, por exemplo, o comportamento de alguma propriedade física em função da concentração ou até mesmo da posição de uma impureza ou defeito.

#### 2.4 Detalhes Computacionais

Os parâmetros básicos que determinam a qualidade do cálculo quando se utiliza o esquema LAPW são: o momento angular máximo  $\ell_{máx}$  que se toma na expansão em harmônicos esféricos dentro das esferas e o parâmetro de corte  $K_{máx}$  (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  $r_{\alpha}$ , ou seja, na distância  $2\pi r_{\alpha}$  e portanto tem-se  $\ell_{m \alpha x}/(\pi r_{\alpha})$  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  $r_{\alpha}K_{m \dot{a}x}$  é da ordem de  $\ell_{m \dot{a}x}$ . Na prática, os valores típicos de  $r_{\alpha}K_{m \dot{a}x}$ estão na faixa de valores entre 6,5-8,5. Usualmente, este parâmetro de convergência é rotulado por  $R_{MT}K_{máx} = RK$ , e está relacionado com o valor máximo do número de ondas planas utilizadas no desenvolvimento do potencial e da densidade para descrever a região II. Entretanto, deve-se ter em mente que o valor conveniente para este parâmetro 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 sitemas é necessário, inicialmente, fazer um estudo das propriedades do sistema perfeito, escolhendo a rede cristilina 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 [36]. 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  $R_{MT}K_{máx}$ , 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  $R_{\rm MT}K_{máx}$ , variando esse parâmetro de 5 até 10, observando que o valor RK = 7 já fornece um valor convergido, dentro de um erro de aproximadamente 10 meV, para a energia total da célula primitiva.

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 Monkhorst-Pack [37]. Adotando os valores de  $R_{MT}K_{máx}$ , 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

$$B = \left[ V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right]_T, \qquad (2.68)$$

para todos os sistemas puros, foi efetuada através do ajuste da curva de energia total teórica, em função do volume da célula primitiva, a partir da equação de estado de Murnaghan [38], dada por

$$E_{tot}(V) = V\left(\frac{B_0}{B'_0}\right) \left[ \left(\frac{1}{B'_0 - 1}\right) \left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0} + 1 \right] + E_{tot}(V_0) - \left(\frac{B_0V_0}{B'_0 - 1}\right), \quad (2.69)$$

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, ambos para  $V = V_0$ . Pela equação (2.69), percebe-se que  $E_{tot}(V) > E_{tot}(V_0)$  sempre, para todo V. Assim, através do 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.

As iterações autoconsistentes foram consideradas convergidas quando ambas, a energia total e a carga total dentro das esferas, apresentavam, entre duas iterações consecutivas, diferença de valores menores do que  $10^{-4}$  eV por célula primitiva e  $10^{-5}$  cargas eletrônicas por átomo, respectivamente.

Para a otimização da estrutura das supercélulas com defeitos ou impurezas, a geometria de equilíbrio do sistema foi obtida efetuando-se, a cada passo eletrônico,

uma relaxação iônica, sem nenhum vínculo de simetria local. A relaxação iônica 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

$$R_m^{\tau+1} = R_m^{\tau} + \eta (R_m^{\tau} - R_m^{\tau-1}) + \delta_m F_m^{\tau}, \qquad (2.70)$$

onde  $R_m^{\tau}$  é a coordenada,  $\eta$  é um parâmetro de amortecimento,  $\delta_m$  determina a velocidade do movimento e  $F_m^{\tau}$  a força resultante em cada átomo, no passo  $\tau$ , que é utilizada em conexão com os cálculos das forças de Hellmann-Feynman e Pulay [39–41]. Para cada nova posição calculada com essa equação, um novo ciclo eletrônico autoconsistente é executado. Esta minimização de geometria foi efetuada até que as forças nos átomos atingissem valores menores que 0,02 eV/Å.

Para se obter as posições dos autovalores de KS, 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 [42]. Adicionalmente, um *jellium* uniforme de carga foi usado para que as interações de multipolo entre supercélulas carregadas vizinhas fossem canceladas [43].

# Capítulo 3

# Cristal de MgO

#### 3.1 Cristal de MgO

O cristal de MgO possui a estrutura cristalina do cloreto de sódio (NaCl), cuja rede de Bravais é cúbica de face centrada (*Face Centered Cubic* - FCC), pertence ao grupo espacial Fm3m e os vetores primitivos da rede são:

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{i} + \hat{j}); \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{i} + \hat{k}); \\ \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{j} + \hat{k}), \end{cases}$$
(3.1)

e a base possui dois átomos, um em (0, 0, 0) e outro em (a/2, a/2, a/2), de modo que cada tipo de átomo possui 6 átomos do outro tipo como primeiros vizinhos na rede, todos a uma distância de a/2. Uma representação do arranjo dos átomos, na célula cúbica, está mostrada na figura 3.1, destacando-se os primeiros vizinhos dos átomos de oxigênio, representados pelas esferas vermelhas, e dos átomos de magnésio, representados pelas esferas azuis.



Figura 3.1: (a) Célula convencional cúbica do cristal de MgO, onde os átomos de oxigênio estão representados pelas esferas vermelhas e os de magnésio pelas azuis. Os primeiros vizinhos de um átomo de oxigênio (b) e de um átomo de magnésio (c) estão destacados.

As propriedades estruturais e eletrônicas do MgO foram calculadas utilizando-se o método APW+lo, implementado no pacote computacional WIEN2k desenvolvido por P. Blaha *et al.* [17].

#### 3.1.1 Propriedades Estruturais

Para obter as propriedades estruturais do cristal, utilizando o método APW+lo, devemos escolher o raio das esferas que representam as regiões atômicas. Escolhemos, para descrever as regiões atômicas referentes aos átomos de Mg e O, esferas não superpostas e não tocantes, com raios  $r_{\rm Mg} = r_{\rm O} = 1,76$  u.a., os quais permitem tratar relaxações atômicas da rede cristalina sem que haja superposição das esferas, pois é recomendável que os raios das esferas sejam parecidos para todos os elementos na célula primitiva, caso contrário pode ocorrer uma discrepância no número de funções de base utilizadas para cada átomo [36]. É recomendável, também, que os raios sejam os mesmos em todos os cálculos, apesar de teoricamente o valor desses raios não interferir na convergência final.

Outro parâmetro muito importante é o valor de  $RK_{máx}$ , que determina o número de funções de base que serão utilizadas na região intersticial, conforme descrito no capítulo anterior. 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 do sistema em função da variação do valor de  $RK_{máx}$ , cujos resultados estão mostrados na figura 3.2, para valores de  $RK_{máx}$  entre 5 e 9. Para efeito de comparação, adotamos o valor zero para a energia total mais baixa obtida. Deste gráfico podemos observar que a diferença entre os valores obtidos para a energia total utilizando  $RK_{max} = 7$  e  $RK_{max} = 9$ , respectivamente, é da ordem de  $\sim 10^{-2}$  eV, que está dentro do critério de convergência que adotamos. Portanto, para um maior ganho de tempo computacional, sem perda de precisão, foi utilizado o valor 7 para este parâmetro. Utilizamos, também,  $G_{m \acute{a} x} = 14$ , que define o valor máximo do módulo do vetor de translação da rede recíproca usado na expansão de Fourier para a densidade de carga. A primeira zona de Brillouin foi mapeada por uma rede de  $8 \times 8 \times 8$  pontos k.

Adotando o valor  $RK_{m\acute{a}x} = 7$ , calculamos o valor do parâmetro de rede *a* teórico



Figura 3.2: Variação da energia total do cristal de MgO em função da variação do parâmetro  $RK_{máx}$ .

do cristal, valor este para o qual o valor da energia é a mínima obtida. Para se obter o volume (parâmetro de rede) correspondente à mínima energia do sistema, foi feita uma variação no volume, aumentando e reduzindo a constante de rede. A curva da energia total em função do volume da célula primitiva foi ajustada através da expressão (2.69), como descrita no capítulo anterior. A figura 3.3 mostra este ajuste, entre a curva teórica E(V) e a expressão (2.69). Obtido  $V_0$  e utilizando a relação  $V_0 = a^3/4$ , para uma rede FCC, encontramos a constante de rede teórica para o MgO.



Figura 3.3: Energia total em função da variação do volume para o cristal de MgO.

Dos resultdos apresentados na curva da figura 3.3 obtivemos, para o valor mínimo da energia total, um volume igual a  $V_0 = 130,727$  (a.u.)<sup>3</sup> e, portanto, uma constante de rede teórica igual à  $a = \sqrt[3]{4(130,727)} = 8,056$  (a.u.) = 4,26 Å, que está em bom acordo com o valor experimetal de 4,21 Å [47]. Para o bulk modulus obtivemos um valor  $B_0 = 151$  GPa, que é 5,6% menor do que o valor experimental de 160 GPa.

Para calcular a energia de coesão, utilizamos a equação

$$E_{\rm c} = E_{\rm MgO} - \varepsilon_{\rm Mg} - \varepsilon_{\rm O}, \qquad (3.2)$$

onde  $E_{MgO}$  é a energia total do MgO,  $\varepsilon_{Mg}$  é a energia atômica do magnésio e  $\varepsilon_{O}$  é a energia atômica do oxigênio. Os valores dessas energias atômicas foram obtidos através do modelo do átomo na caixa, onde utilizamos uma rede de Bravais cúbica simples, com parâmetro de rede a = 15,0 u.a., contendo na base ou um átomo de Mg ou um de O. Os valores obtidos para as energias totais dos átomos, neste caso, não diferem muito daqueles obtidos pelos cálculos atômicos relativísticos. O valor calculado para a energia de coesão, utilizando os valores dados na tabela A.1 do apêndice A, é  $E_c = 10,32$  eV. A entalpia de formação do MgO foi obtida utilizando-se a equação (A.24) do apêndice A. Para obter o valor da energia da molécula de oxigênio foi usado, também, o modelo da molécula na caixa.

A tabela 3.1 mostra nossos resultados para o parâmetro de rede (a), bulk modulus  $(B_0)$ , energia de coesão  $(E_c)$  e entalpia de formação  $(\Delta_f H)$  do MgO, juntamente com outros resultados teóricos e experimentais.

	Este Trabalho	Teórico	Experimental	
a(Å)	4,26	$4, 25^{(a)}; 4, 151^{(b)}; 4, 234^{(b)}$	$4, 21^{(c)}; 4, 20^{(d)}$	
$B_0(GP)$	151	$169, 1^{(a)}; 180^{(b)}; 158^{(b)}$	$160^{(e),(f)}$	
$E_{\rm c}({\rm eV})$	10,32	$10,045^{(a)}$	$10, 33^{(g)}; 10, 26^{(h)}$	
$\Delta_f H(eV)$	-5,38		$-6, 18^{(i)}$	
<sup>a)</sup> Ref. [45]	<sup>(b)</sup> Ref. [46]	(c) Ref. [47] (d) Ref. [	(e) Ref. [48]	
$^{f)}$ Ref. [49]	$^{(g)}$ Ref. [50]	<sup>(h)</sup> Ref. [51] <sup>(i)</sup> Ref. [	52]	

Tabela 3.1: Parâmetro de rede (a), bulk modulus  $(B_0)$ , energia de coesão  $(E_c)$  e entalpia de formação  $(\Delta_f H)$  do MgO.

Observa-se que a constante de rede é 1% maior que o valor experimental, o que condiz com o fato da aproximação GGA superestimar a constante de rede. O valor calculado para a energia de coesão está em ótimo acordo com o valor experimental e a entalpia de formação é 13% maior do que o valor experimental.

#### 3.1.2 Propriedades Eletrônicas

A rede primitiva de Wigner-Seitz do espaço direto é conhecida como primeira zona de Brillouin no espaço recíproco. A primeira zona de Brillouin da rede FCC do MgO, com as direções e pontos de alta simetria, é mostrada na figura 3.4.



Figura 3.4: Primeira zona de Brillouin da rede recíproca da rede FCC do MgO.

Utilizando o valor teórico encontrado para o parâmetro de rede a, foi obtida, através de um cálculo auto-consistente, a estrutura de bandas de energia para o cristal de MgO ao longo das direções dos eixos de alta simetria da primeira zona de Brillouin, assim como as densidades de estados total e projetada nos átomos de Mg e O do óxido de magnésio. A figura 3.5 mostra estes resultados, onde o zero de energia foi deslocado para o topo da banda de valência ( $E_v$ ).

Nossos resultados mostram que 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  $\Gamma - \Gamma$ , seu valor de 4,36 eV é 56% do valor experimental de 7,77 eV [53]. O valor subestimado para a energia do gap já era esperado, pois os cálculos foram efetuados dentro do formalismo da DFT, o qual descreve bem os estados de energia ocupados (estado fundamental) e não os desocupados (estado excitado).

A configuração eletrônica do Mg é  $[Ne]3s^2$  e a do O é  $[He]2s^22p^4$  e, ao se agruparem para formar o MgO, os estados eletrônicos são tais que a banda de valência,



Figura 3.5: Estrutura de bandas e densidade de estados, total e projetadas no Mg e no O, para o cristal de MgO.

 $E_v - 4,5 \leq E \leq E_v$  (eV), possui caráter predominantemente de orbitais p dos átomos de oxigênio, enquanto que o fundo da banda de condução possui características dos orbitais  $s \in p$  tanto dos átomos de magnésio como de oxigênio.

Na figura 3.6 está mostrada a distribuição de carga eletrônica de valência do sistema, no plano (100). A ligação entre os átomos é fortemente iônica, pois a distribuição de carga de valência é esférica e centrada, quase que totalmente, no átomo de oxigênio. Assim, no MgO o átomo de magnésio doa dois elétrons para o átomo de oxigênio e fica com configuração iônica  $Mg^{+2}$ , ficando com a camada completa



Figura 3.6: Densidade eletrônica de valência do MgO no plano (100). O esquema de cores segue o arco-íris, variando do violeta (menor densidade) para o vermelho (maior densidade).

([Ne]) e completando a camada de valência dos átomos de oxigênio ([He] $2s^22p^6$ ), que ficam com a configuração iônica O<sup>-2</sup>. Isto está de acordo com os resultados da banda de valência do material apresentar, predominantemente, caráter de orbitais p dos átomos de oxigênio.

Da análise feita concluímos que as propriedades eletrônicas do MgO estão bem descritas pelo método utilizado.

## 3.2 Supercélula de MgO

Como já foi dito no capítulo 2, o esquema de supercélula é adequado para o estudo de defeitos e/ou impurezas em materiais. Entretanto, é preciso que a supercélula composta somente de átomos hospedeiros represente adequadamente o material, para ser usada como referência no estudo desses defeitos. Para isso construímos supercélulas cúbicas de faces centradas, uma com 54 átomos, onde o parâmetro de rede é trêz vezes o da rede primitiva, e outra com 128 átomos, onde o parâmetro de rede é quatro vezes o da rede primitiva. A figura 3.7 mostra a supercélula cúbica convencional que possui 216 átomos, sendo 108 de oxigênio e 108 de magnésio. No nosso caso, a célula primitiva foi repetida 27 vezes, com 27 átomos de O e 27 de Mg, mantendo-se a mesma estrutura FCC e, consequentemente, o ponto  $\Gamma$  da primeira ZB é equivalente à 27 pontos k (ponto  $\Gamma$ , 6 pontos  $\Delta$ , 12 pontos  $\Sigma$  e 8 pontos  $\Lambda$ ) da célula primitiva de 2 átomos. Analogamente, para se construir a supercélula FCC de 128 átomos, a célula primitiva foi repetida 64 vezes mantendo-se a mesma estrutura cristalina e, consequentemente, o ponto  $\Gamma$  da primeira ZB é equivalente a 64 pontos k da célula primitiva de 2 átomos.

Mostramos na figura 3.8 a estrutura de bandas da supercélula com 54 átomos, nas direções de alta simetria da primeira zona de Brillouin, que possui um volume de 1/27 do volume da célula primitiva, assim como a densidade de estados total e as projetadas nas esferas de Mg e O.

Comparando essa estrura de bandas da supercélula com a estrura de bandas da célula primitiva, figura 3.5, observamos que ambas mostram o mesmo comportamento, apresentando gap direto na direção  $\Gamma - \Gamma$  e que as faixas de energia são compostas de modo equivalente às da célula primitiva. Estas observações também são verdadeiras para a supercélula de 128 átomos. Portanto, podemos concluir que as supercélulas escolhidas representam corretamente o material e podem ser usadas



Figura 3.7: Supercélula cúbica convencional do cristal de MgO, onde o parâmetro de rede é trêz vezes o da rede primitiva. Os átomos de oxigênio estão representados pelas esferas vermelhas e os de magnésio pelas azuis.



Figura 3.8: Estrutura de bandas do MgO, simulada através da supercélula FCC com parâmetro de rede A = 3a, e densidade de estados total e projetadas no Mg e no O.

para estudar as propriedades físicas de defeitos e impurezas.

# Capítulo 4

# Defeitos Intrínsecos e Impurezas de Hidrogênio em MgO

### 4.1 Introdução

Neste capítulo apresentamos um estudo teórico das vacâncias de oxigênio e de magnésio e da impureza de hidrogênio, em diferentes sítios cristalinos, em MgO, obtendo suas configurações estruturais, magnéticas e eletrônicas, em diferentes estados de carga. Escolhemos, para descrever as regiões atômicas referentes aos átomos de Mg, O e H esferas com raios  $r_{\rm Mg} = r_{\rm O} = 1,76$  u.a. e  $r_{\rm H} = 0,65$  u.a., os quais permitem tratar relaxações atômicas da rede cristalina sem que haja superposição das esferas. As análises das propriedades eletrônicas dos sistemas foram realizadas utilizando-se os autovalores de energia de KS no ponto  $\Gamma$  da primeira zona de Brillouin. As configurações estruturais de equilíbrio (menor energia total) das supercélulas foram obtidas relaxando-se completamente o sistema (relaxações eletrônica e iônica), sem restrições de simetria. Alguns cálculos foram realizados utilizando-se as supercélulas FCC de MgO contendo 54 ou 128 átomos, como descritas no capítulo anterior, para estudar a convergência dos resultados em relação ao tamanho da supercélula. Observamos que os resultados das simulações com um supercélula maior ficaram praticamente inalterados, quando comparados com aqueles obtidos com a supercélula de 54 átomos. Portanto, os resultados que apresentamos neste capítulo foram obtidos utilizando-se a supercélula de 54 átomos.

## 4.2 Vacância de oxigênio: $MgO:V_O$

O defeito nativo discutido nesta seção é a vacância de oxigênio, nos estados de carga neutro  $(V_{\rm O}^0)$ , positivo  $(V_{\rm O}^+)$  e duplamente positivo  $(V_{\rm O}^{2+})$ , que foi simulada retirando-se um átomo de oxigênio das supercélulas de MgO com 54 ou com 128 átomos.

Na literatura, assim como neste trabalho, a vacância de oxigênio em MgO é conhecida como centro F e seus respectivos estados de carga são rotulados por F,  $F^+ e F^{+2}$ . Apesar de as simulações terem sido efetuadas sem restrições de simetria, os átomos primeiros e segundos vizinhos à vacância apresentam relaxações iônicas do tipo respiratória. As variações das distâncias interatômicas, em porcentagem da distância Mg–O do cristal perfeito (= a/2), antes da retirada do átomo de oxigênio, para todos os três estados de carga do centro F, estão mostradas na tabela 4.1.

As porcentagens foram calculadas através da seguinte expressão:

$$\left[\frac{d_f - d_i}{a/2}\right] 100 = x\%,$$

onde d<sub>i</sub> é a distância inicial d[O – Mg] ou d[O – O] (antes da relaxação), d<sub>f</sub> é distância final (depois da relaxação) e a/2 = 2, 13 Å, onde a é a contante de rede do MgO. Por exemplo, a variação percentual da distância dos primeiros vizinhos para o centro F, que possui d<sub>i</sub> = 2, 13 Å e d<sub>f</sub> = 2, 16 Å, é igual à 1,2%.

Tabela 4.1: Porcentagem da variação das distâncias interatômicas dos primeiros e segundos vizinhos ao sítio vacante para o centro MgO:V<sub>O</sub> nos estados de carga neutro, positivo e duplamente positivo, em relação à distância a/2.

		Centro			
		F	$F^+$	$F^{+2}$	
Este Trabalho	$d[V_{\rm O}-{\rm Mg}]~(\%)$	1,2	5,3	9,6	
	$d[V_{O}-O]$ (%)	0,1	-1,1	-2,9	
E. Ertekin [54]	$d[V_{\rm O}-{\rm Mg}]~(\%)$	0,3	3,7	6,4	
	$d[V_{O}-O]$ (%)	0,0	-1,4	-2,8	
B. Karki [55]	$d[V_O-Mg]$ (%)			8,4	
	$d[V_{O}-O]$ (%)			-3,7	
Wang [56]	$d[V_{\rm O}-{\rm Mg}]~(\%)$	-0,9	0,1	2,1	
	$d[V_{O} - O]$ (%)				

Podemos observar que ao retirarmos um átomo de oxigênio, para simular a vacância, a distância entre os seis íons de Mg<sup>+2</sup> primeiros vizinhos e a posição ao sítio vacante, aumenta. Este aumento, dado por d[ $V_O$ -Mg] na tabela, é da ordem de 1% para o centro F, de 5% para o centro F<sup>+</sup> e de 10% para o centro F<sup>2+</sup>. Para o centro F, a distância dos 12 íons de O<sup>-2</sup> segundos vizinhos ao sítio vacante quase não se altera, enquanto que dimiui da ordem de 1% para o centro F<sup>+</sup> e de 3% para o centro F<sup>2+</sup>.

Nossos resultados estão de acordo com cálculos recentes do centro F em MgO utilizando uma aproximação de pseudopotenciais, tanto dentro do código computacional SIESTA, aproximação GGA-PBE para o termo de exchange-correlação e uma supercélula cúbica de 64 átomos [54], quanto dentro do código PWscf (*Plane-Wave Self-Consistent-Field*), aproximação LDA para o termo de exchange-correlação e uma supercélula cúbica de 216 átomos [55]. Resultados de cálculos mais antigos, utilizando uma supercélula de 16 átomos e relaxação somente dos primeiros vizinhos da vacância [56], não estão de acordo com nossos resultados e nem com os resultados mais recentes reportados. Eles mostram que a distância entre os seis íons de Mg<sup>+2</sup> primeiros vizinhos e a posição ao sítio vacante, diminui da ordem de 1% para o centro F, é praticamente não afetada para o centro F<sup>+</sup> e aumenta da ordem de 2% para o centro F<sup>2+</sup>.

Para analisarmos a energética da vacância de oxigênio em MgO, utilizamos o conceito de energia de formação de um defeito, cujos detalhes estão decritos no apêncice A. Os valores da energia de formação do centro F nos três estados de carga nos fornece importantes informações a respeito do comportamento do defeito  $V_{\rm O}$  em MgO. De acordo com a equação (A.29) do apêndice A e repetida abaixo, a energia de formação do centro  $V_{\rm O}$ , em um estado de carga q, em função da variação da posição do nível de Fermi  $E_F$  no gap do material, é dada pela expressão

$$E_f[(MgO:V_O)^q] = E[(MgO:V_O)^q] - E(MgO) + \mu_O^* + \Delta_f H^{MgO} + q(E_v + E_F + \delta_q),$$

para a condição de um sistema em equilíbrio com um ambiente rico em magnésio.

A figura 4.1 mostra o comportamento da energia de formação da vacância de oxigênio em MgO, para os estados de carga neutro, positivo e duplamente positivo, em função da variação do nível de Fermi  $E_F$ , com  $0 \le E_F \le E_g$ , onde  $E_g = 4,36$  eV.

Através da análise da energia de formação, observamos que este defeito é estável nos três estados de carga estudados. A figura 4.1 mostra que, para valores do nível



Figura 4.1: Energia de formação da vacância de oxigênio em MgO, nos estados de carga neutro, positivo e duplamente positivo, considerando o sistema em equilíbrio com um ambiente rico em magnésio.

de Fermi no intervalo  $0 \leq E_F \leq 2,29$  eV, o estado de carga mais estável é o duplamente positivo, enquanto que para  $2,29 \leq E_F \leq 2,57$  eV o estado de carga positivo é o mais estável e, para o intervalo  $2,57 \leq E_F \leq 4,36$  eV o estado de carga neutro é o mais estável. Portanto, a vacância de oxigênio em MgO apresenta dois estados de transição no gap, um estado (2+/+) em  $E_v + 2,29$  eV e um estado (+/0) em  $E_v + 2,57$  eV, onde  $E_v$  designa o topo da banda de valência, transladado para o zero de energia. Estes resultados indicam que a vacância de oxigênio em MgO tem caráter doador.

A estrutura de bandas desses centros mostram que o centro isolado de vacância de oxigênio em MgO não modifica de modo significativo a banda de valência do material, perturbando ligeiramente seu fundo, e introduz níveis de energia profundos na região do gap do material. Estes níveis de energia, nos três estados de carga, apresentam, primordialmete, caráter p do Mg e do O, similar ao caráter dos estados que compõem o fundo da banda de condução do cristal, mas agora com caráter localizado. Mostramos nas figuras 4.2, 4.3 e 4.4 as densidades de estados total e projetada nos átomos de Mg e O para os centros F, F<sup>+</sup> e F<sup>+2</sup>, respectivamente.

Os centros F e F<sup>+2</sup> apresentam configuração de camada fechada, portanto, spin total S=0, enquanto que o centro F<sup>+</sup> apresenta estrutura de camada aberta, com spin S=1/2. Após corrigir os valores de  $E_v$ , alinhando o potencial de referência na supercélula com o defeito com o potencial da supercélula que descreve o cristal



Figura 4.2: Densidade de estados do centro F, total e projetada nos orbitais  $s \in p$  dos átomos de magnésio e oxigênio.



Figura 4.3: Densidade de estados do centro  $F^+$ , total e projetada nos orbitais s e p dos átomos de magnésio e oxigênio.

perfeito, calculamos o deslocamento  $\delta_q$  causado por cada um dos estados de carga do defeito, obtendo os níveis de energia introduzidos pelos centros F, F<sup>+</sup> e F<sup>+2</sup> na região do gap do material.

O centro no estado de carga neutro introduz um nível de energia, totalmente ocupado, em  $E_v + 1,96$  eV. O centro F<sup>+</sup>, que foi simulado retirando-se um elétron do centro no estado de carga neutro, desdobra esse nível em dois, um para o estado



Figura 4.4: Densidade de estados do centro  $F^{+2}$ , total e projetada nos orbitais s e p dos átomos de magnésio e oxigênio.

de spin up e o outro down, situados, respectivamente, em  $E_v$ + 1,27 eV (ocupado) e  $E_v$  + 2,92 eV (desocupado). Para o estado de carga duplamente positivo, que foi simulado retirando-se um elétron do centro positivo, a degenerescência do nível é restabelecida e ele se situa em  $E_v$  + 2,35 eV (desocupado). Como o valor do gap teórico é  $E_v$  + 4,36 eV, os autovalores de energia introduzidos pela vacância de oxigênio são níveis de energia dentro do gap do material. Na figura 4.5, mostramos os autovalores de energia de KS no ponto  $\Gamma$  da primeira zona de Brillouin, na região do gap do MgO, para os centros F, F<sup>+</sup> e F<sup>+2</sup>.

Como discutido no capítulo anterior, a configuração dos átomos hospedeiros do sistema, sem defeitos, é  $Mg^{+2} e O^{-2}$ . Ao simularmos a vacância de oxigênio temos que, na região do defeito, existe a sobra de dois elétrons, que o Mg doaria para o O que foi retirado. Para o centro no estado de carga neutro, estes dois elétrons ficam confinados na região do sítio vacante, devido ao potencial criado pela vizinhança, e são responsáveis pelo nível de energia, totalmente ocupado, introduzido no gap do MgO, como mostrado na figura 4.5 para o centro F. A distribuição de carga deste nível de energia, no plano (100), pode ser observada na figura 4.6 (a), mostrando o confinamento dos elétrons na região do sítio vacante. Para o centro F<sup>+</sup>, mostrado na figura 4.6 (b), este tipo de distribuição de carga eletrônica também é observado onde, neste caso, existe somente um elétron confinado na região vacante.

Estas densidades de carga, tanto para o centro F como para o centro F<sup>+</sup>, mos-



Figura 4.5: Autovalores de energia de KS no ponto  $\Gamma$  da primeira zona de Brillouin, na região do gap do MgO, para os centros F, F<sup>+</sup> e F<sup>+2</sup>.



Figura 4.6: Densidade de carga eletrônica, no plano (100), dos níveis de energia relacionados com o centro V<sub>O</sub>. (a) nível de energia, situado em  $E_v + 1,96$  eV, para o estado de carga neutro e (b) nível de energia com spin up, situado em  $E_v + 1,27$  eV, para o estado de carga positivo. O esquema de cores segue o arco-íris, variando do violeta (menor densidade) para o vermelho (maior densidade).

tram que os estados p dos primeiros e segundos vizinhos do defeito e o sítio vacante, participam da redistribuição de carga, sendo que os elétrons ficam praticamente aprisionados na região do sítio vacante.

## 4.3 Vacância de magnésio: $MgO: V_{Mg}$

Nesta seção, o defeito nativo discutido é a vacância de magnésio, que foi simulada retirando-se um átomo de magnésio da supercélula de MgO. Estudamos este centro nos estados de carga neutro  $(V_{Mg}^0)$ , negativo  $(V_{Mg}^-)$  e duplamente negativo  $(V_{Mg}^{-2})$ .

Apesar de as simulações terem sido efetuadas sem restrições de simetria, o centro  $V_{Mg}^{-2}$  mantêm a simetria local, apresentando somente relaxações iônicas do tipo respiratória. Por outro lado, o centro  $V_{Mg}^{0}$  apresenta uma pequena distorção iônica, levando a uma simetria pontual trigonal. O centro  $V_{Mg}^{-}$  apresenta uma grande distorção iônica de modo a não apresentar qualquer tipo de simetria pontual.

Tabela 4.2: Porcentagem da variação das distâncias interatômicas dos primeiros e segundos vizinhos ao sítio vacante para o centro MgO: $V_{Mg}$  nos estados de carga neutro e duplamente negativo, em relação à distância a/2.

		Centro		
		$V_{Mg}^0$	$V_{Mg}^{-2}$	
Este trabalho	$d[V_{Mg}-O]$ (%)	6,0	6,4	
	$d[V_{Mg}-Mg]_6$ (%)	-3,0	-3,7	
	$d[V_{Mg}-Mg]_3 \ (\%)$	-2,7	-3,7	
	$d[V_{Mg}-Mg]_3$ (%)	-2,4	-3,7	
B. Karki [55]	$d[V_{Mg}-O]$ (%)		6,46	
	$d[V_{Mg}-Mg]$ (%)		-4,57	

Independentemente das diferentes distorções apresentadas pelos centros de vacância de magnésio, nos três estados de carga estudados, elas são caracterizadas pelo aumento da distância, da ordem de 6%, entre os seis íons de  $O^{-2}$  primeiros vizinhos do sítio vacante, e pela diminuição da distância, da ordem de 3 a 4 %, entre os doze íons de Mg<sup>+2</sup> segundos vizinhos do sítio vacante. Esta característica pode ser explicada pela repulsão coulombiana entre os íons de  $O^{-2}$ , primeiros vizinhos do sítio vacante, e a atração entre estes e os íons de magnésios Mg<sup>+2</sup>, que são os segundos vizinhos do sítio vacante. Apresentamos na tabela 4.2 as variações das distâncias interatômicas, em porcentagem da distância Mg-O no cristal perfeito, antes da retirada do átomo de magnésio, para os estados de carga neutro e duplamente negativo. Nossos resultados estão de acordo com recentes cálculos do centro  $V_{Mg}^{2-}$ , efetuados com o código PWscf (*Plane-Wave Self-Consistent-Field*), aproximação LDA para o termo de exchange-correlação e uma supercélula de 216 átomos [55].

Para analisarmos a energética da vacância de magnésio em MgO, utilizamos o conceito de energia de formação de um defeito, cujos detalhes estão decritos no apêndice A. Os valores da energia de formação deste defeito, nos três estados de carga, nos fornece importantes informações a respeito do comportamento da  $V_{Mg}$  em MgO. De acordo com as equações (A.18) e (A.25) do apêndice A e que reproduzimos abaixo, a energia de formação do centro  $V_{Mg}$ , em um estado de carga q, em função da variação da posição do nível de Fermi  $E_F$  no gap do material, é dada pela expressão

$$E_f[(MgO:V_{Mg})^q] = E[(MgO:V_{Mg})^q] - E(MgO) + \mu_{Mg}^* + \Delta_f H^{MgO} + q(E_v + E_F + \delta_q),$$

para a condição de um sistema em equilíbrio com um ambiente rico em oxigênio.



Figura 4.7: Energia de formação da vacância de magnésio em MgO, nos estados de carga neutro, negativo e duplamente negativo, considerando o sistema em equilíbrio com um ambiente rico em oxigênio.

A figura 4.7 mostra o comportamento da energia de formação da vacância de magnésio em MgO, para os estados de carga neutro, negativo e duplamente negativo, em função da variação do nível de Fermi  $E_F$ , com  $0 \leq E_F \leq E_g$ , onde  $E_g = 4,36$  eV. Deste gráfico podemos observar que para valores do nível de Fermi no intervalo  $0 \leq E_F \leq 0,58$  eV o estado de carga mais estável é o neutro, enquanto que para  $0,58 \leq E_F \leq 4,36$  eV o estado de carga duplamente negativo é o mais estável. Assim, nossos resultados sugerem que a vacância de magnésio apresenta um único estado de transição no gap do MgO, do estado de carga  $V_{Mg}^0$  para o  $V_{Mg}^{-2}$ , indicando que o estado de carga negativo é instável. Portanto, nossos resultados mostram que a vacância de magnésio em MgO apresenta características de um centro U-negativo, o qual é caracterizado por transições entre estados de carga

não subsequentes. A origem do comportamento U-negativo deste centro, conforme valores mostrados na tabela 4.2, é devida às distintas distorções locais para os diferentes estados de carga do centro. Portanto, a vacância de magnésio em MgO apresenta somente um estado de transição (0/2-) no gap, com energia de transição em  $E_v + 0,58$  eV, onde  $E_v$  designa o topo da banda de valência, transladado para o zero de energia. Nossos resultados sugerem que a vacância de magnésio em MgO é um centro duplo aceitador.

As densidades de estado mostram que o centro isolado de vacância de magnésio em MgO perturba o topo da banda de valência do material e introduz níveis de energia na região do gap que apresentam, primordialmete, caráter p dos íons de O, similar ao caráter dos estados que compõem o topo da banda de valência do sistema sem defeitos, mas agora com caráter localizado. Mostramos nas figuras 4.8 e 4.9 as densidades de estados total e projetada nos átomos de Mg e O para os centros  $V_{Mg}^0 \in V_{Mg}^{-2}$ , respectivamente.



Figura 4.8: Densidade de estados do centro  $V_{Mg}^0$ , total e projetada nos orbitais s e p do átomo oxigênio.

Podemos observar que os níveis associados à vacância de magnésio têm caráter p dos átomos de oxigênio, nos dois estados de carga energeticamente estáveis. No centro neutro, a ausência do átomo de magnésio, ou seja, do potencial do magnésio, faz com que os níveis de energia dos átomos de oxigênio vizinhos ao defeito sejam empurrados para posições energeticamente mais elevadas. No entanto, esses níveis ficam próximos ao topo da banda de valência. A adição de dois elétrons ao sistema faz com que os níveis de energia dos átomos de oxigênio vizinhos ao defeito sejam empurrados para posições energeticamente mais elevadas. No entanto, esses níveis ficam próximos ao topo da banda de valência. A adição de dois elétrons ao sistema faz com que os níveis de energia dos átomos de oxigênio vizinhos ao defeito sejam empurrados para posições energeticamente mais elevadas ainda, na região do gap



Figura 4.9: Densidade de estados do centro  $V_{Mg}^{-2}$ , total e projetada nos orbitais s e p do átomo oxigênio.

do material. Estes elétrons aumentam a energia do estado eletrônico associado com os seis átomos de oxigênio adjacentes à vacância devido à repulsão com a banda de valência, que está totalmente ocupada.

O centro  $V_{Mg}^{0}$  apresenta estrutura eletrônica de camada aberta, com spin S=1, e o centro  $V_{Mg}^{-2}$  apresenta estrutura eletrônica de camada fechada, portanto, spin total S=0. Após corrigir os valores de  $E_v$ , alinhando o potencial de referência na supercélula com o defeito com o potencial da supercélula que descreve o cristal perfeito, calculamos o deslocamento  $\delta_q$  causado por cada um dos estados de carga do defeito, obtendo os níveis de energia introduzidos pelo centro de defeito, em ambos estados de carga, na região do gap do material. Na figura 4.10, mostramos os autovalores de energia de KS no ponto  $\Gamma$  da primeira zona de Brillouin, na região do gap do MgO, para a vacância de Mg nos estados de carga neutro e duplamente negativo.

Como analisado anteriormente para o cristal de MgO, a banda de valência é formada, essencialmente, pelos estados p dos íons de oxigênio O<sup>-2</sup>. Quando uma vacância de magnésio é formada, na região do defeito, localmente, faltam dois elétrons de valência que o Mg retirado doaria para o O, causando uma perturbação na região do topo da banda de valência. Para o centro  $V_{Mg}^0$  temos a introdução de dois buracos em um nível de energia situado no gap, próximo do topo da banda de valência, como mostrado à esquerda na figura 4.10. Ao adicionarmos dois elétrons ao sistema, os estados desocupados situados ao redor do topo da banda de valência são empurados na direção do gap. Para os dois estados de carga estáveis do centro, os níveis de energia do defeito apresentam caráter p dos átomos de O vizinhos à



Figura 4.10: Autovalores de energia de KS no ponto  $\Gamma$  da primeira zona de Brillouin, na região do gap do MgO, para o centro V<sub>Mg</sub> nos estados de carga neutro e duplamente negativo, de representação irredutível  $t_2$ .

vacância de Mg. Esta observação pode ser verificada na figura 4.11 que mostra a distribuição de carga, no plano (100), dos níveis de energia situados no gap para o centro  $V_{Mg}^{-2}$ .



Figura 4.11: Densidade de carga eletrônica, no plano (100), do nível de energia introduzido no gap pelo centro  $V_{Mg}^{-2}$ . O esquema de cores segue o arco-íris, variando do violeta (menor densidade) para o vermelho (maior densidade).

### 4.4 Impureza de H num sítio de O: MgO:H<sub>O</sub>

A impureza substitucional de hidrogênio num sítio de oxigênio, em MgO, foi simulada substituindo-se um átomo de oxigênio por um de hidrogênio ou, equivalentemente, introduzindo-se um átomo de hidrogênio no sítio da vacância de oxigênio, descrita anteriormente. Esse sistema foi simulado nos estados de carga neutro  $(H_0^0)$  e positivo  $(H_0^+)$  e apesar de as simulações terem sido realizadas sem restrições de simetria, esses sistemas apresentam somente relaxações do tipo respiratória, mantendo a simetria local. As variações das distâncias interatômicas, em porcentagem da distância Mg-O no cristal perfeito, para os dois estados de carga da impureza isolada, estão mostradas na tabela 4.3.

Tabela 4.3: Porcentagem da variação das distâncias interatômicas dos primeiros e segundos vizinhos ao sítio da impureza de hidrogênio para o centro MgO: $H_O$  nos estados de carga neutro e positivo, em relação à distância a/2.

		Centro	
		$\mathrm{H}_{\mathrm{O}}^{0}$	$\rm H_O^+$
Este Trabalho	$d[H_O - Mg] \ (\%)$	4,7	4,8
	$d[H_O - O]$ (%)	-1,5	-1,4

Analisando as relaxações dos primeiros e segundos vizinhos da impureza, observamos que, em ambos estados de carga, os primeiros vizinhos se afastam do defeito e os segundos vizinhos se aproximam. Os átomos de magnésio, primeiros vizinhos, tem uma relaxação respiratória para fora, da ordem de 5%, e os átomos de oxigênio, segundos vizinhos, tem uma relaxação do tipo respiratória para dentro, da ordem de 1,5%.

Os valores das energias de formação da impureza de hidrogênio no sítio do oxigênio, em MgO, nos dois estados de carga, foram obtidos utilizando-se a equação (A.38) do apêndice A e reproduzida abaixo. Assim, a energia de formação do centro  $H_O$ , em um estado de carga q, em função da variação da posição do nível de Fermi  $E_F$  no gap do material, é dada pela expressão

$$E_f[(MgO:H_O)^q] = E[(MgO:H_O)^q] - E(MgO) + \mu_O^* - \mu_H^* +$$

+ 
$$\Delta_f H^{\mathrm{H}_2\mathrm{O}} + q(E_v + E_F + \delta_q)$$

para a condição de um sistema em equilíbrio com um ambiente rico em magnésio.

A figura 4.12 mostra a energia de formação da impureza H<sub>O</sub> em MgO, para os estados de carga neutro e positivo, em função da variação do nível de Fermi  $E_F$ , com  $0 \le E_F \le E_g$ , onde  $E_g = 4,36$  eV.



Figura 4.12: Energia de formação do centro de impureza  $H_O$  em MgO, nos estados de carga neutro e positivo, considerando o sistema em equilíbrio com um ambiente rico em magnésio.

Através da análise da figura 4.12 observamos que a impureza de  $H_0$  em MgO não apresenta nenhum estado de transição no gap e o centro no estado de carga positivo, que apresenta configuração de camada fechada (S=0), é o mais estável para qualquer valor do nível de Fermi, indicando que a impureza substitucional de hidrogênio, no sítio do oxigênio, apresenta caráter doador. Vale a pena mencionar que o centro no estado de carga neutro introduz um nível de energia, parcialmente ocupado, ressonante na banda de condução, explicando porque o sistema não é estável nesse estado de carga.

Mostramos na figura 4.13 as densidades de estados total e projetada nos átomos de H e O para o centro de impureza  $H_0^+$ .

A densidade de estados mostra que a introdução do átomo de hidrogênio, na posição da vacância de oxigênio, não pertuba significativamente o topo da banda de valência, não introduz nenhum nível de energia na região do gap do material e apresenta modificações na estrutura da banda de valência do cristal através do aparecimento de estados ressonantes com características de orbital s do átomo hidrogênio hibridizados com a banda p dos átomos de oxigênio.

De nossos resultados para a estrutura eletrônica da impureza de  $H_0$  em MgO podemos dizer que ela é muito bem descrita pela teoria do campo ligante, na qual os níveis eletrônicos do centro podem ser interpretados como resultado de uma interação entre os estados da vacância de oxigênio e aqueles do átomo de



Figura 4.13: Densidade de estados do centro  $H_O^+$ , total e projetada para os orbitais s da impureza de H e s e p dos átomos de oxigênio, segundos vizinhos da impureza.

hidrogênio. Este modelo está mostrado na figura 4.14, onde os autovalores de energia de KS, no ponto  $\Gamma$  da primeira zona de Brillouin, para a impureza  $H_0^+$  em MgO, apresentados na figura 4.14 (b), são formados pela interação dos estados do átomo livre de hidrogênio, figura 4.14 (a), e os estados da vacância de oxigênio positiva em MgO, figura 4.14 (c).

A estrutura do estado fundamental eletrônico da vacância de oxigênio em MgO, no estado de carga positivo, apresenta, de acordo com a figura 4.14 (c), a configuração eletrônica, de defeito,  $a^2 a_{\uparrow}^1 a_{\downarrow}^0$ . Na simetria pontual do cristal, os níveis de energia do hidrogênio são  $a_{\uparrow}^1 a_{\downarrow}^0$ , como mostra a figura 4.14 (a). Quando o átomo de hidrogênio se localiza no sítio da vacância de oxigênio, formando o centro  $H_O^+$ , os níveis de energia do átomo interagem com o estado  $a^2$  da vacância de oxigênio, induzindo um nível ligante e um anti-ligante na banda de valência do cristal, como mostra a figura 4.14 (b). Além disso, esta interação empurra para a banda de condução os estados  $a_{\uparrow}^1 a_{\downarrow}^0$  do gap, associados à vacância de oxigênio. A ocupação eletrônica dos níveis de impureza segue a ordem crescente de energia dos autovalores, fazendo com que os estados ligante e anti-ligante fiquem totalmente ocupados e os estados ressonantes na banda de condução fiquem vazios.

As densidades eletrônicas, no plano (100), dos estados ligante e anti-ligante, característicos da impureza de H no sítio de oxigênio em MgO, estão mostradas



Figura 4.14: Estrutura eletrônica dos centros: (a) H atômico, (b)  $(MgO:H_O)^+$  e (c)  $(MgO:V_O)^+$ . A estrutura do centro de hidrogênio substitucional positivo (b) é descrita como uma interação entre os níveis da vacância de oxigênio positiva (c) e os estados atômicos do H (a). As setas  $\uparrow e \downarrow$  representam estados com spin up e down, respectivamente

nas figuras 4.15 (a) e (b), respectivamente. Podemos observar que o estado ligante apresenta características covalentes entre estados do tipo s do átomo de hidrogênio (central) e do tipo p dos átomos de oxigênio segundos vizinhos da impureza. Por outro lado, podemos observar na figura 4.15 (b), que é a densidade eletrônica do estado anti-ligante, que não há distribuição de carga eletrônica entre os átomos do sistema.



Figura 4.15: Densidade de carga eletrônica, no plano (100), dos níveis de energia relacionados com a impureza substitucional de hidrogênio, no sítio do oxigênio, em MgO. (a) estado ligante e (b) estado anti-ligante. O esquema de cores segue o arcoíris, variando do violeta (menor densidade) para o vermelho (maior densidade).

Para comparar a estabilidade dos centros  $H_O$  e  $V_O$  em MgO, mostramos na figura 4.16 suas energias de formação em função da variação do nível de Fermi  $E_F$ , com  $0 \le E_F \le E_g$ , onde  $E_g = 4,36$  eV.



Figura 4.16: Energia de formação do centro de impureza  $H_O$  e do defeito de  $V_O$  em MgO, considerando cada um dos sistemas em equilíbrio com um ambiente rico em magnésio.

A figura 4.16 mostra que para valores do nível de Fermi no intervalo  $0 \leq E_F \leq 0.48 \text{ eV}$ , o centro mais estável é o defeito de  $V_0^{+2}$  e que para qualquer valor do nível de Fermi, acima de 0.48 eV, o centro mais estável é a impureza de  $H_0^+$ . Estas características nos levam a propor a possibilidade de se obter o óxido de magnésio com caráter tipo-n pela introdução de hidrogênio no material.

### 4.5 Impureza de H num sítio de Mg: MgO: $H_{Mg}$

A impureza substitucional de hidrogênio em um sítio de magnésio em MgO será discutida nesta seção. Ela foi simulada substituindo-se um átomo de magnésio por um de hidrogênio ou, equivalentemente, introduzindo-se um átomo de hidrogênio no sítio da vacância de magnésio, descrita anteriormente. Esse sistema foi simulado nos estados de carga neutro ( $H_{Mg}^0$ ), negativo ( $H_{Mg}^{-1}$ ), duplamente negativo ( $H_{Mg}^{-2}$ ) e triplamente negativo ( $H_{Mg}^{-3}$ ). Apesar de as simulações terem sido realizadas sem restrições de simetria, esses sistemas apresentam somente relaxações iônicas do tipo respiratória, mantendo a simetria local. As variações das distâncias interatômicas, em porcentagem da distância Mg-O do cristal perfeito, antes da introdução da impureza, para todos os estados de carga, estão mostradas na tabela 4.4.

Tabela 4.4: Porcentagem da variação das distâncias interatômicas dos primeiros e segundos vizinhos ao sítio da impureza de hidrogênio para o centro MgO: $H_{Mg}$  nos estados de carga neutro, negativo, duplamente negativo e triplamente negativo, em relação à distância a/2.

		Centro			
		${ m H}_{ m Mg}^0$	${\rm H}_{\rm Mg}^-$	${\rm H}_{\rm Mg}^{-2}$	${ m H}_{ m Mg}^{-3}$
Este Trabalho	$d[H_{Mg}-O]$ (%)	2,3	$^{2,5}$	7,2	9,6
	$d[H_{Mg}-Mg]$ (%)	-2,2	-2,4	-3,5	-4,5

Em todos os estados de carga, os primeiros vizinhos do H, seis í<br/>ons de  ${\rm O}^{-2},$  se afastam da impureza, enquanto seus segundos vizinhos, doze íons de Mg<sup>+2</sup>, se aproximam. As relaxações são do tipo respiratória tal que os ânions primeiros vizinhos se afastam 2,3%, 2,5%, 7,2% e 9,6%, enquanto que os cátions segundos vizinhos se aproximam 2,2%, 2,4%, 3,5% e 4,5%, para os estados de carga neutro, negativo, duplamente negativo e triplamente negativo, respectivamente. Independentemente do estado de carga, a impureza substitucional de hidrogênio no sítio do magnésio é caracterizada pelo aumento da distância entre a impureza e seus seis íons de  $O^{-2}$ , primeiros vizinhos, e pela diminuição da distância entre a impureza e seus doze íons de Mg<sup>+2</sup>, segundos vizinhos. Podemos explicar estas relaxações devido ao fato que os íons de oxigênio, negativamente carregados, se afastam da impureza, devido à repulsão Coulumbiana, pois a impureza de hidrogênio está, também, carregada negativamente. Com o acréscimo de elétrons no sistema, a repulsão entre os íons de hidrogênio e oxigênio aumenta, aumentando a distância interatômica com o aumento do número de életrons no sistema. Por outro lado, os íons de magnésio estão positivamente carregados e, portanto, se aproximam da impureza de H devido à atração Coulombiana, que aumenta com o acréscimo de elétrons no sistema. A repulsão entre os íons de oxigênio e hidrogênio aumenta mais do que a atração entre os íons de hidrogênio e magnésio, com o acréscimo de elétrons no sistema, pois os elétrons introduzidos ficam localizados na região da impureza, próximos aos átomos de oxigênio e de hidrogênio, contribuindo para o aumento da repulsão. No entanto, somente os elétrons introduzidos na região da impureza, no átomo de
hidrogênio, é que contribuem para o aumento da atração entre a impureza e os íons de Mg.

Os valores das energias de formação da impureza de hidrogênio no sítio do magnésio, nos quatro estados de carga, foram obtidos utilizando-se as equações (A.18) e (A.25) do apêndice A. Assim, a energia de formação do centro  $H_{Mg}$ , em um estado de carga q, em função da variação da posição do nível de Fermi  $E_F$  no gap do material, é dada pela expressão

$$E_f[(MgO:H_Mg)^q] = E[(MgO:H_Mg)^q] - E(MgO) + \mu_{Mg}^* - \mu_H^* + \Delta_f H^{MgO} - \frac{1}{2}\Delta_f H^{H_2O} + q(E_v + E_F + \delta_q),$$

para a condição de um sistema em equilíbrio com um ambiente rico em oxigênio.

A figura 4.17 mostra a energia de formação para os centros  $H_{Mg}^0$ ,  $H_{Mg}^{-1}$ ,  $H_{Mg}^{-2}$  e  $H_{Mg}^{-3}$  em MgO, em função da variação do nível de Fermi  $E_F$ , com  $0 \le E_F \le E_g$ , onde  $E_g = 4,36$  eV.



Figura 4.17: Energia de formação do centro  $H_{Mg}$  em MgO nos estados de carga neutro, negativo, duplamente negativo e triplamente negativo, considerando o sistema em equilíbrio com um ambiente rico em oxigênio.

Através da análise da energia de formação, observamos que esta impureza apresenta estabilidade nos quatro estados de carga estudados. A figura 4.17 mostra que para valores do nível de Fermi no intervalo  $0 \le E_F \le 0.79$  eV, o estado de carga mais estável é o neutro, enquanto que para  $0,79 \leq E_F \leq 2,85$  eV o estado de carga negativo é o mais estável, seguido pelo intervalo  $2,85 \leq E_F \leq 3,80$  eV, onde o estado de carga duplamente negativo é o mais estável e, finalmente, para o intervalo  $3,80 \leq E_F \leq 4,36$  eV, o estado de carga mais estável é o triplamente negativo. Portanto, a impureza de hidrogênio no sítio do Mg em MgO apresenta três estados de transição no gap, um estado (0/-) em  $E_v + 0,79$  eV, um estado (-/2-) em  $E_v + 2,85$  eV e um estado (2 - /3-) em  $E_v + 3,80$  eV, onde  $E_v$  designa o topo da banda de valência, transladado para o zero de energia. Estes resultados indicam que a impureza de hidrogênio no sítio do Mg em MgO tem caráter aceitador.



Figura 4.18: Densidade de estados do centro  $H_{Mg}$ , total e projetada para os orbitais s da impureza de H e s e p dos átomos de oxigênio primeiros vizinhos da impureza, para os estados de carga: (a) neutro; (b) negativo; (c) duplamente negativo; (d) triplamente negativo.

A figura 4.18 mostra as densidades de estados total e projetada nos átomos de H e O para o centro de impureza  $MgO:H_{Mg}$ , nos quatro estados de carga. A

densidade de estados mostra que a introdução do átomo de hidrogênio, na posição da vacância de magnésio, modifica pouco a perturbação causada pela vacância, que perturba o topo da banda de valência do material, introduzindo níveis de energia na região do gap que apresentam, primordialmete, caráter p dos íons de O, como mostrado anteriormente nas figuras 4.8 e 4.9. Além disso, introduz uma banda no gap do material com características de orbital s do átomo hidrogênio hibridizados com o orbital p dos átomos de oxigênio.

De nossos resultados para a estrutura eletrônica da impureza de  $H_{Mg}$  em MgO podemos dizer que ela é muito bem descrita pela teoria do campo ligante, na qual os níveis eletrônicos do centro podem ser interpretados como resultado de uma interação entre os estados da vacância de magnésio e aqueles do átomo de hidrogênio. Este modelo está mostrado na figura 4.19, onde os autovalores de energia de KS, no ponto  $\Gamma$  da primeira zona de Brillouin, para a impureza  $H_{Mg}^0$  em MgO, apresentados na figura 4.19 (b), são formados pela interação dos estados do átomo livre de hidrogênio, figura 4.19 (a), e os estados da vacância de magnésio neutra em MgO, figura 4.19 (c).



Figura 4.19: Estrutura eletrônica dos centros: (a) H atômico, (b)  $(MgO:H_{Mg})^0$  e (c)  $(MgO:V_{Mg})^0$ . A estrutura do centro de hidrogênio substitucional (b) é descrita como uma interação entre os níveis da vacância de magnésio (c) e os estados atômicos do H (a). As setas  $\uparrow$  e  $\downarrow$  representam estados com spin up e down, respectivamente.

A estrutura do estado fundamental eletrônico da vacância de magnésio em MgO apresenta, de acordo com a figura 4.19 (c), níveis de energia no gap, onde um deles é não degenerado e está tototalmente ocupado, com configuração eletrônica  $a_{\uparrow}^{\uparrow} a_{\downarrow}^{1}$ . Este estado interage com os estados eletrônicos do átomo de hidrogênio,  $a_{\uparrow}^{\uparrow} a_{\downarrow}^{0}$ , como mostra a figura 4.19 (a), induzindo um nível ligante, na banda de valência do cristal, e um nível anti-ligante, no gap do material, como mostra a figura 4.19 (b).

Mostramos na figura 4.20, os níveis de defeito introduzidos pela impureza de hidrogênio no sítio do Mg, para os quatro estados de carga.



Figura 4.20: Níveis de energia associados à impureza de hidrogênio no sítio do magnésio em MgO, para diferentes estados de carga.

Com o acréscimo do número de elétrons no sistema podemos observar que o nível de energia ligante, associado à interação *s-p* dos átomos de H e O, vão subindo energeticamente, na direção do topo da banda de valência do cristal, empurrando, também os níveis anti-ligantes, situados no gap, na direção do fundo da banda de condução. Os estados situados no gap do material e relacionados, primordialmente, com a vacância de Mg, são pouco perturbados com o acréscimo do número de elétrons no sitema. No estado de carga neutro, o centro apresenta spin total S=1/2, o qual está associado à configuração de um autovalor não degenerado parcialmente ocupado, como poderíamos esperar para o centro  $V_{Mg}^-$ , se este fosse estável. No estado de carga negativo, o centro apresenta spin total S=0, com uma configuração eletrônica no gap, dos estados ocupados, muito semelhante àquela do centro  $V_{Mg}^{-2}$ . Os centros nos estados de carga duplamente e triplamente negativos apresentam spin total S=1/2 e S=0, respectivamente, e estão associados à ocupação do estado

anti-ligante introduzido no gap pela interação s-p dos átomos de H e O.

As densidades eletrônicas, no plano (100), dos estados ligante e anti-ligante, característicos da impureza de H no sítio de magnésio em MgO, estão mostradas nas figuras 4.21 (a) e (b), respectivamente, para o centro  $H_{Mg}^{-3}$ . Podemos observar



Figura 4.21: Densidade de carga eletrônica, no plano (100), dos níveis de energia relacionados com a impureza substitucional de hidrogênio no sítio do Mg, no estado de carga triplamente negativo para (a) estado ligante e (b) estado anti-ligante. O esquema de cores segue o arco-íris, variando do violeta (menor densidade) para o vermelho (maior densidade).

que o estado ligante, ressonante na banda de valência, apresenta características covalentes entre estados do tipo s do átomo de hidrogênio (central) e do tipo p dos átomos de oxigênio primeiros vizinhos da impureza. Por outro lado, podemos observar na figura 4.21 (b), da densidade eletrônica do estado anti-ligante situado no gap material, que não há distribuição de carga eletrônica entre os átomos do sistema. As distribuições eletrônicas dos estados ligante e anti-ligante para o centro nos outros estados de carga permanecam praticamente inalterados.

Para comparar a estabilidade dos centros aceitadores de  $H_{Mg}$  e  $V_{Mg}$  em MgO, mostramos na figura 4.22 suas energias de formação em função da variação do nível de Fermi  $E_F$ , com  $0 \le E_F \le E_g$ , onde  $E_g = 4,36$  eV.

A figura 4.22 mostra que independente do valor do nível de Fermi e do estado de carga do sistema, o centro mais estável é o defeito de vacância de magnésio para um ambiente rico em oxigênio.



Figura 4.22: Energia de formação do centro de impureza  $H_{Mg}$  e do defeito de  $V_{Mg}$  em MgO, considerando cada um dos sistemas em equilíbrio com um ambiente rico em oxigênio.

#### 4.6 Impureza intersticial de H em MgO: MgO: $H_i$

O estudo das propriedades de uma impureza intersticial isolada de hidrogênio em MgO (MgO:H<sub>i</sub>), foi efetuado com a introdução, na matriz cristalina, de um átomo de hidrogênio em dois diferentes sítios, rotulados por P1 e P2 na figura 4.23. Quando introduzida na posição P1, a impureza de hidrogênio, na configuração iônica ideal, apresenta oito átomos primeiros vizinhos, quatro íons de oxigênio e quatro de magnésio, todos à uma mesma distância. Quando introduzida na posição P2, a impureza de hidrogênio, na configuração iônica ideal, apresenta quatro átomos primeiros vizinhos, dois íons de oxigênio e dois de magnésio, todos à uma mesma distância. Quando introduzida na posição P2, a impureza de hidrogênio, na configuração iônica ideal, apresenta quatro átomos primeiros vizinhos, dois íons de oxigênio e dois de magnésio, todos à uma mesma distância. Nossos resultados sobre as propriedades eletrônicas, estruturais e energéticas destes dois centros estão descritos e analisados a seguir.

#### 4.6.1 MgO: $H_i$ no sítio P1

A primeira impureza intersticial de hidrogênio no MgO foi simulada intruduzindo um átomo de hidrogênio na posição P1, figura 4.23. A tabela 4.5, mostra as distâncias interatômicas, em Å, para os quatro íons de oxigênio e os quatro íons de magnésio, primeiros vizinhos do hidrogênio, nos estados de carga negativo e positivo, depois de levar em consideração as relaxações iônicas, que mantêm a simetria local, apesar de as simulações terem sido realizadas sem restrições de si-



Figura 4.23: Esquema de uma fração da supercélula cúbica, representativa do cristal de MgO, destacando os sítios P1 e P2 onde a impureza intersticial de H foi introduzida no cristal. As esferas azuis representam os átomos de magnésio e as vermelhas representam os átomos de oxigênio. P1 é o centro da fração cúbica e P2 é o centro de uma das faces.

metria. Observamos primeiramente, e independente do estado de carga, que a impureza de hidrogênio não se desloca. Para o estado de carga negativo, os átomos de oxigênio se afastam da impureza 12,8% e os átomos de magnésio se aproximam 2,2%. Uma vez que, neste estado de carga, tanto a impureza de hidrogênio quanto os átomos de oxigênio estão com carga líquida negativa, eles se repelem, e como os átomos de magnésio estão com carga líquida positiva, eles atraem a impureza. Para o centro no estado de carga positivo as relaxações são opostas, ou seja, os átomos de oxigênio se aproximam 6,0% e os de magnésio se afastam 6,6% da impureza. Estas porcentagens foram calculadas em relação à distância inicial d[H - Mg] = d[H - O] = (a/4)\sqrt{3} = 1,85 Å, antes da relaxação. Para o estado de carga negativo observamos que os átomos de oxigênios sofrem um grande repulsão, pois ao adicionarmos elétrons no sistema, eles ocupam estados associados ao átomos de hidrogênio e ao oxigênio, aumentando assim, a repulsão entre eles.

Tabela 4.5: Distâncias interatômicas, em unidades de Å, dos primeiros vizinhos da impureza intersticial de hidrogênio no sítio P1, para os estados de carga positivo e negativo, depois da relaxação.

		Centro	
		$(\mathbf{H}_i^{\mathrm{P1}})^+$	$(\mathbf{H}_i^{\mathrm{P1}})^-$
Este Trabalho	d[H-O] (Å)	1,73	2,08
	d[H-Mg] (Å)	1,97	1,80

No entanto, a atração entre os átomos de hidrogênio e o magnésio não aumenta

na mesma proporção, pois apenas os elétrons associados ao hidrogênio participam desta atração. Neste estado de carga, tanto a impureza de hidrogênio quanto os átomos de magnésio estão com carga líquida positiva, justificando a repulsão, enquanto os átomos de oxigênio, negativamente carregados, são atraídos pela impureza de hidrogênio.

Devemos fazer notar que este centro, no estado de carga neutro, não é estável, de acorodo com os cálculos dos valores das energias de formação da impureza intersticial de hidrogênio, no sítio P1, em MgO, nos três estados de carga, que foram obtidos utilizando-se as equações (A.18) e (A.25) do apêndice A. Assim, a energia de formação do centro  $H_i^{P1}$ , em um estado de carga q, em função da variação da posição do nível de Fermi  $E_F$  no gap do material, é dada pelas expressões

$$E_f[(MgO: H_i^{P1})^q] = E[(MgO: H_i^{P1})^q] - E(MgO) - \mu_H^* + q(E_v + E_F + \delta_q),$$

para a condição de um sistema em equilíbrio com um ambiente rico em magnésio, ou

$$E_f[(MgO: H_i^{P1})^q] = E[(MgO: H_i^{P1})^q] - E(MgO) - \mu_{\rm H}^* - \Delta_f H^{\rm H_2O} + q(E_v + E_F + \delta_q),$$

para a condição de um sistema em equilíbrio com um ambiente rico em oxigênio.



Figura 4.24: Energia de formação da impureza intersticial de hidrogênio, no sítio P1, em MgO, nos estados de carga positivo, neutro e negativo, considerando o sistema em equilíbrio com um ambiente rico em: (a) oxigênio e (b) magnésio.

A figura 4.24 mostra a energia de formação da impureza  $H_i^{P1}$  em MgO, para os estados de carga neutro, negativo e positivo, em função da variação do nível de Fermi  $E_F$ , com  $0 \le E_F \le E_g$ , onde  $E_g = 4,36$  eV.

As energias de formação da impureza  $H_i^{P1}$  em MgO, apresentadas nas figura 4.24 (a) e (b), mostram que o estado de carga neutro não é estável, e que o negativo e o positivo o são, indicando que este centro de impureza apresenta características de um centro U-negativo, com um estado de transição (+/-) em  $E_v$  + 3,96 eV, onde  $E_v$  designa o topo da banda de valência, transladado para o zero de energia.

Analisando as propriedades estruturais deste centro, observamos que ele apresenta configuração de camada fechada, spin total S=0, para os dois estados de carga estáveis. Após corrigir os valores de  $E_v$ , alinhando o potencial de referência, na supercélula com a impureza intersticial, com o potencial da supercélula que descreve o cristal perfeito, calculamos o deslocamento  $\delta_q$  causado por cada um dos estados de carga do defeito, obtendo os níveis de energia introduzidos pela impureza, em ambos estados de carga, na região do gap do material. Na figura 4.25 mostramos os autovalores de energia de KS no ponto  $\Gamma$  da primeira zona de Brillouin, relacionados com a impureza de hidrogênio, para o centro  $H_i^{P1}$  em MgO, nos estados de carga positivo e negativo.



Figura 4.25: Autovalores de energia de KS no ponto  $\Gamma$  da primeira zona de Brillouin, relacionados com a impureza, para o centro  $H_i^{P1}$  em MgO, nos estados de carga positivo e negativo.

Para analisarmos estes estados eletrônicos apresentamos nas figuras 4.26 (a) e (b) as densidades de estados, total e projetada nos átomos de H e O, para os centros nos estados de carga positivo e negativo, respectivamente. A densidade de estados mostra que a introdução do átomo de hidrogênio, na posição P1, não perturba significativamente o topo da banda de valência, introduz um nível de energia na região do gap do material e apresenta modificações na estrutura da banda de valência do cristal através do aparecimento de estados hiper-profundos ou ressonantes com características de orbital s do átomo hidrogênio hibridizados com a banda p dos átomos de oxigênio.



Figura 4.26: Densidade de estados do centro  $H_i^{P1}$  em MgO, total e projetada para os orbitais s da impureza de H e s e p dos átomos de oxigênio primeiros vizinhos da impureza, para os estados de carga: (a) positivo e (b) negativo.

De nossos resultados para a estrutura eletrônica da impureza de  $H_i^{P1}$  em MgO podemos dizer que ela pode ser descrita pela teoria do campo ligante, na qual os níveis eletrônicos do centro podem ser interpretados como resultado de uma interação entre um estado não degenerado que compõe o topo da banda de valência, com características p dos íons de oxigênio e aqueles do átomo de hidrogênio. Como resultado, os dois níveis relacionados com o centro  $H_i^{P1}$  em MgO, induzidos pela interação entre os estados do H e dos átomos vizinhos de O, são observados, sendo que um deles se situa no gap do material, com característica de um estado anti-ligante, e o outro próximo do fundo da banda de valência do cristal, com característica de um estado ligante. As distribuições de carga destes estados, no plano (110) do cristal, estão mostradas na figura 4.27, onde apresentamos em (a) e (b) a densidade eletrônica do estado ligante dos centros  $(H_i^{P1})^-$  e  $(H_i^{P1})^+$ , respectivamente, e em (c) a densidade eletrônica do estado anti-ligante do centro  $(H_i^{P1})^-$ .

Comparando as figuras 4.27 (a) e (b), podemos observar que em ambos estados de carga a impureza de hidrogênio compartilha elétrons com átomos de oxigênio, no estado que estamos designando como ligante, mas a covalência é maior para o



Figura 4.27: Densidade de carga eletrônica, no plano (110), dos estados relacionados com o centro  $H_i^{P1}$  em MgO. (a) estado ligante do centro negativo, ressonante na banda de valência, próximo de seu fundo; (b) estado ligante do centro positivo, hiper-profundo; (c) estado anti-ligante do centro negativo, no gap do material. O esquema de cores segue o arco-íris, variando do violeta (menor densidade) para o vermelho (maior densidade).

estado de carga positivo, onde este estado não é ressonante na banda de valência. Ao introduzirmos dois elétrons no sistema positivo, este estado é empurrado para a banda de valência enquanto o estado anti-ligante, agora ocupado no gap, é empurrado em direção ao topo da banda de valência, com características de orbital sdo H e s e p do O, como mostra sua densidade eletrônica na figura 4.27 (c).

#### 4.6.2 MgO: $H_i$ no sítio P2

A segunda impureza intersticial de hidrogênio no MgO foi simulada com a intrudução de um átomo de hidrogênio na posição P2, figura 4.23. A tabela 4.6 mostra as distâncias interatômicas, em Å, para os dois íons de oxigênio e os dois íons de magnésio, primeiros vizinhos do hidrogênio, nos estados de carga negativo e positivo, depois de levar em consideração as relaxações iônicas. As simulações foram realizadas sem restrições de simetria.

Observamos, para o centro no estado de carga negativo, que os átomos de oxigênio assim como os átomos de magnésio se afastam da impureza de 28,2% e 10,3%, respectivamente. Este sítio P2 é uma posição de equilíbrio estável para a impureza de H, pois foram provocados deslocamentos do átomo de hidrogênio de sua posição de equilíbrio e ele sempre volta à posição original. Observamos que no sítio P2, no estado de carga negativo, a interação da impureza com seus vizinhos é repulsiva, contrária ao que havíamos observado para a impureza de H no sítio P1. Estes diferentes comportamentos devem estar relacionados com os

		Centro	
		$(\mathbf{H}_i^{\mathbf{P2}})^+$	$(\mathbf{H}_i^{\mathbf{P2}})^-$
Este Trabalho	$d[H-O_1]$ (Å)	0,98	1,93
	$d[H-O_2]$ (Å)	1,88	$1,\!93$
	$d[H-Mg_1]$ (Å)	1,85	1,66
	$d[H-Mg_2]$ (Å)	1,85	$1,\!66$

Tabela 4.6: Distâncias interatômicas, em unidades de Å, dos primeiros vizinhos da impureza intersticial de hidrogênio no sítio P2, para os estados de carga positivo e negativo, depois da relaxação.

diferentes volumes associados aos dois sítios intersticiais (P1 e P2), onde a impureza de H é introduzida. No estado de carga positivo verificamos que e a impureza de hidrogênio sai da sua posição inicial e se desloca na direção de um dos átomos de oxigênio primeiros vizinhos (O<sub>1</sub>). Esse deslocamento provoca uma forte distorção local na rede, fazendo com que o centro não apresente nenhuma simetria local. A porcentagem da variação da distância interatômica entre a impureza de H e o átomo de oxigênio O<sub>1</sub> foi de -34,9%, a qual foi calculada em relação a distância inicial d[H - Mg] = d[H - O] = (a/4)\sqrt{2} = 1,51 Å, antes da relaxação. Após a relaxação a distância interatômica O-H passou a ser de 0,98 Å, somente 1% maior que o valor da ligação molecular O-H (0,9697 Å) [57].



Figura 4.28: Energia de formação da impureza intersticial de hidrogênio, no sítio P2, em MgO, nos estados de carga positivo, neutro e negativo, considerando o sistema em equilíbrio com um ambiente rico em: (a) oxigênio e (b) magnésio.

Energeticamente, a grande distorção apresentada pelo centro no estado de

carga positivo faz com que a energia total do sistema diminua consideravelmente em relação à condição inicial. Assim, ao calcularmos os valores das energias de formação da impureza intersticial de hidrogênio, no sítio P2, em MgO, nos três estados de carga, apresentadas na figura 4.28, em função da variação da posição do nível de Fermi  $E_F$  no gap do material, encontramos que o centro  $H_i^{P2}$  em MgO não apresenta nenhum estado de transição no gap e o centro no estado de carga positivo, que apresenta configuração de camada fechada (S=0), é o mais estável para qualquer valor do nível de Fermi, em ambos tipos de ambientes, indicando que a impureza intersticial de hidrogênio, no sítio P2, apresenta caráter doador.

A introdução do átomo de hidrogênio na posição P2 e a consequente formação da ligação O-H é responsável por algumas modificações na estrutura de bandas do material, mas não introduz nenhum nível de energia na região do gap. Seu elétron participa da formação da ligação com o átomo de oxigênio O<sub>1</sub>, introduzindo um nível de energia hiper-profundo em aproximadamente 18 eV abaixo do topo da banda de valência do MgO, cuja densidade de carga está mostrada na figura 4.29. Esta densidade de carga parcial mostra a formação da ligação entre os orbitais *s* dos átomos de hidrogênio e oxigênio do par  $H-O_1$ .



Figura 4.29: Densidade de carga eletrônica, no plano (100), para o centro  $(H_i^{P2})^+$ , do estado hiper-profundo introduzido pela impureza de H. A esfera vermelha representa o átomo de oxigênio e a azul representa o átomo de hidrogênio. O esquema de cores segue o arco-íris, variando do violeta (menor densidade) para o vermelho (maior densidade).

### 4.7 Conclusões

Nesta seção apresentamos um resumo dos principais resultados para os centros de defeito e de impureza de hidrogênio no cristal de MgO mostrados neste capítulo,

em relação à energia de formação dos sistemas.

As figuras 4.30 (a) e (b) mostram o resumo do comportamento da energia de formação analisadas para as diversas posições da impureza de hidrogênio na matriz cristalina do MgO, assim como das vacâncias de oxigênio e magnésio.



Figura 4.30: Energia de formação das impurezas de hidrogênio ( $H_O$ ,  $H_{Mg}$ ,  $H_{P1}$  e  $H_{P2}$ ) e das vacâncias de oxigênio ( $V_O$ ) e magnésio ( $V_{Mg}$ ) em MgO, considerando os sistemas em equilíbrio com um ambiente rico em: (a) oxigênio e (b) magnésio.

Considerando os sistemas em equilíbrio com um ambiente rico em oxigênio, figura 4.30 (a), uma avaliação para  $E_F$  próxima do topo da banda de valência mostra que, em ordem crescente de energia de formação da impureza de hidrogênio e das vacâncias, em várias configurações, no cristal de MgO é,

$$E_{H_{P_2}^+} < E_{H_{P_1}^+} < E_{V_{M_g}^0} < E_{H_{M_g}^0}$$

enquanto que para  $E_F$  próxima do fundo da banda de condução, temos que essa ordem é

$$E_{V_{Mg}^{-2}} < E_{H_{Mg}^{-3}} < E_{H_{P2}^{+}} \approx E_{H_{P1}^{-}}$$
.

Podemos observar, também, que, com exceção da impureza  $H_{P2}$ , todos os centros, nesse limite extremo de deficiência de magnésio, se comportam como centros aceitadores.

Considerando, agora, os sistemas em equilíbrio com um ambiente rico em magnésio, figura 4.30 (b), uma avaliação para  $E_F$  próxima do topo da banda de valência mostra que, em ordem crescente de energia de formação da impureza de hidrogênio e das vacâncias, em várias configurações, no cristal de MgO é,

$$E_{V_{O}^{+2}} < E_{H_{O}^{+}} < E_{H_{P2}^{+}} < E_{H_{P1}^{+}},$$

enquanto que para  $E_F$  próxima do fundo da banda de condução, temos que essa ordem é

$$\mathcal{E}_{\mathcal{H}_{\mathcal{O}}^+} \approx \mathcal{E}_{V_{\mathcal{O}}^0} < \mathcal{E}_{\mathcal{H}_{\mathcal{P}_2}^+} \approx \mathcal{E}_{\mathcal{H}_{\mathcal{P}_1}^-}$$

Uma análise dessas energias, nesse limite extremo de deficiência de oxigênio, podemos observar que para valores do nível de Fermi no intervalo  $0 \leq E_F \leq 0.48$ eV, o centro mais estável é o defeito de  $V_0^{+2}$  e que para qualquer valor do nível de Fermi, acima de 0.48 eV, o centro mais estável é a impureza de  $H_0^+$ , indicando a possibilidade de se obter o óxido de magnésio com caráter tipo-n pela introdução de hidrogênio no material. Podemos observar que em ambos tipos de ambientes a impureza intersticial de hidrogênio, no sítio P2, apresenta caráter doador.

# Capítulo 5 Conclusões

Neste trabalho foram estudadas as propriedades físicas de cristais cúbicos de MgO utilizando cálculos *ab initio* baseados na teoria do funcional da densidade, dentro de uma aproximação de potencial total e onde todos os elétrons, tanto de caroço como de valência, são considerados nos cálculos auto-consistentes. As propriedades estuturais e eletrônicas do óxido de magnésio, um material tipicamente iônico, estão em acordo com valores experimentais, dentro do que é esperado para cálculos desta natureza.

Estudamos, então, as propriedades estruturais e eletrônicas do óxido de magnésio com defeitos intrínsecos, pois como dito anteriormente, o conhecimento das propriedades das vacâncias de oxigênio e magnésio, como estabilidade energética e estrutural, é de fundamental importância para a compreensão da reologia do manto inferior da Terra, composto primordialmente por MgO. Estudamos estas vacâncias, em diferentes estados de carga, obtendo suas configurações estruturais, magnéticas e eletrônicas.

Em relação às propriedades estruturais, a maioria dos centros estudados apresentam pequenas relaxações respiratórias, alterando pouco a simetria local do sítio, como esperado para uma matriz iônica como o cristal de MgO. No entanto, observamos que a vacância de magnésio, no estado de carga neutro, apresenta uma distorção iônica trigonal. Nossos resultados para impureza intersticial de hidrogênio, em dois diferentes sítios, rotulados por P1 e P2, mostram características bastante diferentes. O sítio intersticial P1 é o centro de uma fração cúbica da célula unitária do MgO, que apresenta quatro íons de oxigênio e quatro íons de magnésio como vizinhos mais próximos, enquanto o sítio intersticial P2 é o centro de uma das faces, de uma fração cúbica da célula unitária do MgO, que apresenta dois íons de oxigênio e dois de magnésio como vizinhos mais próximos. Como tanto o volume como a vizinhança deste dois sítios intersticiais são muito diferentes, a introdução da impureza de hidrogênio no sítio P1 não perturba muito a vizinhança, matendo a simetria local. Por outro lado, quando o átomo de hidrogênio é introduzido na posição P2, no estado de carga positivo, ele se desloca na direção de um átomo de oxigênio da rede, provocando uma forte distorção local, e a distância interatômica O-H do centro passa a ser aproximadamente igual ao valor da ligação molecular O-H.

Em termos das energias de formação dos centros de defeito, observamos que a vacância de oxigênio pode ser estável nos estados de carga neutro, positivo e duplamente positivo e apresenta dois estados de transição no gap do MgO, um estado (2+/+) em  $E_v + 1,98$  eV e um estado (+/0) em  $E_v + 2,57$  eV, onde  $E_v$ designa o topo da banda de valência, indicando que a vacância de oxigênio em MgO tem caráter doador. O estudo da vacância de magnésio indicou que este defeito é um centro U-negativo e apresenta somente um estado de transição (0/2-) no gap, com energia de transição em  $E_v + 0,58$  eV, sugerindo que a vacância de magnésio em MgO é um centro duplo aceitador.

Um aspecto importante no estudo de energias de ativação nos processos de difusão em minerais está relacionado com o entendimento do papel desempenhado por impurezas isoladas na rede cristalina. Desse modo, como um primeiro passo neste sentido, efetuamos estudos das propriedades eletrônicas e estruturais da impureza de hidrogênio no MgO, em diferentes sítios cristalinos, e em diferentes estados de carga, estudando estabilidade estrutural e energética. Impurezas de hidrogênio, tanto isoladas como complexas, tem sido intensivamente investigadas, pois além de ser uma das impurezas mais abundantes, tanto em materiais semicondutores como em óxidos condutores transparentes, ela é responsável pela ativação e/ou passificação de dopantes e defeitos nativos assim como pela condutividade dos materiais. Obtivemos as propriedades físicas das impurezas isoladas de hidrogênio em MgO substituindo o oxigênio ( $H_O$ ), substituindo o magnésio ( $H_{Mg}$ ) e em dois diferentes sítios intersticiais ( $H_i$ ).

Para a impureza substitucional de hidrogênio no sítio do oxigênio observamos que o centro no estado de carga positivo é o mais estável para qualquer valor do nível de Fermi, indicando que a impureza substitucional de hidrogênio, no sítio do oxigênio, apresenta caráter doador. Por outro lado, para a impureza substitucional de hidrogênio no sítio do magnésio, apresenta três estados de transição no gap, um estado (0/-) em  $E_v + 0,79$  eV, um estado (-/2-) em  $E_v + 2,86$  eV e um estado (2-/3-) em  $E_v + 3,80$  eV, indicando que a impureza de hidrogênio no sítio do Mg tem caráter aceitador.

As energias de formação da impureza  $H_i^{P1}$  em MgO mostram que este centro de impureza apresenta características de um centro U-negativo, com um estado de transição (+/-) em  $E_v$  + 3,96 eV, indicando que para valores do nível de Fermi até 3,96 eV, no gap do material, este sistema se comporta como um centro doador e que para valores do nível de Fermi acima de 3,96 eV, no gap do material, este sistema se comporta como um centro aceitador. A introdução do átomo de hidrogênio na posição P2 e a consequente formação da ligação O-H é responsável por algumas modificações na estrutura de bandas do material. O centro, no estado de carga positivo é estável para qualquer valor do nível de Fermi, em ambos tipos de ambientes, indicando que a impureza intersticial de hidrogênio, no sítio P2, apresenta caráter doador.

Do ponto de vista experimental, o hidrogênio é uma impureza eletricamente ativa e, geralmente, presente nos ambientes de crescimento dos minerais. Desta forma é bastante provável que o átomo de hidrogênio possa ser considerado um dopante, mesmo que de forma não intencional, presente no cristal de MgO, afetando considerável as propriedades dos minerais, influenciando nas energias de ativação nos processos de difusão de outras impurezas e defeitos, ativando ou passificando eletricamente centros ativos e modificando a condutividade da matriz. A partir de uma análise mais detalhada das energias de formação e das posições dos níveis de energia associados à impureza de hidrogênio, observamos que a introdução de hidrogênio afeta todas as propriedades e, ainda, nos permite propor a possibilidade de se obter o óxido de magnésio com caráter tipo-n pela introdução de hidrogênio no material em, pelo menos, dois diferentes sítios.

## Apêndice A

# Energia de Formação de Impurezas e Defeitos

#### A.1 Potencial Químico

A entropia total S de um sistema homogêneo é função de sua energia interna U, do seu volume V e do número total N de partículas. Se o sistema contiver partículas de várias espécies, devemos especificar o número  $n_i$  de cada espécie i de partícula, sendo

$$S = S(U, V, n_1, n_2, \dots, n_i, n_j, \dots, n_n).$$
(A.1)

Uma combinação da primeira lei da termodinâmica (d Q = dU + pdV) com a segunda lei (dS = d Q/T) permite escrever para a entropia do sistema a equação diferencial nas variáveis U, V e no número de partículas  $n_i$ 

$$TdS = dU + pdV - \sum_{j} \mu_{j} dn_{j}.$$
 (A.2)

As equações diferenciais para a entalpia H = U + pV, energia livre de Helmoltz F = U - TS e energia de Gibbs G = H - TS, passarão a conter também a parcela  $\sum_{j} \mu_{j} dn_{j}$ , quando for permitida uma variação no número de partículas das diferentes espécies, de modo que

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{j} \mu_{j} dn_{j}, \qquad (A.3)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{j} \mu_{j} dn_{j}, \qquad (A.4)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{j} \mu_{j} dn_{j}, \qquad (A.5)$$

e, com isso, a variável  $\mu$  poderá ser expressa em termos destes potenciais termodinâmicos, dependendo da escolha das variáveis independentes mais convenientes para o problema a ser tratado. Assim,

$$\mu_j = \frac{\partial U}{\partial n_i} \bigg|_{S,V,n_{j'}}, \qquad (A.6)$$

$$\mu_j = \frac{\partial H}{\partial n_i} \Big|_{S,p,n_{j'}}, \qquad (A.7)$$

$$\mu_j = \frac{\partial F}{\partial n_i} \Big|_{T,V,n_{j'}}, \qquad (A.8)$$

$$\mu_j = \frac{\partial G}{\partial n_i} \bigg|_{T,p,n_{j'}} . \tag{A.9}$$

Quando utilizamos processos em que se mantêm a pressão e a temperatura constantes, a última relação, equação (A.9), é a mais conveniente.

Para analisar mais detalhadamente a expressão (A.9), imaginemos que o sistema tenha variado por um valor fixo  $\zeta$ . Portanto, todas as quantidades extensivas, como volume V, entropia S e o número de partículas  $n_i$  serão também multiplicadas pelo fator  $\zeta$ , enquanto que as quantidades intensivas, como temperatura T, pressão p e os potenciais químicos  $\mu_i$  permanecerão constantes. Vemos, portanto, através da equação (A.9), que a energia de Gibbs G passa a ser multiplicada por  $\zeta$ , mostrando que G deve ser uma **função homogênea de primeiro grau nos**  $n_i$ 's:

$$G(p, T, \zeta n_i) = \zeta G(p, T, n_i).$$
(A.10)

Aplicando a regra de Euler para funções homogêneas, ou seja, diferenciando em relação a  $\zeta$  e impondo  $\zeta = 1$ , obtemos para a energia de Gibbs:

$$G = \sum_{i} n_i \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T,p,n_{j'}}.$$
 (A.11)

Combinando as equações (A.9) e (A.11) temos que

$$G = \sum_{i} n_i \mu_i \,. \tag{A.12}$$

As variáveis  $\mu_i$ 's dependem de p, T, e dos  $n_i$ 's. A dependência com os  $n_i$ 's deve ser tal que dê uma função homogênea de ordem zero, isto é, funções puras proporcionais às razões dos números de moles, ou seja, das chamadas concentrações molares. A partir da equação (A.11) escrevemos, para a condição de equilíbrio ( $\delta G = 0$ ), com a condição específica de que o número total de partículas deve ser conservado,

$$\delta G = \sum_{i} \delta n_{i} \left. \frac{\partial G}{\partial n_{i}} \right|_{T,p,n_{j'}} = \sum_{i} \mu_{i} \delta n_{i}; \qquad \delta p = 0; \qquad \delta T = 0.$$
(A.13)

 $\mu_j$ é o potencial químico, por átomo (molécula), da j'ésima espécie e possui dimensão de energia. Assim, adicionando-se dn moles ao material, adiciona-se ao sistema uma energia igual a  $\mu dn$ . O valor da energia adicionada pode ser determinado através do calor gerado pela reação química.

O "potencial químico  $\mu$ " é a medida de quanto varia a energia livre do sistema se adicionamos ou removemos um número  $dn_i$  de partículas da espécie *i*, enquanto mantemos constante o número das outras partículas, assim como a temperatura e o volume do sistema.

Em um sistema que possua partículas de diferentes espécies, existe um potencial químico diferente associado a cada espécie de partícula e definido como sendo a variação na energia total quando um número de partículas de uma dada espécie é aumentado ou diminuído de uma unidade.

Quando em equilíbrio, os potenciais químicos de partículas da mesma espécie devem ser iguais, porque qualquer aumento em um potencial químico irá permitir que as partículas se transportem de uma para outra região do sistema por meio de emissão de calor. Como o número de partículas é uma grandeza adimensional, a unidade para o potencial químico é a de energia, o que justifica o seu nome. Se o sistema de n partículas tiver somente um tipo de partícula, então teremos

$$G = ng(T, p) \quad \Rightarrow \quad g(T, p) = \frac{G}{n} = \mu.$$
 (A.14)

O potencial químico por átomo (molécula) é simplesmente a energia livre de Gibbs por átomo (molécula). Quando o sistema tiver vários tipos de partículas, teremos

$$G = G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_i, n_j, \dots, n_n) \quad \Rightarrow \quad \mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_j} \Big)_{T, V, n_{j'}} \neq \frac{G}{n}.$$
(A.15)

O potencial químico é uma grandeza intensiva. A diferença no potencial químico de uma substância que se encontra em duas fases diferentes determina a direção para a qual a substância vai difundir espontaneamente  $\Rightarrow$  da fase de maior potencial químico para a de menor potencial químico. As partículas consideradas no contexto da termodinâmica não são, necessariamente, átomos ou moléculas, isto é, objetos da química, mas sim qualquer coisa que possa ser identificada e quantificada. Nos materiais semicondutores temos os férmions, elétrons e buracos. O potencial químico dos elétrons é, por exemplo, um parâmetro de grande importância do sistema e na física do estado sólido ele é usualmente denominado **energia de Fermi**. Os elétrons também se deslocam da fase de maior potencial químico para a de menor potencial químico.

**Definição**: Potencial químico do estado de referência de um elemento: é o seu estado mais estável na temperatura especificada e à pressão de 1 bar (10<sup>5</sup> Pa) e será sempre designado por  $\mu^*$ .

### A.2 Energia de Formação

O cálculo da energia de formação de um sistema cristalino contendo defeitos e/ou impurezas permite estimar quais são as condições mais favoráveis para a incorporação destes no material. A energia de formação pode ser determinada através da abundância relativa dos átomos que constituem o meio onde o material é crescido. Tal abundância está relacionada à concentração de equilíbrio  $[D_i]$  de uma impureza ou defeito em um composto cristalino e é dada por:

$$[D_i] = N_{\text{sítios}} \exp\left[-\frac{\Delta G_f}{k_B T}\right], \qquad (A.16)$$

onde  $N_{\text{sítios}}$  é o número de sítios do composto cristalino puro onde ocorre o defeito ou impureza, por unidade de volume,  $k_B$  é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e  $\Delta G_f$  é a energia livre de formação. A energia de Gibbs contém termos dependentes da pressão, mas na fase sólida, este termo pode ser desprezado. Para T e p constantes ela pode ser expressa por:

$$\Delta G_f = \Delta E_f - T \Delta S_f + p \Delta V_f. \tag{A.17}$$

Nesta expressão,  $\Delta E_f$  é a variação da energia total, incluindo termos do potencial químico, T é a temperatura,  $\Delta S_f$  é a variação da entropia, p é a pressão e  $\Delta V_f$ é a variação do volume quando a impureza é introduzida no composto cristalino. Vamos nos concentrar somente na variação da energia total, uma vez que a variação do volume é praticamente nula na fase sólida e, a da entropia, além de ser muito pequena, cancela-se quando comparamos diferentes impurezas. Assim, temos que  $\Delta G_f = \Delta E_f$ . A energia de formação de um defeito pode, em muitos casos, ser definida como a diferença entre as energias totais do sistema que contém a impureza e do sistema perfeito, ambos com o mesmo número total de átomos de mesma espécie. No nosso caso, porém, por estarmos considerando impurezas que mudam a composição do material, a energia de formação da impureza é expressa, também, em termos dos potenciais químicos dos átomos que constituem o composto cristalino e dos átomos de impurezas. Se o centro estiver ionizado, a energia de formação do defeito depende tanto de sua carga líquida q como da energia de Fermi  $E_F$ .

A energia de formação de uma impureza X em MgO, no estado de carga q, é calculada por:

$$E_f = E^q(N_{\rm Mg}, N_{\rm O}, N_{\rm X}) - N_{\rm Mg}\mu_{\rm Mg} - N_{\rm O}\mu_{\rm O} - N_{\rm X}\mu_{\rm X} + q(E_v + E_F + \delta_q) \quad (A.18)$$

onde  $E^q(N_{\text{Mg}}, N_{\text{O}}, N_{\text{X}})$  é a energia total do sistema com impureza, no estado de carga q,  $\mu_{\text{Mg}}$ ,  $\mu_{\text{O}} \in \mu_{\text{X}}$  são os potenciais químicos do Mg, do O e da impureza X, respectivamente.  $\delta_q$  é o alinhamento entre a supercélula sem e com defeito e/ou impureza. Aqui, a energia de Fermi é tomada como sendo a energia do reservatório do qual são transferidas ou retiradas as cargas eletrônicas. Por conveniência,  $E_F$ varia do zero, que é o topo da banda de valência  $(E_v)$ , e atinge seu máximo no fundo da banda de condução, ou seja,  $0 \leq E_F \leq E_g$ , onde  $E_g$  é a energia do gap do material. Devido a esta escolha de uma referência, ou seja, pelo fato que devemos incluir explicitamente no cálculo da energia de formação o valor máximo da energia da banda de valência  $(E_v)$ , então devemos adicionar um fator  $\delta_q$ , 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 perfeito. Este deslocamento corrige a posição de níveis de energia em relação a  $E_v$ , pois o uso de uma supercélula finita para decrever defeitos e impurezas altera a posição de  $E_v$ .

O potencial químico evidencia a perda de estequiometria de um sistema e depende de diferentes parâmetros, tais como pressões parciais, vizinhança e condições de crescimento do material. Ele possui limites rigorosos, que podem estar relacionados às condições experimentais. Os potenciais químicos do Mg e do O não são independentes, uma vez que eles estão em equilíbrio térmico com o cristal de MgO. Seus potenciais químicos, a T=0 K, devem obedecer a seguinte relação:

$$\mu_{\rm MgO}^* = \mu_{\rm Mg} + \mu_{\rm O} \tag{A.19}$$

onde  $\mu^*_{MgO}$  pode ser identificado como a energia total por unidade de fórmula do MgO, calculada teoricamente para a estrutura cristalina optimizada.

Os potenciais químicos do Mg ( $\mu_{Mg}$ ) e do O ( $\mu_{O}$ ) possuem um intervalo de variação bem definido no cristal de MgO e seus valores dependem das várias fases formadas por eles. A condição expressa pela equação (A.19) irá determinar, univocamente, os valores dos potenciais químicos do Mg e do O no cristal de MgO. Com isso, uma vez fixado o valor do potencial químico de uma das espécies de átomo do MgO, digamos do magnésio, o valor do potencial químico do oxigênio estará automaticamente determinado.

O valor para o potencial químico do Mg está limitado pelo seu valor máximo  $\mu_{Mg}^*$  do cristal de Mg na estrutura cristalina hcp, que é a sua fase mais estável, e dado por:

$$\mu_{\rm Mg}^* = \frac{E_T({\rm Mg})}{2},$$
(A.20)

onde  $E_T(Mg)$  é a energia total do cristal de Mg metálico. Logo, o limite para seu potencial químico, no cristal de MgO é:

$$\mu_{\rm Mg} \le \mu_{\rm Mg}^* \implies \mu_{\rm Mg} - \mu_{\rm Mg}^* \le 0.$$
 (A.21)

Da mesma forma, o valor máximo para o potencial químico do oxigênio está limitado ao seu valor  $\mu_O^*$  na fase de referência, que iremos tomar como a da molécula de oxigênio, apesar de sua fase mais estável, a T = 0 K, ser o cristal molecular, pois a diferença entre os valores da entalpia de formação da molécula e do cristal molecular, é muito pequena. Deste modo temos que

$$\mu_{\rm O}^* = \frac{E_T({\rm O}_2)}{2} \tag{A.22}$$

e o limite para seu potencial químico, no cristal de MgO é:

$$\mu_{\rm O} \le \mu_{\rm O}^* \implies \mu_{\rm O} - \mu_{\rm O}^* \le 0. \tag{A.23}$$

Para sabermos o valor do potencial químico de cada um dos elementos, no material, temos que levar em conta a entalpia de formação do MgO.

## A.3 Entalpida de Formação

A entalpia de formação é definida como sendo a variação da entalpia na reação em que um mol da substância é formada a partir dos elementos em seus estados mais estáveis. Ela é negativa para compostos estáveis e é dada, para o MgO, por:

$$\Delta_f \mathbf{H}^{MgO} = \mu_{MgO}^* - \mu_{Mg}^* - \mu_O^*$$
(A.24)

Combinando as as expressões das equações (A.21) e (A.23) com a equação (A.24), teremos os seguintes intervalos para as variações dos potenciais químicos do Mg e do O no MgO, em termos da entalpia de formação do MgO:

$$\mu_{\mathrm{Mg}}^* + \Delta_f \mathrm{H}^{\mathrm{MgO}} \leq \mu_{\mathrm{Mg}} \leq \mu_{\mathrm{Mg}}^*, \qquad (A.25)$$

$$\mu_{\mathcal{O}}^* + \Delta_f \mathcal{H}^{\mathrm{MgO}} \leq \mu_{\mathcal{O}} \leq \mu_{\mathcal{O}}^* .$$
 (A.26)

Se introduzirmos um parâmetro  $\gamma,$ tal que  $0\leq\gamma\leq1,$  teremos

$$\mu_{\rm Mg} = \mu_{\rm Mg}^* + \gamma \Delta_f \mathcal{H}^{\rm MgO} , \qquad (A.27)$$

$$\mu_{\rm O} = \mu_{\rm O}^* + (1 - \gamma) \Delta_f {\rm H}^{\rm MgO},$$
(A.28)

onde, para  $\gamma = 0$  temos que  $\mu_{Mg} = \mu_{Mg}^*$  e dizemos que a vizinhança é rica em magnésio, enquanto que para  $\gamma = 1$  temos que  $\mu_O = \mu_O^*$  e ela é dita ser rica em oxigênio.

Na tabela A.1 mostramos os valores das energias totais  $(E_T)$  dos sistemas atômicos e moleculares, obtidos dentro do modelo do átomo ou da molécula na caixa, já mencionado anteriormente, assim como dos sistemas cristalinos de Mg metálico e de MgO.

Sistema	$E_{T}$ (Ry)
H atômico	-0,99998
O atômico	-150,11574
Mg atômico	-400,55633
$H_2$	-2,33731
$O_2$	-300,74317
$H_2O$	-152,88635
Mg (hcp)	-801,33691
MgO (NaCl)	$-551,\!43156$

Tabela A.1: Valores das energias totais, para os sistemas de interesse, utilizadas no cálculo das energias de coesão e formação e das entalpias de formação.

#### A.4 Exemplos de Energia de Formação

#### A.4.1 Vacância de Oxigênio: $MgO:V_O$

A energia de formação de um defeito, como vimos, é encontrada usando a equação (A.18). Para o caso da vacância de oxigênio em MgO, devemos considerar que a vizinhança é rica em magnésio e, portanto,  $\gamma = 0$ . Com isso, encontramos que a energia de formação da vacância de oxigênio, no estado de carga q, é dada por:

$$E_f[(MgO:V_O)^q] = E[(MgO:V_O)^q] - E(MgO) + \mu_O^* + \Delta_f H^{MgO} + q(E_v + E_F + \delta_q)$$
(A.29)

onde  $E[(MgO : V_O)^q]$  é a energia total da supercélula, no estado de carga q, com um sítio de oxigênio vacante, E(MgO) é a energia total da supercélula perfeita,  $\mu_O^*$ é o valor máximo do potencial químico do O e  $\Delta_f H^{MgO}$  é a entalpia de formação do cristal de MgO.

# A.4.2 Impureza Substitucional de H no sítio do Oxigênio: $MgO:H_{Mg}$

Para o caso da impureza substitucional de H no sítio do oxigênio consideramos a vizinhança rica em magnésio ( $\gamma = 0$ ) e a energia de formação é dada por:

$$E_f[(MgO:H_O)^q] = E[(MgO:H_O)^q] - E(MgO) + \mu_O^* - \mu_H + \Delta_f H^{MgO} + q(E_v + E_F + \delta_q).$$
(A.30)

Para determinarmos  $\mu_{\rm H}$  precisamos estabelecer os limites de variação do potencial químico do H, como impureza no MgO. Para isso, além de encontrar o potencial químico do hidrogênio em seu estado de referência, que tomamos ser a molécula de hidrogênio, devemos também levar em consideração a possibilidade de formação da molécula de água, visto que ela pode ser formada quando o hidrogênio estiver em equilíbrio térmico com o oxigênio na formação da impureza de H em MgO. Assim, o limite superior para o potencial químico do hidrogênio, na água, será imposto pelo potencial químico  $\mu_{\rm H}^*$  do hidrogênio na molécula diatômica. A entalpia de formação da água é:

$$\Delta_f \mathbf{H}^{\mathbf{H}_2 \mathbf{O}} = \mu_{\mathbf{H}_2 \mathbf{O}}^* - \mu_{\mathbf{O}}^* - 2\mu_{\mathbf{H}}^*, \qquad (A.31)$$

e os potenciais químicos do H e do O devem estar restritos à relação:

$$\mu_{\rm H_2O}^* = \mu_{\rm O} + 2\mu_{\rm H} \,. \tag{A.32}$$

Das equações (A.31) e (A.32) podemos obter a expressão para a variação do potencial químico do H:

$$\mu_{\rm H} - \mu_{\rm H}^* = \frac{1}{2} \left( \mu_{\rm O}^* - \mu_{\rm O} \right) + \frac{1}{2} \Delta_f {\rm H}^{\rm H_2 \rm O} \,. \tag{A.33}$$

No caso em que a molécula de água está em equilíbrio com o cristal de MgO, dopado com H, podemos substituir a equação (A.28) na (A.33) e a variação para o potencial químico do hidrogênio fica expresso por

$$\mu_{\rm H} - \mu_{\rm H}^* = \frac{(\gamma - 1)}{2} \left[ \Delta_f {\rm H}^{\rm MgO} \right] + \frac{1}{2} \Delta_f {\rm H}^{\rm H_2O} \le 0.$$
 (A.34)

Portanto, o intervalo de variação do potencial químico do H é dependente das entalpias de formação dos dois compostos em equilíbrio: H<sub>2</sub>O e MgO. A relação (A.34) é válida para  $\gamma = 1$ , mas só será válida para  $\gamma = 0$  se

$$\Delta_f \mathbf{H}^{\mathbf{H}_2 \mathbf{O}} \leq \Delta_f \mathbf{H}^{\mathbf{M}_g \mathbf{O}} \,. \tag{A.35}$$

Caso contrário, haverá um valor mínimo para  $\gamma$ , que chamaremos  $\gamma_{mn}$ , que deve satisfazer a relação

$$\Delta_f \mathcal{H}^{\mathcal{H}_2\mathcal{O}} - (1 - \gamma_{min}) \Delta_f \mathcal{H}^{\mathcal{M}_g\mathcal{O}} = 0 \implies \gamma_{min} = 1 - \frac{\Delta_f \mathcal{H}^{\mathcal{H}_2\mathcal{O}}}{\Delta_f \mathcal{H}^{\mathcal{M}_g\mathcal{O}}}$$
(A.36)

ou seja, o intervalo de variação de  $\gamma$ , diferentemente da relação  $0 \le \gamma \le 1$ utilizada anteriormente, será:

$$1 - \frac{\Delta_f H^{\mathrm{H}_2\mathrm{O}}}{\Delta_f H^{MgO}} \le \gamma \le 1.$$
(A.37)

Finalmente, a expressão para a energia de formação da impureza de H no sítio de O, no estado de carga q, e em ambiente rico em magnésio ( $\gamma = \gamma_{min}$ , pois  $\Delta_f H^{H_2O} \ge \Delta_f H^{MgO}$ ), é obtida tomando-se os valores das variações dos portenciais químicos do oxigênio e do hidrogênio, com a restrição dada pela equação (A.36):

$$E_{f}[(MgO:H_{o})^{q}] = E[(MgO:H_{O})^{q}] - E(MgO) + \mu_{O}^{*} - \mu_{H}^{*} + \Delta_{f}H^{H_{2}O} + q(E_{v} + E_{F} + \delta_{q})$$
(A.38)

## **Referências Bibliográficas**

- K. Crispin, Electronic thesis, Case Western Reserve University, Cleveland-Ohio, 2011.
- [2] B. B. Karki, R. M. Wentzcovitch, S. de Gironcoli e S. Baroni, Phys. Rev. B 61, 8793 (2000).
- [3] R. Caracas e R. E. Cohen, Phys. Rev. B **76**, 184101 (2007).
- [4] J. Ita e R. E. Cohen, Phys. Rev. Lett. **79**, 3198 (1997).
- [5] R. Larico, L. V. C. Assali e J. F. Justo, Phys. Rev. B 87, 165113 (2013).
- [6] M. H. Yang e C. P. Flynn, Phys. Rev. Lett. **73**, 1809 (1994).
- [7] A. K. Verma e B. B. Karki, American Mineralogist **95**, 1035 (2010).
- [8] S. I. Karato, M. S. Paterson e J. D. Fitzgerald, **91**, 8151 (1986).
- [9] H. Jung e S. Karato, Science **293**, 1460 (2001).
- [10] M. Murakami, K. Hirose, H. Yurimoto, S. Nakashima e N. Takafuji, Science 295, 1885 (2002).
- [11] M. Born e J. R. Oppenheimer, Annalen der Physik **389**, 457 (1927).
- [12] N. H. Morgon e K. Coutinho, Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular (Livraria da Física, São Paulo-BR, 2007).
- [13] A. Fazzio, S. Canuto e J. D. M. Vianna, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional* (Livraria da Física, São Paulo-BR, 2004).
- [14] P. Hohenberg e W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, (1964).

- [15] W. Kohn e L. J. Sham, Phys. Rev. A **140**, (1965).
- [16] D. Singh e L. Nordstrom, Planewaves, Pseudopotential and the LAPW Method (Springer, 2006).
- [17] P. Blaha, K. Schwartz, P.Sorantin e S. B. Trickey, Comput. Phys. Commun. 59, 399 (1990).
- [18] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [19] D. M. Ceperley e B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [20] J. P. Perdew e A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [21] K. Capelle, Braz. Joun. Phys. **36**, 1318 (2006).
- [22] J. P. Perdew e Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [23] Y. Wang, Phys. Rev. B 43, 8911 (1991).
- [24] M. Levy e J. P. Perdew, Phys. Rev. A **32**, 2010 (1985).
- [25] G. L. Oliver e J. P. Perdew, Phys. Rev. A **20**, 397 (1979).
- [26] C. Bowen, G. Sugiyama e B. J. Alder, Phys. Rev. B (1994).
- [27] S. Moroni, D. M. Ceperley e G. Senatore, Phys. Rev. Lett. (1995).
- [28] G. Ortiz, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [29] E. H. Lieb e S. Oxford, Int. J. Quantum Chem. **19**, 427 (1981).
- [30] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [31] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [32] H. J. F. Jansen e A. J. Freeman, Phys. Rev. B **30**, 561 (1984).
- [33] E. Sjöstedt, L. Nordström e D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [34] A. M. Debrotvorskki e R. A. Evarestov, Phys. Stat. Sol. B 66, 83 (1974).
- [35] R. A. Evarestov, M. I. Petrashen e E. M. Ledovskaya, Phys. Stat. Sol. B 68, 453 (1975).

- [36] S. Cottenier, DFT and the fammily of (L)APW methods: a step-by-step introduction (Imstituut voor kern-en Stralingsfysica, K.U. Leve, Belgium, 2002).
- [37] H. J. Monkhorst e J. P. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188 (1976).
- [38] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. **30**, 244 (1944).
- [39] R. P. Feynman, Phys. Rev. 56, 340 (1939).
- [40] H. Hellmann, J. Chem. Phys. **3**, 61 (1935).
- [41] P. Pulay, Molec. Phys. 17, 197.
- [42] T. Mattila e A. Zunger, Phys. Rev. B 58, 1367 (1998).
- [43] S. Botti, F. Sottile, N. Vast, V. Olevano, L. Reining, H. C. Weissker, A. Rubio, G. Onida, R. Del Sole e R. W. Godby, Phys. Rev. B 69, 155112 (2004).
- [44] K. Kaviyarasu e P. A. Devarajan, Advances in Applied Science Research 2, 131 (2011).
- [45] J. E. Jaffe, J. A. Snyder, Z. Lin e A. C. Hess, Phys. Rev. B 62, 1660 (2000).
- [46] B. B. Karki, L. Stixrude, S. J. Clark, M.C. Warren, G. J. Ackland e J. Crain, American Mineralogist 82, 51 (1997).
- [47] D. Alfè, Phys. Rev. Lett. **94**, 235701 (2005).
- [48] W. J. Carter, S. P. Marsh, J. N. Fritz e R. G. McQueen, Accurate Characterization of the High-Pressure Environment, editado por E. C. Lloyd (National Bureau of Standards, Washington, DC, 1971).
- [49] Y. Fei, American Mineralogist 84, 272 (1999).
- [50] K. J. Chang e M. L. Cohen, Phys. Rev. B **30**, 4774 (1984).
- [51] D.R.Lide, CRC Handbook of chemistry and physics, 79th ed ((CRC, Boca Raton, FL), 1998).
- [52] T. J. B. Holland e R. Powell, jmg 8, 89 (1990).
- [53] D. M. Roessler e W. C. Walker, Phys. Rev. **159**, 733 (1967).

- [54] E. Ertekin, L. K. Wagner e J. C. Grossman, Phys. Rev. B 87, 155210 (2013).
- [55] B. B. Karki e G. Khanduja, American Mineralogist 91, 511 (2006).
- [56] Q. S. Wang e N. A. W Holzwarth, Phys. Rev. B 41, 3211 (1990).
- [57] K. P. Huber e G. Herzberg, *Molecular Spectra and Structures* (Vol. IV. Van Nostrand Reinhold, New York, 1979).