

FACULDADE DE CIÊNCIAS DA
UNIVERSIDADE DE LISBOA



FACULDADE • DE • CIÊNCIAS UNIVERSIDADE • DE • LISBOA

**Estudo do efeito da substituição de iões de
titânio por iões de ferro na matriz do
titanato de bário**

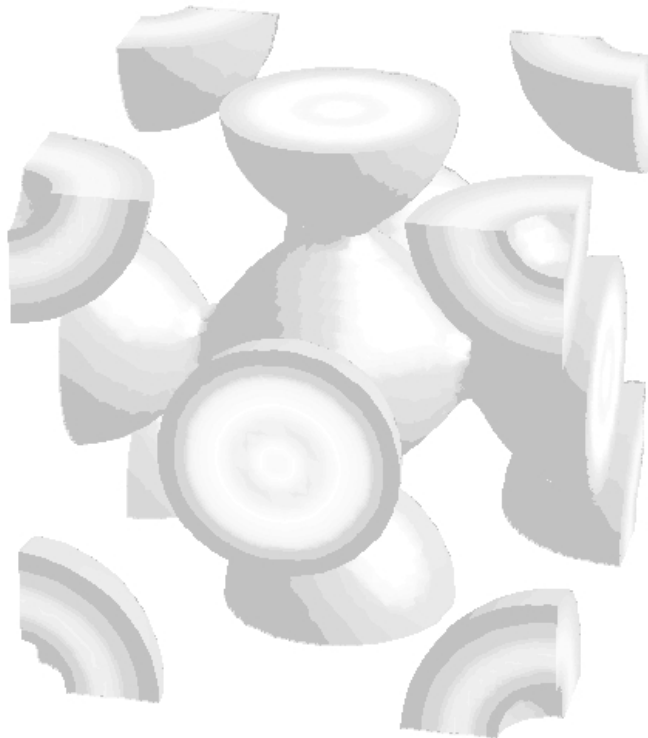
Bruno Ribeiro

Orientação:

Thomas Gasche
Rui Borges

2008

**Estudo do efeito da substituição de iões de
titânio por iões de ferro na matriz do
titanato de bário**



*Este trabalho foi realizado no Laboratório de Caracterização Magnética e
Baixas Temperaturas (LCMBT), no grupo de Materiais Funcionais
Avançados, pertencente ao Centro de Física da Matéria Condensada da
Universidade de Lisboa (CFMC-UL)*

Agradecimentos

Gostaria de deixar aqui a marca do meu agradecimento a todas as pessoas que contribuíram para que este trabalho pudesse ter sido realizado. Em primeiro lugar, às pessoas que me orientaram no trabalho de que este relatório é o produto final:

- o Doutor Thomas Gasche, que apoiou e orientou toda a parte respeitante aos cálculos *ab initio*, e com quem foram possíveis inúmeras discussões, desde os meus primeiros passos na teoria do funcional da densidade e cálculos *ab initio*, até às discussões dos resultados finais, que precederam a conclusão do presente trabalho.

- o Rui Borges, que apoiou o trabalho experimental respeitante à caracterização dos filmes que foram produzidos, e a quem devo a formação na síntese de filmes por PI-MOCVD e utilização do equipamento de caracterização de propriedades magnéticas existente no laboratório.

Tenho igualmente de deixar aqui um agradecimento à Claudia Cardoso pelas sugestões, algumas bastante certas, com que foi também contribuindo para que este trabalho chegasse a bom porto, e acima de tudo, pela disponibilidade que sempre manifestou para ajudar e esclarecer, sempre que necessário, ainda que à distância.

Gostaria também de agradecer ao professor José Marques por disponibilizar os recursos computacionais que tem à sua disposição, e que foram usados para efectuar alguns dos cálculos de que se apresentam aqui os resultados.

Agradeço ainda à Professora Margarida Godinho, de quem fui aluno de licenciatura, e que, como professora, terá seguramente desempenhado um papel na decisão que eu tomaria mais tarde em escolher esta área como a área em que viria a querer trabalhar. Para além deste aspecto, por ventura o mais cimeiro, há ainda a referir a ajuda que sempre se disponibilizou a prestar, no que toca em particular à inter-

pretação de resultados, e o facto de me ter possibilitado o inicio deste trabalho no grupo de que é coordenadora científica.

Não poderia também deixar de referir aqui, os cigarros e os cafés a mais que fui fumando e bebendo no decurso deste trabalho, ao fundo do edifício C8, na companhia da Paula Jesus, do David Pêra, da Catarina Vivaldo, do Pedro Mora, do André Saraiva, do Wallace Nunes, e a todas as demais pessoas com quem me fui cruzando do lado de fora do laboratório ao longo deste ano.

Agradeço também à Fundação para a Ciência e Tecnologia pelo financiamento do projecto POCTI/FIS/60153/2004, no âmbito do qual foi desenvolvido este trabalho.

Bruno Ribeiro

Resumo

O trabalho que aqui se apresenta foi realizado com o objectivo de dar mais um contributo para a recente procura de materiais que exibam propriedades multiferróicas. Em prol deste objectivo orientador, procurou-se averiguar a possibilidade de obter um material que exibisse estas propriedades, tendo como ponto de partida o $BaTiO_3$ que é um material ferroeléctrico, já bem estudado e caracterizado, e por isso um potencial candidato a multiferróico, mediante a introdução de impurezas magnéticas na sua matriz cristalina. Neste trabalho foi estudado o efeito da introdução de iões de Fe na estrutura cristalina do $BaTiO_3$, usando para tal, essencialmente, uma abordagem computacional baseada em cálculos *ab initio*. Numa vertente experimental, foram também caracterizados filmes finos da fase cúbica do $BaFeO_3$.

Foi efectuada a caracterização da fase cúbica do $BaFeO_3$, resultante da substituição da totalidade dos iões de Ti por iões de Fe. Apresentam-se resultados obtidos usando a aproximação da densidade local (LDA) e aproximação da densidade local com introdução de um termo de correlação específica (LDA+U). Verificou-se que sem introduzir este termo de correlação específica para descrever o comportamento dos electrões 3d do Fe, obtém-se um composto magnético que exhibe um momento de $3.8 \mu_B$ por ião de Fe, e um carácter metálico. Para $U > 3.8$ eV o $BaFeO_3$ passa a exhibir um comportamento semi-metálico (*half-metallic*) e obtém-se um momento magnético por ião de Fe de $2 \mu_B$.

No decurso deste trabalho efectuou-se também a caracterização, quanto às propriedades magnéticas, de filmes finos de $BaFeO_3$, depositados por PI-MOCVD (Pulsed Injection - Metal Organic Chemical Vapour Deposition). Verificou-se que os filmes apresentam irreversibilidade magnética até à temperatura ambiente, e exibem um momento magnético de $0.02 \mu_B$ por ião de Fe. Concluiu-se que existem evidencias de que o acoplamento presente nos filmes é antiferromagnético.

Foram também estudadas, usando cálculos *ab initio*, substituições de 25 %, 50 % e 75 % de iões de Ti por iões de Fe, tendo-se concluído que em qualquer destes casos se obtém compostos com carácter metálico, pelo que se exclui igualmente a possibilidade de apresentarem propriedades ferroeléctricas. Para uma substituição de 25 % obtém-se um composto magnético com um momento de $1.9 \mu_B$

Conteúdo

I	Introdução	
1	Introdução	1
	Introdução	1
1.1	Materiais Multiferróicos	1
1.2	Materiais Magnéticos	3
1.2.1	Modelo de Stoner	3
1.3	Materiais Ferroelétricos	7
1.4	Teoria do funcional da densidade	10
1.4.1	Introdução	10
1.4.2	Formulação do problema	11
	Aproximação de Born-Oppenheimer	12
1.4.3	Teoremas de Hohenberg e Kohn	13
1.4.4	Equações de Kohn-Sham	19
1.4.5	Construção das funções de onda de Kohn-Sham usando ondas planas	23
1.4.6	Aproximação L(S)DA para o termo de troca e correlação	25
1.5	Pseudopotenciais	26
1.6	LSDA+U e PAW	32
II	Resultados	40
2	Estado fundamental do $BaTiO_3$	41

3	caracterização do $BaFeO_3$	53
4	caracterização experimental de filmes de $BaFeO_3$	66
5	Estudo da substituição de Ti por Fe na matriz do $BaTiO_3$	73
5.0.1	Substituição de 50% dos átomos de Ti	73
5.0.2	Resultados da substituição de 75% e 25% dos átomos de Ti	78
III	Conclusões	84
6	Conclusões	85

Parte I

Introdução

Capítulo 1

Introdução

1.1 Materiais Multiferróicos

Os materiais designados por materiais multiferroicos, são materiais que exibem duas ou as três das propriedades: ferromagnético, ferroelétrico ou ferroelástico; na mesma fase. Para que o prefixo "ferro" deva ser associado às propriedades magnéticas, dielétricas ou elásticas que estes materiais podem apresentar, é necessário que estes possuam, quanto a alguma destas propriedades, pelo menos dois estados estáveis ou metaestáveis em que se possam encontrar, e em relação aos quais seja possível que o material comute por aplicação de um campo magnético, eléctrico ou aplicação de pressão, consoante se trate, respectivamente, de um material ferromagnético, ferroelétrico ou ferroelástico. Deste modo, um material ferromagnético é então definido como um material que apresenta uma magnetização espontânea que pode ser orientada por aplicação de um campo magnético. Um material ferroelétrico é um material que apresenta uma polarização espontânea, cuja orientação pode ser controlada por aplicação de um campo eléctrico, e um material ferroelástico é um material que exibe uma deformação espontânea que pode ser reorientada por aplicação de pressão uniaxial.

Os compostos que apresentam simultaneamente propriedades ferroeléc-

tricas e ferroelásticas, são já amplamente usados em aplicações, geralmente como transdutores, actuadores ou sensores, pelo facto de existir um forte acoplamento, já bem conhecido, entre os efeitos decorrentes da aplicação de pressão sobre os materiais, e a polarização eléctrica que estes exibem, podendo o comportamento ferroeléctrico que apresentam, ser inclusivamente suprimido por aplicação de pressão. Nas aplicações dos materiais ferroeléctricos têm desempenhado um papel cimeiro, os materiais que apresentam uma variação acentuada na polarização que exibem, com a variação da pressão aplicada ou variação de temperatura – materiais piezoeléctricos e piroeléctricos. Todos os materiais ferroeléctricos exibem necessariamente efeitos piezo e piroeléctricos, não sendo, contudo necessário que materiais piezo ou piroeléctricos sejam ferroeléctricos. Alguns materiais ferromagnéticos exibem igualmente efeitos piezomagnéticos, contudo, a resposta piezomagnética que estes materiais apresentam é pequena, quando comparada com os materiais piezoeléctricos disponíveis, pelo que a construção de sensores, actuadores e transdutores tem vindo a ser dominada pelos materiais piezoeléctricos.

Embora se continue a procurar materiais que exibam melhores propriedades piezo e piroeléctricas e se continue a estudar o seu comportamento a escalas progressivamente menores, tem surgido recentemente um maior interesse nos materiais multiferróicos magnetoeléctricos. As potenciais aplicações previstas para estes compostos incluem todas as aplicações já existentes para as famílias de materiais ferroeléctricos e ferromagnéticos, acrescidas das aplicações que o acoplamento da polarização eléctrica e magnética poderão permitir, nas quais se incluem novos actuadores e sensores, e dispositivos de armazenamento de informação que possam, pela combinação destas propriedades, beneficiar de mais um grau de liberdade, uma vez que estariam disponíveis simultaneamente 'bits' ferroeléctricos e 'bits' ferromagnéticos, que poderiam ainda ser comutáveis por via da aplicação de campos magnéticos e campos eléctricos, respectivamente, graças aos efeitos de acoplamento entre as polarizações eléctrica e magnética.

Por estes motivos, esta nova família de materiais multifuncionais tem vindo, recentemente, a despertar crescente interesse. Contudo, existem ainda muito poucos materiais que exibam estas propriedades, e os materiais conhecidos que as exibem apresentam estas propriedades apenas a baixas temperaturas, inviabilizando o seu uso em aplicações. Mais adiante, neste trabalho, discutem-se alguns dos motivos pelos quais se tem revelado difícil coexistirem, na mesma fase, propriedades de ordenamento eléctrico e magnético.

1.2 Materiais Magnéticos

1.2.1 Modelo de Stoner

Num sólido cristalino, no qual os electrões se encontram submetidos ao efeito de um potencial periódico, o seu comportamento pode ser bem descrito pela teoria de bandas, passando os estados ocupados pelos electrões a ser caracterizados pela banda, n , em que se encontram e o seu vector de onda, \vec{k} . Nesta descrição considera-se que o potencial periódico que actua sobre os electrões de valencia, levanta a degenerescência dos respectivos estados atómicos, e estes electrões passam a ser distribuídos e descritos por estados de Bloch. Cada um destes estados, com um par, n e \vec{k} associado, admite ainda duas projecções de momento angular intrínseco, 'spin', dos electrões, passando, deste modo, cada estado a ser descrito pelo tripleto $(n, \vec{k}, \sigma_{\pm})$.

Por oposição ao modelo proposto por Weiss, em que se procura descrever o comportamento magnético nos materiais, considerando a existência no seu interior, de momentos magnéticos localizados, associados aos momentos orbital e intrínseco, dos electrões; no modelo de Stoner considera-se a existência de electrões completamente deslocalizados, descritos, como se referiu anteriormente, por estados de Bloch, e as propriedades magnéticas do estado fundamental, são obtidas a partir da possível assimetria na ocupação de estados σ_+ e σ_- .

Para ilustrar os aspectos essenciais deste modelo pode considerar-se, por

simplificação, que se tem uma banda s , para a qual podemos escrever a densidade de estados, por partícula e para cada uma das projecções de momento angular intrínseco, na forma:

$$N(\varepsilon) = \frac{3}{4} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{\varepsilon_F^{3/2}}$$

onde ε_F corresponde à energia de Fermi. Se aproximarmos as interacções de troca no interior do material por um termo de campo médio, o campo cristalino, o efeito sobre cada electrão, provocado pela presença dos restantes electrões pode ser escrito na forma:

$$H = IM$$

onde M é a magnetização que é dada pela diferença entre o número de estados ocupados com σ_+ e σ_- :

$$M = n_{\sigma_-} - n_{\sigma_+}$$

e I é um termo habitualmente designado por *Stoner-I* e é a constante de proporcionalidade que relaciona o efeito da magnetização global do sistema sobre cada electrão no quadro desta aproximação de campo médio.

A introdução do termo de campo cristalino, levanta a degenerescência correspondente aos estados com σ_+ ou σ_- , passando os electrões que possuem a projecção do seu momento angular intrínseco alinhado com H , a ter uma energia mais baixa que os electrões cuja projecção de momento angular intrínseco se encontra orientada antiparalelamente relativamente a H . Deste modo, a inclusão do efeito do campo cristalino introduz um deslocamento de energia das bandas correspondentes às projecções σ_+ e σ_- . Este efeito pode ser tratado considerando-se a existência de dois pseudo-níveis de Fermi, correspondentes a cada uma das bandas: $\varepsilon_{F\sigma_+}$ e $\varepsilon_{F\sigma_-}$. Neste caso, obtém-se então, por integração da expressão para a densidade de estados, que:

$$n_{\sigma_{\pm}} = \int_0^{\varepsilon_{F\sigma_{\pm}}} N(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{2} \left(\frac{\varepsilon_{F\sigma_{\pm}}}{\varepsilon_F} \right)^{\frac{3}{2}}$$

de onde se obtém que:

$$\frac{\varepsilon_{F\sigma_{\pm}}}{\varepsilon_F} = (1 \pm M)^{\frac{2}{3}}$$

Uma vez relacionados densidade de estados, magnetização e estes pseudo-níveis de Fermi, podemos procurar verificar se existe ou não instabilidade magnética a partir da avaliação da variação da energia total do sistema com a magnetização. Ter-se-á em competição o termo correspondente à energia cinética dos electrões e o termo correspondente à energia associada ao campo H , que reflecte um aumento ou diminuição da energia de troca dos electrões. O objectivo é verificar a hipótese de vir a ser energeticamente favorável, para o sistema de electrões, promover electrões para estados desocupados, com inversão do seu 'spin' e aumento da sua energia cinética, com o objectivo de reduzir a energia de troca. Se assim for observa-se uma quebra de simetria relativa ao número estados ocupados σ_+ e σ_- . A energia cinética do sistema electrónico é dado por:

$$E_c = \int_0^{\varepsilon_{F+}} \varepsilon N(\varepsilon) d\varepsilon + \int_0^{\varepsilon_{F-}} \varepsilon N(\varepsilon) d\varepsilon$$

e a energia associada ao campo cristalino:

$$E_H = -I \int_0^M M' dM'$$

Designando a densidade de estados no nível de Fermi por N_0 , que é dado por $N_0 = \frac{3}{2} \frac{1}{\varepsilon_F}$, considerando as duas projecções de momento angular intrínseco, obtém-se para a soma destes dois termos, expressa em função de M :

$$E_T = E_c + E_H = \frac{9}{20} \frac{1}{N_0} \left[(1 + M)^{\frac{5}{3}} + (1 - M)^{\frac{5}{3}} \right] - \frac{I}{2} M^2$$

Com base nesta expressão, a existência de uma instabilidade magnética pode agora ser avaliada. Calculando o inverso da segunda derivada da energia em ordem a M , obtém-se:

$$\chi = \frac{N_0}{1 - IN_0}$$

que, como se pode facilmente verificar, quando $IN_0 \rightarrow 1$, apresenta um comportamento divergente, indicativo de que se está na presença de uma instabilidade magnética. A condição de que

$$N_0I > 1$$

é habitualmente designada por *condição de Stoner*, e evidencia o facto das instabilidades magnéticas, à luz deste modelo, dependerem da densidade de estados no nível de Fermi, ficando por isso justificado o motivo pelo qual os materiais ferromagnéticos aparecem nos metais de transição em que as bandas de condução resultam de uma sobreposição das bandas 4s e 3d, estas últimas com um comportamento mais localizado e menos dispersivo, e por isso com densidades de estado no nível de Fermi compatíveis com este critério.

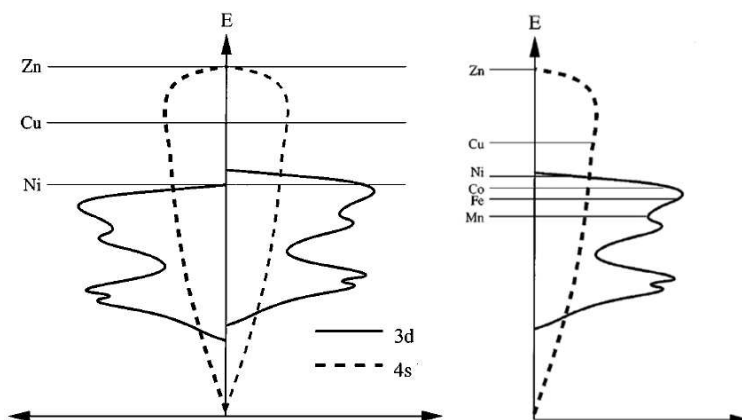


Figura 1.1: Representação da densidade de estados das bandas 4s e 3d com indicação do nível de Fermi para alguns dos metais de transição. Pela sua elevada densidade de estados junto ao nível de Fermi, o Mn, Fe, Co e Ni apresentam um comportamento ferromagnético induzido pelo desdobramento da banda 3d. O mesmo já não se verifica no caso do Cu ou Zn

Já no caso dos materiais magnéticos cujo momento magnético se deve à presença de iões pertencentes à série das terras raras, este modelo não se revela adequado, uma vez que o momento magnético destes iões se deve aos

seus electrões $4f$, que possuem funções de onda bastante localizadas, e não deverão por este motivo, ser descritos de acordo com um modelo de electrões itinerantes. Nestes casos, de um modo geral, são usados modelos como o que Weiss propôs em 1907, nos quais se toma cada ião como sendo um dipolo magnético localizado, sendo que cada um destes dipolos se encontra sobre a influencia dos restantes, através das interacções de troca, representadas no quadro de uma aproximação de campo médio por um campo molecular proporcional à magnetização do sistema.

É com base no modelo de *Stoner* que tem vindo a ser possível usar-se cálculos DFT – '*Density Functional Theory*' – para prever e estudar propriedades magnéticas dos materiais, em particular usando-se bases de ondas planas e pseudopotenciais, como mais adiante se discute neste trabalho.

1.3 Materiais Ferroelétricos

Os materiais ferroelétricos são materiais electricamente isoladores caracterizados por exibirem um momento dipolar eléctrico permanente mesmo na ausência de um campo eléctrico aplicado. O aparecimento destes momentos dipolares eléctricos no interior do material, tem origem numa distribuição assimétrica da densidade de carga, que resulta do deslocamento e estabilização da posição dos iões relativamente às suas posições de máxima simetria na estrutura cristalina. Um dos parâmetros que caracteriza estes materiais é a polarização eléctrica que é dada, por definição, pelo momento dipolar eléctrico por unidade de volume. A designação que foi dada aos materiais que exibem estas propriedades, foi escolhida por analogia ao que se observava nos materiais ferromagnéticos, uma vez que a descoberta do primeiro material que exhibia estas propriedades foi feita muito posteriormente ao estudo e caracterização dos materiais ferromagnéticos, e data da década de 20 do século XX [14].

Tal como acontece nos materiais ferromagnéticos, relativamente à

magnetização, também a orientação da polarização de um ferroelétrico deverá poder ser alterada por aplicação de um campo eléctrico, observando-se igualmente um ciclo de histerese quando medimos a polarização no material em função do campo eléctrico aplicado.

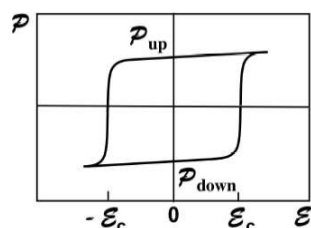


Figura 1.2: Ciclo de histerese relativo à polarização vs campo eléctrico aplicado num ferroelétrico

Os ferroelétricos que têm vindo a ser mais estudados são os ferroelétricos obtidos a partir de óxidos que exibem uma estrutura de perovskite, pelo facto de possuírem uma estrutura simples e permitirem, por isso, uma compreensão mais profunda dos mecanismos subjacentes ao aparecimento deste comportamento, ao contrário do que acontece nos primeiros materiais em que foram observadas propriedades ferroelétricas, a '*Rochelle Salt*' – $KNa(C_4H_4O_6) \cdot 4H_2O$ – e os compostos da família KH_2PO_4 , que possuem células convencionais com muitos iões e uma estrutura cristalina mais complexa que as perovskites. A estrutura típica

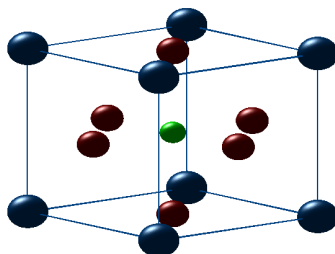


Figura 1.3: Estrutura típica dos óxidos de perovskites – ABO_3

destes óxidos encontra-se representada na figura 1.3. Os iões de oxigénio formam um octaedro em torno do catião B , central, e os catiões A , ocupam os vértices da célula. Em 1926 Goldschmidt propôs algumas regras empíricas que permitem avaliar a estabilidade estrutural destes óxidos de perovskite,

quando colocados todos os iões nas suas posições de máxima simetria (tal qual se mostra na figura). Segundo estas regras a relação ideal para os raios iónicos de A e B é dada por:

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O)$$

e o desvio relativamente a esta relação ideal entre os raios iónicos, deverá ser medido por um parâmetro t , dado por:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

. Quando t é ≈ 1 , o material adquire a estrutura de perovskite. Nos casos em que é ligeiramente $t > 1$, o parâmetro de rede é imposto pela distância A-O, e o átomo central B é demasiado pequeno para estabelecer ligação com todos os seis oxigénios que formam o octaédro, ocorrendo uma pequena distorção polar na estrutura, tal como acontece no caso do $BaTiO_3$. Contrariamente, nos casos em que t é ligeiramente inferior a 1, é o ião A que deixa de estar em condições de estabelecer ligações com todos os 12 oxigénios seus primeiros vizinhos, e nestes casos observa-se frequentemente uma rotação da estrutura octaédrica formada pelos oxigénios. Nos casos em t difere significativamente de 1, o material não adquire uma estrutura de perovskite.

O primeiro destes óxidos no qual foi observado um comportamento ferroelétrico foi o titanato de bário, $BaTiO_3$ (BTO), no qual as valências formais dos iões são +2 para o Ba, +4 para o Ti, e -2 para os três oxigénios. A altas temperaturas o BTO tem uma estrutura de perovskite cúbica e apresenta um comportamento paraelétrico. A 393K tem uma transição de fase da estrutura cúbica paraelétrica, para uma estrutura tetragonal ferroelétrica, na qual o momento dipolar eléctrico que exhibe, ao longo da direcção $\langle 001 \rangle$, se deve essencialmente ao encurtamento da distância do ião de titânio relativamente a um dos iões de oxigénio, tal como se ilustra, de forma exagerada, na figura 1.4. Esta fase tetragonal é estável até aos 278K, temperatura em que ocorre uma segunda transição de fase, na qual o BTO adquire uma estrutura ortorrômbica, mantendo o seu carácter ferroelétrico, mas passando

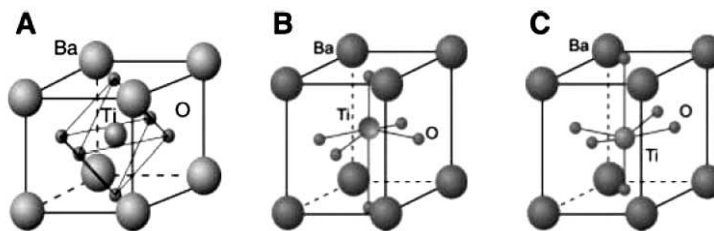


Figura 1.4: (A) Estrutura paraelétrica. (B) e (C) Estrutura tetragonal ferroelétrica em que se mostra as posições iónicas correspondentes a dois estados de polarização [14]

Estrutura	Polarização ($\mu C/cm^2$)	Temperatura de transição (K)
Tetragonal	27	393
Ortorrombica	36	278
Romboédrica	33	183

Tabela 1.1: BTO – Polarização espontânea ($\mu C/cm^2$) e temperaturas de transição (K)[14]

a ter uma polarização ao longo da direcção $\langle 110 \rangle$. Descendo a temperatura ocorre uma terceira transição de fase aos 183K, em que adquire uma estrutura romboédrica e exhibe uma polarização segundo $\langle 111 \rangle$.

1.4 Teoria do funcional da densidade

DFT ('Density Functional Theory')

1.4.1 Introdução

A teoria do funcional da densidade foi desenvolvida nos anos 60 e apresentada numa famosa publicação de Hohenberg e Kohn [9], tendo revelado desde logo um grande potencial para se vir a tornar uma ferramenta muito útil no domínio da física de estado sólido, uma vez que permite prever um conjunto

de propriedades dos materiais que tem vindo progressivamente a crescer, e nas quais se incluem propriedades estruturais, magnéticas e electrónicas.

O essencial desta teoria consiste no facto de ser possível descrever o estado fundamental de um sistema de muitas partículas interactuantes entre si, através de um funcional da densidade de carga do estado fundamental, sendo que esta função escalar, $n_0(\vec{r})$, permite obter a mesma informação do sistema, que a sua correspondente descrição, feita a partir das funções de onda das partículas interactuantes.

Apesar de Hohenberg e Kohn terem proposto esta abordagem para resolver os problemas de muitas partículas interactuantes, não seria contudo possível utilizar esta abordagem para sistemas reais de muitas partículas, sem a contribuição de Kohn e Sham [23]. Kohn e Sham tornaram possível a construção de funcionais aproximados, que permitem obter resultados fiáveis, resolvendo um sistema de equações a um electrão, correspondente a um sistema de pseudo-partículas independentes, mas com a mesma densidade de carga $n_0(\vec{r})$, que o sistema inicial. Foi esta simplificação introduzida por Kohn e Sham, que permitiu o uso de DFT como uma ferramenta útil e viável do ponto de vista dos recursos computacionais exigidos. Permanece, contudo, aberta a porta a melhores aproximações para os funcionais usados, uma vez que não é ainda conhecida uma forma exacta para eles, exceptuando o caso em que se tem um sistema com apenas um electrão.

1.4.2 Formulação do problema

As propriedades electrónicas de um sistema de muitos iões, com massa M_μ ocupando posições X_μ , e electrões de massa m em posições \vec{r}_i , podem ser obtidas resolvendo-se a equação de Schrödinger:

$$H\Psi = E\Psi \tag{1.1}$$

O Hamiltoniano, H , deste sistema pode ser escrito na forma:

$$\begin{aligned}
H = \sum_{\mu} \left[-\frac{\hbar^2}{2M_{\mu}} \nabla_{\mu}^2 + \sum_{\nu > \mu} V_I(\vec{X}_{\mu} - \vec{X}_{\nu}) \right] \\
+ \sum_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{\mu} U_{e-I}(\vec{r}_i - \vec{X}_{\mu}) \right] \quad (1.2)
\end{aligned}$$

O primeiro somatório que aparece na expressão, em μ , diz respeito aos termos correspondentes aos núcleos, sendo o primeiro destes termos a energia cinética, e o segundo correspondente à energia de interacção núcleo-núcleo. O segundo somatório, em i , diz respeito à componente electrónica. O primeiro termo corresponde à energia cinética de cada electrão, o segundo termo às interacções coulombianas electrão-electrão e o terceiro termo corresponde às interacções coulombianas dos electrões com cada um dos núcleos.

Aproximação de Born-Oppenheimer

(Aproximação adiabática)

O Hamiltoniano deste sistema pode ser dividido em duas partes, uma correspondente à parte electrónica e a outra correspondente aos núcleos:

$$H = H_N + H_e$$

$$\begin{aligned}
H_N = \sum_{\mu} \left[-\frac{\hbar^2}{2M_{\mu}} \nabla_{\mu}^2 + \sum_{\nu > \mu} V_I(\vec{X}_{\mu} - \vec{X}_{\nu}) \right] \\
H_e = \sum_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{\mu} U_{e-I}(\vec{r}_i - \vec{X}_{\mu}) \right]
\end{aligned}$$

Desejavelmente, pretendia-se que o problema pudesse ser dividido em duas partes e se pudesse resolver a equação de Shrödinger separadamente, para cada uma das partes do Hamiltoniano: H_N e H_e . Contudo, na parte

electrónica do Hamiltoniano, o termo correspondente às interacções electrão-núcleo, depende simultaneamente das posições ocupadas pelos electrões, \vec{r}_i , e núcleos, \vec{X}_μ , o que significa que os núcleos vão ocupar posições de acordo o potencial electrostático produzido pelos electrões e vice-versa.

É neste ponto que pode entrar a aproximação de Born-Oppenheimer. Esta aproximação consiste em considerar que a velocidade dos electrões é, devido à sua reduzida massa, suficientemente elevada, quando comparada com a dos núcleos, para que os electrões consigam seguir de forma solidária e quase instantânea o movimento dos núcleos, sendo possível, por este motivo, considerarmos 'congeladas' as posições dos núcleos e resolver o problema, considerando separadamente as duas partes do Hamiltoniano. Usando esta aproximação, passamos então a considerar que os electrões se encontram sob a acção de um potencial electrostático constante no tempo, $V(\vec{r}_i)$, produzido pelos núcleos, de acordo com as suas posições de equilíbrio:

$$H_e = \sum_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + V(\vec{r}_i) \right]$$

1.4.3 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Tal como se referiu na introdução desta secção, Hohenberg e Kohn deram uma contribuição cimeira para o tratamento destes problemas, provando que a densidade de carga poderia ser usada como a variável fundamental na procura da solução para o problema, em detrimento de se tentar procurar directamente as funções de onda dos electrões. Esta contribuição deve-se aos dois teoremas seguintes:

- **Teorema I**

Para qualquer sistema de partículas interactuantes, sob a acção de um potencial externo V_{ext} , este potencial externo V_{ext} , pode ser determinado unicamente pela densidade de carga do estado fundamental, $n_0(\vec{r})$, a menos de uma constante. Uma vez que pode ser estabelecida esta relação de

reciprocidade, a energia total do estado fundamental, E_0 , pode ser escrita como um funcional da densidade $n(\vec{r})$:

$$E[n] = F[n] + \int n(\vec{r})v_{ext}(\vec{r})d(\vec{r}) \quad (1.3)$$

em que $F[n]$, é igualmente um funcional de $n(\vec{r})$, mas não depende de V_{ext} .

• **Teorema II**

A energia total do estado fundamental pode ser obtida *exatamente* usando o funcional (1.3), a partir da determinação do seu mínimo global. A densidade de carga, $n(\vec{r})$, a que corresponde este mínimo global é a densidade de carga do estado fundamental, $n_0(\vec{r})$.

Este segundo teorema, decorrente do primeiro, permite que possamos encontrar a energia e densidade de carga do estado fundamental usando unicamente o funcional (1.3). A veracidade destes dois teoremas pode ser demonstrada a partir do princípio variacional, o qual estabelece que por definição, o estado fundamental de um sistema corresponde ao estado para o qual se obtém a menor energia. Estes dois teoremas estendem este princípio, provando que a densidade de carga do estado fundamental define univocamente este estado, permitindo estabelecer uma relação de 1 para 1 entre a densidade de carga e o potencial externo. A relação estabelecida pelo teorema I encontra-se esquematicamente representada na figura 1.5, bem como, o modo como é possível procurar autoconsistentemente a energia total e densidade de carga do estado fundamental.

O potencial externo total V_{ext} é dado por

$$V_{ext} = \sum_i v_{ext}(\vec{r}_i)$$

e no quadro da aproximação de Born-Oppenheimer consiste no potencial criado pela rede de iões localizados em posições estáticas, e o efeito de algum

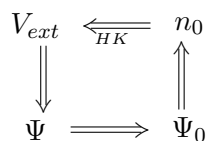


Figura 1.5: Relação de reciprocidade entre n_0 e v_{ext} estabelecida pelo teorema de Hohenberg e Kohn, que permite encontrar autoconsistentemente a energia total e densidade de carga do estado fundamental.

campo externo que se aplique no sistema, podendo-se deste modo, escrever v_{ext} na forma:

$$v_{ext} = \sum_{\mu} v_{i\acute{o}nico}(\vec{r} - \vec{X}_{\mu}) + v_{campo\ externo}$$

No termo correspondente a $F[n]$, incluem-se os termos de energia cinética e interações electrão-electrão que terão de ser expressos um função de n .

Interações electrão-electrão

Termo de Hartree e termo de troca e correlação

As interações electrão-electrão, e as aproximações usadas para descrever estas interações, têm vindo a ser um dos domínios em que mais se tem trabalhado no sentido de tornar possível a resolução de problemas com interações entre muitos corpos. Estas interações incluem a repulsão coulombiana entre os electrões, e efeitos de troca e correlação. Como anteriormente foi referido, não existem ainda funcionais exactos que se possam aplicar na resolução destes problemas, e a sua não existência deve-se aos termos de natureza quântica – termo de troca e termo de correlação – para os quais não se possui uma forma analítica, como funcional da densidade, pelo que têm de ser usadas aproximações, como mais adiante se discute em maior detalhe.

No que respeita à energia envolvida nas interações coulombianas entre os electrões, considera-se que cada electrão se vai mover num potencial electrostático gerado pelo conjunto dos outros electrões. A energia total resulta

da soma da energia de interacção de todos os electrões. Uma vez que se pretende exprimir este termo em função da densidade electrónica, tem-se que:

$$E_{Hartree} = \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r}$$

onde o termo $\frac{1}{2}$ é acrescentado pelo facto de se estar a contar duas vezes esta energia de interacção entre os electrões em \vec{r} e \vec{r}' , quando se integra em $d\vec{r}$ e $d\vec{r}'$. Este termo é habitualmente designado por termo de *Hartree*.

A energia de troca de um sistema de electrões corresponde à redução da energia do sistema electrónico, decorrente da separação espacial entre os electrões com momento angular intrínseco – ‘*spin*’ – paralelo, imposta pela antisimetria da função de onda $\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots)$ que descreve o sistema de electrões. Esta separação, decorrente do princípio de exclusão de Pauli, reduz a energia de interacção coulombiana entre os electrões e pode ser avaliada considerando-se que se trata de uma interacção que envolve os electrões par a par. A partir de uma construção de Ψ_e feita à custa de funções de onda correspondentes a cada um dos electrões $\{\varphi_i\}$, como a que se obtém construindo Ψ_e a partir de um determinante de Slater, este termo pode ser determinado a partir destas funções de onda $\{\varphi_i\}$. Recalculando, usando agora estas funções, a soma da energia de interacção dos electrões com todos os restantes, obtém-se:

$$\begin{aligned} E_{int} &= \langle \Psi_e | \sum_i \sum_j \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} | \Psi_e \rangle & (1.4) \\ &= \frac{e^2}{2} \sum_i \sum_j \iint \frac{\varphi_i^*(\vec{r})\varphi_j^*(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_i(\vec{r})\varphi_j(\vec{r}') d\vec{r}d\vec{r}' \\ &\quad - \frac{e^2}{2} \sum_i \sum_j \iint \frac{\varphi_i^*(\vec{r})\varphi_j^*(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_j(\vec{r})\varphi_i(\vec{r}') d\vec{r}d\vec{r}' \end{aligned}$$

que pode ser escrito mais sucintamente na forma:

$$E_{int} = \frac{e^2}{2} \sum_i \sum_j [(ii|jj) - (ij|ji)] \quad (1.5)$$

em que

$$(ab|cd) = \iint \frac{\varphi_a^*(\vec{r})\varphi_b^*(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_c(\vec{r})\varphi_d(\vec{r}') d\vec{r}d\vec{r}'$$

Uma vez que a densidade de carga em \vec{r} corresponde a: $n(\vec{r}) = \sum_i |\varphi_i(\vec{r})|^2$, pode verificar-se que o primeiro termo da expressão 1.5, $(ii|jj)$, corresponde precisamente ao termo de hartree:

$$E_{Hartree} = \frac{e^2}{2} \sum_i \sum_j (ii|jj) = \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (1.6)$$

O segundo termo, o termo em $(ij|ji)$, corresponde à energia de troca, para a qual contribuem apenas os pares de electrões com 'spin' paralelo, uma vez que $(ij|ji)$ é sempre nulo se considerarmos electrões com 'spin' antiparalelo.

$$E_{troca} = \frac{e^2}{2} \sum_i \sum_j \iint \frac{\varphi_i^*(\vec{r})\varphi_j^*(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_j(\vec{r})\varphi_i(\vec{r}') d\vec{r}d\vec{r}' \quad (1.7)$$

O facto deste termo não poder ser expresso como um funcional da densidade inviabiliza a possibilidade de ser calculado de forma exacta no quadro da teoria do funcional da densidade, pelo que tem de ser incluído no funcional (1.3) usando-se uma aproximação.

Os termos até aqui discutidos – energia cinética, potencial iónico, termo de Hartree e energia de troca –, são os termos que integram o hamiltoniano habitualmente designado por hamiltoniano de Hartree-Fock ¹. Existe ainda um quinto termo que é habitualmente definido usando como referência a energia do estado fundamental obtida com este hamiltoniano, designado por energia de correlação. O aparecimento deste termo deve-se ao facto de ser possível obter uma energia para o estado fundamental do sistema, inferior à que se obtém usando o hamiltoniano de H-F, uma vez que este modelo despreza efeitos de correlação entre os electrões para além dos impostos pelo princípio de exclusão de Pauli.

Como ponto de partida para a compreensão destes efeitos de correlação, pode considerar-se que ao calcularmos a energia electrostática do sistema,

¹Consultar por exemplo [20]

estamos a usar a densidade de carga em cada ponto, que corresponde à quantidade de carga que se encontra em média (temporal) nesse ponto. Contudo, existem correlações no movimento dos electrões, que permitem minimizar a sua energia electrostática. De um ponto de vista clássico, considerando por simplicidade apenas dois electrões num átomo, a energia de correlação corresponderia à energia electrostática ganha pelo sistema, estando os electrões a descrever a sua órbita no mesmo sentido mas mantendo sempre um desfasamento de π na sua posição orbital, relativamente à energia que se obteria se mantivessem um desfasamento arbitrário. Este caso simples ilustra bem o facto de que o cálculo do termo de Hartree, sobre-estimaria a energia electrostática do sistema, sendo necessário entrar-se em linha de conta com o efeito destas correlações. Este termo vai ser mais relevante para os pares de electrões que têm '*spin*' alinhado antiparalelamente, uma vez que no caso dos electrões com '*spin*' orientado paralelamente foi já imposto o princípio de exclusão de Pauli que os mantém afastados.

Este termo não tem uma forma analítica conhecida. No quadro do modelo de H-F, esta energia é definida como a diferença entre a energia obtida usando a função de onda do sistema electrónico Ψ_e , obtida na forma de um determinante de Slater, e a energia que se obteria usando uma combinação linear de muitos destes determinantes. Este método é habitualmente designado por método *configuracional*.

Usando a teoria do funcional da densidade, são usadas aproximações que avaliam conjuntamente a energia de troca e a energia de correlação. Assim, o funcional $F[n]$ que aparece em (1.3), pode ser escrito na forma:

$$F[n] = T[n] + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} + E_{xc}[n]$$

Onde $E_{xc}[n]$ corresponde ao termo de troca e correlação.

1.4.4 Equações de Kohn-Sham

Kohn e Sham propuseram em 1965 uma abordagem diferente aos problemas que envolvem interacções de muitos corpos, tendo como ponto de partida a formulação do problema proposta por Hohenberg e Kohn e o funcional (1.3) da secção anterior. A sua ideia original consistiu em reformular o problema, considerando um sistema auxiliar de partículas, ou pseudo-partículas, independentes, que substituísse o sistema de partículas com interacções. O método auto-consistente que propuseram para resolver o problema, usando este sistema auxiliar, envolve estas pseudo-partículas, que são independentes, mas uma densidade de carga que medeia as interacções e que é igual à densidade de carga associada ao sistema de partículas original no estado fundamental. Esta reformulação assenta em dois pontos:

- A densidade de carga n_0 de um sistema no estado fundamental, pode ser obtida de forma exacta usando um sistema auxiliar de pseudo-partículas independentes.
- O hamiltoniano auxiliar para resolver o problema inclui o termo correspondente à energia cinética e um potencial efectivo v_{ef}^σ que depende da densidade:

$$H_{aux}^\sigma = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{ef}^\sigma$$

Uma vez que consideramos como ponto de partida um sistema sem interacções, podem obter-se orbitais ψ_i^σ para cada electrão separadamente resolvendo as equações:

$$H_{aux}^\sigma \psi_i^\sigma = \epsilon_i \psi_i^\sigma \quad (1.8)$$

aos seus estados próprios e valores próprios. Dispondo destas orbitais, a energia cinética do sistema de partículas independentes pode ser escrita na forma:

$$T = \sum_i^N f_i \left\langle \psi_i^\sigma \left| -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \right| \psi_i^\sigma \right\rangle$$

que pode ser expressa como um funcional da densidade de carga dada por:

$$n = \sum_i^N f_i |\psi_i^\sigma|^2 \quad (1.9)$$

onde f_i corresponde ao estado de ocupação de cada uma das orbitais ψ_i^σ .

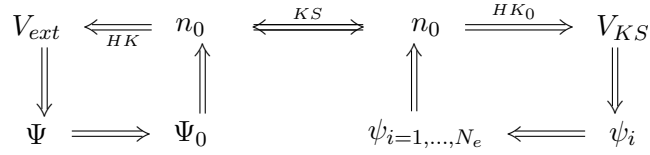


Figura 1.6: Representação esquemática da formulação proposta por Kohn e Sham. O lado direito do esquema – sistema de partículas com interação –, e o lado esquerdo – sistema de pseudo-partículas independentes –, partilham a mesma densidade de carga do estado fundamental.

O potencial efectivo sentido por cada uma das pseudo-partículas inclui o potencial iónico, o termo de Hartree, e um termo de troca e correlação que para além de incorporar os efeitos de troca e correlação discutidos anteriormente, é responsável também pela necessária correcção a fazer relativa à energia cinética, calculada com base no sistema de partículas independentes, relativamente ao sistema de partículas com interacções.

$$v_{ef}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + e \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \quad (1.10)$$

onde o termo de troca e correlação deve ser escrito na forma:

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\vec{r})} \quad (1.11)$$

As equações (1.8),(1.9) e (1.10) são habitualmente designadas pelas equações de Kohn-Sham e podem ser resolvidas auto-consistentemente. Para isso, partindo de uma densidade $n(\vec{r})$ inicial, é necessário construir v_{ef} , resolver (1.8) e determinar uma nova densidade a partir das orbitais ψ_i^σ obtidas. A

energia total pode ser determinada a partir da densidade resultante. A figura 1.7 representa esquematicamente o procedimento usado nestes cálculos.

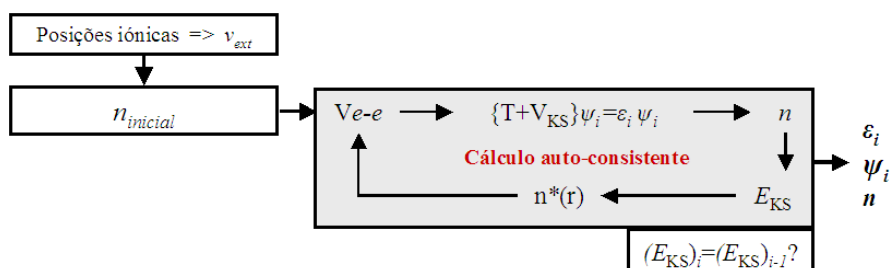


Figura 1.7: Esquema ilustrativo do método autoconsistente usado para resolver as equações de Kohn-Sham, para obter os valores próprios, as funções de onda das pseudo-partículas e a densidade de carga do estado fundamental.

Esta ideia desenvolvida por Kohn e Sham permite tratar, de forma exacta, sistemas de muitas partículas com interações, no estado fundamental, reduzindo o problema a um problema de partículas independentes. No entanto, embora o método seja exacto, carece-se ainda de uma forma para o termo de troca e correlação, que tem de ser aproximado, e como foi já referido, difere do termo homónimo do método de Hartree-Fock, pelo facto de incorporar também um termo de correcção que relaciona o sistema de partículas independentes com o sistema de partículas com interações.

Um dos aspectos que tipicamente se levanta na interpretação dos resultados obtidos resolvendo as equações de Kohn-Sham, prende-se com a determinação do hiato de energia dos compostos isoladores. De um modo geral, nas estruturas de bandas e densidades de estados que se obtêm, o hiato de energia surge subestimado, podendo em alguns casos diferir significativamente dos valores obtidos experimentalmente. O motivo pelo qual se verifica esta discrepância, tem que ver exclusivamente com uma incorrecta determinação da variação da energia de troca e correlação, considerando que se tem electrões a ocupar estados excitados. Na figura 1.8 encontra-se esquematicamente representada a diferença entre o real valor do hiato de energia,

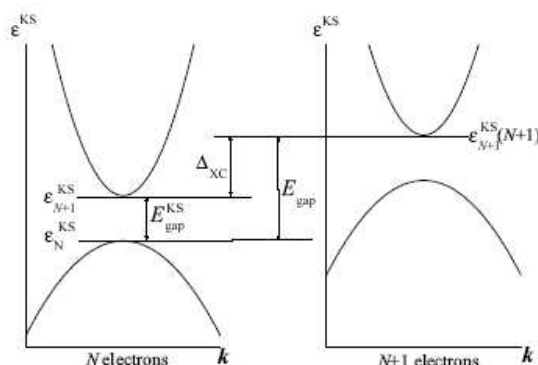


Figura 1.8: Ilustração esquemática das bandas KS HOMO - ϵ_N^{KS} - e LUMO - ϵ_{N+1}^{KS} -, obtidas considerando um sistema com N electrões e N+1 electrões. A descontinuidade no termo E_{xc} , perante a introdução de mais um electrão no sistema, está na base no erro que se obtém entre o valor do hiato de energia calculado e o valor obtido experimentalmente [15].

E_{gap} , e o valor que se obtém nos cálculos E_{gap}^{KS} . No entanto, verifica-se que de um modo geral o termo, Δ_{xc} , não apresenta variações significativas para pontos \vec{k} diferentes, pelo que este efeito se traduz apenas num deslocamento solidário de todos os valores próprios que se encontram acima da energia de Fermi, mantendo as bandas a mesma forma.

Existem várias possibilidades relativamente ao modo como são procuradas e construídas as funções de onda ψ_i^σ . Na sua construção, são muito usadas ondas planas, funções gaussianas, parametrizações de funções atómicas, e diferentes combinações destas bases, consoante se pretende descrever o comportamento de electrões mais localizados ou electrões mais deslocalizados, procurando sempre minimizar o tempo computacional necessário para efectuar os cálculos e obter para o que se pretende: a melhor descrição possível das propriedades electrónicas do composto a estudar. No decurso deste trabalho, foram usados dois tipos de procedimentos para a construção das funções de onda electrónicas: bases de ondas planas, e um método denominado por método dos projectores de ondas aumentadas (PAW - Projector

Augmented Waves), que faz uso simultâneamente de uma base de ondas atômicas e uma base de ondas planas. Na secção seguinte apresenta-se uma pequena introdução relativa ao uso destas bases para a construção das funções de onda dos electrões.

1.4.5 Construção das funções de onda de Kohn-Sham usando ondas planas

Logo na década de sessenta, Kohn e Sham usaram no seu trabalho original uma expansão das funções ψ_i^σ em ondas planas. O uso de uma base de ondas planas corresponde a uma expansão destas funções numa série de Fourier e representa, do ponto de vista algébrico, a opção mais simples, por tirar partido da periodicidade da rede cristalina. Assim, estas funções de onda passam a ser representadas por:

$$\psi_{i,k}^\sigma(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_G a_{k,i}(G) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$$

em que Ω corresponde ao volume do cristal, e \vec{G} são os vectores do espaço recíproco, definidos pela condição de que $\vec{G}\cdot\vec{l} = 2\pi m$, onde \vec{l} são os vectores unitários da rede cristalina em causa e m é um inteiro. Para que ψ_i^σ seja normalizada, é introduzido o factor $\frac{1}{\sqrt{\Omega}}$ e os coeficientes $a_{k,i}$, que são determinados auto-consistentemente, têm de satisfazer a condição:

$$\sum_G |a_{k,i}(G)|^2 = 1$$

Usando esta expansão, as equações de Kohn-Sham podem ser escritas como:

$$\sum_{G'} \left[\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \delta_{GG'} + v_{ef}(\vec{G} - \vec{G}') \right] a_{k,i} = \epsilon_i a_{k,i}$$

Os pontos \vec{k} permitidos são definidos pelas condições fronteira e a sua densidade na zona de Brillouin (BZ) é proporcional ao volume cristalino. Contudo, computacionalmente o número de pontos \vec{k} tratados é muito inferior ao número de pontos \vec{k} permitidos, que considerando um sólido infinito,

seria também infinito. Deste modo, é necessário considerar-se uma rede finita de pontos \vec{k} . A melhor rede a usar depende das simetrias existentes nas estruturas cristalinas em causa e é possível obter-se muito boas aproximações para a energia total do sistema electrónico usando poucos pontos \vec{k} , em particular no caso dos compostos isolantes ou semicondutores. No caso dos compostos metálicos, este é um aspecto mais sensível, pelo facto de ser necessário obter a superfície de Fermi destes compostos com tanta precisão quanto possível, na medida em que separa os estados ocupados dos estados desocupados, o que requer uma malha mais densa de pontos \vec{k} a usar. Existem vários métodos para determinar a melhor rede a usar nos cálculos, que entram em linha de conta com as simetrias da rede cristalina e os pontos em que é possível obter-se integrações exactas fazendo uso das propriedades de funções periódicas [11].

Por este motivo, é necessário que seja previamente efectuado um estudo de convergência da energia total obtida, em função do número de pontos \vec{k} usado nos cálculos, para que seja possível usar-se o menor número destes pontos, compatível com a tolerância que pretendemos para a variação da energia total.

Para além do número de pontos \vec{k} , também é necessário definir-se um outro parâmetro relativamente ao qual deverá ser feito igualmente um estudo de convergência prévio.

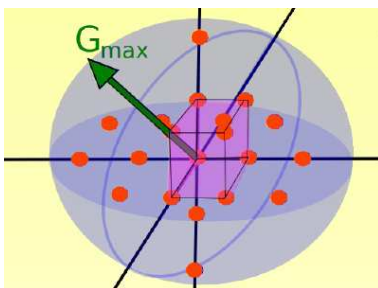


Figura 1.9: Esfera definida no espaço recíproco pela energia cinética máxima das funções que integram a base de ondas planas usada para construir a função de onda dos electrões

Uma vez que vai ser usada uma base finita de funções, é necessário definir-se a energia cinética máxima associada às ondas planas que integram a base de funções usada em cada ponto, dada por $\frac{\hbar^2}{2m}|\vec{k} + G|^2$. O facto de ser usada uma base finita de funções, introduz um erro na energia total calculada, que pode ser minimizado aumentando esta energia de corte. Contudo, como mais adiante se discute, é possível usar métodos que permitem reduzir significativamente o número de ondas planas usado, fazendo uso de pseudopotenciais.

1.4.6 Aproximação L(S)DA para o termo de troca e correlação

Tal como foi referido anteriormente não existe ainda como calcular de forma exacta a energia de troca e correlação. Uma das aproximações mais simples, e ao mesmo tempo mais bem sucedidas, que se usa para estimar este termo é designada por aproximação da densidade local(L(S)DA)². Nesta aproximação a energia de troca e correlação é calculada tomando em consideração apenas a densidade electrónica em cada ponto, e com base nessa densidade electrónica é determinada uma energia de troca e correlação correspondente a um gás homogéneo de electrões, com a densidade electrónica que se tem nesse ponto. Deste modo, o termo de troca e correlação deixa de ser tomado como um funcional da densidade e passa a ser tratado como uma função da densidade, função essa, obtida a partir do comportamento que se obtém para um gás homogéneo de electrões. Assim, este termo passa a ser escrito na forma:

$$E_{xc} = \int n(\vec{r})\epsilon_{xc}(n(\vec{r}))d\vec{r}$$

ou, no caso de um sistema em que se considere a polarização associada ao momento angular intrínseco:

$$E_{xc} = \int n(\vec{r})\epsilon_{xc}(n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r}))d\vec{r}$$

²Local (Spin) Density Approximation

Embora esta aproximação seja uma das soluções mais simples que se encontrou para contornar o problema da determinação da energia de troca e correlação, esta aproximação tem vindo a ser amplamente usada e embora fosse expectável que fosse funcionar exclusivamente com densidades electrónicas que variassem muito lentamente, uma vez que se baseia no comportamento de um gás homogéneo de electrões, a prática tem vindo a provar que é possível obter-se resultados muito satisfatórios num conjunto alargado de materiais, com base no uso desta aproximação.

1.5 Pseudopotenciais

Uma vez que o tempo de cálculo necessário para resolver o sistema de equações de Kohn-Sham autoconsistentemente, depende fortemente do número de ondas planas que é incluído numa base destas funções, usada para construir as funções de ondas dos pseudo-electrões; é frequentemente usada uma aproximação que tem como objectivo a redução do número destas funções necessário para construir as funções de onda que se pretende. São necessárias tantas mais funções, quanto mais rápidas forem as oscilações das funções de onda dos electrões. Por este motivo, as funções de onda que requerem a inclusão de ondas planas correspondentes a energias mais elevadas, são as funções de onda que descrevem os electrões que se encontram fortemente ligados aos núcleos. Por outro lado, embora os electrões de valência apresentem funções de onda correspondentes a estados mais deslocalizados, a construção das suas funções de onda, em regiões próximas do núcleo, requer igualmente o uso de um elevado número de ondas planas, pelo facto de apresentarem rápidas oscilações nesta região, onde o potencial electrostático é elevado, e a energia cinética destes electrões varia rapidamente.

Deste modo, se for possível evitar nos cálculos, a inclusão explícita dos electrões das camadas internas – que não participam nas ligações químicas e na maior parte dos casos não contribuem para as propriedades físicas nem estruturais que os materiais exibem –, e garantir a correcta descrição do

comportamento dos electrões de valência junto ao núcleo, assegurando que fora desta região o comportamento destes electrões é correctamente aproximado; é possível reduzir-se significativamente o número de funções de base usadas nos cálculos, sendo possível, deste modo, reduzir também o tempo de cálculo. O uso de pseudopotenciais nestes cálculos permite justamente proceder a estas duas aproximações: por um lado não ter de construir funções de onda dos electrões mais fortemente ligados aos respectivos núcleos, por outro, aproximar as funções de onda dos electrões de valência nas regiões, junto ao núcleo, em que estas apresentam rápidas oscilações.

A ideia subjacente à construção destes pseudopotenciais consiste em juntar o efeito do núcleo e electrões das camadas internas sobre os electrões de valência, e determinar qual o potencial com o qual, na ausência do núcleo e electrões das camadas internas, se obtém, para os electrões de valência, fora da região do núcleo, o mesmo comportamento que se observa com a inclusão de todos electrões e núcleo. O uso deste pseudopotencial nas equações K-S, deverá conduzir a pseudo-funções de onda que não apresentam nodos e têm um comportamento suave na região próxima do núcleo.

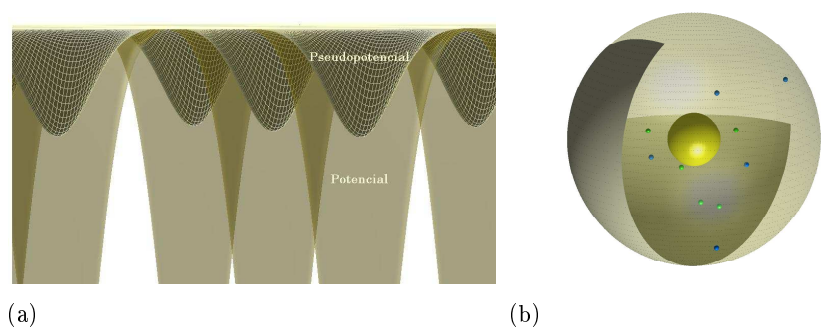


Figura 1.10: **(a)** Ilustração esquemática do potencial e pseudopotencial iónicos do ponto de vista dos electrões de valência. Fora da região dos núcleos o potencial e pseudopotencial coincidem. Na região próxima dos núcleos o pseudopotencial é suavizado e não diverge. **(b)** O pseudopotencial é construído juntando o efeito dos potenciais associados ao núcleo e electrões das camadas internas. As funções de onda e pseudofunções de onda vão diferir apenas dentro de uma esfera fixada por r_{cl} .

A construção de pseudopotenciais [22] pode seguir diferentes metodologias. No entanto, de um modo geral, estes pseudopotenciais são gerados com base em cálculos atômicos nos quais se considera a totalidade dos electrões e se resolve autoconsistentemente as equações K-S, com a forma:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V[\rho; r] \right] r R_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} r R_{nl}(r) \quad (1.12)$$

onde $V[\rho; r]$ corresponde ao potencial a um electrão e é escrito na forma:

$$V[\rho; r] = -\frac{Z}{r} + V_H[\rho; r] + V_{xc}(\rho(r)) \quad (1.13)$$

R_{nl} são as funções de onda dos estados ocupados, V_H é o potencial de Hartree e V_{xc} é o potencial de troca e correlação, para o qual tem de ser usada a mesma aproximação que se vai usar nos cálculos para determinação das pseudofunções de onda e pseudopotencial, bem como nos cálculos em sólidos em que se faça uso do pseudopotencial gerado.

Os pseudopotenciais devem ser construídos de forma a que as pseudofunções de onda dos electrões de valência, calculadas a partir do pseudopotencial, satisfaçam vários critérios. As funções de onda e pseudofunções de onda devem coincidir a partir de uma dada distância ao núcleo, r_{cl} , previamente fixada e que define a região em que as funções de onda dos electrões de valência serão aproximadas por funções mais suaves.

$$R_{nl} = R_{nl}^{PP} \quad r \geq r_{cl}$$

e, uma vez que nesta interface se pretende também que as derivadas de primeira ordem das pseudofunções de onda sejam contínuas, usa-se, em geral, a condição de que a derivada do logaritmo das funções de onda e pseudofunções de onda, devam coincidir fora da esfera, verificando-se simultaneamente a continuidade das pseudofunções de onda.

$$\frac{d}{dr} [\log(R_{nl})] = \frac{d}{dr} [\log(R_{nl}^{PP})] \quad r \geq r_{cl}$$

Por outro lado, a carga contida no volume esférico definido por r_{cl} deve também ser a mesma quando calculada a partir do integral do modulo quadrado

das funções de onda e pseudofunções de onda, isto é:

$$\int_0^{r_{cl}} |rR_{nl}|^2 dr = \int_0^{r_{cl}} |rR_{nl}^{PP}|^2 dr$$

Esta condição define os pseudopotenciais habitualmente designados por '*norm-conserving pseudopotentials*', e permite garantir que de facto as funções de onda e pseudofunções de onda possam coincidir para $r \geq r_{cl}$, uma vez que são normalizadas, e não cumprindo com a condição de conservação da norma, têm necessariamente de apresentar diferenças, ainda que residuais. Outra das condições essenciais que um pseudopotencial terá de garantir é que os valores próprios obtidos sejam os mesmos que se obtêm considerando a totalidade dos electrões.

Uma vez definidas a forma em que se vai procurar o pseudopotencial e a forma como são escritas as pseudofunções de onda, pode obter-se um pseudopotencial para cada um dos electrões considerados como electrões de valência, por inversão das equações de K-S.

$$V_{bld,nl}^{PP} = \varepsilon_{nl} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_{nl}^{PP}} \frac{d^2}{dr^2} [rR_{nl}^{PP}]$$

O potencial $V_{bld,nl}^{PP}$ obtido deste modo, consiste num potencial 'blindado', no qual são incluídas as contribuições electrão-electrão. Contudo, sendo estas contribuições dependentes da densidade electrónica, e portanto, do contexto específico em que se irá encontrar o ião quando inserido num sólido, estas contribuições são subtraídas ao potencial calculado e avaliadas autoconsistentemente nos cálculos em sólidos, em que o pseudopotencial venha a ser usado. Deste modo, o pseudopotencial pretendido e que representa uma aproximação do potencial iónico sentido pelos electrões de valência, corresponde a:

$$V_{inico,nl}^{PP} = V_{bld,nl}^{PP} - V_H^{PP} - V_{xc}^{PP}$$

A qualidade de um pseudopotencial depende do quão suave é o seu comportamento na vizinhança do núcleo, por um lado, por outro, pelo modo como reproduz correctamente a variação do comportamento dos electrões

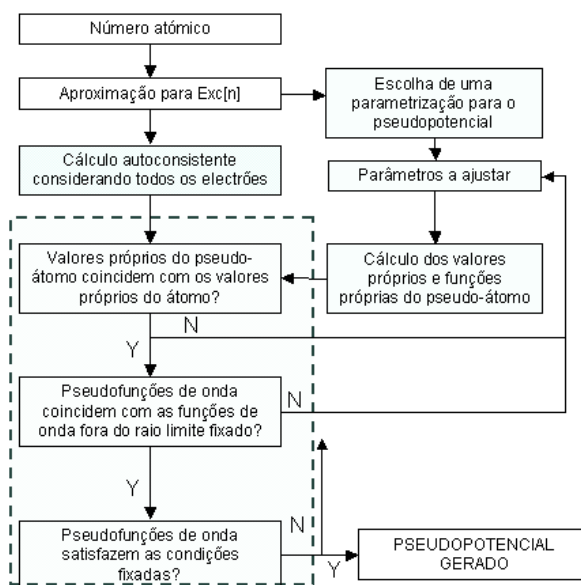


Figura 1.11: Esquema ilustrativo do procedimento usado na construção de pseudopotenciais

de valência, quando se passa de um sistema composto por um único átomo isolado, para um sólido. Este último aspecto define a *transferabilidade* de um pseudopotencial.

A otimização destes dois parâmetros não é, contudo, trivial, pelo facto do aumento da transferabilidade dos pseudopotenciais envolver, em geral, a escolha de raios, r_{cl} , menores e se obter desse modo pseudopotenciais menos suaves. Por outro lado, a escolha de r_{cl} , encontra-se limitada pela posição do nodo mais distante do núcleo de cada função de onda que se vai aproximar, uma vez que se pretende construir pseudofunções de onda que não tenham nodos e permitam, deste modo, a obtenção de pseudopotenciais suaves. O teste mais usado para garantir e avaliar a transferabilidade dos pseudopotenciais, consiste em testar a igualdade das derivadas do logaritmo das funções de onda e pseudofunções de onda, fazendo variar o valor próprio ε_{nl} associado

à orbital em causa, dentro de uma certa vizinhança de ε_{nl} .

$$\frac{1}{R_{nl}^{PP}(r, \varepsilon_{nl\pm\delta})} \frac{dR_{nl}^{PP}(r, \varepsilon_{nl\pm\delta})}{dr} = \frac{1}{R_{nl}(r, \varepsilon_{nl\pm\delta})} \frac{dR_{nl}(r, \varepsilon_{nl\pm\delta})}{dr} \quad (1.14)$$

Este teste permite verificar se perante uma alteração dos valores próprios dentro de uma certa vizinhança em torno de ε_{nl} , se obtém uma variação idêntica nas funções de onda e pseudofunções de onda. Esta variação de ε_{nl} pretende simular as variações que se observam nos valores próprios obtidos no contexto de um sólido. Contudo, os termos de Hartree e troca e correlação são mantidos inalterados, ao contrário do que acontece se se usar o pseudopotencial nos cálculos efectuados num sólido. Por este motivo, o teste efectuado ao comportamento da derivada do logaritmo das pseudofunções de onda, não constitui um critério absoluto relativo à qualidade dos pseudopotenciais. Por outro lado, quando átomos isolados passam a estar em condições de interagir são criados novos estados com diferentes valores próprios e em muitos casos ocorre uma transferência de carga importante entre átomos. Uma vez que o valor próprio associado a um dado estado é dado pela variação da energia total com a ocupação desse estado, a variação das funções de onda, dos valores próprios e estados de ocupação, estão todos interligados. Avaliando unicamente o comportamento das derivadas do logaritmo das pseudofunções de onda, garante-se que perante a mesma alteração num dado valor próprio, a função de onda e pseudofunção de onda, que descrevem o estado associado a esse valor próprio, variam do mesmo modo, no entanto, a correcta variação dos valores próprios não é avaliada.

Por este motivo, M. Teter [16] propôs uma condição adicional na construção de pseudopotenciais, especialmente indicada no caso de pseudopotenciais a ser usados em cálculos efectuados sobre óxidos. A condição introduzida visa uma correcta reprodução da alteração dos valores próprios quando se passa de um sistema de um átomo isolado para um sólido. Esta condição baseia-se no conceito de '*chemical hardness*' definido como um meio da se-

gunda derivada da energia total em ordem ao número de electrões.

$$\eta = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial n^2}$$

Uma vez que o valor próprio ε_i corresponde à derivada da energia total relativamente ao estado de ocupação de i , f_i , e que η corresponde a uma medida da segunda derivada da energia total relativamente à ocupação de qualquer estado, pode escrever-se η , na forma de uma matriz que relaciona a alteração dos valores próprios com a variação na ocupação de qualquer estado, isto é:

$$\eta_{ij} = \frac{1}{2} \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial f_j}$$

Se escrevermos a densidade electrónica, ρ , na forma:

$$\rho = \sum_j f_j \rho_j$$

de onde se obtém que $\frac{\partial}{\partial f_j} = \rho_j \frac{\partial}{\partial \rho}$, torna-se mais evidente o facto de uma alteração na ocupação de um dado estado j , corresponder a uma alteração na densidade electrónica, que através dos termos de interacção electrostática, V_H , e de troca e correlação, V_{xc} , implica uma variação nos valores próprios dos restantes estados i . Pelo que, os elementos não diagonais da matriz η_{ij} , não têm de ser nulos e em geral não são nulos. A condição introduzida por Teter, '*hardness conserving condition*', consiste na procura de pseudopotenciais para os quais se obtenha para o pseudoátomo a mesma matriz η_{ij} que se obtém para o átomo, isto é, nos cálculos em que se inclui a totalidade dos electrões. Nos cálculos efectuados ao longo deste trabalho, no $BaTiO_3$, o uso de pseudopotenciais construídos incluindo esta condição, revelou-se essencial.

1.6 LSDA+U e PAW

Como se referiu anteriormente, a aproximação LDA tem-se revelado uma aproximação muito bem sucedida em muitos e diversos contextos. Há no

entanto casos em que esta aproximação não tem conduzido a resultados correctos e por este motivo foi desenvolvida uma extensão desta aproximação. A aproximação LSDA+U permite que se introduza um termo de correlação específica para a descrição do comportamento de electrões provenientes de orbitais de que se considere que a aproximação LDA esteja a subestimar este termo. Para que tal seja possível, é contudo necessário abandonar uma representação dos electrões efectuada usando exclusivamente ondas planas e, portanto, o uso de pseudopotenciais obtidos tal como se descreve na secção de pseudopotenciais da introdução do presente trabalho. No *'software'* usado no desenvolvimento deste trabalho [1] a aproximação LSDA+U foi implementada usando o método da projecção de ondas aumentadas. Nos próximos parágrafos apresenta-se alguns aspectos explanatórios do essencial do método da projecção de ondas aumentadas, bem como algumas considerações respeitantes à aproximação LSDA+U, no entanto, para maior detalhe sobre cada um dos tópicos podem ser consultadas as referências: [6], [12], [10], sobre o método da projecção de ondas aumentadas e [2] e [5], sobre LSDA+U.

PAW

Este método foi proposto por Blöchl em 1994 [6] e consiste numa abordagem que se encontra a meio caminho, entre a representação dos electrões fazendo uso de formas analíticas para as suas funções de onda, correspondentes a orbitais s, p, d ou f; e o uso de pseudopotenciais e bases de ondas planas; sendo que cada um destes métodos apresenta vantagens. No método da projecção de ondas aumentadas, o espaço é dividido em regiões em torno de cada núcleo, e as regiões correspondentes ao restante espaço que se encontra nos interstícios das regiões nucleares. No que toca ao espaço que se encontra nos interstícios das regiões de aumento, são usadas exclusivamente ondas planas para construir as funções de onda electrónicas. No caso das regiões de aumento as funções de onda, $|\psi\rangle$, são obtidas com base numa transformação

linear proposta por Blöchl, que permite reconstruir as funções de onda dos electrões a partir de pseudo funções de onda, $|\tilde{\psi}\rangle$, mais suaves na região do núcleo, e coincidentes com as funções de onda na região exterior à região de aumento. Esta transformação linear, pode ser escrita como:

$$T = 1 + \sum (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i| \quad (1.15)$$

e é definida como sendo a transformação que uma vez aplicada a uma pseudo função de onda, permite recuperar a função de onda associada a essa pseudo função de onda.

$$|\psi\rangle = T|\tilde{\psi}\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i| \tilde{\psi}\rangle \quad (1.16)$$

As funções $|\phi_i\rangle$ e $|\tilde{\phi}_i\rangle$ são as funções de onda parciais e pseudo funções de onda parciais com as quais se pode expandir $|\psi\rangle$ e $|\tilde{\psi}\rangle$ como combinações lineares em que os coeficientes destas expansões são os mesmos para os dois casos.

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \sum |\phi_i\rangle c_i \\ |\tilde{\psi}\rangle &= \sum |\tilde{\phi}_i\rangle c_i \end{aligned}$$

e $\langle \tilde{p}_i|$ são projectores localizados, tais que, no interior da zona de aumento:

$$c_i = \langle \tilde{p}_i| \tilde{\psi}\rangle$$

Na figura 1.12 apresenta-se um esquema ilustrativo do modo como se pretende encontrar as funções de onda que descrevem os electrões, usando esta abordagem. Durante os cálculos auto-consistentes, as quantidades $|\tilde{\phi}_i\rangle$, $|\phi_i\rangle$ e $\langle \tilde{p}_i|$, permanecem constantes, uma vez que dependem apenas do ião que se está a considerar, e procura-se determinar $|\tilde{\psi}\rangle$, que fora da região de aumento corresponde à função de onda dos electrões em questão, e no interior da região de aumento, permite reconstruir as funções de onda electrónicas e subtrair a contribuição de $|\tilde{\psi}\rangle$, nesta região. Podem então definir-se três densidades diferentes que compõem $n(r)$:

$$n(r) = \tilde{n}(r) + n_{r.aumento}(r) - \tilde{n}_{r.aumento}(r) \quad (1.17)$$

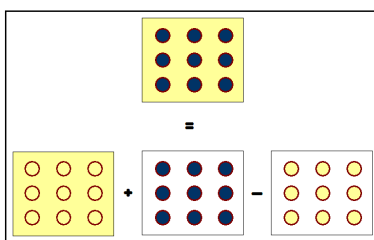


Figura 1.12: Esquema ilustrativo da transformação linear T proposta por Blöchl, que está na base do método da projecção de ondas aumentadas

Como a densidade de pontos \vec{k} necessários para descrever correctamente as funções de onda electrónicas na região de aumento é significativamente superior à densidade de pontos \vec{k} necessários para descrever a região intersticial, é usada uma segunda grelha de pontos \vec{k} , radial, na região de aumento, relativamente à qual, na proposta original de Blöchl, e também no modo como foi implementado este método no 'software' usado neste trabalho, as funções de onda parciais e pseudo-funções de onda parciais, são expandidas em ondas planas e multiplicadas por esféricas harmónicas. O mesmo procedimento é usado para determinar os projectores que depois são usados durante os cálculos auto-consistentes.

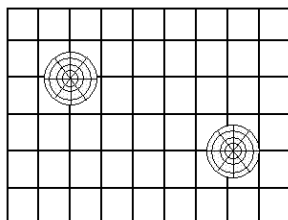


Figura 1.13: Representação ilustrativa das duas redes de amostragem usadas no método PAW

Também aqui, o efeito da presença dos electrões de camadas internas, que se considere que não desempenham nenhum papel na determinação das propriedades electrónicas dos materiais, por possuírem energias demasiado

baixas e não participarem nas ligações químicas, é representado pelo uso de um pseudo-potencial iónico, que pressupõe um congelamento das suas funções de onda e consequentemente da densidade electrónica que lhes está associada.

Em suma, o método da projecção de ondas aumentadas, permite procurar as funções de onda dos electrões, fazendo uso de uma grelha de amostragem do espaço recíproco que requer menos pontos, à qual se sobrepõe uma segunda rede, localizada apenas em torno dos iões; e permite que, beneficiando do uso de pseudo-funções de onda, mais suaves na região do núcleo, seja possível reconstituir as funções de onda que se obteriam não usando estas funções 'suavizadas' e considerando todos os electrões como electrões de valência, através de projectores, previamente determinados. Uma vez que no interior das regiões de aumento as funções de onda electrónicas são representadas pelo produto de uma expansão em ondas planas, numa rede radial, por esféricas harmónicas, é possível, tal como se pretendia no decurso deste trabalho, tratar de forma diferenciada electrões *s*, *p*, *d*, *f*, ou *d*.

L(S)DA+U

Embora a aproximação LDA funcione de forma satisfatória em muitos casos, existem porém alguns sistemas em que esta aproximação tem vindo a falhar. Entre estes sistemas incluem-se os óxidos de metais de transição, cujas propriedades electrónicas são em geral determinadas pelas bandas formadas por electrões *d*, do metal de transição, que, apresentando um elevado grau de localização espacial possuem, por isso, um comportamento fortemente correlacionado. A aproximação LDA, pelo facto de se basear no comportamento de um gás de electrões homogéneo, tem vindo a não descrever correctamente estes sistemas. Na tabela 1.2 apresentam-se vários exemplos de óxidos para os quais se obtém, usando LDA, um comportamento metálico, ou para os quais se obtém valores para o hiato de energia muito inferiores aos que se medem experimentalmente, e que têm a vindo a ser correctamente descritos

usando a aproximação de que se apresenta aqui uma pequena introdução: LDA+U.

	E_{LDA}	E_{LDA+U}	E_{exp}	m_{LDA}	m_{LDA+U}	m_{exp}
<i>CaCuO₂</i>	0.0	2.1	1.5	0.0	0.66	0.51
<i>CuO</i>	0.0	1.9	1.4	0.0	0.74	0.65
<i>NiO</i>	0.2	3.1	4.3 / 4.0	1.0	1.59	1.77 / 1.64 / 1.90
<i>CoO</i>	0.0	3.2	2.4	2.3	2.63	3.35 / 3.8
<i>FeO</i>	0.0	3.2	2.4	3.4	3.62	3.32
<i>MnO</i>	0.8	3.5	3.6-3.8	4.4	4.61	4.79 / 4.58

Tabela 1.2: Comparação de resultados obtidos para o hiato de energia - E em eV - e momento magnético m em μ_B , usando LDA e LDA+U, com os resultados obtidos experimentalmente. Tabela retirada da referência [3]

Uma classe alargada de sistemas em que a inclusão destes efeitos de correlação se revela cimeira para descrever as propriedades que apresentam, são os chamados isoladores de Hubbard-Mott e os isoladores por transferência de carga. Para a descrição deste tipo de sistemas foram desenvolvidos modelos, como o modelo de Hubbard ou de Anderson, nos quais se inclui explicitamente um termo que contempla a energia de interacção local ou quasi-atômica, destes electrões provenientes de orbitais com uma localização espacial mais pronunciada. Nas figuras 1.15 está ilustrada a diferença que se tem na origem do comportamento isolador para os dois casos. O termo de Hubbard U é definido, para o caso de uma banda d como sendo:

$$U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n)$$

e corresponde ao aumento da energia de repulsão electrostática associada à passagem de um electrão de uma orbital d com n electrões para outra orbital d , igualmente com n electrões. Na figura 1.14 encontra-se representada a diferença que se pretende contemplar com a introdução do termo de Hubbard.

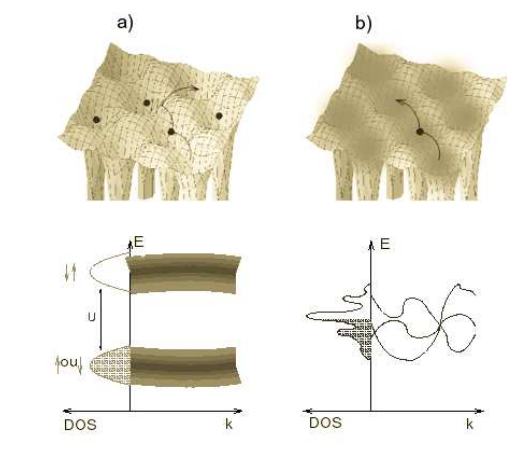


Figura 1.14: Figura ilustrativa da diferença no modo como é descrito um sistema com efeitos de correlação importantes, considerando para o cálculo da repulsão electrostática entre os electrões fortemente correlacionados, uma densidade média de carga.

Do lado esquerdo da figura tem-se um sistema que apresenta efeitos de correlação específica importantes e a respectiva densidade de estados. À direita tem-se o resultado que se obtém no caso das interacções electrão-electrão deste sistema serem descritas com base numa aproximação de campo médio, e, no que toca aos efeitos de troca e correlação, usando LDA, que tal como foi já descrito, se baseia numa avaliação local do que seria o comportamento de um gás de electrões homogéneo, baseada na densidade electrónica média nesse ponto. Como na presente situação se pretende tratar um sistema que apresenta estes efeitos de correlação mais pronunciados, e não obstante desse facto, se pretende manter um tratamento das interacções electrão-electrão, usando uma aproximação de campo médio e LDA, é introduzida esta constante de interacção adicional. Uma vez que a inclusão deste termo representa um o custo energético acrescido para a coexistência de electrões no mesmo sitio da rede, verifica-se, com a sua inclusão, um efeito de localização sobre os electrões provenientes destas orbitais, uma vez que ocorre uma redução nos saltos electrónicos para diferentes sítios da rede. Por outro lado, o facto da coexistência de dois electrões na mesma orbital ser nestes casos energética-

mente mais desfavorável, observa-se uma divisão da banda que seria formada por electrões provenientes destas orbitais atômicas, formando-se duas bandas que distam entre si uma energia U . No caso dos óxidos em que a abertura deste hiato de energia está na base do comportamento isolador que apresentam, de acordo com a posição relativa das bandas formadas por electrões p e d , obtém-se um isolador de Hubbard-Mott ou um isolador por transferência de carga. Na figura 1.15 está representada a densidades de estados que se

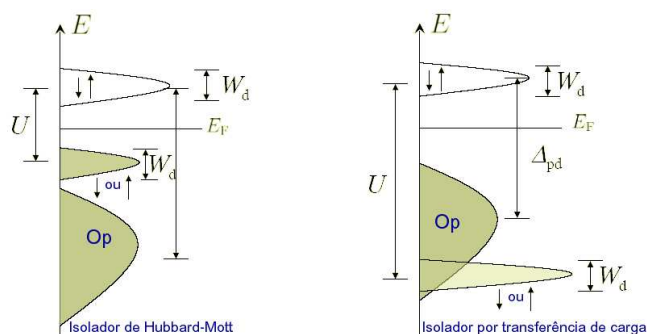


Figura 1.15: Esquema ilustrativo da diferença entre um isolador de Hubbard-Mott e um isolador por transferência de carga.

obtém para cada um destes casos.

Parte II

Resultados

Capítulo 2

Estado fundamental do $BaTiO_3$

O trabalho foi iniciado pela caracterização do estado fundamental da estrutura cúbica do $BaTiO_3$. Durante a realização desta fase do trabalho, pelo facto de se ter verificado que os pseudopotenciais com os quais foi iniciado este estudo, não reproduziam a instabilidade ferroelétrica do $BaTiO_3$, houve necessidade de se recorrer a pseudopotenciais mais adequados, pelo que, uma parte dos resultados que aqui se apresentam correspondem também a um estudo comparativo entre o que se obteve usando os dois tipos de pseudopotenciais: pseudopotenciais gerados com o esquema proposto por Troullier-Martins [22] e pseudopotenciais gerados pelo esquema proposto por Teter [16].

Estes últimos pseudopotenciais diferem dos primeiros essencialmente em dois aspectos:

- São considerados no cálculo, como electrões de valência, estados de mais baixa energia, designadamente, $Ba5s$, $Ti3p$, $Ti3s$.
- Estes pseudopotenciais são especialmente indicados para óxidos, nos quais existe em geral uma transferência de carga significativa entre os iões, uma vez que incorporam a condição adicional proposta por Teter - condição de 'chemical hardness' -, já discutida no primeiro capítulo.

Após os necessários estudos de convergência, quanto ao número de ondas planas a usar e o número de pontos \vec{k} necessários para a malha de amostragem do espaço recíproco, procedeu-se à optimização do parâmetro de rede da estrutura. O parâmetro de rede de equilíbrio pode ser determinado, sendo

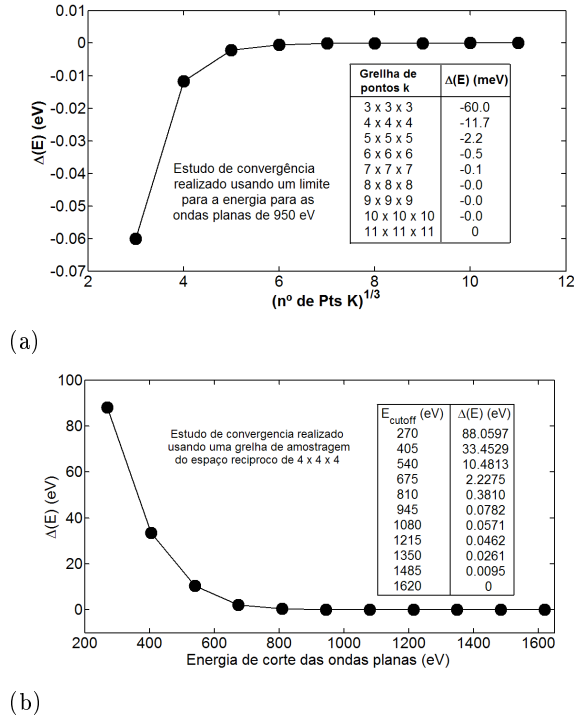


Figura 2.1: (a) - Estudo de convergência relativo ao número de pontos k necessários para a amostragem da zona de Brillouin. (b) - Estudo de convergência relativo à energia máxima das ondas planas que integram a base usada.

(Em ambos os casos foi considerada a variação de energia obtida com cada um dos cálculos efectuados relativamente ao cálculo computacionalmente mais exigente, correspondente ao último ponto de cada um dos gráficos)

aquele a que corresponde a menor energia, fixando uma mesma grelha de amostragem do espaço recíproco e a energia de corte das ondas planas usadas no cálculo. Realizaram-se cálculos fazendo variar o parâmetro de rede

e verificou-se o modo como varia a energia total do sistema usando pseudopotenciais gerados pelo esquema Troullier-Martins [22] e pseudopotenciais gerados pelo esquema proposto por Teter [16]. Os electrões considerados no cálculo como electrões de valência encontram-se indicados na tabela 2.1 para cada um dos casos.

Ião	Troullier-Martins		Teter			
<i>O</i>	$2s^2$	$2p^4$	$2s^2$	$2p^4$		
<i>Ti</i>	$3d^2$	$4s^2$	$3s^2$	$3p^6$	$3d^2$	$4s^2$
<i>Ba</i>	$5p^6$	$6s^2$	$5s^2$	$5p^6$	$6s^2$	

Tabela 2.1: Electrões considerados na geração dos pseudopotenciais como electrões de valência

De acordo com os resultados, obteve-se um parâmetro de rede de $a = 4.15$ Å, usando os pseudopotenciais de Troullier-Martins e $a = 3.95$ Å, usando os pseudopotenciais de Teter. Com base no parâmetro de rede experimental, que é de $a = 4.00$ Å, verifica-se que se tem, no primeiro caso, um erro de cerca de 3.7 % e no segundo caso um erro de cerca de 1.3 %. Os desvios que se obtiveram em ambos os casos são da ordem do erro que é referido noutros cálculos efectuados, usando pseudopotenciais e LDA. Salienta-se contudo que no caso do parâmetro rede determinado usando os pseudopotenciais gerados pelo esquema de Troullier-Martins obteve-se um valor superior ao valor experimental, ao contrário do que de um modo geral acontece.

No entanto, uma vez que o comportamento ferroeléctrico nos materiais depende fortemente do volume da célula unitária, para que fosse possível observar-se a existência de uma instabilidade estrutural neste composto, conducente ao aparecimento dos momentos dipolares eléctricos permanentes que apresenta, usou-se o parâmetro de rede determinado experimentalmente, que é de $a=4,00$ Å. As posições iónicas usadas para construir a célula cúbica protótipo (de mais alta simetria), foram, em coordenadas reduzidas:

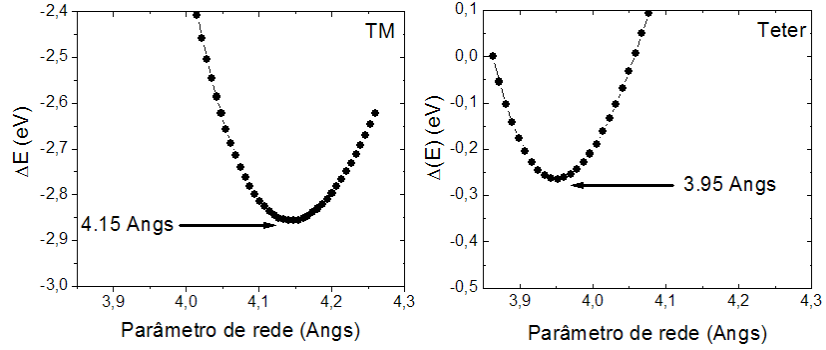


Figura 2.2: Variação da energia total com o parâmetro de rede.
 (esquerda: pseudopotenciais Troullier-Martins - direita: pseudopotenciais Teter)

$$Ba : (0.0 , 0.0 , 0.0)$$

$$Ti : (0.5 , 0.5 , 0.5)$$

$$O_1 : (0.5 , 0.5 , 0.0)$$

$$O_2 : (0.5 , 0.0 , 0.5)$$

$$O_3 : (0.0 , 0.5 , 0.5)$$

banda	Largura de banda (eV)	Integral DOS (electrões)
O_{2s}	1.33	6
Ba_{5p}	1.17	6
O_{2p}/Ti_{3d}	4.90	18

Tabela 2.2: Larguras de banda

De acordo com a estrutura de bandas calculada, obteve-se um hiato de energia indirecto de 1.73 eV, ao longo de $(R \rightarrow G)$, e um hiato directo $(G \rightarrow G)$ de 1.76 eV. O valor do hiato obtido é significativamente inferior ao valor obtido por Manuel Cardona [13] a partir do espectro de absorção do $BaTiO_3$, determinado experimentalmente, que é cerca de 3.2 eV $(G \rightarrow G)$, para a fase cúbica. Contudo, como foi já referido no capítulo de introdução, esta discrepância obtida em cálculos DFT é já bem conhecida. A partir do

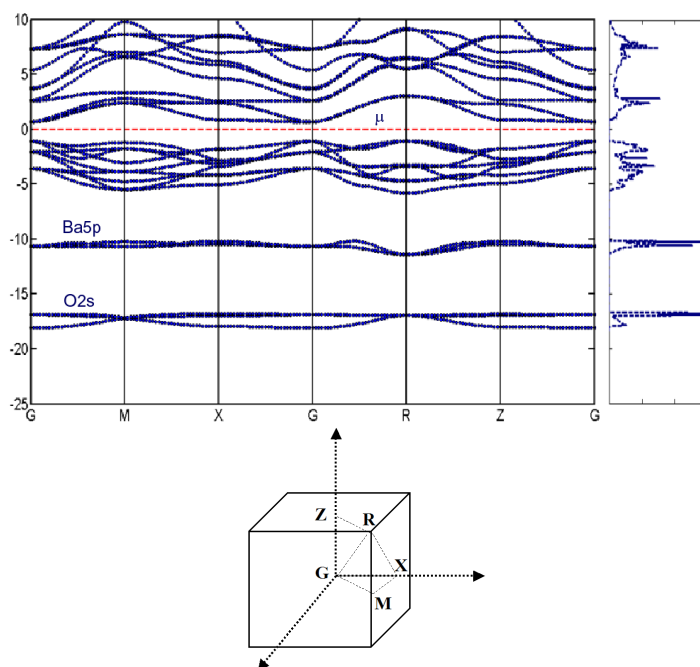


Figura 2.3: (a) Estrutura de Bandas e densidade de estados $BaTiO_3$ (b) Zona de Brillouin para a fase cúbica do $BaTiO_3$

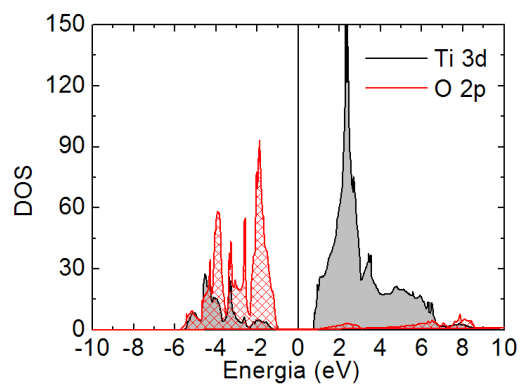


Figura 2.4: Densidade de estados parcial para as bandas Ti 3d e O 2p

integral da densidade de estados pode ainda verificar-se que os 2 electrões correspondentes às orbitais 6s do Ba, bem como os electrões 4s do Ti, passam

a ocupar a banda O2p-Ti3d, uma vez que se encontram nesta banda 18 electrões.

Na figura 2.5 encontra-se representada a estrutura de bandas obtida com os pseudopotenciais gerados a partir do esquema de Teter [16].

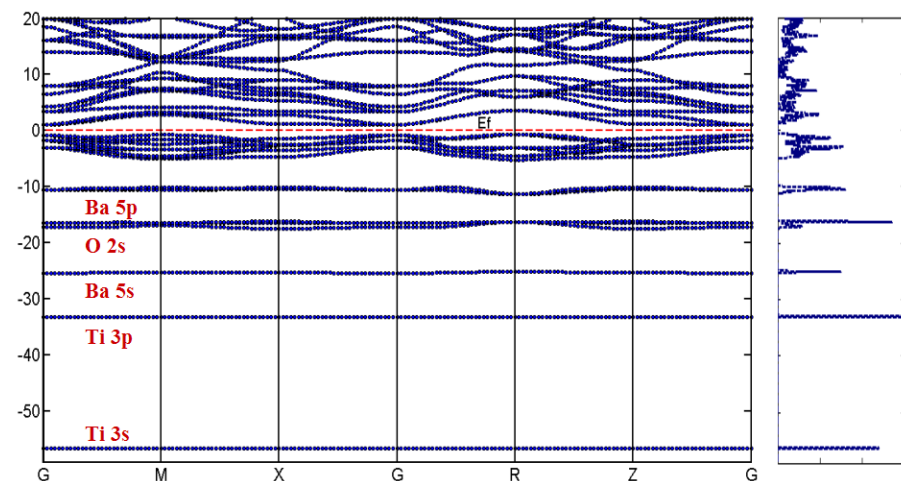


Figura 2.5: Estrutura de bandas e densidade de estados obtidos com pseudopotenciais gerados usando o esquema proposto por Teter [16]

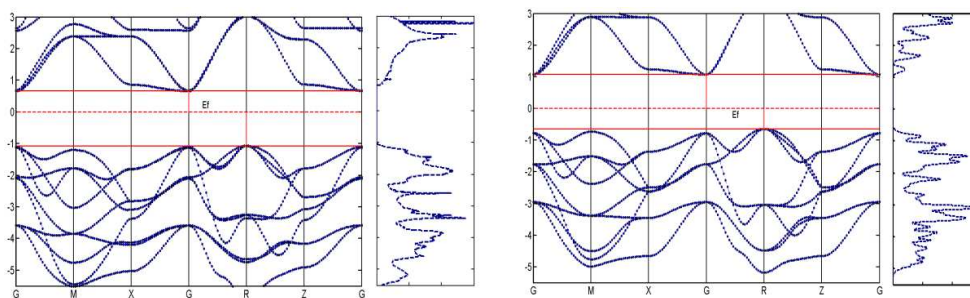


Figura 2.6: Comparação da estrutura de bandas e densidade de estados, junto ao nível de Fermi, obtidas com os dois tipos pseudopotenciais. (Esquerda : Troullier-Martins - Direita : Teter)

A estrutura de bandas obtida, bem como a densidade de estados, não diferem significativamente dos resultados obtidos com os outros pseudopo-

tenciais, para as bandas que tinham sido já previamente incluídas nos cálculos. Observa-se, no entanto, uma ligeira diminuição na largura de banda formada pela hibridação das orbitais 2p do O e 3d do Ti , que passa agora a 4.72 eV, tendo diminuído cerca de 3.7 %. No que respeita ao valor do hiato de energia as diferenças obtidas são ainda menos significativas.

A partir das estruturas de bandas obtidas pode verificar-se que este composto exhibe um carácter misto quanto à transferência de carga envolvida nas ligações químicas estabelecidas, verificando-se a existência de uma ligação com carácter claramente covalente entre os átomos de Ti e O , devida à forte hibridação das orbitais 3d do Ti e 2p do O , evidenciada pela dispersão que se observa na estrutura de bandas. Através da densidade de estados parcial, que se mostra na figura 2.4, pode ainda verificar-se que a banda formada pelos electrões provenientes destas orbitais, inclui electrões cujas funções de onda conservam um carácter 'd', não se tendo por isso uma transferência completa dos 2 electrões 3d do Ti para os O , como se esperava obter num sólido iónico. Por outro lado, os dois electrões provenientes da orbital 6s do Ba , bem como os electrões provenientes das orbitais 4s do Ti , são transferidos para os O , ficando estas bandas vazias. As restantes bandas ocupadas encontram-se bem separadas e apresentam uma dispersão quase nula.

Para verificar a possibilidade de se reproduzir a instabilidade ferroelétrica no $BaTiO_3$, usou-se um procedimento análogo ao descrito por Ghosez [8]. A metodologia usada consiste em fixar a estrutura cúbica da célula unitária, assim como o seu volume, induzir progressivamente uma distorção nas posições iónicas, e avaliar a variação da energia total do sistema. O objectivo é verificar se as posições iónicas correspondentes às posições de alta simetria, correspondem à configuração para a qual se obtém a menor energia. Um dos motivos pelo qual foi adoptada esta metodologia é o facto de ser computacionalmente muito menos exigente do que uma abordagem que passasse por explorar toda a paisagem energética resultante da variação das posições iónicas de todos os iões. Por outro lado, o facto de se observar

experimentalmente que a transição de fase, da fase cúbica para a fase tetragonal (ferroelétrica), é acompanhada pelo 'softening' de um fonão ($\omega \rightarrow 0$), sugere que seja testado um padrão de distorção, conforme se efectuou.

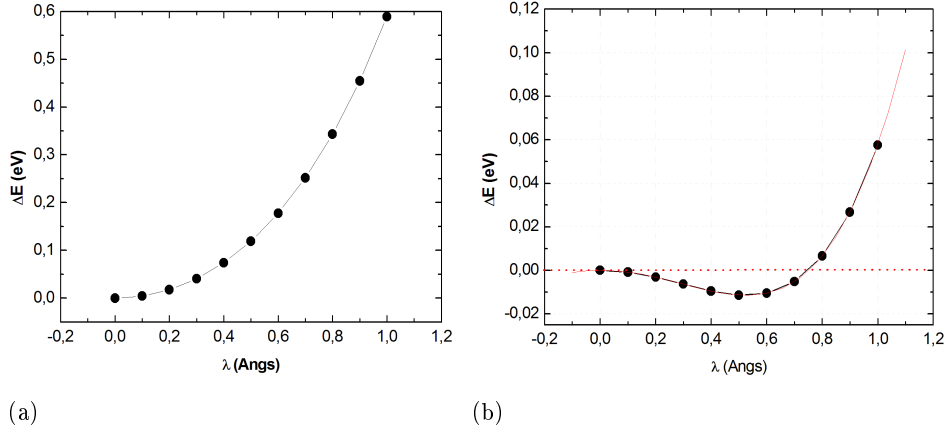


Figura 2.7: Variação da energia total com a amplitude do vector de distorção λ . A direcção testada foi a direcção $\langle 001 \rangle$ e o vector de distorção λ corresponde a um deslocamento relativo dos vários iões, tal que $\lambda = 1$ corresponde a uma variação das posições iónicas segundo $\langle 001 \rangle$ de:

$$\delta(Ba) = -0.002 ; \delta(Ti) = -0.096 ; \delta(O_1) = +0.158 ; \delta(O_2) = \delta(O_3) = +0.071$$

(a) - Resultado obtido usando os pseudopotenciais gerados pelo esquema Troullier-Martins [22].

(b) - Resultado obtido usando pseudopotenciais gerados usando o esquema de Teter [16]

Como se pode verificar pelos resultados obtidos - gráfico da esquerda -, os pseudopotenciais Troullier-Martins, não reproduzem a instabilidade ferroelétrica presente no material, uma vez que a curva da energia em função do vector de distorção apresenta o seu mínimo para $\lambda = 0$. No entanto, como foi já referido anteriormente, usando os pseudopotenciais gerados pelo esquema proposto por Teter [16] pôde observar-se a presença desta instabilidade, como se pode verificar no gráfico à direita, uma vez que a curva apresenta um mínimo para $\lambda = 0.5$.

Na figura 2.9 comparam-se as estruturas de bandas e densidades de es-

tado obtidas antes e depois de ser imposta a distorção na rede, para os dois pseudopotenciais. Os cálculos obtidos com distorção da rede foram efectuados fazendo $\lambda = 0.5$, distorção a que corresponde o mínimo de energia que se observou usando os pseudopotenciais de Teter.

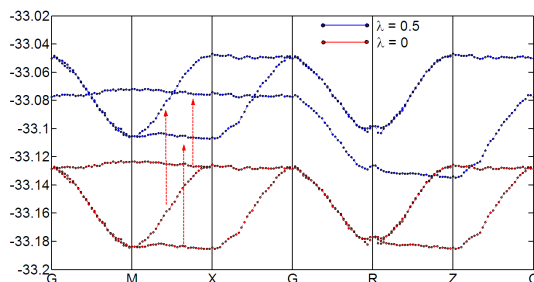


Figura 2.8: Variação observada nas bandas correspondentes às orbitais 3p do Ti, quando é imposta a distorção na rede.

No caso dos pseudopotenciais de Teter e ao contrário do que era expectável, observa-se uma pequena variação na banda correspondente às orbitais 3p do Ti , como se mostra no gráfico da figura 2.8, o que significa que embora estes estados tenham uma muito baixa energia, e se trate de electrões com elevado grau de localização, são sensíveis à distorção que se está a impor na rede. Para averiguar se de facto esta variação se encontra na origem das diferenças nos resultados obtidos com os dois tipos de pseudopotenciais, calculou-se para os dois casos a variação na distribuição da densidade de carga, quando é imposta a distorção na rede. Para isso, foram realizados cálculos em que o deslocamento relativo dos iões foi feito por forma a que o ião de Ti não fosse deslocado, mantendo-se contudo o mesmo padrão de distorção da rede. Este procedimento foi adoptado para que pudessem ser subtraídas as densidades electrónicas, ponto a ponto, e fosse possível observar-se as alterações em

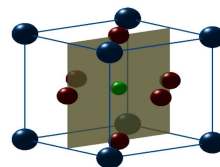


Figura 2.10: Plano ao longo do qual foi analisada a densidade electrónica com e sem distorção da rede.

torno do ião de Ti , com a garantia de que as alterações observadas não se deviam à alteração da posição deste ião. O plano em que foi analisada a variação na densidade electrónica encontra-se representado na figura 2.10.

Embora na estrutura de bandas este efeito seja muito pequeno, analisando as diferenças que se obtêm na densidade electrónica para a rede distorcida e não distorcida, pode concluir-se que efectivamente existe uma redistribuição espacial das nuvens electrónicas em torno do átomo de Ti , concluindo-se portanto que a obtenção de um mínimo de energia para um valor não nulo de λ , indicativo de que existe uma instabilidade ferroelétrica no $BaTiO_3$, requer que sejam incluídos no cálculo, como electrões de valência, os electrões provenientes das orbitais 3p do Ti , uma vez que o sistema minimiza a sua energia alterando a disposição espacial das nuvens electrónicas destes electrões. Não foi contudo esclarecida a importância da condição adicional de 'chemical hardness' proposta por Teter, na discrepância de resultados obtidos usando os dois tipos de pseudopotenciais.

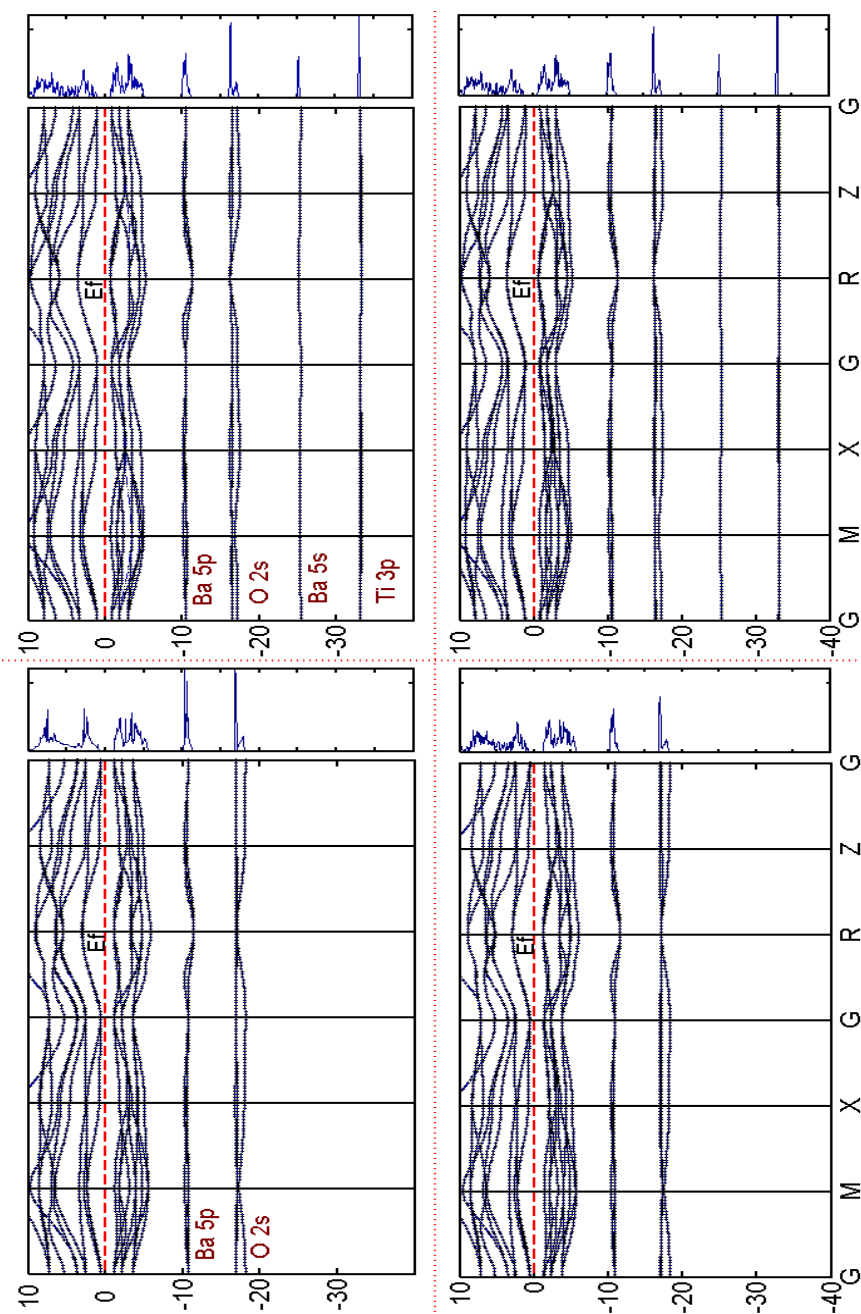


Figura 2.9: Comparação da estrutura de bandas e densidade de estado obtidas para $\lambda = 0$ e $\lambda = 0.5$, para os dois pseudopotenciais usados. Em cima apresenta-se os resultados obtidos com $\lambda = 0$ e em baixo os resultados para $\lambda = 0.5$. (Esquerda : Troullier-Martins - Direita : Teter)

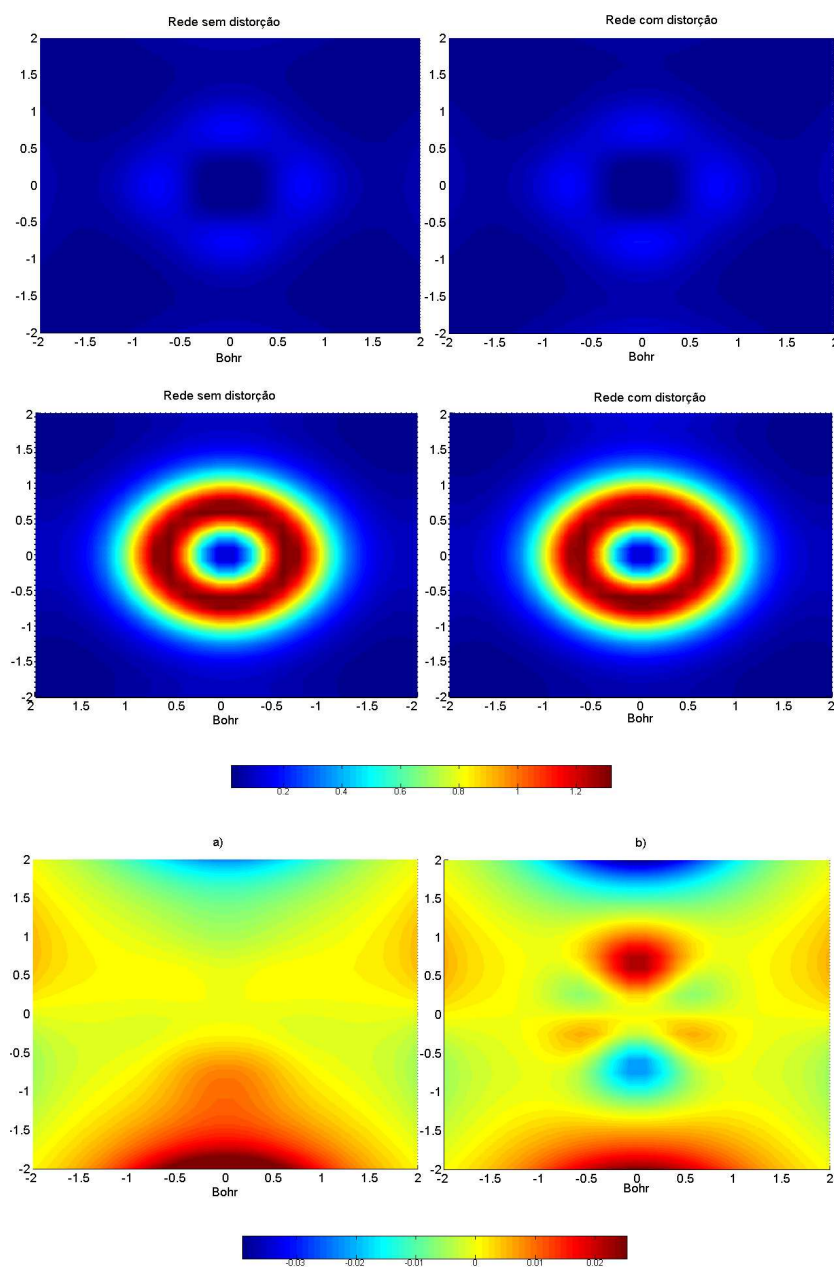


Figura 2.11: Densidades electrónicas calculadas para $\lambda = 0$ (esquerda) e $\lambda = 0.5$ (direita). Em cima: Resultados obtidos com os pseudopotenciais Troullier-Martins. Em baixo: Resultado obtidos com os pseudopotenciais de Teter. Na terceira linha: Resultado da subtracção das duas densidades ($\rho(\lambda = 0) - \rho(\lambda = 0.5)$) para os dois casos. **a)** - Troullier-Martins. **b)** - Teter.

Capítulo 3

caracterização do $BaFeO_3$

Uma vez que o objectivo deste trabalho consistia em analisar, quanto às propriedades electrónicas e magnéticas, o efeito da substituição de átomos de titânio por átomos de ferro, na matriz do $BaTiO_3$, decidiu-se caracterizar previamente a fase cúbica do $BaFeO_3$. Este composto apresenta em geral uma estrutura hexagonal, caracterizada pelos parâmetros de rede $a = 5.656(5)$ Å e $c = 13.889(9)$ Å e uma simetria $P6_3/mmc$ [19]. No entanto, recentemente têm vindo a ser obtidos filmes finos deste composto que apresentam uma fase cúbica e têm sido crescidos por ablação 'laser' em substratos monocristalinos de $SrTiO_3$ [18], [17] e $LaAlO_3$ [7].

Dos filmes obtidos nos trabalhos já citados foi determinado o parâmetro de rede que varia entre 4.120 Å e 4.009 Å, dependendo do substrato usado, condições de deposição e tratamentos térmicos efectuados depois da obtenção dos filmes. No que toca à caracterização efectuada nestes filmes, verificou-se que exibem uma elevada resistividade, maior ou igual a 100 Ω cm [7], uma elevada constante dieléctrica, que se verificou ser de $\epsilon = 59$ [18], e exibir um comportamento ferromagnético à temperatura ambiente.

Relativamente às propriedades magnéticas deste composto, tem-se verificado que as lacunas de oxigénio e a consequente presença de iões de Fe com valência 3+ e 4+, influencia fortemente os resultados obtidos, tendo sido ve-

rificado por Callender *et al* um aumento do campo coercivo e do momento de saturação, à medida que reduziam o número de lacunas no material através de 'recozimentos' sucessivos em

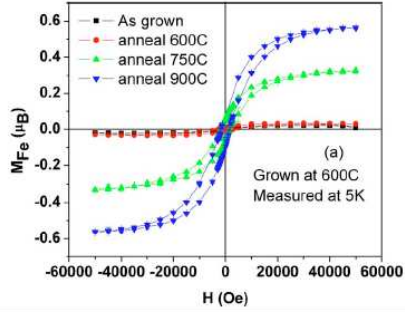


Figura 3.1: Gráfico retirado de [7]. Medidas de curvas de histerese em filmes de $BaFeO_3$ crescidos em $SrTiO_3$ sujeitos a recozimentos efectuados em atmosfera de O_2 a diferentes temperaturas.

atmosfera de oxigénio. Parece assim existir um acoplamento anti-ferromagnético entre iões $Fe^{3+} - Fe^{3+}$ e um acoplamento ferromagnético entre os iões $Fe^{4+} - Fe^{4+}$, que pode explicar o reduzido momento de saturação que se observa nas amostras mais deficientes em oxigénio.

No trabalho desenvolvido para a caracterização do estado fundamental da fase cúbica do $BaFeO_3$, este trabalho experimental já realizado sobre esta fase foi tomado como referência.

Após os necessários estudos de convergência, o trabalho foi iniciado pela optimização do parâmetro de rede, usando um procedimento análogo ao já descrito anteriormente. Foram usados pseudopotenciais obtidos pelo esquema Troullier-Martins. Os electrões considerados no cálculo como electrões de valência foram, no caso do oxigénio e bário os electrões já referidos na tabela 2.1 e no caso do ferro os que se indicam na tabela 3.1.

Ião	Electrões	
Fe	$3d^6$	$4s^2$

Tabela 3.1: Electrões de valência considerados no pseudopotencial do ião Fe

Usando as curvas que se mostram na figura 3.3, obtém-se um parâmetro de rede de $a = 4.00 \text{ \AA}$ não permitindo desdobraimento magnético, e $a_s = 4.04 \text{ \AA}$ permitindo desdobraimento magnético, verificando-se que o valor obtido

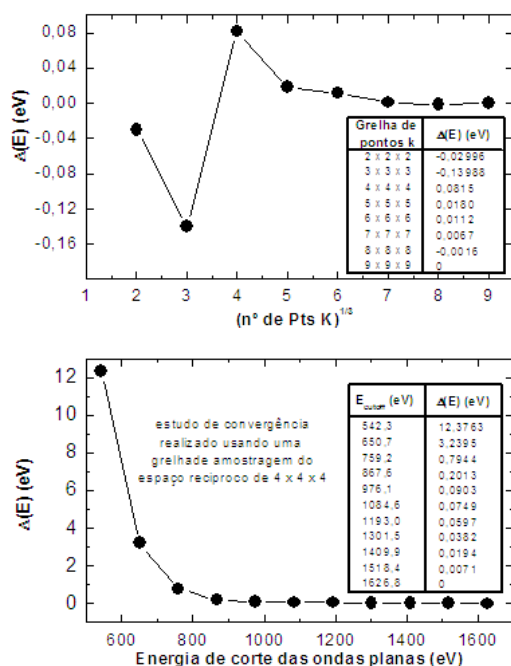


Figura 3.2: Estudos de convergência realizados para determinação da grelha de amostragem do espaço recíproco e energia máxima das ondas planas a usar.

está dentro do intervalo dos valores que se tem vindo a obter experimentalmente. Na figura 3.4, mostra-se os resultados dos cálculos das densidades de estado, para cada um dos parâmetros de rede correspondentes a estes mínimos, bem como as densidades de estado que se obtêm usando o parâmetro de rede experimental [17].

Tal como se esperava, a hibridação entre as orbitais 2p do oxigénio e as orbitais 3d do metal de transição que se encontra no interior da célula, é fortemente reforçada quando passamos do Ti para o Fe, uma vez que o aumento da carga positiva nuclear, no caso do ferro, contribui para uma diminuição da energia das suas orbitais 3d, passando estas a encontrar-se mais próximas, do ponto de vista energético, das orbitais 2p do O. Por este motivo o carácter covalente desta ligação é reforçado. Como se pode observar, tal como era expectável perante a elevada densidade de estados junto ao nível de Fermi,

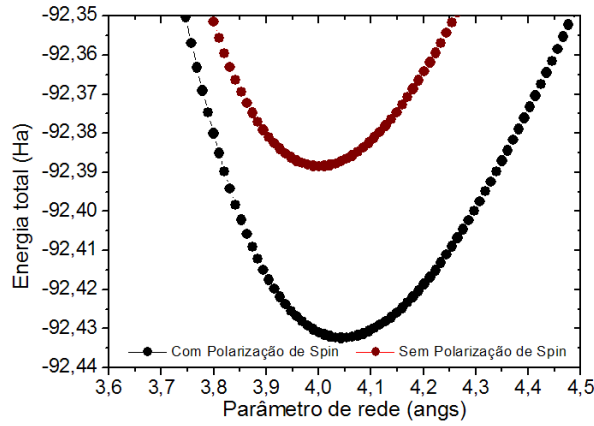


Figura 3.3: Variação da energia total com o parâmetro de rede, com e sem desdobramento de spin

para o caso não magnético, atendendo ao critério de *Stoner*, verifica-se a existência de desdobramento magnético nos casos em que este foi permitido, obtendo-se uma magnetização de $3.702 \mu_B$ para a célula com parâmetro de rede de 4.04 \AA e $3.805 \mu_B$ para a célula com o parâmetro de rede de 4.120 \AA . Também o ligeiro aumento do parâmetro de rede, para o caso em que é permitido o desdobramento magnético, era expectável, uma vez que o aparecimento do momento magnético implica a desocupação de orbitais ligantes, de mais baixa energia, e a ocupação de orbitais anti-ligantes ou não ligantes. Para além do desdobramento que se observa nas bandas que resultam da hibridação das orbitais 2p do O e 3d do Fe, observa-se também um efeito de polarização sobre os electrões 2s do O, que resulta num desdobramento de cerca de 0.4 eV . O mesmo não se verifica no caso da banda 5p do Ba, dado que espacialmente estes electrões não se encontram na proximidade dos electrões d do Fe, não existindo por este motivo efeitos de polarização relevantes. Pode ainda verificar-se que nas bandas que resultam da hibridação das orbitais 3d e 2p do Fe e O, para o caso dos portadores minoritários, observa-se a formação de uma banda mais extensa, evidenciando um maior grau de hibridação entre as orbitais envolvidas para o caso dos portadores

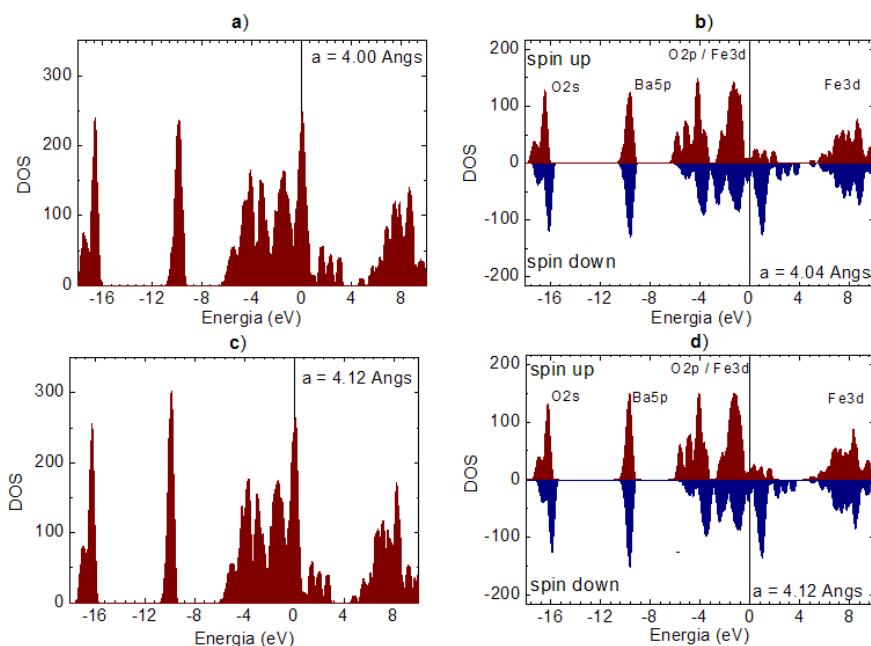


Figura 3.4: **a)** e **b)**: densidades de estados obtidas para os mínimos de energia que se mostram na figura 3.3 não permitindo desdobramento magnético e permitindo desdobramento magnético.

c) e **d)** : densidades de estado obtidas usando células com o parâmetro de rede experimental [17]

minoritários. A origem deste maior grau de hibridação poderá ser atribuída ao facto do desdobramento magnético que ocorre nas orbitais 3d do Fe, aproximar, do ponto de vista energético, esta banda da banda 2p do O, em que o desdobramento magnético é menos pronunciado.

Embora se tenha efectuado este estudo preliminar sobre esta fase cúbica do $BaFeO_3$ usando LDA, foi já verificado que esta aproximação não conduz a resultados correctos, no caso de se tratar de sistemas cujas propriedades electrónicas dependam da correcta descrição de electrões que apresentem, como ocorre neste caso, um maior grau localização espacial, e portanto, interacções intra-atómicas mais importantes, como é o caso dos electrões

provenientes das orbitais d do Fe. Por este motivo, o estudo desta fase prosseguiu fazendo-se uso da aproximação LSDA+U e o método da projecção de ondas aumentadas (PAW).

caracterização da fase cúbica do BFO usando LDA+U

Começou-se por efectuar cálculos usando diferentes valores para a constante de Hubbard, e procurou-se verificar quais as alterações que a variação desta constante introduzia na densidade de estados obtida. Os resultados da variação da energia total com U, bem como o resultado dos cálculos de optimização da constante da rede, obtidos fazendo $U = 5$ eV, mostram-se na figura 3.5. O motivo pelo qual se decidiu usar $U = 5$ eV discute-se mais adiante. Como se pode observar no que diz respeito à variação da energia total em função do parâmetro de rede, obteve-se duas curvas, que apresentam dois mínimos de energia, para 3.92 e 3.87 Å, e pode ainda verificar-se que mantendo as mesmas condições, se obtêm diferentes densidades convergidas, correspondentes a diferentes valores de energia total do sistema, dependendo das condições em que se inicia o cálculo. Também no que toca à variação da energia total do sistema em função da constante Hubbard, se verificou o mesmo. Quanto ao valor obtido para o parâmetro de rede, de 3.92 Å, para o qual se obteve a menor energia total do sistema, comparando-o ao valor experimental que se tomou como referência - 4.120 Å[17] -, tem-se um erro de cerca de 4.8%, que se encontra dentro do intervalo de erro que de um modo geral se obtêm usando LDA. No entanto, o parâmetro de rede usado nos restantes cálculos efectuados foi 4.120 Å.

Perante os resultados obtidos decidiu-se procurar identificar as diferenças que se tinha para os resultados associados às duas densidades convergidas usando $U=6$ eV. Na figura 3.6 mostra-se a densidade de estados e densidade de 'spin' (subtracção das densidades electrónicas de cada uma das componentes de 'spin'), para cada um dos casos. Como se pode observar, os resultados

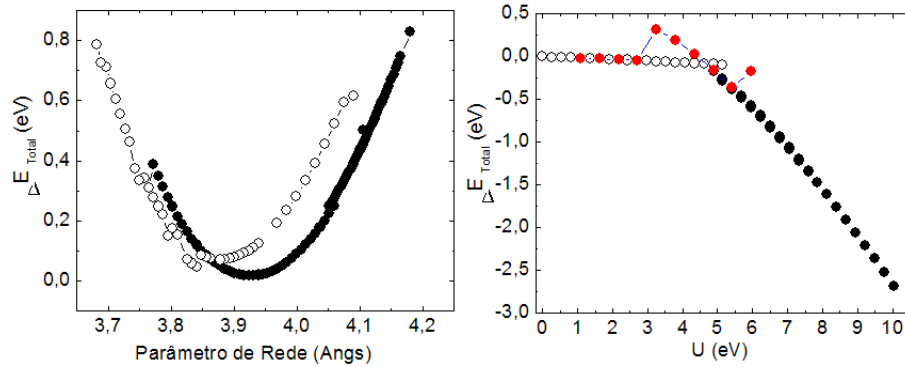


Figura 3.5: Esquerda: Variação da energia total com o parâmetro de rede da célula cúbica - estudo efectuado usando $U=5$ eV

Direita: Variação da energia total com U - estudo efectuado com um parâmetro de rede de $a=4.120$ Å

estão de acordo com o que se pode também constatar analisando as respectivas densidades de estado: num dos casos obtém-se uma configuração electrónica com efeitos de localização mais pronunciados, a que corresponde o cálculo para o qual se obtém uma mais baixa energia.

Analisando as alterações que o aumento da constante de Hubbard introduz nas densidades de estado obtidas, verifica-se que entre os -2.8 e os -0.5 eV, embora se encontrem algumas modificações, a densidade de estados parece não se alterar significativamente com o aumento de U , pelo que estes estados se poderão identificar como sendo predominantemente estados 2p do O . Verifica-se ainda, de forma mais evidente na densidade de estados correspondente aos portadores maioritários, um aumento de energia progressivo da banda resultante das orbitais e_g , à medida que aumentamos U (ver figura 3.8 onde se indica os estados resultantes do levantamento da degenerescência dos estados correspondentes às orbitais 3d de MT e 2p dos oxigénios).

Após a análise das alterações que a variação da constante de Hubbard introduz na densidade de estados, decidiu-se tomar como referência os cálculos efectuados usando um valor para esta de constante de 5 eV. Embora existam

vários métodos propostos para determinar o correcto valor a usar para a esta constante, a sua determinação não é trivial, e o resultado da aplicação de diferentes métodos, muito frequentemente, tem vindo a conduzir a resultados diferentes. O facto do seu valor efectivo depender da estrutura cristalina em causa, pelo facto de poder haver efeitos de blindagem com origem em electrões provenientes de outras orbitais, e o facto de poderem ocorrer efeitos importantes de polarização de orbitais de iões vizinhos, são alguns dos motivos pelos quais a sua correcta determinação se tem vindo a revelar difícil e pouco consensual (ver por exemplo a referência [4] na qual são apresentados valores de U para o Fe paramagnético calculados por métodos diferentes e em que o menor valor apresentado é de cerca de 1 eV, e o valor mais elevado é de cerca de 9.5 eV). Pelo facto de não ter sido ainda proposto um valor para este parâmetro no caso do $BaFeO_3$, e da tentativa da sua determinação poder vir a ser morosa, passou a usar-se como referência, os resultados obtidos fazendo $U = 5$ eV, que se considerou um valor razoável. Na figura 3.9 apresenta-se a estrutura de bandas e densidade de estados obtidos, fazendo uso deste valor.

Tal como se tinha já verificado nos cálculos efectuados usando os pseudopotenciais obtidos pelo esquema Troullier-Martins, verifica-se a existência de desdobramento magnético, obtendo-se neste caso uma magnetização por célula de exactamente $2 \mu_B$. Salienta-se que este valor foi obtido para todos os cálculos que foram efectuados usando $U > 3.8$ eV, que corresponde ao valor em que se passa também a observar um comportamento semi-metálico, que resulta precisamente da abertura deste hiato de energia na densidade de estados, no caso dos portadores maioritários. Verificando-se a abertura deste hiato era então necessário que o valor para a magnetização por célula fosse inteiro, uma vez que as bandas dos portadores maioritários se encontram completas.

Para valores de U entre 0 e 3.8 eV, os resultados obtidos para o valor da magnetização por célula estão de acordo com o que se tinha usando os pseu-

dopotenciais Troullier-Martins, tendo-se obtido, em todos os casos, valores entre 3.80 e 3.85 μ_B . Tal como se indica figura 3.9, para $U = 5$ eV, o valor do hiato de energia que separa a banda formada essencialmente por estados 2p do O, da banda e_g proveniente do Fe_{3d} , para os portadores maioritários, é de 1.16 eV.

Analisando a estrutura de bandas pode verificar-se que os electrões responsáveis pelo carácter metálico que o composto exhibe, que são apenas os portadores minoritários, são electrões provenientes das bandas e_g e t_{2g} que se sobrepõem junto ao nível de Fermi. O mesmo se pode confirmar analisando a decomposição parcial da densidade de estados, que se mostra na figura 3.10, onde se observa que, para o caso dos portadores minoritários, o nível de Fermi é atravessado por estados essencialmente provenientes do Fe, e no caso dos portadores maioritários se observa uma forte contribuição dos electrões 3d do Fe localizada a cerca de -8 a -4 eV.

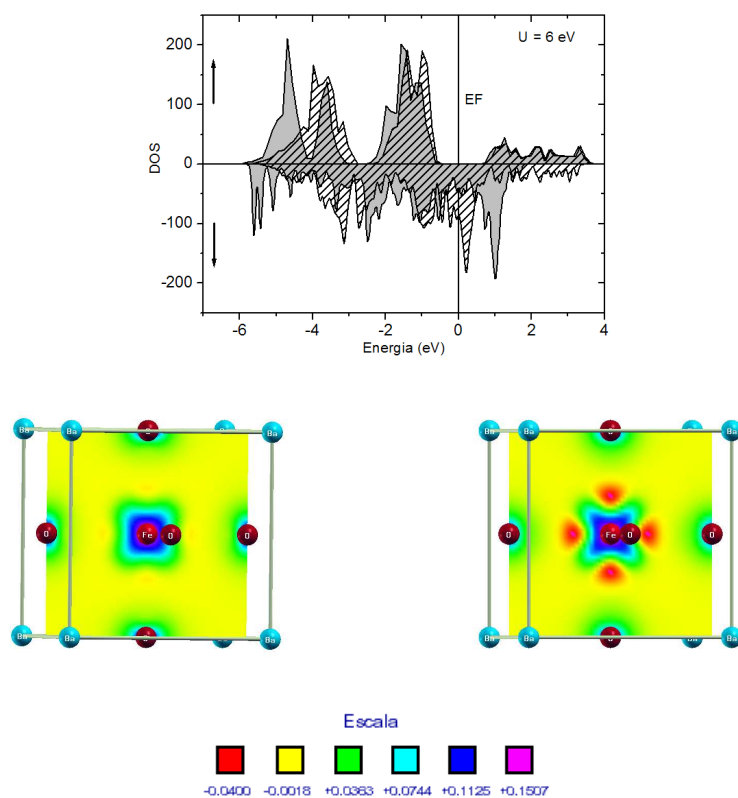


Figura 3.6: Densidade de estados das duas soluções obtidas usando $U=6 \text{ eV}$ e as correspondentes distribuições de densidade de 'spin'

Esquerda: configuração com energia total mais elevada. Direita: configuração com mais baixa energia total.

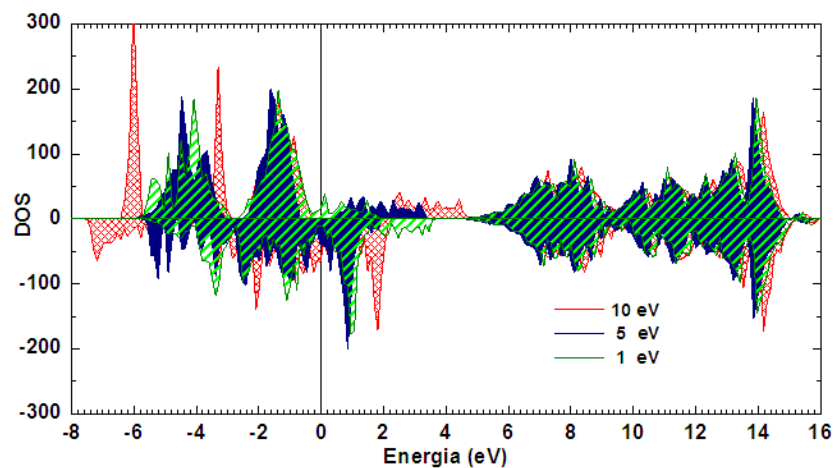


Figura 3.7: Densidades de estados obtidas para U igual a 1, 5 e 10 eV

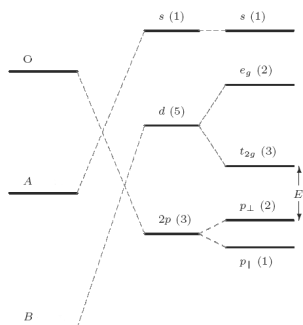


Figura 3.8: Esquema ilustrativo do levantamento da degenerescência das orbitais 3d num potencial octaédrico e da hibridação destas orbitais com as orbitais 2p do O.

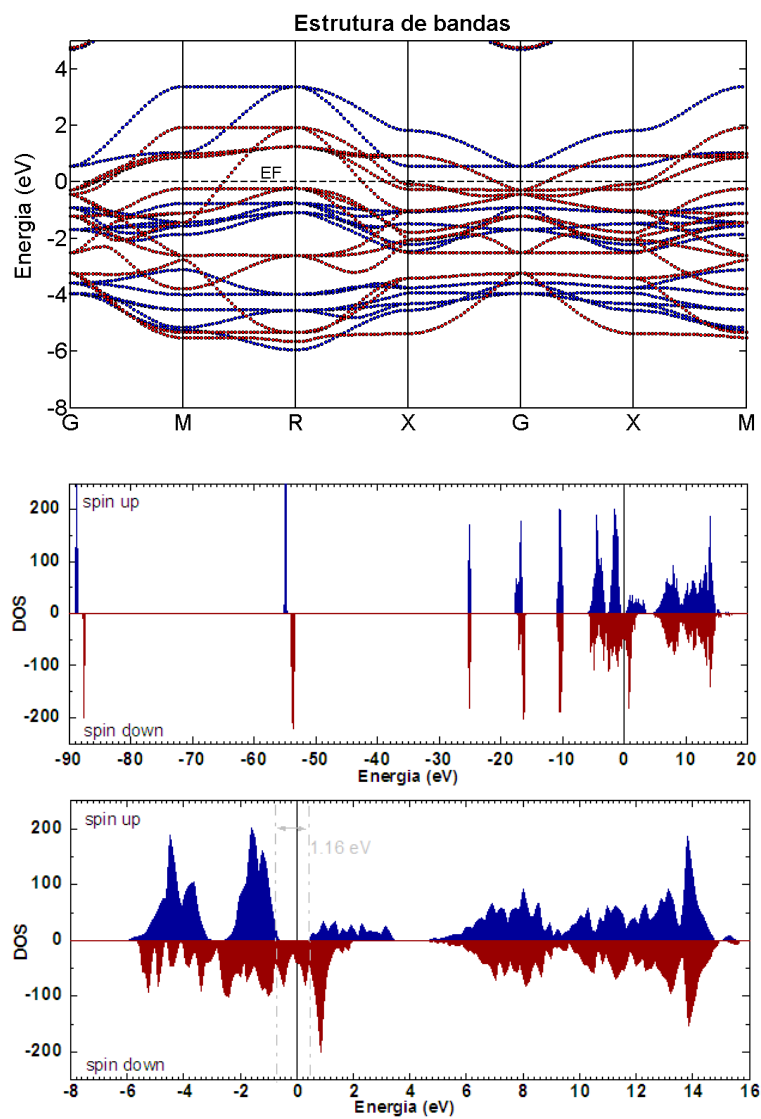


Figura 3.9: Resultados obtidos usando $U=5$ eV. Estrutura de bandas junto ao nível de Fermi e densidade de estados.

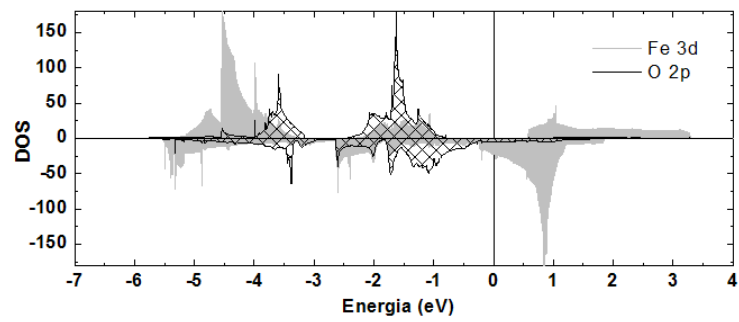


Figura 3.10: Densidade de estados das bandas formadas pelos electrões 3d do Fe e 2p do O.

Capítulo 4

caracterização experimental de filmes de $BaFeO_3$

Após o estudo computacional efectuado sobre a fase cúbica do $BaFeO_3$ e perante os resultados que se obteve, decidiu-se preparar filmes deste material, e proceder à sua caracterização. Tal como foi já referido anteriormente, o $BaFeO_3$ é um material que cresce com uma estrutura hexagonal e só é possível obter-se a fase cúbica deste material sob a forma de filmes finos. Os filmes foram crescidos por PI-MOCVD ¹ em substratos monocristalinos de $SrTiO_3$. Este material possui uma estrutura cubica do tipo perovskite com um parâmetro de rede de $a = 3.905 \text{ \AA}$.

Na figura 4.1 apresenta-se de forma esquemática o reactor usado para fazer deposições de filmes por PI-MOCVD. A solução com os precursores é colocada nos injectores, que se encontram à temperatura ambiente, e são ligados a um tubo evaporador por onde se faz passar os gases de transporte. Durante a deposição dos filmes, os injectores, que possuem uma válvula electricamente controlada, vão injectando pequenas gotas da solução de precursores para o evaporador. Uma vez no evaporador, estas gotas de solução evaporam de imediato e os precursores são arrastados pelos gases de trans-

¹Pulsed Injection - Metal Organic Chemical Vapour Deposition

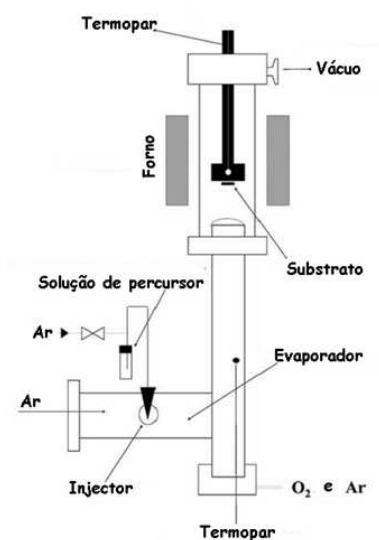


Figura 4.1: Esquema de um reactor de PI-MOCVD

porte através do evaporador e tubo vertical, que liga o evaporador à câmara onde está o substrato. A temperatura de cada uma das três partes constituintes do reactor (evaporador, tubo vertical e câmara da amostra) são controladas independentemente e são parâmetros relativamente aos quais deverão ser realizados estudos de optimização. Todo o sistema está ligado a uma bomba de vácuo.

Para o crescimento dos filmes de $BaFeO_3$ foram preparadas soluções com precursores de Ba e Fe e durante as deposições foi introduzido O_2 gasoso no reactor. O solvente usado na preparação das soluções foi 'monoglyme' e os precursores para o Ba e Fe usados foram $Ba(tmhd)_2$ e $Fe(tmhd)_3$ ². Nas tabelas 4.1 e 4.2 estão indicadas as condições de deposição dos filmes. No total foram preparados seis filmes tendo-se feito variar a proporção dos precursores presentes na solução. A concentração total de precursores na solução foi mantida constante e igual a 0.05 mol/ml.

Na figura 4.2 mostra-se os resultados das medidas de difracção de raios

²Onde tmhd = 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione = $C_{11}H_{19}O_2$

Capítulo 4. caracterização experimental de filmes de $BaFeO_3$

T. evaporador	T. tubo vertical	T. substrato	Pressão	Fluxo de Gases (ml/min)
280 °C	280 °C	900 °C	5 torr	O_2 - 600 ; Ar - 900

Tempo de abertura do injector	4 ms
Frequencia de injeção	2 Hz

Tabela 4.1: Condições de deposição dos filmes

Filme	[Ba]	[Fe]
1	40%	60%
2	45%	55%
3	50%	50%
4	55%	45%
5	60%	40%
6	65%	35%

Tabela 4.2: Concentração dos precursores de Fe e Ba para cada uma das deposições efectuadas

X efectuadas nas amostras. Como se pode verificar, nos filmes 1, 2 e 3, não cresceu a fase de $BaFeO_3$ que se pretendia. No caso das amostras 4, 5 e 6, observa-se o aparecimento dos picos correspondentes aos planos (100) e (200) do $BaFeO_3$. No entanto, pode também verificar-se que nos filmes 4 e 5 cresceu igualmente Fe_3O_4 , obtendo-se para o filme 4 uma intensidade para o pico de Fe_3O_4 superior à intensidade que se tem para os picos do $BaFeO_3$. Tal como tinha sido já relatado ([7],[18]), nos filmes 4, 5 e 6, observou-se o aparecimento de um duplo pico para cada um dos planos (100) e (200) do $BaFeO_3$. O aparecimento destes picos duplos pode dever-se ao crescimento de uma segunda fase cúbica com parâmetro de rede ligeiramente inferior, ou ao crescimento de uma segunda fase de mais baixa simetria cujo aparecimento se poderá dever ao défice de iões de O na estrutura cristalina. O

aparecimento destas fases de mais baixa simetria foi já estudado para o caso do $SrFeO_x$ [21] no qual se observou para diferentes estequiometrias de O, com x entre 2.5 e 3, o aparecimento de uma fase cúbica, uma fase tetragonal e uma fase ortorrômbica. Observou-se também, para o caso do $BaFeO_3$ [17], que após o recozimento dos filmes, deixa de ocorrer o aparecimento destes picos duplos, e observa-se um decréscimo no parâmetro da rede.

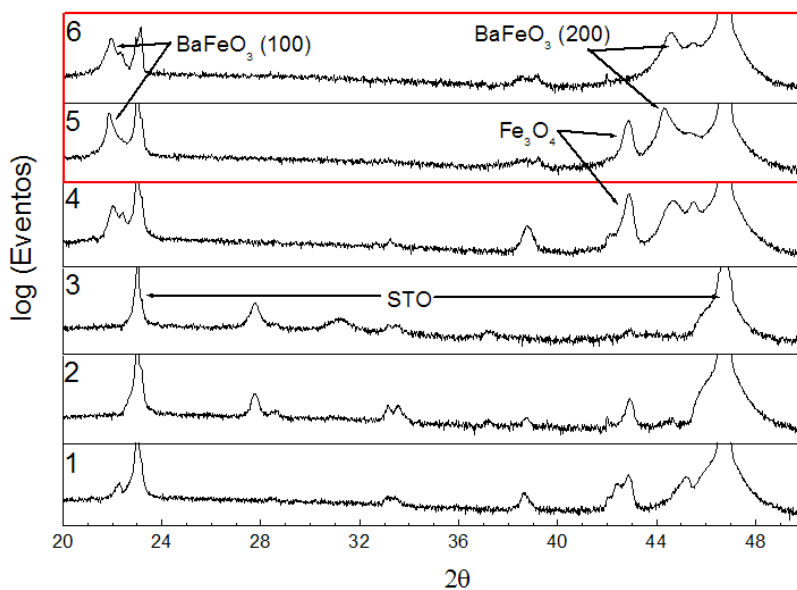


Figura 4.2: Espectros de difracção de raio X dos seis filmes depositados.

Perante os espectros de raios X obtidos verifica-se que o único filme no qual se obteve $BaFeO_3$ sem que tenha crescido a fase de Fe_3O_4 foi o filme 6, pelo que se passa de seguida a apresentar os resultados da caracterização deste filme. O parâmetro de rede obtido com base na posição dos picos de BFO com maior intensidade foi de 4.06 \AA . Este valor é ligeiramente inferior ao valor que tinha sido obtido no trabalho [17], de 4.12 \AA , e que foi tomado como referência para efectuar os cálculos. No entanto a diferença é de cerca de 1%.

Para determinar a espessura do filme foi usada uma solução ácida para

remover o filme de uma pequena fracção de substrato. De seguida, usando um equipamento de microscopia de força atómica (AFM), a espessura dos filmes foi determinada calculando a diferença de alturas entre região com filme e a região em que tinha sido exposto o substrato por ataque químico. A espessura determinada foi de 750 nm. Igualmente com base nas imagens de AFM, foi estimada uma rugosidade de 65-70 nm.

Foram efectuadas medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado, a 300 e a 35 K, bem como medidas de magnetização em função da temperatura.

Os resultados obtidos são os que se mostra na figura 4.3. Como se pode verificar, obteve-se uma magnetização positiva que apresenta uma característica ferromagnética evidenciada pela pequena variação que exhibe em função da temperatura, tal como deve acontecer para temperaturas muito inferiores à temperatura de transição num ferromagnete. A partir da comparação das curvas medidas após um arrefecimento da amostra com campo magnético aplicado (FC) e sem campo magnético aplicado (ZFC), pode também verificar-se que existe uma pequena irreversibilidade magnética em toda a gama de temperatura em que foram efectuadas as medidas, podendo-se concluir que a temperatura de transição se encontra acima da temperatura ambiente. O mesmo se pode concluir a partir da curva da variação da magnetização com o campo aplicado, uma vez que a 300 K se obtém ainda uma curva típica de um ferromagnete. No entanto, nem a 300 K nem a 35 K se observa saturação do momento magnético. Comparando as curvas de histerese, pode ainda constatar-se que para altos campos se observa um aumento da susceptibilidade magnética quando se vai dos 300 para os 35 K. A 35 K o valor da susceptibilidade é de 8.46×10^{-4} e a 300 K é de 2.68×10^{-4} .

Com base no momento obtido por extrapolação para baixos campos, dos dados obtidos para altos campos magnéticos, a 300 K, e com base nos dados obtidos para a espessura e área do filme, foi estimado um valor para o momento magnético por formula unitária de cerca de $0.022 \mu_B$, que é

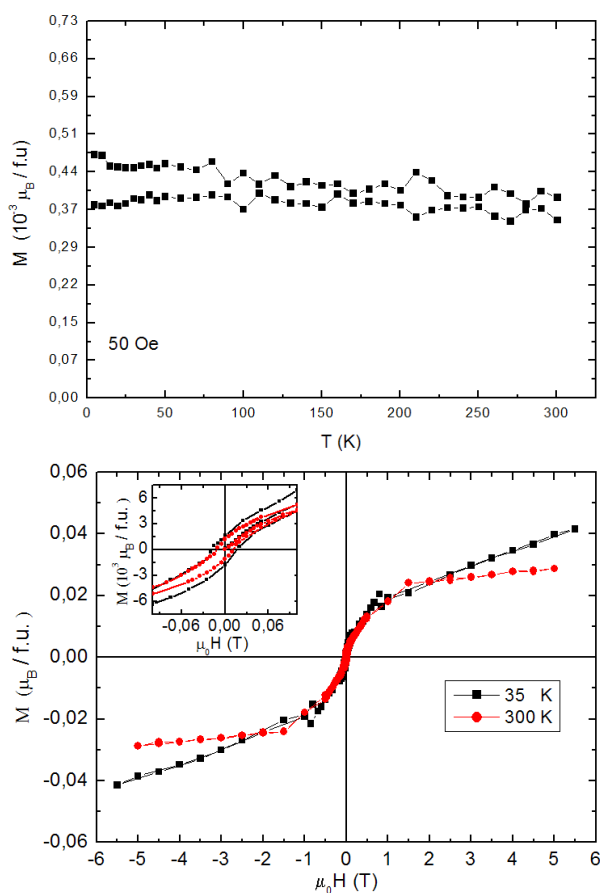


Figura 4.3: Medidas de momento magnético em função do campo aplicado e momento magnético em função da temperatura

duas ordens de grandeza inferior ao que se obteve com base nos cálculos apresentados anteriormente.

Uma vez que o recozimento das amostras em atmosfera de oxigénio influencia fortemente as propriedades magnéticas destes filmes [7], após a caracterização do filme foi efectuada um recozimento a 850 °C durante 1 hora e 30 min em atmosfera de oxigénio e à pressão atmosférica. Contudo, foram repetidas as medidas de difracção de raio X e verificou-se que o filme adquirira uma estrutura amorfa durante o recozimento, uma vez que os picos

correspondentes à fase cúbica do $BaFeO_3$ deixaram de se observar no espectro, não se observando igualmente a presença de picos indicativos de que se tivesse formado alguma outra fase, com a necessária qualidade cristalina, para que pudessem ser observados os respectivos picos no espectro de raios X.

Em conclusão, a partir da caracterização da amostra em que se verificou ter crescido $BaFeO_3$, sem que estivesse presente alguma outra fase, pode concluir-se que o filme apresenta curvas de histerese e de magnetização em função da temperatura típicas de um ferromagnete. A partir das curvas de histerese verificou-se que não ocorre saturação do momento magnético para altos campos, e nesta região da curva foi obtida uma susceptibilidade magnética de 2.68×10^{-4} , a 300 K, e 8.46×10^{-4} a 35 K. No entanto, analisando a curva da magnetização em função da temperatura, não se observa na região das baixas temperaturas uma diminuição da magnetização que evidencie um comportamento em $1/T$, que se espera em sistemas com fases paramagnéticas. Perante estes resultados, e atendendo ao reduzido momento magnético que se obtém por ião de Fe, de $0.022 \mu_B$, ganha forma a hipótese de que se deverá estar perante um antiferromagnete descompensado. A presença de uma fase antiferromagnética dever-se-á, como foi relatado nos trabalhos já citados, ao facto destes filmes crescerem, de um modo geral, com uma estequiometria diferente daquela que se pretende, devida ao défice de iões de oxigénio na estrutura. O défice de iões de O é responsável pela presença de iões de Fe com valência 3+, cujo acoplamento é antiferromagnético.

Uma vez que não foram ainda determinadas as condições óptimas para o recozimento destes filmes e que a tentativa efectuada neste sentido não foi bem sucedida, não foi possível verificar-se o efeito que o défice de iões de oxigénio introduz nas propriedades magnéticas deste composto.

Capítulo 5

Estudo da substituição de Ti por Fe na matriz do $BaTiO_3$

5.0.1 Substituição de 50% dos átomos de Ti

Após o estudo e caracterização da fase cúbica do $BaFeO_3$, iniciou-se o estudo do efeito da substituição de iões Ti, por iões de Fe, na matriz cristalina do $BaTiO_3$. Tal como se tinha feito na caracterização da fase cúbica do $BaFeO_3$, usou-se o método da projecção de ondas planas, e os electrões 3d do Fe, foram descritos usando LSDA+U, com uma constante de Hubbard de 5 eV. O parâmetro de rede usado nos cálculos foi o parâmetro de rede experimental do $BaTiO_3$, de 4.00 Å.

Para verificar o que ocorria para uma substituição de 50% dos iões de Ti por iões de Fe, efectuaram-se cálculos usando uma célula duplicada, em que uma das posições de Ti foi substituída por um ião de Fe. Foi usada uma malha de amostragem do espaço recíproco de 8 x 4 x 8, sendo que, a direcção ao longo da qual foram usados menos pontos de amostragem corresponde à direcção ao longo da qual a célula foi duplicada, havendo, por isso, necessidade de menos pontos de amostragem uma vez que existe uma contracção da zona de Brioullin ao longo desta direcção. Foi usada uma energia de corte para as ondas planas que integram a base de ondas planas

de 680 eV, e para a malha radial foi usada uma energia de corte de 1080 eV. As densidades de estados obtidas fazendo $U=0$ eV e $U=5$ eV, encontram-se representadas na figura 5.1.

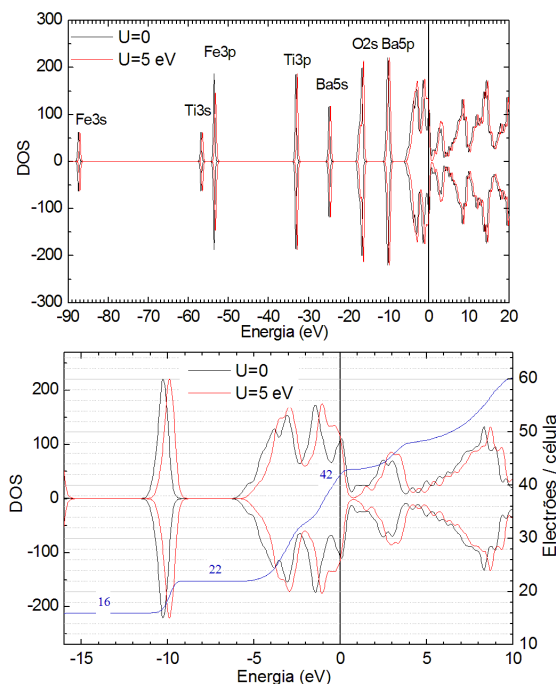


Figura 5.1: Densidade de estados obtida para o Ba_2TiFeO_6 , para $U=0$ e $U=0.5$ eV, e integral da densidade de estados de uma das componentes de 'spin'

Tal como se esperava, não se observam alterações nas posições das bandas correspondentes aos estados 3s e 3p do Ti e Fe, bem como dos estados 5s e 5p do Ba, relativamente ao que se tinha para o $BaTiO_3$ e $BaFeO_3$, obtendo-se para energias menores que -8 eV uma densidade de estados igual à que se obteria por sobreposição das duas densidades de estados. De acordo com estes resultados verifica-se que o material resultante da substituição de 50% de Ti por Fe, adquire um comportamento metálico, pelo que deixa de exibir propriedades ferroelétricas, e não exibe igualmente desdobramento magnético. Pode também verificar-se que os resultados obtidos para os dois cálculos efectuados diferem no facto de haver, para o caso em que se fez $U=5$

eV, a abertura de um hiato a cerca de 1V acima do nível de Fermi, resultante da deslocação da banda e_g do Fe, tal como se tinha já observado no estudo do $BaFeO_3$.

Na figura 5.2 mostra-se o resultado da sobreposição das densidades de estado obtidas para o $BaTiO_3$, $BaFeO_3$ e o Ba_2TiFeO_6 , que resulta da substituição de 50 % dos Ti por Fe.

Uma vez que o nível de Fermi difere para cada um dos três casos, decidiu-se sobrepor as três densidades de estado fazendo coincidir a banda 5s do Ba, que não apresenta alterações, para que fossem mais claras as alterações que se observam junto ao nível de Fermi.

Tal como se pode observar, a sobreposição das densidades de estados correspondentes aos estados resultantes da hibridação das orbitais 2p do O e 3d do Fe e Ti, resulta num alargamento dos picos que se observavam na densidade de estados junto ao nível de Fermi, correspondentes às bandas 2p/3d. Por outro lado, comparativamente com o que se observava no caso do $BaFeO_3$, verifica-se que deixa de ocorrer a formação de uma banda extensa no caso dos portadores minoritários, que incluía os estados e_g do Fe, pelo facto de não se verificar o desdobramento magnético das bandas 2p/3d, que favorecia a maior hibridação que se observava nesse caso. Pode ainda constatar-se que ocorre uma descida do nível de Fermi, comparativamente com o que se tinha com o $BaFeO_3$ e $BaTiO_3$, que deverá resultar por um lado na redução do número médio de electrões por catião, relativamente ao $BaFeO_3$, por outro, da introdução de estados resultantes da hibridação dos níveis 3d do Fe com 2p do O, que possuem uma menor energia do que os estados resultantes da hibridação dos níveis 3d do Ti, e podem acomodar mais electrões, comparativamente com o que se observava no caso do $BaTiO_3$. Este efeito é mais claro se se comparar os gráficos já apresentados: 3.10 e 2.4.

Salienta-se que, de acordo com a célula usada para o estudo do efeito de uma substituição de 50% dos átomos de Ti, o cristal resultante corresponde a

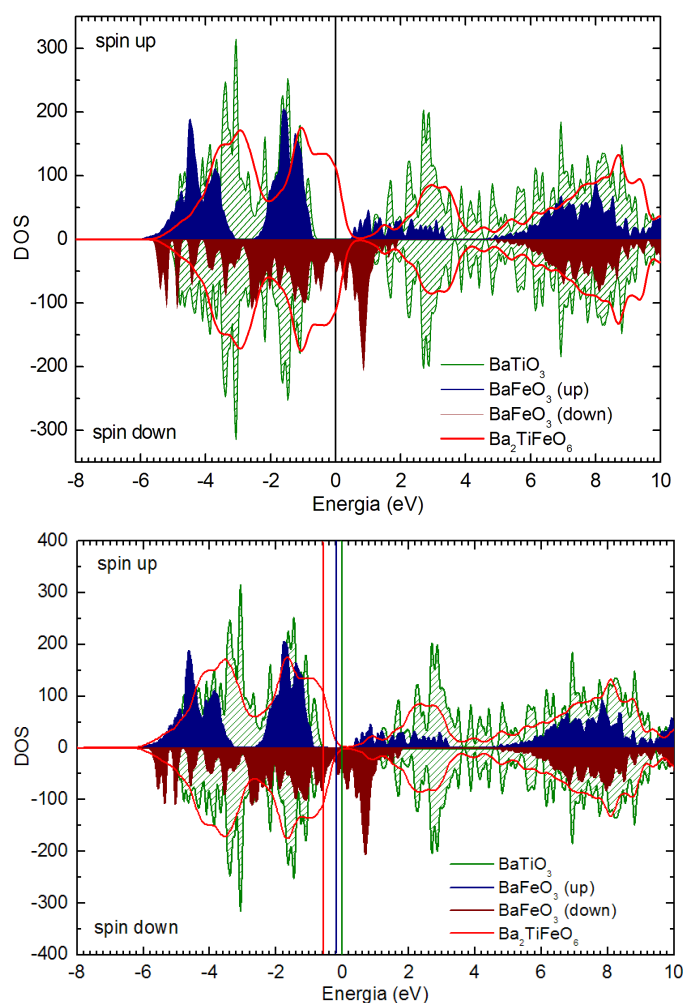


Figura 5.2: Sobreposição das densidades de estados obtidas para o $BaTiO_3$, $BaFeO_3$ e Ba_2TiFeO_6

em cima : Densidades de estados sobrepostas usando como referência o nível de Fermi obtido para cada um dos casos

em baixo : Densidades de estados sobrepostas usando como referência o nível de Fermi obtido para o BTO e sobrepondo a banda 5s do Ba das densidades obtidas para o $BaFeO_3$ e Ba_2TiFeO_6 com a banda 5s do Ba obtida para o BTO.

uma estrutura em que se tem planos cristalinos exclusivamente formados por átomos de O e Fe, e planos cristalinos exclusivamente formados por O e Ti, intercalados de forma ordenada, entre os planos definidos pelos Ba e O. Esta situação, não corresponde contudo ao que se obteria se este material viesse a ser obtido experimentalmente, no qual se deveria obter uma distribuição aleatória de células com os diferentes catiões. Uma vez que do ponto de vista computacional o estudo desta distribuição aleatória de catiões é bastante exigente, foi estudada apenas a geometria de que foram apresentados os resultados.

5.0.2 Resultados da substituição de 75% e 25% dos átomos de Ti

Para o estudo do efeito da substituição de 75% e 25 % dos átomos de Ti, por átomos de Fe, foram construídas células quadruplicadas nas quais se trocou 3 átomos de Ti por Fe e 1 átomo de Ti por Fe, respectivamente. Também aqui foi usado o método da projecção de ondas aumentadas, e para descrever o comportamento dos electrões 3d do Fe, foi usada LSDA+U fazendo $U=5$ eV. Em ambos os casos, usou-se uma malha de amostragem do espaço recíproco de $6 \times 6 \times 6$, uma energia de corte para geração da base de ondas planas de 550 eV, e para a malha radial uma energia de 950 eV. Nas figuras 5.3 e 5.4 mostra-se os resultados obtidos.

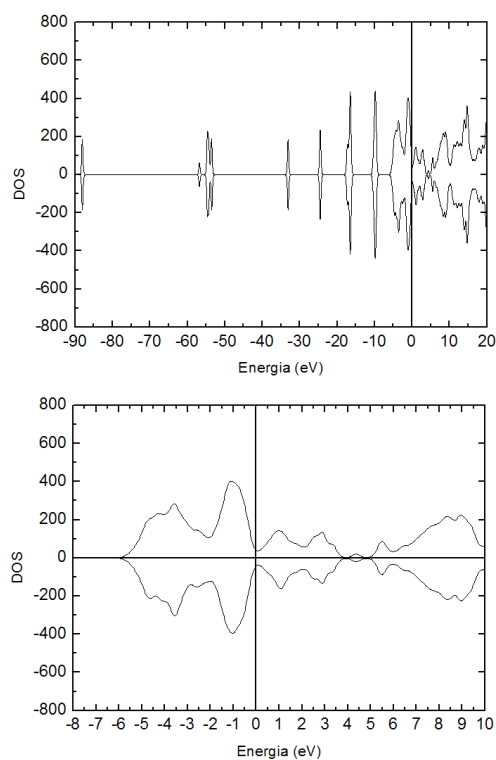


Figura 5.3: Densidades de estado obtidas substituindo 75 % dos átomos de Ti por átomos de Fe

Perante uma substituição de 75 % dos átomos de Ti, de acordo com a densidade de estados obtida, obtém-se um composto metálico com o nível de Fermi situado num contínuo formado pelas bandas 2p/3d abaixo do nível de Fermi e os estados essencialmente 3d do Fe, acima do nível Fermi; não se observando, portanto, a abertura de um hiato de energia nesta região, como acontecia nos casos estudados até aqui. Contudo, a densidade de estados junto ao nível de Fermi é reduzida, pelo que, de acordo com o critério de 'Stoner', não é energeticamente favorável a existência de desdobramento magnético. Pode ainda verificar-se que ocorre um desdobramento dos estados 3p do Fe decorrente do facto de haver iões de Fe que têm como primeiros vizinhos exclusivamente iões de Fe, e iões de Fe que têm como primeiros vizinhos também iões de Ti.

Para uma substituição de 25 % dos átomos de Ti, o composto exhibe um comportamento metálico e apresenta desdobramento magnético. O momento magnético calculado é de $1.91 \mu_B$ por ião de Fe. Salienta-se que, neste caso, ao contrário do que se observava no $BaFeO_3$, apenas as bandas correspondentes ao Fe apresentam polarização magnética, não se observando nas outras bandas, em particular na banda 2s do O, qualquer efeito de polarização. Este resultado sugere que se tem, neste caso, um momento magnético localizado nos iões de Fe. Na figura 5.6 compara-se a densidade de 'spin' obtida para o $BaFeO_3$ com a que se obteve neste caso. Como se pode observar, ao contrário do que acontece com o $BaFeO_3$, verifica-se que existe apenas uma ligeira assimetria nas densidades electrónicas correspondentes a cada uma das componentes de 'spin' em torno dos O vizinhos dos iões de Fe. Pode também confirmar-se que nas células em que não foi substituído o ião de Ti por Fe não se observa qualquer efeito de polarização magnética.

Analisando a sobreposição das densidades de estado obtidas para as três concentrações de iões de Fe estudadas, pode mais uma vez verificar-se, como foi anteriormente discutido, que a variação do nível de Fermi não acompanha o aumento do número médio de electrões por catião, pelo facto do aumento

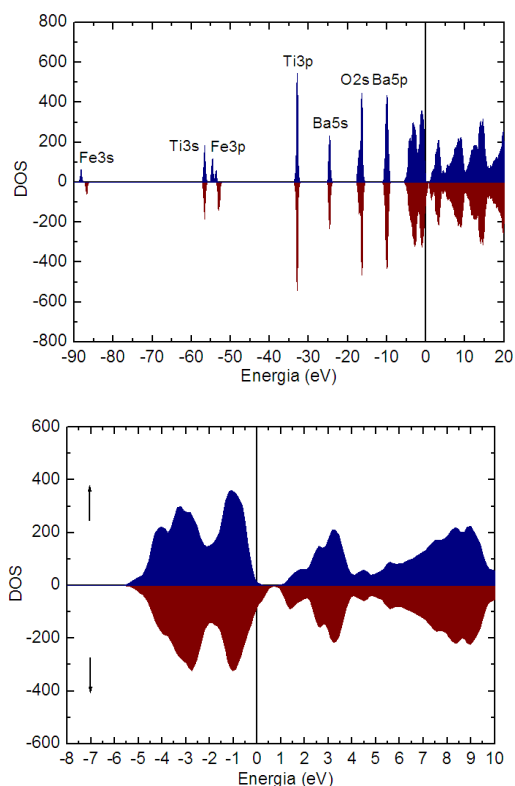


Figura 5.4: Densidades de estado obtidas substituindo 25 % dos átomos de Ti por átomos de Fe

da concentração de Fe representar igualmente um aumento do número de estados disponíveis abaixo do nível de Fermi, que não é proporcional ao aumento do número de electrões. Este efeito deve-se ao facto das bandas 3d do Fe possuírem uma energia mais baixa que os níveis 3d do Ti, e formarem bandas 2p/3d com o O que podem acomodar mais electrões. Por este motivo, observa-se um decréscimo da energia de Fermi à medida que é aumentada a proporção de átomos de Fe, relativamente ao número de átomos de Ti. Na inserção da figura 5.5, onde estão representados os integrais das densidades de estado para uma das componentes de 'spin' pode-se verificar claramente este efeito. Com base nesta constatação, pode então concluir-se que na au-

sência de desdobramento magnético, no caso em que se tem uma substituição de 25 % dos iões de Ti, ter-se-ia uma densidade de estados superior à que se tem no nível de Fermi para uma substituição de 50 %, uma vez que se observaria um recuo do nível Fermi, tornando-se, de acordo com o critério de 'Stoner', energeticamente mais favorável o desdobramento magnético. Comparativamente com o que se observou no $BaFeO_3$, pode notar-se que, neste caso, o avanço energético das bandas dos portadores minoritários, devido ao desdobramento magnético, não promove de forma tão notória uma maior hibridação destas bandas com as bandas, essencialmente 3d, que se encontram acima do nível de Fermi, permanecendo aberto um o hiato de energia. A menor hibridação entre estas bandas poderá justificar o facto de não se observar desdobramento magnético nas bandas do O, e conseqüentemente o facto de se ter, neste caso, momentos magnéticos localizados.

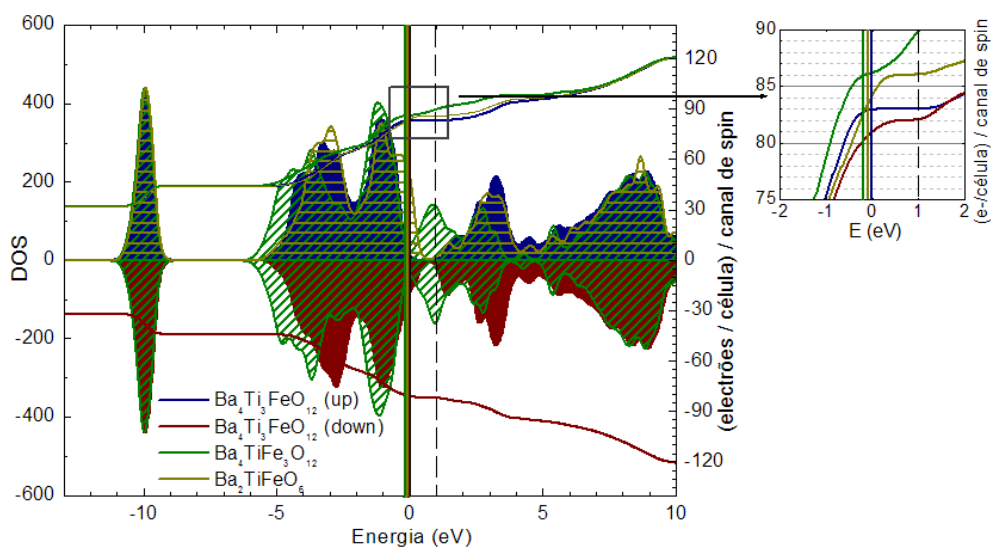


Figura 5.5: Sobreposição das densidades de estados obtidas para os cálculos efectuados com substituição de 25, 50 e 75 % dos átomos de Ti. Para os dados correspondentes a uma substituição de 50 %, foi usada uma densidade de estados multiplicada por um factor de dois, para que a comparação das três densidades de estado fosse mais clara. No gráfico apresenta-se também o integral de cada uma das densidades de estado em função da energia. Na inserção que se encontra à direita estão representados de forma ampliada os dados destes integrais junto ao nível de Fermi. As densidades de estado foram sobrepostas usando como referência o nível de Fermi do cálculo com 25 % de substituição, e para os outros dois casos fez-se coincidir a banda 5s do Ba.

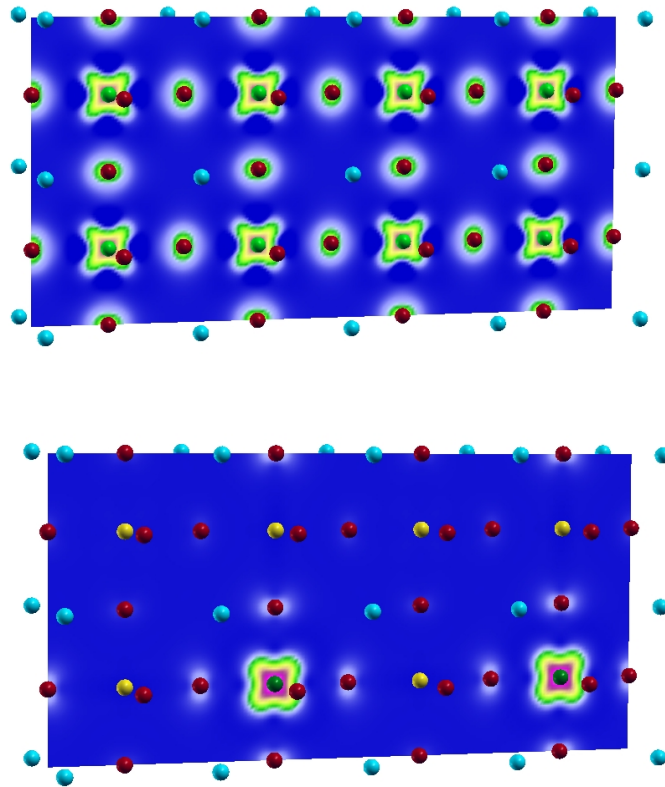


Figura 5.6: Densidades de 'spin' obtidas para o $BaFeO_3$ (em cima) e para composto resultante da substituição de 25 % dos átomos de Ti (em baixo). A correspondência entre a cor na imagem e o valor de $n_{\uparrow} - n_{\downarrow}$ foi mantida para cada uma das imagens.

Parte III

Conclusões

Capítulo 6

Conclusões

Neste trabalho foi testada a possibilidade de obter propriedades multiferroicas em compostos resultantes da substituição de iões de titânio por iões de ferro, na matriz cristalina do $BaTiO_3$.

O trabalho foi desenvolvido fazendo uso de cálculos *ab initio* para os quais se usou o *software* abinit [1]. Foi estudado o composto $BaFeO_3$, correspondente a uma substituição 100 % dos iões de Ti por iões de Fe, e ainda substituições de 75 %, 50 % e 25 %. Em qualquer destes casos, a hipótese de que estes compostos pudessem exibir ferroelectricidade foi afastada, pelo facto de se ter obtido um carácter metálico para todos eles.

No estudo do $BaFeO_3$ verificou-se que, usando $U > 3.8$ eV, este composto exibe desdobramento magnético e possui um momento de $2 \mu_B$ por ião de Fe, prevendo-se ainda que apresente, quanto às propriedades de transporte eléctrico, um comportamento semi-metálico (*half-metallic*) resultante das alterações na estrutura de bandas introduzidas pelo desdobramento magnético que exibe. No entanto, sem a introdução do termo de correlação específica, ou usando valores de U inferiores a 3.8 eV, deixa de se observar o comportamento semi-metálico (*half-metallic*) e obtém-se um momento magnético por ião de Fe de $3.8 \mu_B$. Para uma substituição de 25 % dos iões de Ti observa-se igualmente o aparecimento de um momento magnético, neste caso de $1.9 \mu_B$.

por ião de Fe. No entanto, ao contrário do que acontecia com o $BaFeO_3$, não se observa qualquer efeito de polarização nas bandas do O, tratando-se portanto de um momento magnético localizado nos iões de Fe. No caso das substituições de 75 % e 50 % de iões de Ti, de acordo com os resultados obtidos não se prevê que estes compostos exibam propriedades magnéticas.

No decurso deste trabalho foram também crescidos e caracterizados, quanto às propriedades magnéticas, filmes finos de $BaFeO_3$. Comparando as curvas FC e ZFC obtidas, verificou-se que existe irreversibilidade magnética até à temperatura ambiente, e a curva da magnetização em função da temperatura apresenta um comportamento tipicamente ferromagnético. No entanto, existem igualmente evidências de que se poderá tratar de um antiferromagnete descompensado, uma vez que se obtém um momento magnético reduzido, de $0.02 \mu_B$ por ião de Fe, e não se observa saturação da magnetização nas curvas de histerese. Deve contudo notar-se que a amostra foi caracterizada antes ter sido efectuado qualquer tratamento térmico, e existem já dados, de trabalhos previamente publicados sobre estes filmes, nos quais se observaram alterações significativas nas propriedades que exibem após o seu recozimento.

Deste modo, a diferença de duas ordens de grandeza entre o momento magnético, por ião de Fe, que se obteve a partir dos cálculos *ab initio*, e o momento magnético medido experimentalmente, poderá justificar-se com facto de não ter sido ainda possível obter filmes com a necessária qualidade cristalina, pelo que, a optimização das condições de crescimento destes filmes, deverá futuramente constituir objecto de estudo. A verificação experimental de que este composto apresenta um comportamento semi-metálico deverá também constituir objecto de trabalho futuro, uma vez que, por um lado, os materiais que exibem propriedades semi-metálicas se revestem de muito interesse do ponto de vista tecnológico e, por outro lado, pelo facto da verificação experimental deste comportamento poder igualmente representar um teste à opção tomada de usar LSDA+U para descrever os electrões 3d do

Fe. No entanto, perante o resultados experimentais obtidos, dever-se-á também testar, usando cálculos *ab initio*, a possibilidade de que os compostos apresentem um acoplamento antiferromagnético.

Bibliografia

- [1] www.abinit.org.
- [2] V. I. Anisimov and O. Gunnarsson. *Physical Review B*, 43:7570–7574, 1991.
- [3] Vladimir I. Anisimov, Jan Zaamen, and Ole K. Andersen. Band theory and mott insulators: Hubbard u instead of stoner i. *Physical Review B*, 44(3):943–954, 1991.
- [4] F. Aryasetiawan, K. Karlsson, O. Jepsen, and U. Schonberger. Calculations of hubbard u from first-principles. *Physical Review B*, 74:125106, 2006.
- [5] O. Bengone, M. Alouani, P. E. Blöchl, and J. Hugel. *Physical Review B*, 62:16392–16401, 2000.
- [6] P. E. Blöchl. *Physical Review B*, 50:17953–17979, 1994.
- [7] C. Callender, D. P. Norton, R. Das, A. F. Hebard, and J. D. Budai. Ferromagnetism in pseudocubic $bafeo_3$ epitaxial films. *Applied Physics Letters*, 92:012514, 2008.
- [8] Philippe Ghosez. *First-principles study of the dielectric and dynamical properties of barium titanate*. PhD thesis, Universite Catholique de Louvain - Faculté des Sciences, 1997.
- [9] Hohenberg H and Kohn W. *Physical Review*, 136:864, 1964.

-
- [10] N. A. W. Holzwarth, G. E. Matthews, R. B. Dunning, A. R. Tackett, and Y. Zeng. *Physical Review B*, 55:2005–2017, 1997.
- [11] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. *Physical Review B*, 13:5188, 1976.
- [12] G. Krese and D. Joubert. *Physical Review B*, 59:1758–1775, 1999.
- [13] Cardona M. Optical properties and band structure of *srtio₃* and *batio₃*. *Physical Review B*, 140:A651, 1965.
- [14] Karin M., Rabe Matthew Dawber, Céline Lichtensteiger, and Charles H. Ahn Jean-Marc Triscone R. Resta D. Vanderbilt P. Chandra P. B. Littlewood P. Ghosez N. A. Spaldin Agham-Bayan Posadas Mikk Lippmaa F. J. Walker. *Physics of Ferroelectrics – A Modern Perspective*. Springer, 2007.
- [15] Karin M., Rabe Matthew Dawber, Céline Lichtensteiger, and Charles H. Ahn Jean-Marc Triscone R. Resta D. Vanderbilt P. Chandra P. B. Littlewood P. Ghosez N. A. Spaldin Agham-Bayan Posadas Mikk Lippmaa F. J. Walker. *Physics of Ferroelectrics – A Modern Perspective*. Springer, 2007.
- [16] Teter M. Additional condition for transferability in pseudopotentials. *Physical Review B*, 48(8):5031–5041, 1993.
- [17] T. Matsui, E. Taketani, N. Fujimura, T. Ito, and K. Morii. Magnetic properties of highly resistive *bafeo₃* thin films epitaxially grown on *srtio₃* single-crystal substrates. *Journal of Applied Physics*, 93(10):6993–6995, 2003.
- [18] T. Matsui, H. Tanaka, N. Fujimura, T. Ito, H. Mabuchi, and K. Morii. Structural, dielectric and magnetic properties of epitaxially grown *bafeo₃* thin films on (001) *srtio₃* single-crystal substrates. *Applied Physics Letters*, 81(15):2764–2766, 2002.

-
- [19] Kazuhiro Mori, Takashi Kamiyama, Hisao Kobayashi, Keiji Itoh, Toshiya Otomo, and Susumu Ikeda. Local structure of $bafeo_{3-\delta}$ studied by neutron scattering. *Physica B*, 329-333:807–808, 2003.
- [20] Robert G. Parr and Weitao Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules - The International Series of Monographs on Chemistry*. Springer, 2007.
- [21] M. Takano, T. Okita, N. Nakayama, Y. Bando, Y. Takeda, O. Yamamoto, and J. B. Goodenough. *J. Solid State Chem.*, 73(140), 1988.
- [22] N. Troullier and J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, 43(3):1993–2006, 1991.
- [23] Kohn W and Sham L. J. *Physical Review*, 140:1133–1138, 1965.