

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**TESE DE DOUTORADO**

**ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS,  
ELETRÔNICAS E ÓPTICAS DO  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  DOPADO COM  
Nd E DOS TRÊS SILLENITES  $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ , M = Ge, Si, Ti**

**POR**

**Sérgio Antônio de Souza Farias**

**Orientador: Dr. Milan Lalic**

**São Cristóvão-SE  
Agosto/2010**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS,  
ELETRÔNICAS E ÓPTICAS DO  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  DOPADO COM  
Nd E DOS TRÊS SILLENITES  $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ ,  $M = \text{Ge}, \text{Si}, \text{Ti}$

Sérgio Antônio de Souza Farias

Tese de Doutorado apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Física da Universidade Federal de  
Sergipe como parte dos requisitos  
para a obtenção do título de Doutor  
em Física

Orientador: Prof. Dr. Milan Lalic

São Cristóvão-SE  
Agosto/2010

Dedico este trabalho a minha mãe Rosilda de Souza Farias e a meu filho André Luis Santos Farias.

## Resumo

O presente trabalho apresenta um estudo teórico do (1) cintilador  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  dopado com Nd (BGO:Nd) e (2) dos compostos  $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$  (M=Ge, Si ou Ti) com estrutura sillenite. No caso do BGO:Nd o objetivo principal foi investigar a estrutura local por volta da impureza de Nd, bem como as mudanças que ela causa na estrutura eletrônica do composto. O estudo comparativo dos sillenites objetivou investigar as diferenças nas suas propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas causadas pela presença do íon M diferente. Os objetivos foram atingidos empregando os cálculos *ab-initio* que utilizaram o método *Full Potential Linearized Augmented Plane Wave* baseado na teoria de funcional da densidade (DFT) e implementado no código WIEN2k. No caso do BGO:Nd, através da relaxação computacional da estrutura foi determinado um conjunto de parâmetros que descreve completamente a estrutura local em torno da impureza. Nestes cálculos os elétrons  $4f$  do Nd foram tratados tanto como localizados quanto como deslocalizados. Em ambos os casos foi concluído que a estrutura local é predominantemente determinada pelo movimento de Nd a partir da sua posição ideal (sítio substitucional de Bi) ao longo do eixo trigonal. Este movimento ocorre na direção que aponta para o centro do octaedro de oxigênios que cercam o Nd. No caso dos sillenites, foram executados cálculos da relaxação da estrutura, cálculos da estrutura eletrônica e de absorção óptica na região do ultravioleta. Os resultados obtidos para todos os três compostos foram discutidos e comparados. Não foi encontrada nenhuma diferença significativa que pudesse explicar as respostas fotorrefrativas diferentes observadas experimentalmente, indicando que elas devem ser causadas pelos defeitos presentes nos sillenites

## Abstract

In this work it is presented a theoretical study of the (1)  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  scintillator doped with the Nd (BGO:Nd) and (2) the family of compounds  $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$  ( $M=\text{Ge, Si ou Ti}$ ) with sillenite structure. In the BGO:Nd case the principal objective was to investigate a local structure around the Nd impurity, as well as the changes in electronic structure caused by its presence. The objective of comparative study of sillenites was to investigate differences in their structural, electronic and optical properties, caused by the presence of different M ion within the structure. These objectives were reached by employing *ab-initio* calculations which utilize the Full Potential Linearized Augmented Plane Wave method, based on Density Functional Theory and implemented into the WIEN2k computer code. Considering the BGO:Nd system, a set of parameters that completely describes the Nd neighborhood is calculated by treating the Nd  $4f$  electrons either as localized or as delocalized. In both cases the local structure was dominantly determined by the Nd departure from the ideal host position along the trigonal axis. Displacement occurs in the direction towards the center of the Oxygen octahedron around the Nd. In the case of sillenites, it was performed the calculations involving the relaxation of the structure, band-structure calculations and the calculations of optical absorption in the ultraviolet region. The results were discussed and compared. It was not found any significant difference between calculated structural, electronic and optical properties of the pure sillenites which could explain their different photo-refractive responses observed experimentally. The latter should be, therefore, caused by the defects present in sillenites.

# Agradecimentos

À Deus por este trabalho.

Ao Prof. Dr. Milan V. Lalic pela dedicação na orientação.

Aos meus pais, Farias e Rosilda pelo amor e incentivo.

À minhas irmãs Sheila Shirlei e Saracely pela amizade e ajuda.

À minha esposa Aline por compartilhar momentos de dificuldades.

A todos os colegas do DFI pelo incentivo, em especial Fábio, Cássio, Marcos e Leonardo.

Aos funcionários do DFI.

À Hilda Queiroz Ferreira pelo apoio em momentos delicados.

Ao Prof. Dr. Fernando Miguel Pacheco Chaves pelo incentivo ao longo da graduação.

A FAPITEC/SE pela ajuda financeira.

# Sumário

<b>CAPÍTULO 1</b>	Introdução .....	01
	Referências.....	03
<b>PARTE I</b>	Metodologia.....	04
<b>CAPÍTULO 2</b>	Teoria do Funcional da Densidade.....	05
	2.1 O Problema Quântico de Muitos Corpos.....	05
	2.2 Teoria do Funcional da Densidade.....	07
	2.3 Potencial de Troca e Correlação.....	13
	2.4 Polarização de Spin na Teoria do Funcional da Densidade.....	14
	2.5 Solução das Equações de Kohn-Sham.....	16
	Referências.....	17
<b>CAPÍTULO 3</b>	O Método (L)APW.....	18
	3.1 O Método APW.....	18
	3.2 O Método LAPW.....	21
	3.3 Implementação do Método LAPW no código WIEN2k .....	22
	Referências.....	26
<b>CAPÍTULO 4</b>	Cálculo de Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Ópticas no Código WIEN2k.....	27
	4.1 Optimizações dos Parâmetros de Rede e das Posições Atômicas.....	27
	4.2 Estrutura de bandas e Densidade dos Estados.....	31
	4.3 Interação da Radiação com a Matéria.....	34
	4.4 Respostas Ópticas e Constantes Ópticas.....	39
	4.5 Interação Spin-Órbita.....	44
	Referências.....	45



<b>PARTE II</b>	Motivações e Resultados.....	47
<b>CAPÍTULO 5</b>	Estrutura Local em Torno da Impureza de Nd em Cristal do $\text{Bi}_3\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ .....	48
	Motivações.....	48
	5.1 Luminescência de Terras Raras .....	48
	5.2 Os Cintiladores e o Germanato de Bismuto.....	49
	5.3 BGO Puro e Dopado com Nd : Motivações e Objetivos do Estudo.....	51
	5.4 Detalhes Computacionais.....	55
	Resultados e Discussão.....	57
	5.5 Relaxação da Estrutura da impureza.....	57
	5.6 Estrutura Eletrônica do BGO:Nd.....	61
	Referências.....	67
<b>CAPÍTULO 6</b>	Estudo Comparativo das Propriedades Estruturais Eletrônicas e Ópticas dos Cristais com Estrutura Sillenite.....	70
	Motivações.....	70
	6.1 Efeito Fotorrefrativo.....	70
	6.2 Cristais com Estrutura Sillenites.....	72
	6.3 Detalhes Computacionais.....	75
	Resultados e Discussão.....	76
	6.4 Relaxação da Estrutura.....	76
	6.5 Estrutura Eletrônica.....	81
	6.6 Propriedades Ópticas.....	85
	Referências.....	88
<b>CAPÍTULO 7</b>	Conclusão.....	90

# Lista de Figuras

<b>Figura 2.1</b>	Procedimento autoconsistente para resolver as equações de Kohn e Sham.....	12
<b>Figura 3.1</b>	Regiões do espaço cristalino: (I) região de <i>muffin-tin</i> e (II) região intersticial.....	18
<b>Figura 3.2</b>	Divisão do espaço cristalino em esferas de <i>muffin-tin</i> e região intersticial, para um caso particular de uma célula unitária com dois átomos, situados nos centros das esferas.....	20
<b>Figura 3.3</b>	Fluxograma dos programas principais que fazem parte do código WIEN2k.....	25
<b>Figura 4.1</b>	Representação de um arranjo periódico de núcleos e elétrons por volta dos núcleos.....	31
<b>Figura 4.2</b>	Três estruturas simplificadas de bandas num sólido. Em (a) tem-se um condutor, em (b) um isolante e em (c) um semiconductor.....	33
<b>Figura 4.3</b>	Transições ópticas de um nível discreto para um nível contínuo.....	35
<b>Figura 5.1</b>	Esquema de desdobramento do nível.....	49
<b>Figura 5.2</b>	Estrutura cúbica do BGO, mostrando a célula unitária contém quatro moléculas $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ . Estruturas locais por volta dos íons Ge ( $\text{GeO}_4$ ) e Bi ( $\text{BiO}_6$ ) no BGO.....	52
<b>Figura 5.3</b>	Estrutura local do íon $\text{Nd}^{3+}$ num sítio trigonal $\text{Bi}^{3+}$ do BGO.....	53

<b>Figura 5.4</b>	Estrutura local em torno do Nd, no composto BGO:Nd, numa situação hipotética em que o Nd substituiria idealmente o Bi. O deslocamento ocorre ao longo da direção [111] no sentido dos três oxigênios mais afastados, aproximando-se do centro do octaedro imaginário com oxigênios nos vértices.....	59
<b>Figura 5.5</b>	A figura (A) refere-se à densidade total de estados eletrônicos com spins polarizados do BGO dopado com Nd (elétrons <i>f</i> deslocalizados). A figura (B) refere-se à densidade total de estados eletrônicos do BGO dopado com Nd (elétrons <i>f</i> localizados). O nível de Fermi passa por zero eV.....	62
<b>Figura 5.6</b>	A figura do topo refere-se à densidade parcial de estados do orbital <i>f</i> deslocalizados no átomo de Nd que está no sítio do Bi no BGO. A figura abaixo refere-se à densidade parcial de estados do orbital <i>f</i> localizados no átomo de Nd. . O nível de Fermi está em zero eV.....	64
<b>Figura 5.7</b>	Densidade parcial de estados eletrônicos do Nd e seus vizinhos oxigênios no BGO: Nd na banda de valência. O nível de Fermi está em zero eV.....	66
<b>Figura 6.1</b>	Arranjo experimental para a produção de um holograma .....	71
<b>Figura 6.2</b>	Célula unitária do $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ com grupo espacial <i>I23</i> e tetraedros $\text{MO}_4$ ..	72
<b>Figura 6.3</b>	Representação esquemática do poliedro distorcido $\text{BiO}_7$ , no composto $\text{Bi}_{24}\text{Ga}_2\text{O}_{39}$ , (esquerda)e $\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{39}$ (direita).....	73
<b>Figura 6.4</b>	Estrutura dos sillenites. Tetraedros de $\text{MO}_4$ (M: Ge, S e Ti), em azul, e poliedros irregulares de $\text{BiO}_7$ , em roxo, os átomos em vermelho são os oxigênios.....	74
<b>Figura 6.5</b>	Gráfico da energia total do cristal sillenite BGO por variação percentual de volume da célula unitária.....	76

<b>Figura 6.6</b>	Gráfico da energia total do cristal sillenite BSO por variação percentual de volume da célula unitária.....	77
<b>Figura 6.7</b>	Arranjo atômico do poliedro irregular $\text{BiO}_7$ , nos sillenites obtido a partir do DFT.....	77
<b>Figura 6.8</b>	Arranjo atômico do tetraedro perfeito $\text{MO}_4$ , (M: Ge, Si e Ti) nos sillenites obtidos a partir do DFT.....	78
<b>Figura 6.9</b>	Densidade total de estados (DOS) calculada no cristal sillenite BTO, BGO e BSO, com interação SO. A característica predominante do orbital na banda é indicada. A energia de Fermi passa por zero.....	82
<b>Figura 6.10</b>	Densidades parciais de estados (PDOS) calculada no cristal sillenite BTO, BGO e BSO para estados do Ti, Ge e Si, com interação SO.....	84
<b>Figura 6.11</b>	Espectro de absorção óptica calculado para três estruturas sillenites: BSO, BGO e BTO.....	85
<b>Figura 6.12</b>	Variação do índice refrativo calculado para três estruturas sillenites: BSO, BGO e BTO.....	87

# Lista de Tabelas

<b>Tabela 5.1</b>	Comprimentos das ligações metal-oxigênio (primeiras colunas) e ângulos $\beta$ 's entre estas ligações e o eixo $C_3$ no sistema puro e do BGO: Nd (segundas colunas), em comparação com os resultados teóricos anteriores e experimentais para o BGO puro.....	57
<b>Tabela 5.2</b>	Posições atômicas do Nd e dos oxigênios vizinhos antes e depois da relaxação da estrutura. $O_1$ e $O_2$ são os três primeiros e os três segundos vizinhos do Nd respectivamente. As coordenadas atômicas são dadas em unidades atômicas, com relação ao sistema de coordenadas rombohêdricas $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ , em que $\vec{a}_1 = \frac{a}{2\sqrt{3}}\vec{e}_x - \frac{a}{2}\vec{e}_y + \frac{c}{3}\vec{e}_z$ ; $\vec{a}_2 = \frac{a}{2\sqrt{3}}\vec{e}_x + \frac{a}{2}\vec{e}_y + \frac{c}{3}\vec{e}_z$ ; $\vec{a}_3 = -\frac{a}{\sqrt{3}}\vec{e}_x + \frac{c}{3}\vec{e}_z$ ; $a = 28,311$ u.a. ; $c = 17,337$ u.a. e $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$ são os eixos Cartesianos.....	58
<b>Tabela 5.3</b>	Deslocamento do íon $Nd^{3+}$ em relação ao sítio do Bi, em angstroms, no BGO. O deslocamento ocorre ao longo do eixo $C_3$ . O sinal - indica uma direção que aponta para fora do centro do octaedro de oxigênios, e o sinal +, em direção ao centro do octaedro.....	60
<b>Tabela 5.4</b>	Análise populacional por volta do band gap para o BGO:Nd. É mostrado o número de elétrons acomodados em cada região, contados por átomo.....	65
<b>Tabela 6.1</b>	Comparações das distâncias inter-atômicas, em $\overset{0}{A}$ , no tetraedro $GeO_4$ e no poliedro irregular $BiO_7$ do $Bi_{12}GeO_{20}$ .....	78
<b>Tabela 6.2</b>	Comparações entre as distâncias inter-atômicas, em $\overset{0}{A}$ , no tetraedro $SiO_4$ e no poliedro irregular $BiO_7$ do $Bi_{12}SiO_{20}$ .....	79
<b>Tabela 6.3</b>	Comparações entre as distâncias inter-atômicas, em $\overset{0}{A}$ , no tetraedro	

TiO<sub>4</sub> e no poliedro irregular BiO<sub>7</sub> do Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub>..... 79

**Tabela 6.4** Comparações entre os ângulos inter-atômicos dos sillenites Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> e Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub>, Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub>..... 80

# Lista de Abreviações

**DFT:** Teoria do Funcional da Densidade

**ES:** Equação de Schrödinger

**HK:** Hohenberg e Kohn

**LDA:** Aproximação da Densidade Local

**GGA:** Aproximação de Gradiente Generalizado

**KS:** Kohn e Sham

**LMTO:** Linear Muffin Tin Orbitals

**APW:** Augmented Plane Waves

**LAPW:** Linear Augmented Plane Waves

**MT:** Muffin-Tin

**LO:** Orbitais Locais

**BFGS:** Broyden-Fletcher-Goldberg-Shamo

**HF:** Hellmann e Feynmann

**DOS:** Densidade de Estados

**ZB:** Primeira Zona de Brillouin

**KK:** Kramers-Kronig

**SO:** Spin-Órbita

**PET:** Tomografia de Emissão de Pósitrons

**BGO:Nd:** Germanato de Bismuto dopado com Nd

**EPR:** Ressonância Paramagnética Eletrônica

**TDOS:** Densidade Total de Estados Eletrônicos

**PDOS:** Densidade Parcial de Estados Eletrônicos

**DRX:** Difractometria de Raios X

# CAPÍTULO 1

## Introdução

Um campo de grande interesse na Física da Matéria Condensada é a investigação de sistemas de muitos corpos interagentes. A mecânica quântica se propôs a descrever esses sistemas através da equação de Schroedinger ou Dirac, dependendo do tratamento dos efeitos relativísticos. Entretanto, não é possível encontrar soluções analíticas em qualquer caso que envolva o número de corpos maior do que dois.

Com o objetivo de descrever sistemas de muitos corpos, duas abordagens que utilizam métodos computacionais foram propostas. A primeira é chamada de abordagem *ab-initio*. Esta abordagem não está caracterizada pela ausência de aproximação, mas pelo fato de não serem usados parâmetros físicos ajustáveis. A segunda abordagem, chamada semiempírica, depende de algumas informações de resultados experimentais. Nessa abordagem alguns parâmetros físicos não podem ser determinados, como por exemplo, a interação média entre *spins* de dois sítios, devendo ser ajustados por resultados experimentais ou por cálculos *ab-initio*.

O presente trabalho é restrito à primeira abordagem, mais especificamente utiliza a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). A DFT é uma teoria que transforma o problema de muitos corpos no problema de um único corpo que se move num potencial efetivo [1, 2], e utiliza a densidade eletrônica como variável fundamental. Atualmente, os métodos computacionais baseados na DFT são capazes de tratar sistemas e efeitos físicos bem complexos, como, por exemplo, cristais com defeitos, transições óticas, correlações eletrônicas entre outros. Com a DFT é possível estudar materiais com amplas aplicações, sendo entre esses materiais o cintilador  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (BGO) [3] e os cristais sillenites  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  (BGO),  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (BSO) e  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  (BTO) [4].

O cintilador germanato de bismuto ( $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ) é um famoso material luminescente que emite luz na região do visível após ser exposto à radiação ionizante. É utilizado em tomógrafos e calorímetros de alta precisão para detecção de radiação eletromagnética. A eficiência do cintilador BGO pode ser melhorada com a inclusão de impurezas, o fato que motiva os estudos do BGO dopado.



Neste trabalho estudaremos o cintilador BGO dopado com a impureza do Nd (BGO:Nd) que apresenta as seguintes características: i) mantém a eficiência do material com emissão da luz quando dopado com 1 % de Nd [5]; ii) comportamento como guia de ondas; iii) propriedades que permitem sua utilização na construção do laser sólido [6,7]. Essas características, junto com a falta de conhecimento teórico das propriedades microscópicas do BGO:Nd [8], constituem as principais motivações para o estudo do sistema.

O primeiro objetivo foi investigar teoricamente a estrutura local ao redor da impureza (Nd), devido a sua importância em explicar e interpretar dados experimentais. O segundo objetivo foi investigar as mudanças nas propriedades eletrônicas do BGO:Nd, através da análise dos estados eletrônicos introduzidas no *band gap* pela impureza.

Os cristais sillenites BGO, BSO e BTO são materiais caracterizados pela mudança reversível do índice de refração, induzido pela luz incidente não uniforme, sendo altamente indicados para a utilização em holografia dinâmica [9]. Apesar de toda atenção prestada pela pesquisa experimental, ainda faltam conhecimentos teóricos das propriedades microscópicas dos cristais sillenites [10]. A principal motivação para o estudo comparativo foi investigar por que os três compostos, que são quase iguais (mesma estrutura e composição química exceto pela presença de um átomo M na matriz) exibem diferenças nas propriedades ópticas [11, 12].

O primeiro objetivo do estudo foi descrever a estrutura local por volta do átomo M = Ge, Si e Ti, e por volta do Bi. O segundo objetivo foi investigar e comparar as densidades eletrônicas totais e parciais dos compostos, identificando possíveis semelhanças e diferenças. O último objetivo foi comparar as propriedades ópticas dos três compostos em questão, através dos espectros de absorção.

A presente tese de doutorado está organizada da seguinte maneira. Os capítulos dois e três estão dedicados à descrição do formalismo DFT, do método (L)APW e da sua implementação no código computacional WIEN2k. O capítulo quatro descreve como as várias propriedades microscópicas são calculadas: o processo de otimização dos parâmetros de rede e das posições atômicas, as propriedades eletrônicas, o tensor dielétrico, as constantes ópticas, e a inclusão da interação spin-órbita no tratamento de átomos pesados, como o Bi e o Nd. Os capítulos cinco e seis descrevem os resultados do estudo do cintilador BGO:Nd, e do estudo comparativo dos três compostos sillenites BGO, BSO e BTO, respectivamente. O estudo do BGO:Nd é feito por meio das

propriedades estruturais por volta do Nd, e da densidade de estados eletrônicos por volta do *band gap*. O estudo comparativo dos três compostos sillenites é realizado através da análise estrutural em torno do íon M = Ge, Si, Ti e em torno do Bi em todos os compostos. O estudo comparativo também confronta as densidades eletrônica de estados e das respostas ópticas dos três compostos, com especial atenção ao espectro de absorção óptica.

## Referências

- [01] HOHENBERG, P., KOHN, W., Phys. Rev., vol 136, (1964), B864 – B871.
- [02] KOHN, W., SHAM, L. J., Phys. Rev., vol 140, (1964), A1133 – A1138.
- [03] BLASSE, G., Chem. Mater., vol. 6, (1994), 1465 - 1475.
- [04] CLASSE, J. M., FICHE, M., ROUSSEAU, C., SAGAN, C., DRAVET, F., PIOUD, R., LISBONA, A., FERRER, L., CAMPION, I., e CUTET, C., J. Med. vol 46, (2005), 395 - 399 .
- [05] SANTANA, G. C., MELLO, A. D. S., VALERIO, M. E. G., MACEDO, Z. S., J. Mater. Sci, vol. 42, (2007), 2231 - 2235.
- [06] JAZMATI, A. K., VARQUEZ, G., TOWNSEND, P. D., Nucl. Inst. E Meth. B, 166-167, (2000), 592 - 596.
- [07] BRAVO, D., e LOPEZ, F. J., Optical Mater., vol 13, (1999), 141 - 145.
- [08] WU, S. T., e DONG, H. N., Opt. Mat., vol 28, (2006), 1095 -1100.
- [09] REYHER, H.-J., HELLWING, U., e THIEMANN, O., Phys. Rev. B, vol. 47, (2004), 119 - 125.
- [10] LIN, X., HUANG, H., WANG, W., e SHI, J., Scripta Materialia, vol. 56, (2007), 189 - 192.
- [11] EFREMIDIS, A. T., DELIOLANIS, N. C., MANOLIKAS, C., VANIDHIS, E. D., Appl. Phys. B, vol. 95, (2009), 467 – 473.
- [12] SKORIKOV, V. M., ZAKHAROV, I. S., VOLKOV, V. V., SPIRIN, E. A., Onorg. Mater., vol. 38, (2002), 172 – 178.

PARTE I:

METODOLOGIA

Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e o  
Método (L)APW

# CAPÍTULO 2

## Teoria do Funcional da Densidade

### 2.1 O Problema Quântico de Muitos Corpos

O ponto inicial do problema quântico de muitos corpos está no hamiltoniano do sistema de elétrons e núcleos interagentes

$$\mathcal{H} = T_n + T_e + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn}, \quad (2.1)$$

em que  $T_n$  representa a energia cinética de  $k$  núcleos do sistema:

$$T_n = \sum_{\alpha=1}^k \frac{(-i\hbar \vec{\nabla}_{R_\alpha})^2}{2M_\alpha}, \quad (2.2)$$

$T_e$  representa a energia cinética de  $n$ -elétrons:

$$T_e = \sum_{i=1}^n \frac{(-i\hbar \vec{\nabla}_i)^2}{2m}, \quad (2.3)$$

$V_{ne}$  representa a interação entre elétrons e núcleos (com carga  $Z_\alpha e$ ), dada por:

$$V_{ne} = - \sum_{\alpha=1}^k \sum_{i=1}^n \frac{Z_\alpha e^2}{|R_\alpha - r_i|}, \quad (2.4)$$

$V_{ee}$  a interação elétron-elétron:

$$V_{ee} = \sum_{i < j}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (2.5)$$

e  $V_{nn}$  é a interação núcleo-núcleo:

$$V_{nn} = \sum_{\alpha < \beta}^n \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}. \quad (2.6)$$

O termo de interação coulombiana  $V_{ee}$  é o mesmo para qualquer sistema de partículas interagentes, assim como o termo de energia cinética dos elétrons  $T_e$ . Esses dois termos são chamados universais. Portanto, se o sistema é um átomo, uma molécula ou um sólido, esse sistema é descrito pelo potencial  $V_{ne}$ , ou descrito pelo potencial externo  $v_{ext}(\vec{r}_i)$ , sendo denominado de não-universal. Para um sólido tem-se

$$V_{ext} = \sum_i v_{ext}(\vec{r}_i) = - \sum_{\alpha=1}^k \sum_{i=1}^n \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|}, \quad (2.7)$$

em que a soma em  $\alpha$  estende-se sobre todos os núcleos do sistema, cada um com carga  $Z_\alpha e$  e posição  $\vec{R}_\alpha$ . Segundo a aproximação de Born-Oppenheimer  $T_n$  e  $V_{nn}$  tornam-se constante, com dependência paramétrica em relação às coordenadas nos núcleos.

Nos sistemas de muitos corpos toda a informação acerca do mesmo está contida na função de onda  $\Psi$  que é solução da Equação de Schrödinger (ES) da seguinte maneira:

$$\left[ \sum_{i=1}^n \left( -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + v_{ext}(\vec{r}_i) \right) + \sum_{i < j} V_{ee}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n), \quad (2.8)$$

em que desprezou-se o movimento dos núcleos frente ao movimento dos elétrons, desacoplando o movimento dos elétrons aos dos núcleos (aproximação de Born-Oppenheimer). Desta forma o caminho para a obtenção dos valores observáveis dos

operadores começa especificando-se o potencial externo  $v_{ext}(\vec{r}_i)$  que caracteriza o sistema sob estudo. Este potencial determina, através de (2.8), a função de onda do sistema de muitos corpos,  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ , com a qual as propriedades observáveis podem ser calculadas.

$$v_{ext}(\vec{r}) \xrightarrow{(2.8)} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \xrightarrow{\langle \Psi | \cdot | \Psi \rangle} \text{observáveis} \quad (2.9)$$

Um entre os observáveis que são calculados deste modo é a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  [01]:

$$\rho(\vec{r}) = n \int d^3 r_2 \int d^3 r_3 \dots \int d^3 r_n \Psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n), \quad (2.10)$$

sendo  $n$  o número de elétrons. O objetivo fundamental da teoria quântica aplicada ao sistema de elétrons interagentes é a obtenção da função de onda  $\Psi$  que depende de  $3n$  variáveis espaciais, em que  $n$  é o número de elétrons e três é a quantidade de graus de liberdade. A alternativa oferecida pela DFT é de utilizar a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ , que depende de apenas três variáveis espaciais (x,y,z), como objetivo fundamental e a partir dela obter os demais observáveis do sistema.

## 2.2 Teoria do Funcional da Densidade

Os teoremas de Hohenberg e Kohn (HK) [02] asseguram a validade da descrição de sistemas de muitos corpos segundo o funcional da densidade.

O primeiro teorema de Hohenberg e Kohn afirma que existe uma correspondência um a um entre a densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho(\vec{r})$ , e o potencial externo  $v_{ext}(\vec{r})$  para um sistema de muitos elétrons [02]. A média de qualquer observável  $\hat{O}$  é, portanto, o funcional único de  $\rho(\vec{r})$ , isto é:

$$\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[\rho] \quad (2.11)$$

O teorema diz que a densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho(\vec{r})$  e a função de onda do estado fundamental  $\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$  contêm as mesmas informações, de modo que existe uma unicidade entre essas duas quantidades. Nota-se que a energia do estado fundamental é um observável e um funcional único da densidade do mesmo estado.

O segundo teorema alega que a energia no estado fundamental, sendo um funcional único de  $\rho(\vec{r})$ , atinge o valor mínimo quando  $\rho(\vec{r})$  é a verdadeira densidade eletrônica no estado fundamental do sistema [02].

A energia total do estado fundamental é da forma:

$$E[\rho] = \underbrace{\langle \psi[\vec{r}] | T + V | \psi[\vec{r}] \rangle}_{F_{HK}} + \langle \psi[\vec{r}] | V_{ext} | \psi[\vec{r}] \rangle, \quad (2.12)$$

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int d^3r V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}), \quad (2.13)$$

em que  $F_{HK}[\rho]$  é um funcional universal e não depende do potencial externo.

É preciso determinar a forma do funcional desconhecido  $F_{HK}[\rho]$  para que a DFT tenha valor prático:

$$F_{HK}[\rho] = \frac{e^2}{2} \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + T_0[\rho] + V_{xc}[\rho]. \quad (2.14)$$

O primeiro termo corresponde à repulsão coulombiana dos elétrons (termo de Hartree), o segundo, a energia cinética de um sistema eletrônico não interagente. A DFT seria uma teoria exata até este ponto, porem a parte da energia cinética do sistema de elétrons interagentes está contida no desconhecido potencial de troca e correlação (último

termo). O potencial de troca e correlação é tratado por meio de duas aproximações: a aproximação da densidade local (LDA) e um melhoramento da LDA, em que os gradientes são levados em consideração (GGA). Estes dois últimos termos aparecem em (2.14) após simples álgebra podendo ser visto na referência [03].

O segundo teorema de Hohenberg e Kohn indica a possibilidade de determinar a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema de muitas partículas por uma equação variacional:

$$\delta(E[\rho])=0. \quad (2.15)$$

Substituindo (2.14) em (2.13) e aplicando a condição (2.15), resulta em:

$$\int d^3r \delta\rho(\vec{r}) \left\{ V_{ext}(\vec{r}) + e^2 \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + \frac{\delta T_0[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} + \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} \right\} = 0 \quad (2.16)$$

Hohenberg e Kohn mostraram que todas as propriedades observáveis são funcionais da densidade eletrônica do estado fundamental sendo esta a única quantidade necessária para calcular as propriedades de interesse. Pois sendo a energia total do estado fundamental  $E_0$  um funcional da densidade:  $E_0 = E[\rho_0]$ , temos que sua minimização fornece a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema, e de posse da densidade é possível calcular outras propriedades observáveis.

Os termos de potencial entre chaves, na expressão (2.16), são análogos aos do potencial de um sistema eletrônico não interagente em que os elétrons se movem em um potencial efetivo:

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + e^2 \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + v_{xc}(\vec{r}). \quad (2.17)$$

Aqui o potencial de troca e correlação está sendo definido por:



$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (2.18)$$

A analogia com o sistema de elétrons não interagentes só foi possível graças à transformação escolhida para o termo de energia cinética, isto é, devido à transferência dos efeitos de muitos corpos para o potencial de troca e correlação, sendo a energia de correlação e troca escrita em (2.14) definida como:

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V[\rho] - V_H[\rho]), \quad (2.19)$$

onde  $T$  é a energia cinética de um sistema interagente,  $T_s$  é a energia cinética de um sistema não-interagente, e a subtração destes dois termos de energia cinética representa a parte de correlação. A subtração dos potenciais de um sistema interagente e de Hartree,  $V[\rho] - V_H[\rho]$ , é a parte de troca da energia de correlação e troca.

O hamiltoniano desse sistema fictício é:

$$\hat{H}_{ks} = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V_{ef}(\vec{r}) \quad (2.20)$$

denominado por hamiltoniano de Kohn e Sham.

A partir da determinação dos autovalores e autovetores do  $\hat{H}_{ks}$  é possível determinar a densidade eletrônica do estado fundamental,  $\rho(\vec{r})$ , por via da resolução das equações do tipo de Schrödinger:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + V_{ef}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (2.21)$$

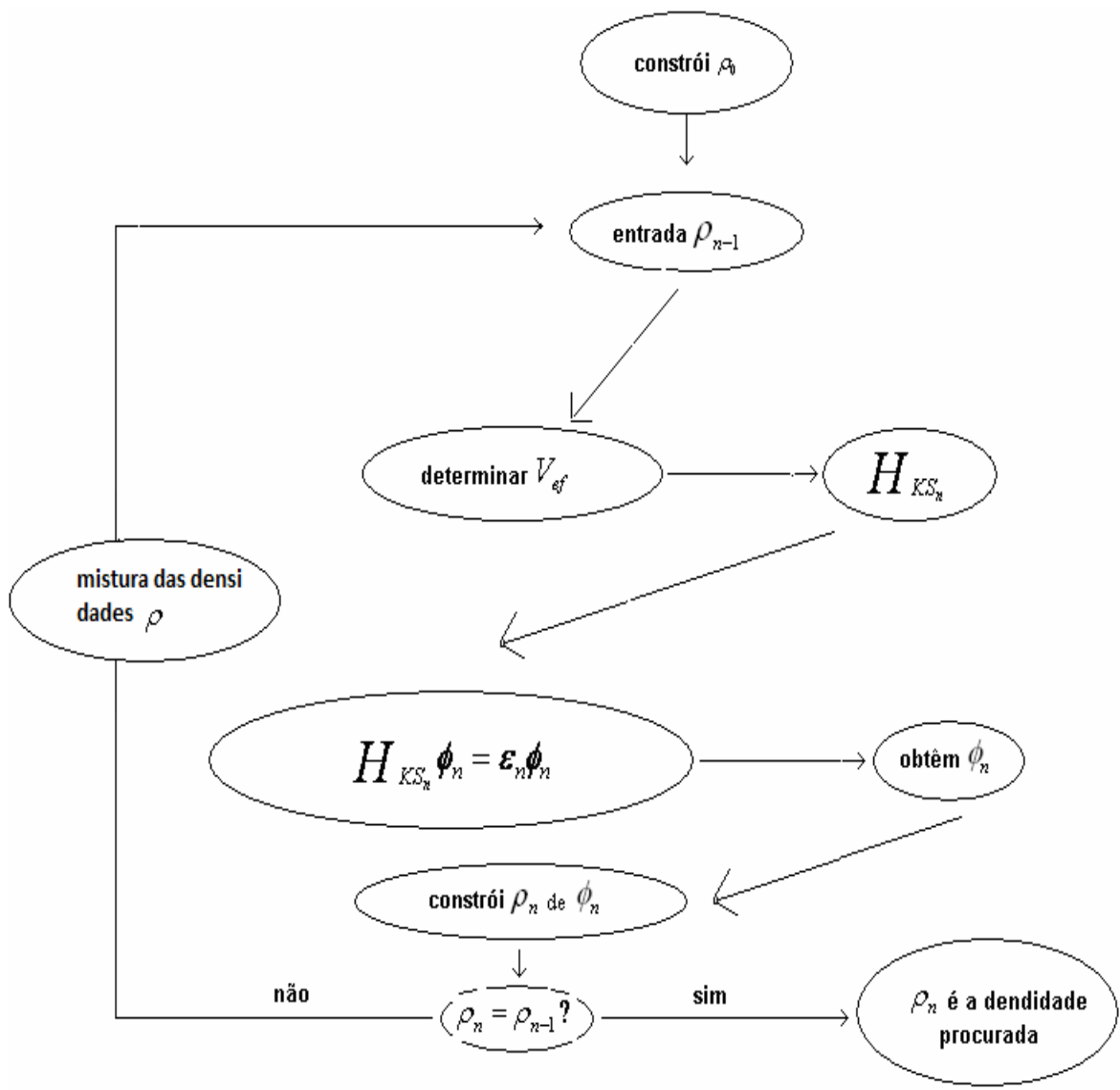
para calcular:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.22)$$

A soma é sobre os estados ocupados com os menores autovalores. Estamos cientes de que as “funções de onda de partículas fictícias”  $\psi_i(\vec{r})$  não são funções de onda de elétrons! É uma descrição matemática de quase-partículas, sem um sentido físico direto. Também as energias das “partículas fictícias”  $\varepsilon_i$  não são energias dos elétrons. Apesar disso, de forma global, é garantido que a densidade destas “quase-partículas” é a verdadeira densidade eletrônica [03]. As autofunções e autovalores de Kohn e Sham passaram por vários testes nas últimas décadas até serem amplamente aceitos como quantidades que podem descrever autofunções e autovalores de elétrons. As equações (2.21) e (2.22) são denominadas de equações de Kohn e Sham [04].

O potencial efetivo depende da densidade,  $\rho(\vec{r})$ , a qual depende de  $\psi_i(\vec{r})$  que deverão ser encontradas. Esse é um problema que pode ser resolvido utilizando-se o procedimento autoconsistente que consiste em construir uma densidade eletrônica inicial  $\rho_0$ . O hamiltoniano,  $\hat{H}_{ks}$ , é montado e o problema de autovalores e autovetores é resolvido. O resultado é um conjunto de autofunções,  $\psi_1$ , do qual a nova densidade,  $\rho_1$ , pode ser determinada. Cada vez que,  $\rho_0 \neq \rho_1$ , uma porcentagem da densidade eletrônica recém calculada é somada com uma porcentagem da anterior e essa combinação passa a ser a nova densidade. Esse procedimento continuará até que a densidade não mude de um ciclo  $n$  para o outro ciclo  $n-1$ , isto é,  $\rho_{n-1} = \rho_n$ . Quando essa condição for atingida, temos, de acordo com o segundo teorema de Hohenberg e Kohn, que esta é a densidade de carga que minimiza a energia e conseqüentemente o problema será resolvido. Ver na figura (2.1).

O problema de muitos corpos foi transformado, via equações de Kohn e Sham, no problema de um único corpo que se move num potencial efetivo. O tratamento de uma equação de  $N$  partículas interagentes dá lugar às  $N$  equações de uma partícula, embora todos os efeitos de muitos corpos ainda sejam transferidos no funcional de troca e correlação. A aplicação prática da DFT depende de uma aproximação suficientemente precisa para esse funcional.



**Figura 2.1.** Procedimento autoconsistente para resolver as equações de Kohn e Sham.

## 2.3 Potencial de Troca e Correlação

O formalismo de Kohn-Sham trata exatamente a maioria das contribuições da energia eletrônica de um sistema atômico, molecular ou um sólido, incluindo a parte não interagente da energia cinética. As partes desconhecidas são transferidas para o funcional de correlação e troca  $E_{xc} = E_x + E_c$ .

As aproximações usuais para determinar o termo de correlação e troca são a aproximações da Densidade Local (LDA) [5,6] e um aperfeiçoamento desse último, denominado de aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) [7].

Na LDA divide-se o espaço do sistema real em células muito pequenas, nas quais, a densidade  $\rho(\vec{r})$  e o potencial externo  $v_{ext}(\vec{r})$  são considerados constantes (embora o  $\rho(\vec{r})$  não seja homogêneo). Assim, em cada uma dessas células utiliza-se a expressão para o,  $\rho(\vec{r})$ , do gás homogêneo de elétrons interagentes, tornando o efeito da troca e correlação localizado. O funcional de troca e correlação sempre pode ser escrito como:

$$E_{xc} = E_x + E_c = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d^3r = \int \rho(\vec{r}) \left( \varepsilon_x(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c(\rho(\vec{r})) \right) d^3r, \quad (2.23)$$

em que  $\varepsilon_x(\rho(\vec{r}))$  é a energia de troca,  $\varepsilon_c(\rho(\vec{r}))$  é a energia de correlação e  $\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$  é a energia de troca e correlação, todos de um gás homogêneo de elétrons.

O potencial de troca e correlação (2.18) assume a forma:

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{d(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})))}{d\rho(\vec{r})}. \quad (2.24)$$

A densidade eletrônica de um sistema real não é homogênea, variando espacialmente. Assim, pode-se propor uma melhoria ao funcional de troca e correlação da LDA, tentando representar tal variação nas células adjacentes. Isso pode ser feito por meio de um funcional de troca e correlação que não depende apenas da densidade

eletrônica  $\rho(\vec{r})$  num ponto, mas também do módulo do seu gradiente, ou seja,

$\left( \left| \vec{\nabla} \rho(\vec{r}) \right|, \left| \vec{\nabla} \rho(\vec{r}) \right|^2, \nabla^2 \rho(\vec{r}) \text{ e } \text{etc} \right)$ . Esse é o método baseado na

aproximação do gradiente generalizado, GGA. O funcional é escrito como:

$$E_{xc} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc} \left( \rho(\vec{r}), \left| \vec{\nabla} \rho(\vec{r}) \right| \right) d^3 r, \text{ no qual } \varepsilon_{xc} \text{ é a energia de troca e correlação por}$$

unidade de volume.

Embora o GGA tenha uma aplicação mais geral, a LDA é bastante usada em alguns sistemas em que a densidade eletrônica varia bastante em relação à posição. A escolha do potencial a ser usado dependerá do sistema estudado. Algumas características dessas duas aproximações podem ser consultadas na referência [8].

Apesar de a DFT descrever muitos sistemas de maneira satisfatória, os potenciais de correlação e troca podem não descrever satisfatoriamente alguns sistemas com elétrons  $d$  e  $f$  fortemente correlacionados. Isto porque nestes sistemas a repulsão coulombiana entre os elétrons  $d$  e  $f$  é grande [9,10].

## 2.4 Polarização de Spin na Teoria do Funcional da Densidade

Diferentemente do caso sem polarização onde as densidades de carga para spin  $up$   $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$  e  $down$   $\rho_{\downarrow}(\vec{r})$  são iguais, em sistemas em que se considera polarização de spin, a densidade de carga  $\rho(\vec{r})$  é decomposta em duas densidades: uma para elétrons com spin  $up$  ( $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$ ) e outra para elétrons com spin  $down$  ( $\rho_{\downarrow}(\vec{r})$ ), tal que:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}). \quad (2.25)$$

Nesse caso a energia total do estado fundamental passa a ser um funcional das duas densidades de spin:

$$E \left[ \rho(\vec{r}) \right] = E \left[ \rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \right]. \quad (2.26)$$

A energia deve ser decomposta como:

$$\begin{aligned} E\left[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})\right] &= T_s\left[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})\right] + E_H\left[\rho(\vec{r})\right] + \\ &E_{xc}\left[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})\right] + E_{ne}\left[\rho(\vec{r})\right], \end{aligned} \quad (2.27)$$

em que  $T_s\left[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})\right]$  denota a energia cinética de partículas não interagentes,  $E_H\left[\rho(\vec{r})\right]$  é a energia de Hartree,  $E_{xc}\left[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})\right]$  é a energia de correlação e troca e por fim  $E_{ne}\left[\rho(\vec{r})\right]$  é a energia de interação núcleo-elétron [08].

Os termos  $T_s$  e  $E_{xc}$  tornam-se funcionais das duas densidades de spins. O princípio variacional é invocado para gerar as equações de Kohn-Sham (KS) com spins-polarizados:

$$\left(T_s + V_H(\vec{r}) + V_{xc,\sigma}(\vec{r})\right)\psi_{i\sigma}(\vec{r}) = \varepsilon_{i\sigma}\psi_{i\sigma}(\vec{r}), \quad (2.28)$$

em que  $\sigma$  é o índice para projeção do spin, e a densidade eletrônica definida como:

$$\rho_{\sigma}(\vec{r}) = \sum_{\text{ocupados}} \psi_{i\sigma}^*(\vec{r})\psi_{i\sigma}(\vec{r}), \quad (2.29)$$

agora os orbitais de KS são descritos em relação a mais um número quântico que identifica as componentes de spin, *up* e *down*. As duas equações de partículas não interagentes são resolvidas separadamente, considerando:

$$V_{xc,\sigma} = \frac{\delta E_{xc}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]}{\delta \rho_{\sigma}(\vec{r})}, \quad (2.30)$$

em que este é único o termo da hamiltoniana de partícula única que é explicitamente dependente de spin. Estas equações são resolvidas auto-consistentemente como no caso sem polarização do spin.

## 2.5 Solução das Equações de Kohn-Sham

No esquema autoconsistente, proposto por Kohn e Sham, para determinar a densidade eletrônica, deve-se resolver o seguinte problema de autovalores:

$$\hat{H}_{ks} |\psi_i\rangle = \varepsilon_i |\psi_i\rangle. \quad (2.31)$$

A técnica usual para resolvê-la consiste em encontrar os coeficientes da expansão  $c_{ij}$  necessários para expressar  $|\psi_i\rangle$  em um dado conjunto de funções de base  $|\psi_j^b\rangle$ :

$$|\psi_i\rangle = \sum_{j=1}^P c_{ij} |\psi_j^b\rangle, \quad (2.32)$$

sendo necessário fazer  $P$  finito para ter valor prático, de modo que  $|\psi_i\rangle$  não será descrito exatamente [3]. Substituindo (2.32) em (2.31) e multiplicando  $\langle \psi_k^b |$  pela esquerda, obtém-se:

$$\sum_k \sum_j c_{mk}^* c_{ij} [\langle \psi_k^b | \hat{H}_{ks} | \psi_j^b \rangle - \varepsilon_i \langle \psi_k^b | \psi_j^b \rangle] = 0 \quad (2.33)$$

em que  $S_{ij} = \langle \psi_k^b | \psi_j^b \rangle$  é denominado matriz de *overlap*, que por sua vez é uma matriz unitária se a base for ortonormal. Portanto, a diagonalização da matriz do operador hamiltoniano de Kohn-Sham:

$$\hat{H}_{KS}^{jk} = \langle \psi_k^b | \hat{H}_{KS} | \psi_j^b \rangle, \quad (2.34)$$

fornece  $P$  coeficientes que determinam as autofunções de Kohn-Sham.

Quanto maior o número  $P$  de funções de base, melhor será a aproximação para a função de onda. Entretanto, esse grande número implica num aumento do tempo consumido no processo da diagonalização da matriz formada pelos elementos  $\mathcal{H}_{KS}$ . Parte da “arte” da física da matéria condensada teórica é encontrar um conjunto de funções de base que seja simultaneamente eficiente na descrição da função de onda e consuma o menor tempo possível na execução do cálculo.

## Referências

- [01] CAPELLE, K. “A bird’s – eye view of density- functional theory”. In: ESCOLA BRASILEIRA DE ESTRUTURA ELETRÔNICA, Juiz de Fora, 2002. Anais. São Paulo, Editora Livraria da Física, 2003. p. 1- 37. (Disponível em <http://arXiv.org/archive/cond-mat>).
- [02] HOHENBERG, P., KOHN, W. Phys. Rev. B, vol. 136, num. 3, (1964), B864 – B871.
- [03] COTTENIER, S. “Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction” (2002).
- [04] KOHN, W., SHAM, L. J. Physical Review, vol. 140, num. 4A, (1965), A1133 – A1138.
- [05] KOHN, W., BECKE, A. D. and PARR, R. G., J. Chem. Phys., vol. 100, (1996), 12974 - 12980.
- [06] von BARTH, U. and HEDIN, L., J. Phys. C, vol. 5, (1972), 1 - 15.
- [07] PARR, R. G. and YANG, W., “Density Functional Theory of Atoms and Molecules” Oxford University Press, (1989).
- [08] SINGH, D. J., “Plane Waves, Pseudopotentials and the LAPW Method”, Kluwer Academic (1994).
- [09] MOSEY, N. J., e CARTER, E. A., Phys. Rev. B, vol. 76, (2007), 1 - 13.



[10] MOSEY, N. J., LIAO, P., and A. Carter, *The Journal of Chem. Phys.* vol. 129, (2008), 1 - 12.

## CAPÍTULO 3

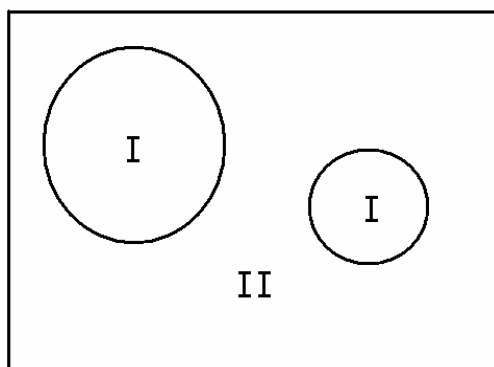
### O Método (L)APW

#### 3.1 O Método APW

No intuito de encontrar um conjunto de funções de base que seja simultaneamente eficiente na descrição da função de onda eletrônica no cristal e que consuma o menor tempo possível na execução do cálculo foram desenvolvidos vários métodos, dos quais podemos citar: os métodos baseados em pseudopotencial, LMTO (*Linear Muffin Tin Orbitals*) e o (L)APW (*Linear Augmented Plane Waves*). Este último será utilizado para realizar este trabalho.

O método APW (*Augmented Planes Waves*) desenvolvido por Slater, originou alguns métodos, por exemplo o LAPW. Inicialmente falaremos sobre o método APW, seus fundamentos e as desvantagens que levaram à construção do método LAPW.

Nos métodos APW e LAPW a célula cristalina é dividida da seguinte maneira (ver figura 3.1):



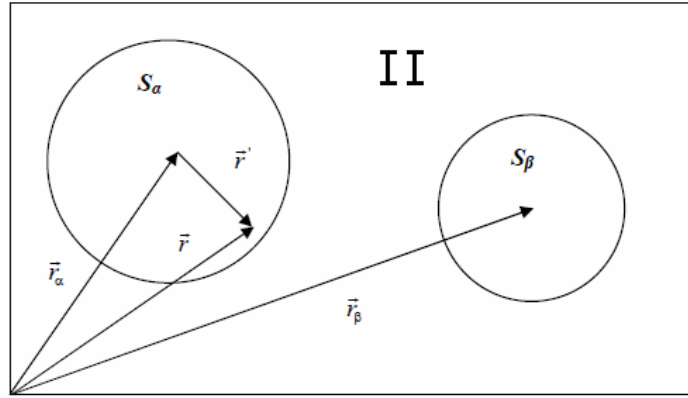
**Figura 3.1.** Regiões do espaço cristalino: (I) região de muffin-tin e (II) região intersticial.

A região I consiste das esferas chamadas de “*esferas de muffin-tin* (MT)” com raio de “*muffin-tin*” ( $R_{MT}$ ), centrada em cada átomo da célula unitária. Nessa região, o potencial sofre grandes oscilações devido a proximidade de carga nuclear, e a solução da equação de Kohn-Sham exige a combinação de um número muito grande de ondas planas, portanto as funções de onda utilizadas na região I são funções atômicas, chamadas “ondas parciais”, obtidas como soluções da equação de Schroedinger com parte esférica do potencial cristalino. A região II (ou intersticial) compreende o espaço fora das esferas de *muffin-tin*, que não podem ser sobrepostas. Nessa região as variações do potencial cristalino são suaves, e, portanto, como funções de base são utilizadas ondas planas. No APW a função de onda do elétron em um cristal pode ser expandida da seguinte maneira:

$$\varphi_{\vec{k}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} & \vec{r} \in II \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^\alpha(\vec{r}', E) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases}, \quad (3.1)$$

em que  $S_\alpha$  corresponde à região chamada de esfera de *muffin-tin*, envolvendo cada átomo do tipo  $\alpha$ , e  $II$  corresponde à região intersticial. O termo  $\vec{K}$  é um vetor de translação da rede recíproca,  $\vec{k}$  um vetor de onda dentro da primeira zona de Brillouin e  $V$  o volume da célula unitária [02].

Na figura (3.2), é feita a outra ilustração da divisão do espaço cristalino que explica a notação utilizada em (3.1). Notar que o vetor posição dentro da esfera é dado em relação ao centro de cada esfera, isto é,  $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_\alpha$ . O módulo de  $\vec{r}'$  é  $r'$ , e os ângulos  $\theta'$  e  $\phi'$  que especificam a direção de  $\vec{r}'$  em coordenadas esféricas, são indicados por  $\hat{r}'$ . A função  $u_l^\alpha(\vec{r}', E)$  é a solução da parte radial da equação de Schrödinger correspondente a parte esférica do potencial cristalino na esfera,  $\alpha$ , com energia  $E$  [02].



**Figura 3.2.** Divisão do espaço cristalino em esferas de muffin-tin e região intersticial, para um caso particular de uma célula unitária com dois átomos, situados nos centros das esferas.

Para contornar o problema da continuidade da função de onda na superfície da esfera, diante da representação (3.1), os coeficientes  $A_{lm}$  da expansão (3.1) devem ser definidos em termos dos coeficientes  $c_{\vec{k}}$ . Isso pode ser feito através da expansão de ondas planas em harmônicos esféricos, em que os coeficientes de cada componente  $lm$  são casados na superfície da esfera. Esse procedimento leva a expressão:

$$A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} = \frac{4\pi^l e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}_\alpha}}{\sqrt{V} u_l^\alpha(R_\alpha, E)} j_l(|\vec{k} + \vec{K}| R_\alpha) Y_m^{l*}(\vec{k} + \vec{K}), \quad (3.2)$$

em que o termo  $j_l(|\vec{k} + \vec{K}| R_\alpha)$  é a função de Bessel de ordem  $l$ . Assim os coeficientes  $A_{lm}$  são determinados por coeficientes de ondas planas  $c_{\vec{k}}$  e pelo desconhecido parâmetro de energia  $E$  que define a parte radial da solução (1). Para determinar esse parâmetro, um procedimento autoconsistente deve ser aplicado para cada função radial  $u_l^\alpha(r', E_l = \varepsilon_k^n)$  da equação de Schrödinger na energia  $\varepsilon_k^n$ , sendo  $n$  o número quântico principal e  $\vec{k}$  o vetor de onda da rede primitiva. Isso se torna um problema de elevado esforço computacional.

## 3.2 O Método LAPW

O problema com o método APW é que a função radial deve ser construída a partir de auto-energias  $E = \varepsilon^n$  desconhecidas. É, a princípio, possível contornar esse problema utilizando uma expansão em série de Taylor, ou seja: podemos expandir a função radial em torno de uma energia fixa  $E_0$  :

$$u_l^\alpha(r', \varepsilon_k^n) \cong u_l^\alpha(r', E_0) + (E_0 - \varepsilon_k^n) \underbrace{\left. \frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E} \right|_{E=E_0}}_{\dot{u}(r', E_0)}, \quad (3.3)$$

surgindo, assim, um termo desconhecido:  $(E_0 - \varepsilon_k^n)$  o qual será tratado como um coeficiente adicional,  $B_{lm}^{\alpha, \bar{k}+\bar{K}}$ , a ser determinado junto com o coeficiente  $A_{lm}^{\alpha, \bar{k}+\bar{K}}$  a partir das condições de contorno do problema. Substituindo a equação (3.3) em (3.1), obtém-se a seguinte expansão da função de onda:

$$\phi_{\bar{K}}^{\bar{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\bar{k}+\bar{K}) \cdot \vec{r}} & \vec{r} \in II \\ \sum_{l,m} \left( A_{lm}^{\alpha, \bar{k}+\bar{K}} u_l^\alpha(r', E_0) + B_{lm}^{\alpha, \bar{k}+\bar{K}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_0) \right) Y_m^l(\hat{r}) & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases}. \quad (3.4)$$

É extremamente vantajoso escolher uma energia de linearização  $E_0$  próxima ao centro da banda  $l$ , pois, dessa forma, o erro de linearização da energia é diminuído [2].

Num único átomo existem vários orbitais caracterizados por vários momentos angulares orbitais ( $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ ), de modo que, não é possível escolher um único valor para a energia  $E_0$ , mas um conjunto particular  $E_l^\alpha$ . A base LAPW é definida como:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in \Pi \\ \sum_{l,m} \left( A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_l^\alpha) \right) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (3.5)$$

A energia de linearização  $E_l^\alpha$  representa a energia no centro da banda com momento angular  $l$ , e  $\alpha$  representa o tipo de átomo na célula unitária. Na base LAPW com orbitais locais (LAPW+LO) é possível usar diferentes energias de linearização para os estados com o mesmo número quântico  $l$ , mas diferentes números quânticos principais  $n$ . A adição de orbitais locais não muda a convergência do cálculo, todavia, melhora a precisão dos resultados.

No método LAPW as soluções das equações de Kohn e Sham são expandidas em termos de conjunto de funções de base (3.1) ou (3.5) de acordo com:

$$\psi_{\vec{k}} = \sum_n c_n \phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (3.6)$$

sendo que os coeficientes  $c_n$  são determinados pelo princípio variacional.

O método LAPW fornece um conjunto de funções de base que descrevem corretamente as autofunções com autoenergias próximas à energia de linearização, e que pode ser fixamente mantida. Neste esquema todas as autoenergias são obtidas com uma única diagonalização da equação secular (2.33) [3].

A convergência deste conjunto de funções de base é controlada pelo parâmetro de corte  $R_{mt}K_{max}$  entre 6 e 9, em que  $R_{mt}$  é o raio da menor esfera atômica de “muffin-tin”, e  $K_{max}$  é módulo do maior vetor de onda [4].

### 3.3 Implementação do Método LAPW no código WIEN2k

O pacote WIEN2k consiste de vários programas independentes escritos em Fortran 90 que são interligados entre si utilizando scripts escritos em C. O programa foi desenvolvido originalmente por Peter Blaha e por Karlheinz Schwarz da Universidade

de tecnologia de Viena, utilizando o método LAPW para calcular a energia total, densidades de estados, autovalores de Kohn e Sham etc.

A inicialização do cálculo consiste na execução de uma série de pequenos programas auxiliares que geram dados de entrada para os principais programas. O arquivo de entrada, ou caso.struct, contém as informações sobre os parâmetros de rede, as posições dos átomos constituintes, números atômicos, e esferas de *muffin-tin* que compõem o sólido. Essa inicialização consiste dos seguintes seis programas abaixo [4]

- i) NN: um programa que calcula as distâncias entre todos os átomos e verifica se houve superposição das esferas atômicas.
- ii) SGROUP: determina o grupo espacial da estrutura definida no arquivo de entrada.
- iii) SYMMETRY: gera as operações de simetria do grupo espacial, determina o grupo pontual dos sítios atômicos individuais e determina combinações não zeros de  $l$  e  $m$  para expansão da densidade eletrônica.
- iv) LSTART: gera a densidade eletrônica de átomos livres e determina como diferentes orbitais são tratados nos cálculos da estrutura de bandas (isto é, qual o valor da energia que separa os elétrons que serão tratados como sendo da valência, e os que serão tratados como sendo do caroço). Nesse momento da inicialização o parâmetro de corte  $R_{mt}K_{max}$  é definido, com valores que variam de 5 a 9 para o método APW e de 6 a 10 para o método LAPW [4].
- v) KGEN: gera a rede de vetores de onda  $\vec{k}$  na parte irredutível da zona de Brillouin.
- vi) DSTART: gera uma densidade eletrônica cristalina inicial para o ciclo auto consistente por superposição das densidades eletrônicas dos átomos constituintes.

O resultado final desta inicialização é a densidade eletrônica inicial no cristal. Agora os ciclos auconsistentes podem ser acionados para resolução das equações de Kohn-Sham, ilustrados na figura 2.1 que consistem dos seguintes passos [4]:

- i) LAPW0: gera o potencial efetivo (2.17) a partir da densidade eletrônica, e calcula o potencial total como soma do potencial coulombiano e do potencial de troca e correlação.
- ii) LAPW1: encontra os autovalos e autovetores da equação secular (2.33) por diagonalização da matriz do hamiltoniano de Kohn-Sham, correspondendo a parte do cálculo que consome mais tempo.
- iii) LAPW2: calcula a energia de Fermi  $E_F$  e determina a densidade de carga eletrônica no cristal. Faz a soma das densidades eletrônicas para cada estado ocupado até  $E_F$ , e integra para todos os pontos  $\vec{k}$  da primeira zona de Brillouin.
- iv) LCORE: determina os autovalores de Kohn-Sham da parte esférica do potencial e as correspondentes densidades de cargas dos elétrons do caroço. O tratamento é completamente relativístico, em que a equação de Dirac é resolvida para elétrons do caroço.
- v) MIXER: mistura as densidades eletrônicas do caroço e da valência obtidas no último e no penúltimo ciclo para produzir uma nova densidade de carga eletrônica do cristal. Até que o critério de convergência seja alcançado.

A inicialização dos cálculos e o fluxo dos programas principais dos ciclos de autoconsistência estão descritos no fluxograma da figura 3.3.

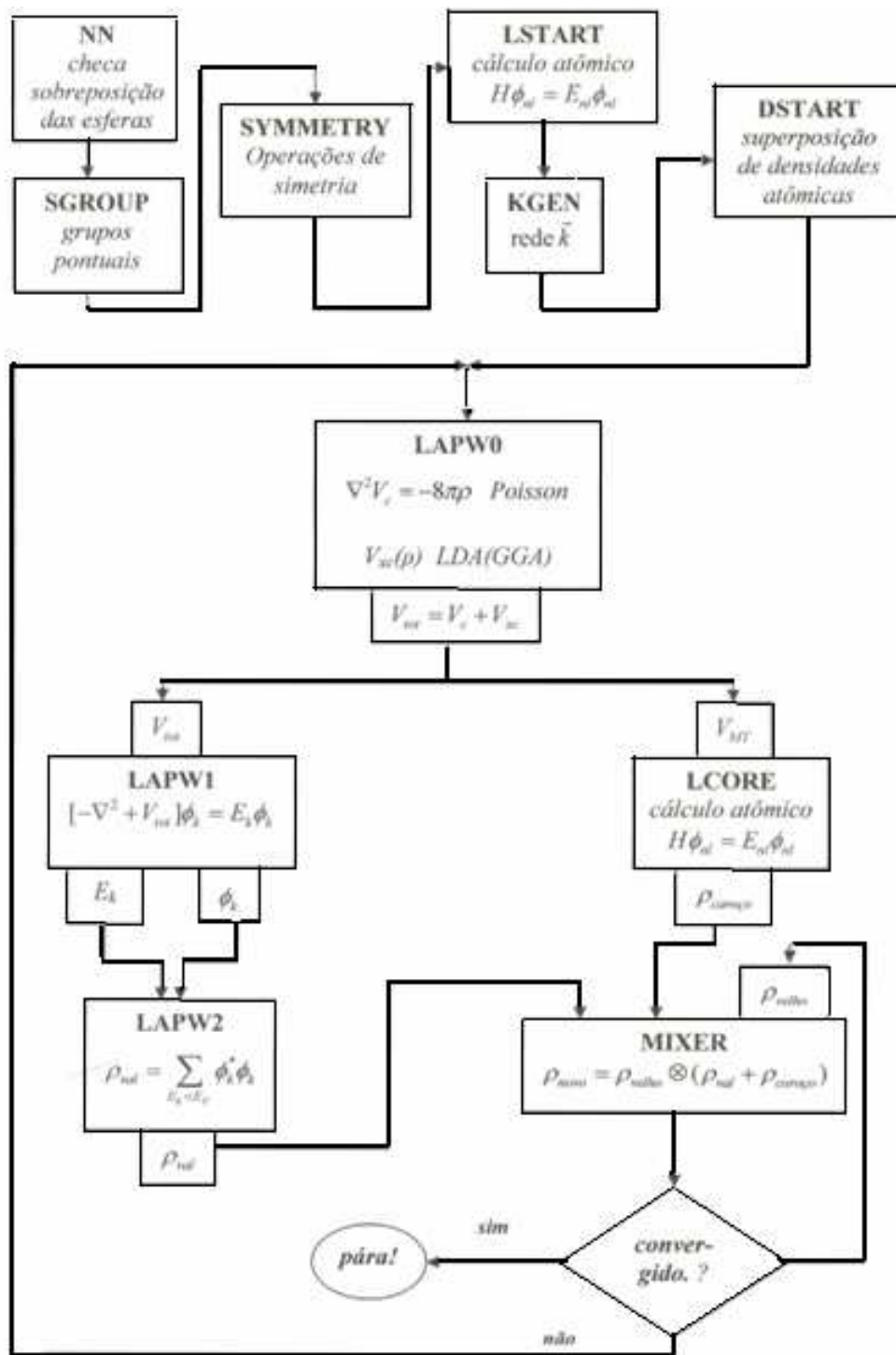


Figura 3.3. Fluxograma dos programas principais que fazem parte do código WIEN2k.



## Referências

- [01] SINGH, D. J., “*Plane Waves, Pseudopotentials and the LAPW Method*”, Kluwer Academic (1994).
- [02] COTTENIER, S. “*Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*” (2002).
- [03] SCHWARZ, K., BLAHA, P., and MADSEN, G. K. H., *Comp. Phyc. Commun.*, vol. 147 (2002), 71 - 76.
- [04] BLAHA, P., SCHWARZ, K., MASEN, G. K. H., KNASNIKA, d., luitz, J., “*WIEN2k; An augmented plane wave + Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties*”. Institut Für Physikalische and Theoretische Chemie, wien, Austria. (2001).

# CAPÍTULO 4

## Cálculo de Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Ópticas no Código WIEN2k

### 4.1 Otimizações dos Parâmetros de Rede e das Posições Atômicas dentro da Célula Unitária

A otimização dos parâmetros de rede é realizada a partir da equação de estado que expresse a variação do volume do sólido em relação à pressão. Neste trabalho utilizamos a equação de estado de Murnaghan [01], que é obtida expandindo o módulo volumétrico,  $B$ , até primeira ordem. O módulo volumétrico, por sua vez, mede a resistência dos sólidos a variações do seu volume. A equação de Murnaghan é dada por:

$$B(p) = B_0 + B_0' P. \quad (4.1)$$

em que  $B_0$  é o módulo volumétrico, e  $B_0'$  é a derivada primeira. O índice “0” representa valores tomados à pressão  $p = 0$ .

Se existirem grandes distorções no volume a equação de Murnaghan não é a equação de estado mais indicada. Em vários cálculos baseados em DFT, não se esperam grandes distorções no volume, pois normalmente o cálculo é iniciado a partir do parâmetro de rede experimental.

O valor calculado para o volume de equilíbrio da célula unitária é feito pela minimização da função energia total em relação ao volume da célula unitária, e ocorre a partir da avaliação da energia total para diferentes volumes da célula unitária. Esta expressão da energia é definida como:

$$E(V) = \frac{B_0 V}{B_0'} \left( \frac{(V_0/V)}{B_0' - 1} + 1 \right), \quad (4.2)$$

em que  $V_0$  é o volume específico da célula correspondente à energia mínima para a correspondente configuração estrutural, e  $V$  é um valor qualquer do volume.

Os parâmetros de rede de equilíbrio,  $(a_{01}, a_{02}, a_{03})$ , e o módulo do volume são determinados a partir do ajuste polinomial da curva definida na equação (4.2).

O pacote WIEN2k dispõe de um programa (min-lapw) que determina as posições dos átomos que compõem o sistema e que minimizam as forças entre núcleos atômicos. O programa executa sucessivos ciclos modificando as posições atômicas nas direções e sentidos das forças que deixam o sistema o mais próximo possível do equilíbrio. Isso ocorre através da minimização da energia total,  $E^{tot}(\vec{R})$ , de um sistema com  $M$  átomos em célula unitária, em que o vetor posição é definido por:  $\vec{R} = \left( \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M \right)$ , e a

minimização usa a força calculada como:  $\vec{F} = -dE^{tot} / d\vec{R}$ .

Utilizamos o método de otimização geométrica das posições dos núcleos com rotina quase-Newtoniana de região verdadeira, PORT, baseada nos métodos Newtonianos. Nesse método a função pode ser localmente aproximada ao redor do ponto de mínimo utilizando primeiras e segundas derivadas da função. O método PORT consiste em calcular as forças a partir de mudanças de posições de cada núcleo numa célula unitária, respeitando a direção e o sentido das forças. Os cálculos autoconsistentes de resolução das equações Kohn-Sham são executados para cada conjunto de posições novas até encontrar a estrutura caracterizada por forças pequenas entre os núcleos.

Todos os códigos de otimização que usam aproximações quadráticas expandem a energia em forma da série de Taylor:

$$E(s_0 + s) = E(s_0) + \frac{1}{2} s^T \hat{H} s + o(|s|^2), \quad (4.3)$$

em que  $E(s_0 + s)$  é a energia prevista para uma iteração  $s$  a partir da iteração corrente  $s_0$ ,  $E(s_0)$  é a energia na iteração corrente,  $\hat{H}$  é por definição matemática, uma matriz quadrática formada por derivadas parciais de segunda ordem de uma função de  $n$  variáveis (matriz hessiana) e  $o(|s|^2)$  são termos de ordem maiores ou iguais a dois na série de Taylor [02].

O caminho para resolver a equação (4.3) explora a matriz Hessiana ( $\hat{H}$ ) criando uma estimativa que tenda à mínima energia, iteração a iteração. O tamanho do passo,  $|s_{k+1}| \leq R$ , pode ser mantido numa distância menor que a da iteração corrente ao mínimo da energia, de modo que o módulo do vetor gradiente da função de  $n$  variáveis irá modificar de  $g_k$  para  $g_{k+1}$ . A otimização geométrica consiste então na convergência da seguinte equação:

$$g_k - g_{k+1} = \hat{H}_k s_k \quad (4.4)$$

O algoritmo implementado no WIEN2k para resolver a equação acima foi sugerido independentemente por Broyden-Fletcher-Goldberg-Shamo (BFGS) em 1970 [02]. O método BFGS pode falhar completamente [03], por exemplo, num delicado ponto de mínimo local, ou quando a matriz Hessiana mudar substancialmente durante o curso da minimização. Uma alternativa para resolver esta falha, é a utilização de esquema de otimização que não utiliza informações dos passos anteriores. Este é o método de otimização geométrica com alta descendência e adaptação automática do passo geométrico ou NEW1. Outra alternativa, é a utilização do método de otimização geométrica com esquema Newtoniano amortecido, e de parâmetros ajustáveis, NEWT, que consiste em otimizar as posições dos núcleos por meio de:

$$R_m^{s+1} = R_m^s + \eta_m (R_m^s - R_m^{s-1}) + \delta_m F_m^s \quad , \quad (4.5)$$

em que  $R_m^s$  e  $F_m^s$  são as coordenadas e as forças na iteração  $s$ ,  $\delta$  determina a mobilidade dos átomos e  $\eta$  é o parâmetro de amortecimento do esquema Newtoniano. Notar que nesta minimização o histórico dos deslocamentos está armazenado em  $(R_m^s - R_m^{s-1})$ . Neste trabalho utilizamos dois dos três métodos citados. Primeiro utilizamos o método PORT não conseguindo a convergência das posições dos átomos com pequenas forças. Depois utilizamos o método NEWT [04,05], e a partir do ajuste de parâmetros de velocidade e de amortecimento conseguimos a convergência em todas as estruturas.

A força que atua sobre um determinado átomo da estrutura pode ser determinada

através do esquema proposto por Hellmann [06] e Feynmann [07] (HF). Segundo o teorema de HF a energia eletrônica exata e a função de onda obedecem à relação:

$$F_{\lambda}^{\alpha} = -\frac{\partial E_n(\lambda)}{\partial \lambda} = -\left\langle \psi_n(\lambda) \left| \frac{\partial \hat{H}(\lambda)}{\partial \lambda} \right| \psi_n(\lambda) \right\rangle + E_n(\lambda) \underbrace{\left[ \left\langle \frac{d}{d\lambda} \psi_n(\lambda) \middle| \psi_n(\lambda) \right\rangle + \left\langle \psi_n(\lambda) \middle| \frac{d}{d\lambda} \psi_n(\lambda) \right\rangle \right]}_{=0}, \quad (4.6)$$

em que  $\lambda$  é, por exemplo, um número de parâmetros que especificam as posições dos núcleos [07, 08] e  $F_{\lambda}^{\alpha}$  é a força de HF ao longo da componente  $\lambda$  no átomo  $\alpha$ . O termo que multiplica  $E_n(\lambda)$  é nulo, pois  $\psi_n(\lambda)$  é orto-normalizada ( $\langle \psi_n(\lambda) | \psi_m(\lambda) \rangle = \delta_{nm}$ ). No entanto, o teorema de HF deve ser corrigido devido a incompletude do conjunto de funções de base da seguinte forma:

$$-\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = -\left\langle \psi_n(\lambda) \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right| \psi_n(\lambda) \right\rangle - 2 \left\langle \frac{\partial \psi_n(\lambda)}{\partial \lambda} \left| \hat{H}(\lambda) \right| \psi_n(\lambda) \right\rangle, \quad (4.7)$$

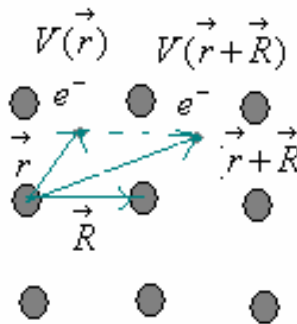
em que a correção foi apresentada por Pulay e é considerada como a força de Pulay, sendo calculada em dois termos: (1) uma correção devido aos elétrons do caroço, tratados esfericamente,  $F^{caroço}$ , e (2) devido a correção na descontinuidade da segunda derivada da posição no conjunto de funções de base  $\{r, r', r'', \dots\}$  em que  $\psi_n$  é projetada  $F^{valência}$ . Temos deste modo que a força total é descrita como:

$$F_{total} = F^{HF} + F^{caroço} + F^{valência}. \quad (4.8)$$

A força  $F^{HF}$  é calculada no ciclo autoconsistente, através do programa LAPW0, a força  $F^{caroço}$  é calculada no programa LCORE, e a força  $F^{valência}$  é calculada nos programas LAPW1 e LAPW2 [09].

## 4.2 Estrutura de bandas e Densidade dos Estados

Os elétrons de um átomo possuem valores de energias bem definidos e determinados por números quânticos. Um sólido cristalino consiste de um grande número de núcleos próximos arrumados com alguma periodicidade e com uma certa quantidade de elétrons por volta dos núcleos. A figura 4.1 ilustra um arranjo periódico:



**Figura 4.1.** Representação de um arranjo periódico de núcleos e elétrons num sólido.

em que  $\vec{r}$  é a distância de um sítio da rede periódica até um elétron, e  $\vec{R}$  é distância entre dois sítios. Os autoestados de um elétron que se move em um cristal são dados pela solução da equação de Schrödinger. O fato dos íons da rede ocuparem posições regulares implica numa periodicidade espacial do potencial, e numa importante propriedade das autofunções. O teorema de Bloch afirma que a autofunção  $\psi(\vec{r})$  pode ser escrita como um produto de uma autofunção  $u_k(\vec{r})$  que tem a periodicidade da rede de Bravais, e uma onda plana  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  com vetor  $\vec{k}$  da primeira zona de Brillouin.

$$\psi(\vec{r}) = u_k(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}. \quad (4.9)$$

Uma consequência do teorema de Bloch é:

$$\psi(\vec{r} + \vec{R}) = \psi(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}, \quad (4.10)$$

para  $\vec{R}$  na rede de Bravais.

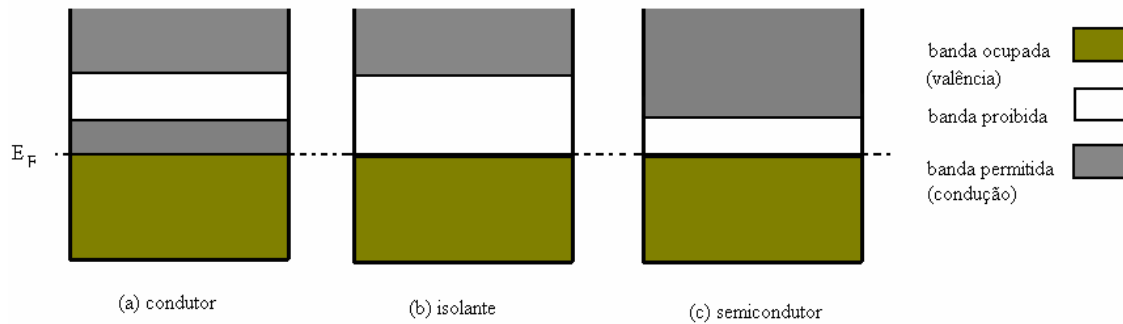
Num sólido cristalino a idéia de níveis isolados de energias deve ser substituída pela idéia de conjunto contínuo de níveis de energia ou bandas de energia. Esse é o efeito geral do potencial periódico da rede sobre os níveis de energia dos elétrons, com a presença de lacunas nos limites da zona de Brillouin, ou seja: regiões do espectro de energia dos elétrons em um cristal que não possuem estados para a ocupação eletrônica. Os níveis de energia são preenchidos de acordo com o princípio de exclusão de Pauli, e o nível populado com a energia mais alta é chamado de nível de Fermi [10].

Em nosso caso a solução do problema é descrita por um estado  $\varphi_{\vec{k}}$  que é um autoestado do hamiltoniano de Kohn e Sham.

A aplicação de um campo elétrico externo suficientemente forte faz com que os elétrons mudem seu estado  $\vec{k}$  na esfera de Fermi, mais precisamente na banda de valência, para outro  $\vec{k}'$ , na banda de condução. Para que isso aconteça é necessário, antes de tudo, que o estado  $\vec{k}'$  exista e esteja desocupado. As soluções da equação de autovalores, de um modo geral para sólidos cristalinos, darão diferentes valores de energia para diferentes vetores de onda  $\vec{k}$  da rede recíproca para diferentes números quânticos principais  $n$ , de modo que, para cada  $n$  existem diferentes autovalores  $\varepsilon_{\vec{k}}^n$ .

A figura 4.2 mostra, de forma simplificada, uma típica estrutura de bandas de um condutor, isolante e semiconductor. A largura do *gap* ou a separação entre as bandas de condução e de valência (banda proibida) determina se uma substância é um condutor, isolante ou semiconductor. No condutor a largura do *gap* é nula. A banda de valência não aceita mais elétrons, segundo o princípio de exclusão de Pauli, ao passo que a banda de condução, está apenas meio cheia a  $T = 0$  K. Os elétrons passarão facilmente da banda de valência para a banda de condução. No isolante a largura do *gap* é grande e poucos elétrons poderão ser excitados termicamente da banda de valência para a banda de condução. No semiconductor um número significativo de elétrons pode ser excitado

termicamente e alcançar a banda de condução a temperaturas ambientes. Isso ocorre pois a largura do *gap* é pequeno.



**Figura 4.2.** Três estruturas simplificadas de bandas num sólido. Em (a) tem-se um condutor, em (b) um isolante e em (c) um semicondutor.

A densidade de estados (DOS) é uma propriedade usada para obter informações sobre a estrutura eletrônica de um sólido. O número de estados dentro de uma faixa de energia é expresso em termos de uma função de densidade de estados, expressa por:  $g(E)d(E)$ , que é uma função somente da energia e define o número de estados eletrônicos por unidade de volume e por unidade de energia.

A densidade dos estados total e parcial é calculada, no WIEN2k, por meio do método dos tetraedros para integrações na zona de Brillouin desenvolvido por Blöchl [11].

Neste trabalho investigaremos materiais com lacuna de energia grande o suficiente, de modo a permitir que poucos elétrons possam ser *excitados termicamente* e atravessar a lacuna da banda de valência para a banda de condução. Para isso é necessário que,  $\Delta E > k_B T$ , onde  $\Delta E$  é a largura da lacuna ou energia do *band gap*.



### 4.3 Interação da Radiação com a Matéria

A radiação eletromagnética, ou luz, interage com a matéria de diferentes maneiras, por exemplo, os metais são brilhantes, mas a água é transparente, alguns vidros podem transmitir algumas cores e absorver outras cores. Outros materiais, tais como o leite, são brancos porque espalham a luz incidente em todas as direções [12].

A luz que incide sobre um sólido pode ser transmitida, refratada, espalhada ou absorvida, de modo que as propriedades ópticas dos sólidos são identificadas por transições eletrônicas entre estados eletrônicos dos átomos constituintes do sistema.

A absorção óptica no material é uma das propriedades que pode ser analisada através da DFT. Só nesse caso é possível utilizar a estrutura eletrônica calculada no estado fundamental para determinar a resposta do sistema. Isso se deve ao fato de que elétrons que absorvem a energia da radiação eletromagnética constituída por fótons com energia  $\hbar\omega$  fazem transições muito rápidas para a banda de condução, de maneira que a estrutura de bandas não mude (princípio de Frank-Condon). Por outro lado, para calcular o espectro de emissão seria necessário utilizar a estrutura eletrônica que corresponde ao estado excitado do sistema, pois os íons excitados permanecem na banda de condução um tempo suficiente para que os núcleos mudem suas posições (efeito de relaxamento), causando uma mudança de potencial cristalino. A DFT tem validade só para estado fundamental, portanto, não pode descrever os efeitos de emissão da radiação.

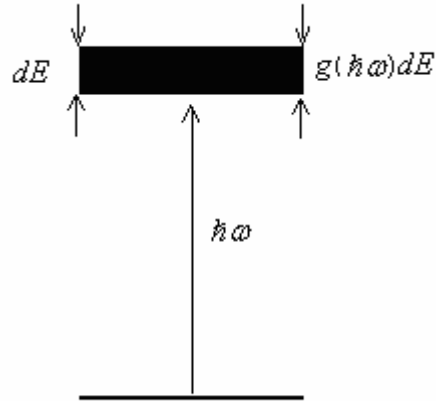
De forma geral, os mecanismos quânticos que explicam as transições radioativas são baseados em teoria de perturbação dependente do tempo. A interação entre a luz e a matéria é descrita em termos de probabilidade de transição para que um elétron saia do estado ocupado 1, na banda de valência, para um estado vazio 2 na banda de condução, segundo elementos de matriz  $M_{12}$  na regra de ouro de Fermi como [12]

$$W_{1\rightarrow 2} = |M_{12}|^2 \delta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1 - \hbar\omega), \quad (4.11)$$

ou

$$W_{1\rightarrow 2} = |M_{12}|^2 g(\hbar\omega). \quad (4.12)$$

O fator densidade de estados  $g(\hbar\omega)$  em (4.12) é ilustrado na figura 4.3. Este diagrama mostra transições de um nível discreto para um nível contínuo.  $g(\hbar\omega)dE$  é o número de estados entre a energia  $E = \hbar\omega$  e  $E + dE$  [12].



**Figura 4.3.** Transições ópticas de um nível discreto para um nível contínuo [12].

O elemento de matriz que aparece na regra de ouro de Fermi pode ser escrito como:

$$M_{12} = \left\langle 2 \left| H'(r, t) \right| 1 \right\rangle = \int \psi_2^*(r, t) H'(r, t) \psi_1(r, t) d^3 r, \quad (4.13)$$

em que  $H'$  é a perturbação causada pela luz,  $\vec{r}$  é o vetor posição de um elétron, e  $\psi_2(\vec{r})$ ,  $\psi_1(\vec{r})$  são os orbitais de Kohn e Sham dos estados na banda de condução e na banda de valência, respectivamente.

A perturbação no estado fundamental do cristal devido ao potencial vetorial,  $\vec{A}$ , do campo eletromagnético incidente pode ser avaliado a partir do hamiltoniano para um elétron com carga  $-e$ , num campo eletromagnético da seguinte forma [12]:

$$H = \frac{1}{2m} \left( \vec{p} + e\vec{A} \right)^2 + V_0(|\vec{r}|) = \underbrace{\frac{p^2}{2m} + V_0}_{H_0} + \underbrace{\frac{e}{2m} \left( \vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p} \right) + \frac{e^2 A^2}{2m}}_{H'}, \quad (4.14)$$

em que  $m$  é a massa do elétron,  $\vec{p} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$  é o momento do elétron,  $\vec{A}$  é o potencial vetorial e  $V(\vec{r})$  é a energia potencial do elétron no átomo. O termo  $H_0$  representa o hamiltoniano do elétron antes do campo ser aplicado e  $H'$  a perturbação devido a incidência da luz. Esse termo pode ser simplificado por duas argumentações: i) podemos desprezar o termo  $A^2$  por este ser muito menor que os outros termos de  $H'$ ; ii) se,  $\vec{p} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$  então é possível mostrar que  $\vec{p} \cdot \vec{A} = \vec{A} \cdot \vec{p}$ , quando aplicado à função e escolhendo o calibre de  $\vec{A}$  (demonstrado na referência [12]). Podemos então escrever a perturbação eletromagnética como:

$$H' = \frac{e}{m} \vec{p} \cdot \vec{A} . \quad (4.15)$$

Portanto, a expressão (4.14) toma a seguinte forma:

$$M_{12} = \langle 2 | M' | 1 \rangle = \frac{e}{m} \int \psi_2^*(\vec{r}, t) \vec{p} \cdot \vec{A} \psi_1(\vec{r}, t) d^3 r . \quad (4.16)$$

As funções de onda dependentes do tempo  $|\psi_n(\vec{r}, t)\rangle$  estão relacionadas com as funções de onda do sistema não perturbado  $|\phi_n(\vec{r})\rangle$  por:

$$|\psi_n(\vec{r}, t)\rangle = |\phi_n(\vec{r})\rangle e^{-i\varepsilon_n t/\hbar} . \quad (4.17)$$

O estado do sistema  $|\psi\rangle$ , num instante  $t$ , pode ser expresso como uma combinação linear de funções de base  $\{|\phi_n\rangle\}$

$$|\psi(\vec{r}, t)\rangle = \sum_n c_n |\psi_n(\vec{r}, t)\rangle = \sum_n c_n |\phi_n(\vec{r})\rangle e^{-i\varepsilon_n t/\hbar} . \quad (4.18)$$

As funções  $|\psi\rangle$ , no código WIEN2k, são os orbitais de Kohn-Sham de condução  $|\psi_2\rangle$  e de valência  $|\psi_1\rangle$  do tipo Bloch, podendo ser escrito da seguinte forma:

$$\begin{aligned} |\psi_2(\vec{k}_2, \vec{r}, t)\rangle &= \sum_n c_n |u_2(\vec{k}_2, \vec{r})e^{i(\vec{k}_2 \cdot \vec{r})}\rangle e^{-i\varepsilon_2(\vec{k}_2)t} \\ |\psi_1(\vec{k}_1, \vec{r}, t)\rangle &= \sum_n c_n |u_1(\vec{k}_1, \vec{r})e^{i(\vec{k}_1 \cdot \vec{r})}\rangle e^{-i\varepsilon_1(\vec{k}_1)t} \end{aligned}, \quad (4.19)$$

as funções  $u_2$  e  $u_1$  são periódicas, com a periodicidade da rede cristalina, e  $|\varphi_n(\vec{r})\rangle = |u_n(\vec{k}_n, \vec{r})e^{i(\vec{k}_n \cdot \vec{r})}\rangle$ . Os coeficientes  $c_n$  podem ser determinados a partir de (4.15) e da equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$H |\psi(\vec{r}, t)\rangle = [H_0 + H'(\vec{r}, t)] |\psi_n(\vec{r}, t)\rangle = i\hbar \frac{\partial |\psi(\vec{r}, t)\rangle}{\partial t}, \quad (4.20)$$

substituindo (4.18) em (4.20) teremos:

$$\sum_k c_k \varepsilon_k |\varphi_k\rangle e^{-i\varepsilon_k t/\hbar} + \sum_k c_k H' |\varphi_k\rangle e^{-i\varepsilon_k t/\hbar} = i\hbar \sum_k \frac{\partial c_k}{\partial t} e^{-i\varepsilon_k t/\hbar} + i\hbar \sum_k c_k |\varphi_k\rangle \left(-\frac{i\varepsilon_k}{\hbar}\right) e^{-i\varepsilon_k t/\hbar},$$

de modo que em teoria de perturbação dependente do tempo de primeira ordem:

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} c_1 H'_{21} e^{i\omega' t}, \quad (4.21)$$

em que  $H'_{21}$  é o elemento da matriz perturbação e  $\omega'$  é dado por  $(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)t / \hbar$ , tal que para o estado final o coeficiente será dado por:

$$c_2(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H'_{21}(t') e^{i\omega' t'} dt'. \quad (4.22)$$

A aplicação da perturbação muda o estado do sistema a partir do estado inicial  $|\varphi_i\rangle$  para o estado final  $|\varphi_f\rangle$ , ambos sendo autoestados do hamiltoniano do elétron antes do campo  $H'$  ser aplicado. A probabilidade de encontrar o sistema no autoestado  $|\varphi_f\rangle$  é:

$$W_{1\rightarrow 2} = \left| \langle \varphi_f | \psi(t) \rangle \right|^2. \quad (4.23)$$

Substituindo os coeficientes da expansão (4.22) em (4.23), levando em conta que o elétron sai da banda de valência ( $\varepsilon_1$ ) para a banda de condução ( $\varepsilon_2$ ), podemos reescrever a regra de ouro de Fermi da seguinte forma:

$$W_{1\rightarrow 2}(\omega, t', \vec{k}_1, \vec{k}_2) = \frac{e^2}{m^2 \hbar^2} \left| \int_0^{t'} dt' \int_V d^3 r \psi_2(\vec{k}_2, \vec{r}, t') \vec{A} \cdot \vec{p} \psi_1(\vec{k}_1, \vec{r}, t') \right|^2, \quad (4.24)$$

onde o limite inferior de integração sobre o tempo  $t'$  é escolhido no instante  $t' = 0$  de tal forma que o estado na banda de valência está ocupado e o estado da banda de condução está vazio [13].

Por outro lado, considerando o vetor potencial na forma de uma onda plana, tem-se:

$$\vec{A} = e \cdot A_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + c.c., \quad (4.25)$$

onde  $c.c$  é o termo complexo conjugado,  $\hat{e}$  é o vetor unitário de polarização na direção do campo elétrico e  $\vec{k}$  é o vetor de onda da radiação incidente [13].

Substituindo o primeiro termo do lado direito da equação (4.25) e as equações (4.19) na equação (4.24), e usando a relação  $\vec{E} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$  para o campo elétrico da luz incidente, obtém-se:

$$W_{1\rightarrow 2}(\omega, t', \vec{k}_1, \vec{k}_2) = \frac{e^2 E_0^2}{m^2 \hbar^2 \omega^2} \left| \int_0^{t'} dt' e^{i(\varepsilon_2 - \varepsilon_1 - \hbar \omega)t'/\hbar} \hat{e} \cdot \vec{M}_{1\rightarrow 2} \right|^2, \quad (4.26)$$

onde  $E_0$  é a amplitude de campo elétrico e  $\vec{e} \cdot \vec{M}_{1 \rightarrow 2}$  é um elemento de matriz do operador momento projetado na direção do campo elétrico [13], isto é

$$\vec{e} \cdot \vec{M}_{1 \rightarrow 2} = \int_V d^3 r e^{-i(\vec{k}_2 - \vec{K}) \cdot \vec{r}} u_2^*(\vec{k}_2, r) e \cdot p e^{i(\vec{k}_1 \cdot \vec{r})} u_1(\vec{k}_1, r). \quad (4.27)$$

Resolvendo a integral na equação (4.26), é obtida uma probabilidade de transição entre todos os estados de valência e condução, por unidade de tempo e volume, acrescido da conservação da energia contida na função delta de Dirac

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{e^2 E_0^2}{2\pi^2 m^2 \omega^2 \hbar} \sum_{1,2} \int_{ZB} d\vec{k} \left| e \cdot \vec{M}_{1 \rightarrow 2} \right|^2 \delta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1 - \hbar\omega), \quad (4.28)$$

em que a integração é feita sobre a primeira zona de Brillouin (ZB). Temos nessa forma que a diferença de energia entre as bandas de valências e condução coincide com a energia da perturbação incidente, ou seja:  $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \hbar\omega$ .

A diferença entre os momentos eletrônicos,  $\hbar \vec{k}_{condução}$  e  $\hbar \vec{k}_{valência}$ , é igual ao momento do fóton,  $\hbar \vec{K}$ , que causou a transição. Como o vetor de onda,  $\vec{K}$ , da radiação é muito pequeno comparado às dimensões da zona de Brillouin, tem-se que  $\vec{k}_{condução} = \vec{k}_{valência}$ , e portanto conclui-se que as transições eletrônicas ocorrem sem mudança no vetor de onda  $\vec{k}$ .

## 4.4 Respostas Ópticas e Constantes Ópticas

A função dielétrica descreve a resposta de um cristal a uma perturbação eletromagnética e depende da estrutura eletrônica do cristal [14]. Entretanto, a função dielétrica não pode ser diretamente obtida a partir de medidas ópticas. As funções diretamente acessíveis são: a refletância, o índice refrativo e o coeficiente de extinção.

O primeiro objetivo é relacionar as quantidades observadas experimentalmente às partes reais e imaginárias da função dielétrica [14].

A parte imaginária da função dielétrica é definida a partir de: i) a identidade  $W\hbar\omega = \frac{1}{2}\sigma E_0^2$ , que relaciona a perda de energia sofrida pela radiação incidente no cristal, no primeiro membro, a perda de energia expressa na teoria de Maxwell, no segundo membro. ii) a relação entre a condutividade elétrica  $\sigma$  e a parte imaginária da função dielétrica:  $\text{Im } \varepsilon = \frac{4\pi\sigma}{\omega}$  e, por último, iii) a identidade (4.28):

$$\text{Im } \varepsilon(\omega) = \frac{4e^2}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{1,2} \int_{ZB} d\vec{k} \left| \vec{e} \cdot \vec{M}_{1 \rightarrow 2} \right|^2 \delta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1 - \hbar\omega). \quad (4.29)$$

A grandeza escalar  $\text{Im } \varepsilon(\omega)$  descreve a resposta apenas para meios isotrópicos, entretanto em meios anisotrópicos a resposta do sistema depende da direção do campo elétrico aplicado em relação aos eixos cristalinos. A grandeza  $\text{Im } \varepsilon(\omega)$  será um tensor simétrico de segunda ordem para esse caso [13]. Reescrevendo (4.29) na forma tensorial, tem-se:

$$\text{Im } \varepsilon_{ij}(\omega) = \frac{4e^2}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{1,2} \int_{ZB} d\vec{k} \left\langle \left\langle \psi_{2\vec{k}} \left| \vec{e}_i \cdot \vec{p} \right| \psi_{1\vec{k}} \right\rangle \left\langle \psi_{2\vec{k}} \left| \vec{e}_j \cdot \vec{p} \right| \psi_{1\vec{k}} \right\rangle \right\rangle \delta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1 - \hbar\omega). \quad (4.30)$$

As relações de Kramers-Kronig (KK) ligam a parte real de uma função complexa analítica a uma integral contendo a parte imaginária em todas as frequências, e vice-versa [14]. Portanto é possível obter as correspondentes componentes da parte real do tensor dielétrico através da seguinte relação:

$$\text{Re } \varepsilon_{ij} = \delta_{ij} + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \text{Im } \varepsilon_{ij}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (4.31)$$

Logo, a partir do conhecimento do tensor dielétrico complexo é possível determinar outras propriedades e constantes ópticas que dependem da frequência da luz incidente.

A absorção e a refração de um meio podem ser descritos por uma única quantidade chamada de índice de refração complexa. Usualmente descrito como  $\tilde{n}$ , o índice é definido na referência [12] por:

$$\tilde{n} = n + ik . \quad (4.32)$$

A parte real de  $\tilde{n}$  é conhecida como o índice da refração normal, e é definida pela razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz num meio. A parte imaginária de  $\tilde{n}$ , ou  $k$ , é diretamente relacionada ao coeficiente de absorção do meio [12], e é conhecida como coeficiente de extinção que descreve o quanto a amplitude da onda diminui ao penetrar no material.

Nós podemos relacionar o índice refrativo de um meio,  $n = \frac{c}{v}$ , à constante dielétrica relativa,  $\epsilon_r$ , a partir de resultados da teoria Maxwell:  $v = \frac{1}{\sqrt{\mu_r \epsilon_r}} c$ , onde  $v$  é a velocidade de propagação da onda eletromagnética em um meio,  $\mu_r$  a permeabilidade magnética relativa e  $c$  é a velocidade de propagação da luz no vácuo. Fazendo  $\mu_r = 1$ , para meios não magnéticos [15], temos que:

$$n = \sqrt{\epsilon_r} , \quad (4.33)$$

portanto se  $n$  é complexo, então  $\epsilon_r$  também deve ser complexo. A constante dielétrica relativa complexa,  $\tilde{\epsilon}_r$ , de acordo com [12] será dada por:

$$\tilde{\epsilon}_r = \epsilon_1 + i\epsilon_2 . \quad (4.34)$$

Nós podemos relacionar as partes reais e imaginárias de  $\tilde{n}$  e  $\tilde{\epsilon}_r$  combinando as equações (4.32), (4.34) e  $\tilde{n} = \sqrt{\tilde{\epsilon}_r}$ , de modo que:



$$\begin{aligned}\varepsilon_1 &= n^2 - k^2 \\ \varepsilon_2 &= 2nk\end{aligned}\tag{4.35}$$

e

$$\begin{aligned}n &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} \right)^{1/2} \\ k &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( -\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} \right)^{1/2}.\end{aligned}\tag{4.36}$$

Esta análise mostra que  $\tilde{n}$  e  $\tilde{\varepsilon}_r$  não são variáveis independentes, ou seja: se nós conhecemos  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$  nós podemos calcular  $n$  e  $k$ , e vice-versa [12]. Utilizando as relações (4.36) é possível escrever o índice de refração e o coeficiente de extinção em função de tensor dielétrico para qualquer estrutura cristalina através de:

$$n_{ij} = \sqrt{\frac{|\varepsilon_{ij}| + \text{Re } \varepsilon_{ij}}{2}},\tag{4.37}$$

e

$$k_{ij} = \sqrt{\frac{|\varepsilon_{ij}| - \text{Re } \varepsilon_{ij}}{2}}.\tag{4.38}$$

Considerando a propagação de uma onda eletromagnética plana através de um meio, é possível encontrar uma relação entre o coeficiente de absorção e o coeficiente de extinção. Para tal, considera-se um campo elétrico, dependente do espaço e do tempo, e propagando-se na direção  $z$  da seguinte forma:

$$E_0(z, t) = E_0(z) e^{i(kz - \omega t)} = E_0(z) e^{-k\alpha z/c} e^{i(\omega \tilde{n} z/c - \omega t)},\tag{4.39}$$

em que o vetor de onda  $k$  foi escrito em termos do índice de refração complexo:

$$k = \frac{2\pi}{(\lambda/\tilde{n})} = \tilde{n} \frac{\omega}{c}. \quad \text{A relação anterior foi mostrada no apêndice sobre ondas}$$

eletromagnéticas da referência [12].

A intensidade óptica de uma onda de luz é proporcional ao quadrado da amplitude do campo elétrico,  $I \propto EE^*$ , e a intensidade da radiação incidente, penetrando no material ao longo da direção  $z$ . A intensidade decai exponencialmente,  $I(z) \propto e^{-\alpha z}$ , com o coeficiente de absorção dado por [12]:

$$\alpha_{ij} = \frac{2k\omega_{ij}}{c}. \quad (4.40)$$

Este coeficiente informa o quanto de energia é absorvido da radiação incidente ao atravessar o material.

A refletividade, por sua vez, depende de  $n$  e  $k$ , sendo dada por:

$$R_{ij} = \left| \frac{\tilde{n}_{ij} - 1}{\tilde{n}_{ij} + 1} \right|^2 = \frac{(n_{ij} - 1)^2 + k^2}{(n_{ij} + 1)^2 + k^2}. \quad (4.41)$$

As frequências naturais de vibração dos elétrons não são iguais em todas as direções de sistemas cristalinos anisotrópicos. O campo elétrico oscilante de uma onda eletromagnética fará, nesses materiais, com que os elétrons vibrem diferenciadamente a depender da direção de incidência. Essa anisotropia nos índices de refração é conhecida como birrefringência [16].

Para o cálculo das propriedades ópticas dentro do código WIEN2k é preciso considerar um número de pontos  $\vec{k}$  muito superior ao que foi usado para convergir o cálculo das propriedades eletrônicas [17]. A integração sobre a zona de Brillouin, no cálculo da parte imaginária do tensor dielétrico complexo (4.31), é realizada pelo programa JOINT, enquanto as componentes reais do tensor dielétrico são calculadas pelo programa KRAM, que cria cada componente real a partir de cada componente imaginária utilizando relações de KK.

## 4.5 Interação Spin-Órbita

Os efeitos relativísticos não podem ser negligenciados em cálculos de estrutura eletrônica quando tratamos de átomos pesados (e.g., Terras Raras e o Bismuto). Isso se deve ao aumento da massa relativística ( $m$ ) do elétron, que depende da sua velocidade:

$m = m_0 / \sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}$ , em que  $m_0$  é a massa de repouso,  $v$  e  $c$  são respectivamente as

velocidades do elétron e da luz. O efeito causa contração das órbitas dos elétrons de caroço, indicado pela diminuição do raio de bohr dado por  $a_0 = (4\pi\epsilon_0)(\hbar/me^2)$  [18], que indiretamente afetam os elétrons da valência. Os orbitais  $d$  e  $f$  são significativamente expandidos e desestabilizados devido a blindagem mais eficiente da carga do núcleo pelos elétrons  $s$  e  $p$ .

Os elétrons do caroço são tratados da maneira completamente relativística. No entanto os elétrons de valência são tratados a partir da equação escalar-relativística:

$$\left[ \frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\vec{l} \cdot \vec{s}) \right] \Phi = \epsilon \Phi, \quad (4.42)$$

em que o termo  $\frac{p^2}{2m}$  é a energia cinética e  $V$  é o potencial são termos não relativísticos.

O termo  $-\frac{p^4}{8m^3c^2}$  é a correção de massa e o termo  $\frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r}$  é o termo de Darwin.

Por fim, o termo  $\frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\vec{l} \cdot \vec{s})$  é o termo de interação spin-órbita, sendo  $\vec{l}$  e  $\vec{s}$  os momentos angular e de spin totais.

O acoplamento spin-órbita (SO) pode ser efetivamente incluído *a posteriori* por um tratamento variacional de segunda ordem, utilizando um conjunto de funções de orbitais escalares relativísticos como funções de base [19].

## Referências

- [01] MURNAGHAN, F. D., Proc. Natl. Acad. Sci. USA, vol. 30, (1944), 244 - 247.
- [02] MARKS, L. D., “*Optimization Notes (2004)*”. Disponível em: <[http://www.wien2k.at/reg\\_user/textbooks/optimization-Notes](http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks/optimization-Notes)>. Acessado em 17/10/2008.
- [03] RONDINELLI, J. M., DENG, B., MARKS, L. D., Comp. Mat. Scie., vol. 40, (2007), 345 - 353.
- [04] BLAHA, P.; SCHWARZ, K.; MADSEN, G. K. H.; KNANIKA, D.; LUITZ, J. , “WIEN2k: An Augmented Plane Waves + Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties”. Institut Für Physikalische and theoretische Chemie, Wien, Austria. 2001. Disponível em : <<http://www.wien2k.at/reg-user/textbooks>>.
- [05] ZHANG, D., JIN, F., AND YUAN, J., The Europ. Phys. Jour. D., vol. 34, (2005), 59 - 61.
- [06] HELLMANN, H., DEUTICKE, e LEIBZIG, “*Einführung in die Quantenchemie*” , (1937).
- [07] FEYNMANN, R. P., Phys. Rev., vol. 56, num. 340 (1939), 340 - 343.
- [08] STANTON, R. E., The Journ. of Chem. Physc., vol. 36, num. 5, (1962), 1298 - 1301.
- [09] KOHLER, B., WILKE, S., SCHEFFLER, M., KOUBA, R., DRAXI-AMBROSCH, C., Comp. Phys. Commun., vol. 94 (1996), 31 - 48.
- [10] OLIVEIRA, I. S., JESUS, V. L. B. “*Introdução à Física do Estado Sólido*” Ed. Livraria da Física, (2005), 1ª edição.
- [11] BLÖCHL, P. E., JEPSEN, O., ANDERSEN, O. K., Phys. Rev B, vol. 49, (1994), 19224 - 16233.
- [12] FOX, M., “*Optical Properties of Solids*” OXFORD Univ. Press.
- [13] LIMA, A. F., “*Dissertação de Mestrado em Física*” cap. 4, 2007. Disponível em: [www.fisica.ufs.br/npgfi/documentos/dissertacoes/adilmo.pdf](http://www.fisica.ufs.br/npgfi/documentos/dissertacoes/adilmo.pdf).
- [14] KITTEL, C., “*Introduction to Solid State Physics*” JOHN WILEY & SONS, INC.
- [15] BORN , M., WOLF, E., “*principles of optics*”, COMBRIDGE UNIVERSITY PRESS (2001).
- [16] SENA, C. de O. “*Dissertação de Mestrado em Física*” cap. 2, (2007). Disponível em: <http://www.teses.usp.br/>.

- [17] ABROSCH-DRAXL, C., SOFO, J. O. *Comp. Physics Communic.*, vol. 175, (2006)
- [18] PYYKKÖ, P., “*Relativistic Theory of Atoms and Molecules*”. A bibliography 1916-1985, in: *Lecture Notes in Chemistry*, springer, Berlin vol. 41, (1986).
- [19] MACDONALD, A. H., PICKETT, W. E., KOELLING, D.D., *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, vol. 13 (1980), 2675 - 2683.

## PARTE II:

### MOTIVAÇÕES E RESULTADOS

1. Estrutura Eletrônica do  $\text{Bi}_3\text{Ge}_4\text{O}_{12}$  dopado com Nd e Estrutura Local em Torno da Impureza de Nd
2. Estudo Comparativo das Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Ópticas dos Cristais com Estrutura Sillenite

# CAPÍTULO 5

## Estrutura Local em Torno da Impureza de Nd em Cristal do $\text{Bi}_3\text{Ge}_4\text{O}_{12}$

### Motivações

#### 5.1 Luminescência de Terras Raras

Luminescência é o fenômeno da emissão de luz como resultado de uma absorção de energia, manifestado em alguns materiais. A energia de excitação (energia absorvida) pode ser proveniente de diferentes fontes. Se a excitação é proveniente de luz ultravioleta ou visível, a emissão é dita fotoluminescência, se a excitação é proveniente de energia elétrica, a luminescência é chamada de eletroluminescência e, por último, se a excitação é proveniente do aquecimento do material a emissão é dita termoluminescência [2].

No processo da luminescência o fóton é emitido em um sólido quando um elétron na banda de condução volta para a banda de valência. Para isso ser possível é preciso que os núcleos relaxem, mudando suas posições. O fóton emitido terá energia  $\hbar\omega'$ , e o fóton absorvido terá energia  $\hbar\omega$ . Estes possuem energias diferentes, de modo que seus espectros de absorção e de emissão são diferentes. Essa diferença é medida pelo deslocamento de Stokes, que é a diferença (em unidades de frequência ou comprimento de onda) entre as posições dos máximos da banda de absorção e da banda de emissão.

Os íons terras raras possuem características que os tornam interessantes para a luminescência, são estas: estreitas bandas de emissão e absorção, estados excitados de longa duração e grande deslocamento de Stokes [3].

A emissão dos íons de terras raras é devido á transição dentro dos sub-níveis  $f$  parcialmente preenchidos. A interação entre o íon central e os ligantes de um complexo

é refletida como pequenas variações nos níveis de energia e nas intensidades de suas linhas espectrais.

O desdobramento de níveis de energia  $4f$  dos íons terras raras são basicamente determinados por três efeitos:

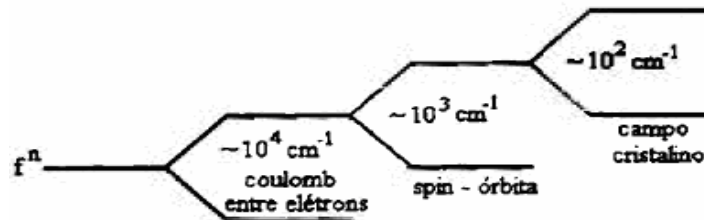


Figura 5.1. Esquema de desdobramento do nível  $f^n$ .

O desdobramento dos níveis é o resultado da (1) repulsão coulombiana entre elétrons  $f$  (2) interação spin-órbita e, por último, (3) interação com o campo cristalino gerado por íons vizinhos. O campo cristalino tem menor influência no desdobramento, devido o fato da camada  $4f$  ser blindada pelas camadas  $5s$  e  $5p$  nos íons terras raras [4]. Apesar disso, a interação do campo cristalino torna transições proibidas em transições permitidas, viabilizando a luminescência de terras raras.

## 5.2 Os Cintiladores e o Germanato de Bismuto

Cintiladores são materiais luminescentes que possuem a propriedade de absorver a radiação ionizante e transformar a energia dessa radiação em uma radiação com o comprimento de onda na região do visível ou ultravioleta. Em seguida, a radiação emitida pelos cintiladores é detectada por fotodiodos ou fotomultiplicadoras e convertida em sinais elétricos [5]. A detecção na fotomultiplicadora ocorre devido à absorção da radiação por efeito fotoelétrico, que multiplica os elétrons até terem intensidade suficiente para produzir um pulso mensurável.

Esse processo de cintilação é, basicamente, dividido em três partes: (i) o processo de absorção em que a energia incidente da radiação ou das partículas é convertida num grande número de pares elétron-buraco, (ii) o processo de transferência em que a energia do par elétron-buraco é transferido para um íon luminescente envolvido, e (iii) o



processo de emissão em que o íon luminescente retorna radiativamente de um estado excitado para um estado menos excitado ou para estado fundamental [5].

O Germanato de Bismuto ( $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  ou BGO) é um material que apresenta cintilação mesmo na ausência de íons ativadores. Sua luminescência é associada à transição óptica do íon  $\text{Bi}^{3+}$  [6]. A distância entre a borda de absorção óptica e o espectro de emissão do  $\text{Bi}^{3+}$  é relativamente alta, proporcionando uma relativamente pequena auto-absorção.

Atualmente, o BGO é aplicado na forma monocristalina em blocos detectores para tomografia por emissão de pósitrons (um método de diagnóstico médico baseado na detecção de raios  $\gamma$ ) e no maior calorímetro de radiação eletromagnética do mundo (CERN, Geneva, desde 1989), que consiste de 12 000 cristais de BGO de 24 cm comprimento num volume total de  $1.2 \text{ m}^3$ . Este calorímetro é capaz de medir precisamente a energia de elétrons, pósitrons (uma partícula de antimatéria do elétron) e fótons produzidos em colisões energéticas [5].

A tomografia de emissão de pósitrons (PET) é uma técnica de diagnóstico que usa a aniquilação de pósitron, que se aniquila rapidamente com um dos elétrons das moléculas do paciente, não chegando a percorrer nenhuma distância significativa (poucos milímetros). É impossível detectar os pósitrons diretamente com o equipamento. Contudo, a aniquilação pósitrons-elétrons, gera dois raios gama com direções. A PET explora a emissão colinear colocando detectores de radiação diametralmente opostos. A partir de dados coincidentes, imagens são construídas às quais apresentam distribuições tri-dimensionais da radioatividade [5].

As propriedades que um cintilador ideal deve possuir são as seguintes [7, 8]:

- i) A radiação incidente deve ser convertida com alta eficiência de cintilação em um comprimento de onda adequado aos sistemas de detecção.
- ii) Proporções lineares entre a quantidade de fótons produzidos e a energia absorvida.
- iii) Resistir aos danos gerados pela radiação incidente, permitindo medidas estáveis e reprodutíveis. A densidade elevada do BGO ( $\rho = 7.1 \text{ g/cm}^3$ ) [8] implica numa boa absorção dos raios X e baixo dano por radiação.
- iv) Transferência da cintilação gerada, com máxima eficiência para o fotodetector, de modo que o material deve ser transparente ao comprimento de onda de sua própria emissão.

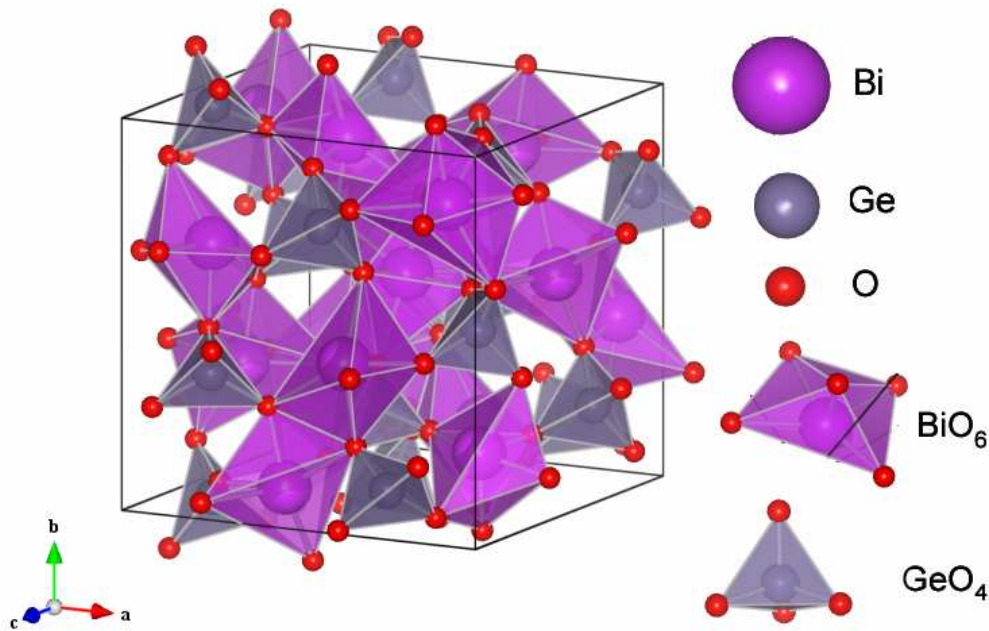
- v) Atraso entre a excitação e a emissão (*afterglow*) da ordem de  $10^{-9}$  s, para evitar a sobreposição de sinais.
- vi) Possuir alto número atômico ( $Z$ ) e alta densidade no material, atenuando a radiação, ou alto poder de freamento.

Como foi citado acima, essas são características de um cintilador ideal, de modo que, nenhum cintilador reúne todas essas características simultaneamente.

### 5.3 BGO Puro e Dopado com Nd : Motivações e Objetivos do Estudo

O orto-germanato de bismuto,  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (BGO), é um cintilador famoso com uma ampla variedade de aplicações: em física de alta energia, medicina nuclear e em óptica não linear [9, 12].

O cristal BGO possui estrutura cúbica do tipo eulitina, pertencente ao grupo espacial  $\overline{I}43d$  [13]. A célula unitária primitiva do BGO contém duas fórmulas unitárias (38 átomos), sem simetria de inversão das coordenadas, tendo uma dimensão da célula cristalina de  $a_0 = 10,54\text{Å}$  (fig. 5.2). Nessa estrutura, cada átomo de  $\text{Ge}^{4+}$  é rodeado por quatro oxigênios  $\text{O}^{2-}$  a uma distância de  $1,740\text{Å}$  [13], arranjado nos vértices de um tetraedro pouco distorcido com simetria local  $S_4$ . O  $\text{Bi}^{3+}$  é coordenado por três íons  $\text{O}^{2-}$  à  $2,160\text{Å}$  e três íons  $\text{O}^{2-}$  a  $2,605\text{Å}$  com simetria local  $C_3$ . Sobre a simetria dos primeiros seis oxigênios por volta do  $\text{Bi}^{3+}$  ( $C_3$ ) é importante salientar que; três rotações sendo uma de  $120^\circ$ , outra de  $240^\circ$  e por fim de  $360^\circ$  levam um oxigênio em outro oxigênio, deixando esse octaedro distorcido, invariante sob essas rotações [13].



**Figura 5.2:** Estrutura cúbica do BGO, mostrando a célula unitária contém quatro moléculas  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ . Estrutura local por volta do íon Ge ( $\text{GeO}_4$ ) e do íon Bi ( $\text{BiO}_6$ ) no BGO.

A borda de absorção óptica do cristal (em torno de 250 nm) fica distante de sua banda de emissão (em torno de 480 nm), garantindo assim baixos valores de auto-absorção da luz de cintilação. Como consequência, o cristal permanece transparente para espessuras de alguns centímetros. A eficiência de cintilação é fortemente dependente da pureza do cristal [14].

Medidas de radioluminescência mostraram que a dopagem do BGO com 1 % de Nd mantém a eficiência da saída da luz, o resultado foi de  $3,9 \cdot 10^3$  fótons/MeV para o BGO puro e de  $4 \cdot 10^3$  fótons/MeV para o BGO:Nd [15].

O BGO dopado com Nd (BGO:Nd) chamou bastante atenção por comportar-se como guia de ondas com a geração dos harmônicos de segunda ordem, ou seja: por gerar um processo da óptica não linear em que os fótons que interagem com o material são efetivamente “combinados” para formar novos fótons com energia e frequência dobradas [16].

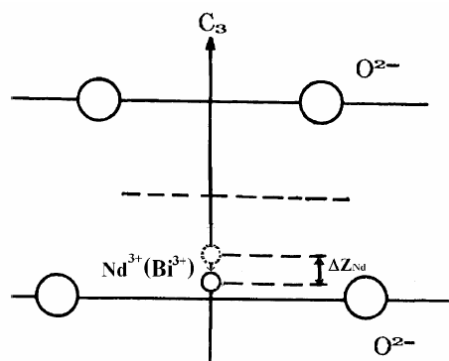
A. K. Jazmati *et. al.*, investigaram amostras de BGO dopado com  $\text{Nd}^{3+}$  implantados em LNT ( $\text{LiNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$  para  $0 \leq x \leq 0,3$ ) a 77 K com íons de He para fabricação de guias de onda. A conclusão foi que existe uma mudança de fase no BGO, modificando da estrutura cúbica para uma camada guia anisotrópica gerada a partir do “stress” da implantação de feixes de He, e gerando um efeito de rotação óptica devido a diferentes índices de refração [16 - 19]. Rotação óptica é o giro do plano da polarização da luz

linearmente polarizada sobre o sentido do movimento do feixe de luz através de determinados materiais. Ela ocorre em amostras opticamente ativas que apresentam diferentes índices de refração para a luz polarizada na direita e na esquerda. De outra forma, os feixes de luz polarizados circularmente vindo da esquerda e da direita interagem diferentemente com o material. É uma propriedade utilizada na indústria do açúcar para medir a concentração de xarope, em óptica para manipular a polarização, em química para caracterizar substâncias em soluções etc.

O BGO:Nd chamou bastante atenção, também, por causa das propriedades que permitem sua utilização na construção do laser do estado sólido [20].

As propriedades ópticas do BGO:Nd, determinadas experimentalmente somam algumas motivações para investigar e entender a estrutura local da impureza do Nd na matriz do BGO:Nd.

A estrutura local do íon  $\text{Nd}^{3+}$  (com configuração eletrônica  $4f^3$ ) em sítios com simetrias trigonais do  $\text{Bi}^{3+}$  no BGO foi estudada teoricamente por Wu e Dong [21] a partir de fórmulas de perturbação de parâmetros de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) para um íon  $4f^3$  num octaedro trigonalmente distorcido. O principal resultado deles mostrou que a impureza  $\text{Nd}^{3+}$  não ocupa exatamente o sítio do  $\text{Bi}^{3+}$ , mas executa um deslocamento do centro do octaedro de oxigênios por volta dele,  $\Delta Z_{\text{Nd}} = -0,08 \text{ \AA}$ , ao longo do eixo  $C_3$ , como ilustrado na figura 5.3.



**Figura 5.3** Estrutura local do íon  $\text{Nd}^{3+}$  num sítio trigonal  $\text{Bi}^{3+}$  do BGO [21].

Uma medida em EPR consiste em incidir um feixe de radiação mono-energética em um material paramagnético, ou seja, que possua átomos com momentos de dipolo magnético não nulo, e submeter esse material a um campo magnético externo variável em determinado intervalo, de modo a desdobrar o nível de energia fundamental do

material. Quando as transições entre esses novos níveis de energia são iguais ao valor de energia das ondas eletromagnéticas incidentes no material, tem-se uma geração de picos no espectro de EPR. Essa técnica oferece informações acerca das interações dos elétrons com o campo externo, com o campo cristalino, com outros elétrons, com os núcleos.

Basicamente, Wu e Dong, analisaram a entrada do íon  $\text{Nd}^{3+}$  ( $4f^3$ ) em sítios com simetrias trigonais do  $\text{Bi}^{3+}$  no BGO através da separação do estado fundamental  $^4I_{9/2}$ , com símbolo do termo  $^{2S+1}L_J$ , sendo esta uma identificação espectroscópica em que  $L$  é o momento angular orbital,  $S$  é o momento angular de spin total e  $J$  é o momento angular total. A contribuição no termo de perturbação de segunda ordem é originada a partir de interação com o campo cristalino.

Os resultados semiempíricos de Wu e Dong permanecem a espera de comparações com outras teorias (por exemplo, a DFT) e outros métodos experimentais, uma vez que esses resultados contêm erros devido às várias aproximações utilizadas no cálculo. Essa é a principal motivação para o presente trabalho, além do fato de que é altamente desejado conhecer a estrutura local em torno de Nd. Isso inclui as distâncias entre a impureza do Nd e os primeiros vizinhos na matriz do BGO, e os ângulos formados entre os oxigênios vizinhos, o Nd e o eixo que define o elemento de simetria  $C_3$ . Essas informações são extremamente úteis em modelagem teórica dos parâmetros de campo cristalino que sente a impureza em BGO.

Muitos com compostos que contêm terras raras são caracterizados pela presença simultânea de elétrons  $f$  localizados e de elétrons  $f$  itinerantes (deslocalizados), interagindo entre si [22]. Elétrons  $f$  na situação deslocalizada possuem camadas  $f$  estendidas que se sobrepõem a orbitais eletrônicos de átomos vizinhos e participam das ligações químicas. Nesta situação a DFT trata os elétrons  $f$  como elétrons de valência. Em situação oposta, os elétrons  $f$  estarão confinados em camadas que são blindadas por outras camadas e não participam das ligações químicas. Essa situação é aproximada em cálculos de DFT pelo tratamento *open-core*, em que os elétrons  $f$  são removidos da banda de valência e tratados como elétrons de caroço.

Além das investigações estruturais, investigaremos também a estrutura eletrônica do BGO:Nd na região energética por volta do *band gap*, identificando os estados no topo da banda de valência e no fundo da banda de condução, além do que compararemos a densidade de estados eletrônicos com e sem a interação spin-órbita aplicada ao íon  $\text{Nd}^{3+}$ .

## 5.4 Detalhes Computacionais

Algumas propriedades de cristais são controladas tanto por imperfeições do cristal, quanto pela natureza do cristal hospedeiro, que age como um solvente, como matriz, ou como veículo para imperfeições. Como exemplo tem-se que a condutividade de alguns semicondutores é influenciada por impurezas químicas, e a luminescência de muitos cristais é atribuída a impurezas ou imperfeições [23].

A configuração eletrônica típica dos lantanídeos é  $(Xe) 4f^n 5d^1 6s^2$  ( $0 \leq n \leq 14$ ), com o preenchimento da camada  $4f$  com valência  $3^+$  ( $4f^n$ ) [24]. As ligações químicas ocorrerão predominantemente envolvendo os orbitais  $5d$  e  $6s$ , e o estado de oxidação trivalente será o mais estável.

As aproximações da densidade de spin local e do gradiente generalizado podem não tratar confiavelmente as propriedades do estado fundamental de sistemas com elétrons  $4f$ , altamente correlacionados [07]. Uma ferramenta para este caso é a aproximação “*open-core*”, em que os orbitais  $4f$  localizados não são contidos num conjunto de funções de base da valência, mas são tratados como parte do caroço tipo atômico [25].

Como o grau de localização (ou deslocalização) dos elétrons  $4f$  não é conhecido *a priori*, dois tipos de cálculos foram executados, simulando duas situações extremas que podem ocorrer com estes elétrons. Foram considerados, ou completamente localizados (via aproximação *open-core*), ou completamente deslocalizados. Todos os parâmetros que descrevem a vizinhança do Nd serão determinados, e isso será útil eventualmente na modelagem dos parâmetros de campo cristalino do BGO:Nd.

Os cálculos auto-consistentes do BGO:Nd foram realizados utilizando a teoria do funcional da densidade [26], e o método (L)APW [27] implementado no pacote WIEN2k [28]. Os raios das “*esferas de muffin-tin (MT)*” foram escolhidas da seguinte forma: 2,3 u. a. para o Bi, 1,8 u. a. para o Ge, 1,30 u. a. para o O e 2,20 u.a. para o Nd. Dentro das esferas atômicas, as ondas parciais foram expandidas até  $l_{\text{máx}} = 10$ , enquanto o número de ondas planas na região intersticial foi limitada pelo parâmetro de corte  $K_{\text{máx}} = 6,63/R_{\text{MT}}$ . A densidade de carga foi expandida em série de Fourier até  $G_{\text{máx}} = 14$ . O número de pontos  $k$ 's foi igual a 6 na parte irreduzível da zona de Brillouin. O potencial de troca e correlação foi aproximado pelo GGA desenvolvido por Perdew em [29]. Os estados  $4f$  do Nd foram tratados de duas formas: (1) localizados (configuração  $4f^3$ ), utilizando a aproximação *open-core*, e (2) deslocalizados, pertencendo ao conjunto

de estados da valência. A configuração da valência foi descrita por Bi: 5d, 6s, 6p, do O: 2s, 2p, o Ge: 3d, 4s, 4p, e Nd: 5d, 6s, em ambos os tipos de cálculos, e tratados numa abordagem escalar relativística, enquanto os estados do caroço foram tratados numa abordagem totalmente relativística. O sistema dopado foi simulado usando a célula unitária primitiva do BGO puro, em que um átomo de Bi foi removido e substituído por um átomo de Nd. Quando o átomo de Nd é introduzido na célula unitária do BGO, ele substitui o átomo Bi devido à valência química e raios iônicos similares, 0,104 nm para o  $\text{Nd}^{3+}$  e 0,096 nm para o  $\text{Bi}^{3+}$ , sem a necessidade de qualquer compensação de cargas [21]. O cristal é então gerado pela repetição infinita desta célula unitária. Assim, o composto BGO dopado com Nd possui a concentração do 1 / 38 (2,564%). Sendo, a célula unitária do BGO muito extensa, com distância Nd-Nd ( $9,174 \text{ \AA}$ ) grande o suficiente para impedir a interação entre as impurezas. O grupo espacial do sistema dopado é alterado para R3 (no. 146).

Iniciamos os cálculos do BGO: Nd utilizando os parâmetros de rede e posições atômicas, determinados pelo relaxamento computacional dos parâmetros de rede da estrutura pura do BGO [30]. Desde que os raios iônicos do Bi e do íon Nd são semelhantes, e a concentração de Nd é pequena, não é esperado que o volume da célula unitária seja alterado significativamente devido à substituição do Bi pelo Nd. Assim, nós não relaxamos os parâmetros de rede adicionalmente. Realizou-se, no entanto, uma série de cálculos de longa duração, a fim de otimizar todas as posições atômicas dentro da célula unitária do BGO perturbada pela presença Nd. O método utilizado para a otimização geométrica foi baseado em regime Newtoniano amortecido, que procura o equilíbrio das posições atômicas pela minimização das forças sentidas por cada átomo. Os cálculos foram realizados, até que essas forças fossem menores que 5,0 mRy/a.u para cada átomo.

# Resultados e Discussão

## 5.5 Relaxação da Estrutura em Torno do Nd

A fim de compreender e interpretar os dados de absorção óptica e de espectroscopia de ressonância paramagnética (EPR), é altamente desejado o conhecimento preciso das estruturas locais em torno dos átomos. No sistema BGO:Nd estamos interessados principalmente nas estruturas locais que retratam a primeira vizinhança do sítio do Bi e do Nd. Eles são geralmente descritos em termos de dois parâmetros: (1) à distância metal-oxigênio  $R_{M-O}$ , e (2) o ângulo  $\beta$  entre o  $R_{M-O}$  e eixo  $C_3$ . Na Tabela 5.1 apresentamos estes parâmetros calculados no presente trabalho, juntamente com os parâmetros previamente calculado e determinado experimentalmente para o BGO puro:

	BGO:Nd estados- $f$ localizados (presente trabalho)	BGO:Nd estados- $f$ deslocalizados (presente trabalho)	BGO Puro DFT (referência [30])	BGO Puro Experimental (referência [31,32])
Bi – O	2,153 (3) $\beta= 49,67^\circ$ 2,589 (3) $\beta= 114,67^\circ$	2,145 (3) $\beta= 43,26^\circ$ 2,593 (3) $\beta=116,97^\circ$	2,221 (3) $\beta= 50,11^\circ$ 2,584 (3) $\beta=102,77^\circ$	2,149 (3) $\beta= 51,38^\circ$ 2,620 (3) $\beta=104,62^\circ$
Nd – O	2,344 (3) $\beta= 48,97^\circ$ 2,439 (3) $\beta= 101,12^\circ$	2,393 (3) $\beta= 43,63^\circ$ 2,435 (3) $\beta= 94,41^\circ$		

**Tabela 5.1** Comprimentos das ligações metal-oxigênio (primeiras colunas) e ângulos  $\beta$ 's entre estas ligações e o eixo  $C_3$  no sistema puro e do BGO: Nd (segundas colunas), em comparação com os resultados teóricos anteriores e experimentais para o BGO puro.

A presença do Nd causa uma perturbação em todas as posições dos átomos constituintes da célula unitária, de modo que os comprimentos das ligações entre o bismuto e o oxigênio (Bi-O) no BGO: Nd dependem do átomo Bi escolhido. A tabela 5.1 apresenta a estrutura local em torno do átomo de Bi que está mais distante da impureza, e, assim, sofreu as mais fracas perturbações. Nota-se que os comprimentos das ligações que caracterizam esta estrutura não diferem muito em comparação com os comprimentos de ligação teórica em torno do Bi no BGO puro [30], bem como com os



resultados determinados experimentalmente [31,32]. A vizinhança do Nd, ao contrário, sofreu mudanças muito mais significativas.

A estrutura local calculada ao redor do Nd pode ser resultante, ou do movimento do Nd no eixo de simetria trigonal  $C_3$ , ou do movimento dos oxigênios vizinhos mais próximos. A Tabela 5.2 mostra as posições do Nd e seus seis oxigênios vizinhos antes e depois a estrutura ser relaxada.

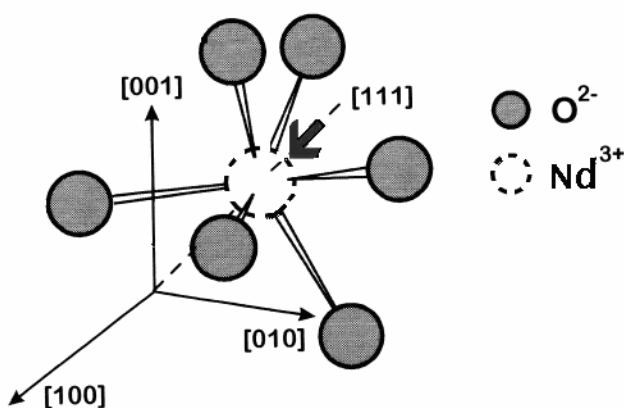
Estrutura local ao redor do Nd no BGO:Nd			
	Posições iniciais	Posições otimizadas (estados- $f$ localizados)	Posições otimizadas (estados- $f$ deslocalizados)
Nd	(0.5, 0.5, 0.5)	(0.4860, 0.4860, 0.4860)	(0.4639, 0.4639, 0.4639)
$O_1$	(0.6927, 0.7455, 0.5275)	(0.6833, 0.7433, 0.5221)	(0.6781, 0.7341, 0.5202)
$O_1$	(0.5275, 0.6927, 0.7455)	(0.5221, 0.6838, 0.7433)	(0.5202, 0.6781, 0.7341)
$O_1$	(0.7455, 0.5275, 0.6927)	(0.7433, 0.5211, 0.6838)	(0.7341, 0.5202, 0.6781)
$O_2$	(0.4193, 0.2795, 0.6144)	(0.4125, 0.2851, 0.6048)	(0.4029, 0.2885, 0.6076)
$O_2$	(0.6144, 0.4193, 0.2795)	(0.6048, 0.4125, 0.2851)	(0.6076, 0.4029, 0.2885)
$O_2$	(0.2795, 0.6144, 0.4193)	(0.2851, 0.6048, 0.4125)	(0.2885, 0.6076, 0.4029)

**Tabela 5.2** Posições atômicas do Nd e dos oxigênios vizinhos antes e depois da relaxação da estrutura.  $O_1$  e  $O_2$  são os três primeiros e os três segundos vizinhos do Nd respectivamente [as coordenadas atômicas são dadas em unidades atômicas, com relação ao sistema de coordenadas romboédricas  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ , em que  $\vec{a}_1 = \frac{a}{2\sqrt{3}}\vec{e}_x - \frac{a}{2}\vec{e}_y + \frac{c}{3}\vec{e}_z$ ;  $\vec{a}_2 = \frac{a}{2\sqrt{3}}\vec{e}_x + \frac{a}{2}\vec{e}_y + \frac{c}{3}\vec{e}_z$ ;  $\vec{a}_3 = -\frac{a}{\sqrt{3}}\vec{e}_x + \frac{c}{3}\vec{e}_z$ ;  $a = 28.311$  u.a. ;  $c = 17,337$  u.a. e  $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$  são os eixos Cartesianos].

Os dados apresentados na Tabela 5.2 mostram que a diferença entre as posições nas estruturas inicial e otimizadas com elétrons  $4f$  localizados e deslocalizados é, em módulo, maior para o movimento do Nd que no caso do movimento dos O's. Portanto, a deslocalização sofrida pelo Nd é muito mais significativa que a deslocalização experimentada pelos oxigênios vizinhos. Este fato leva à conclusão de que a estrutura local em torno do Nd é predominantemente determinada pela deslocalização do Nd a partir da posição do sítio ideal (i.e. o Bi). Este deslocamento ocorre ao longo da (111) sentido,

o que coincide com o eixo trigonal  $C_3$ .

Com os dados apresentados nas tabelas 5.1 e 5.2 nós podemos discutir mais profundamente as mudanças estruturais que ocorrem quando o Nd substitui o Bi. A posição ideal de acomodação de Nd seria o sítio do Bi, situado no eixo de maior simetria ( $C_3$ ) dentro de um octaedro distorcido com os íons de oxigênio nos vértices (figura 5.4). Procurando pelo equilíbrio o Nd se deslocaliza desta posição ao longo do eixo  $C_3$ , afastando-se dos oxigênios mais próximos ( $O_1$ ) e aproximando-se dos oxigênios mais afastados ( $O_2$ ). Isto é evidente por comparação dos comprimentos das ligações entre Bi-O, no sistema sem dopante ( $3^{a's}$  e  $4^{a's}$  colunas da tabela 5.1), com os comprimentos das ligações Nd-O nos sistemas relaxados com dopante ( $1^{a's}$  e  $2^{a's}$  colunas da tabela 5.1). Como consequência da relaxação, os ângulos  $\beta$ 's, que correspondentes à ligação Nd-O com o eixo  $C_3$ , diminuem, que é consistente com a descrição do movimento do Nd. A tabela 5.1 mostra que o comprimento da ligação entre o Nd- $O_1$  e entre o Nd- $O_2$ , no BGO:Nd, diferem menos que o correspondente comprimento das ligações Bi- $O_1$  e Bi- $O_2$  no BGO puro. Isto mostra claramente que o Nd é deslocado para fora do sitio do Bi em direção ao centro do octaedro distorcido, e ao longo do eixo  $C_3$  (figura 5.4).



**Figura 5.4** Estrutura local em torno do Nd, no composto BGO:Nd, numa situação hipotética em que o Nd substituiria idealmente o Bi. O deslocamento ocorre ao longo da direção [111] no sentido dos três oxigênios mais afastados, aproximando-se do centro do octaedro imaginário com oxigênios nos vértices.

Em seu recente trabalho, Wu e Dong [21] chegaram a uma conclusão diferente. Eles aplicaram fórmulas de perturbação nos parâmetros de EPR para um íon  $f^{\beta}$  num octaedro distorcido trigonalmente, e afirmaram que o Nd deveria mover-se ao longo do eixo  $C_3$  a partir do centro do octaedro. O deslocamento calculado foi de 0,08 Å. Os autores

explicaram este resultado, assumindo que o  $\text{Nd}^{3+}$ , que possui um raio iônico um pouco maior que o raio iônico do  $\text{Bi}^{3+}$ , sentiria uma tensão resultante causada pelo meio, na posição do  $\text{Bi}^{3+}$ . Isso puxaria o Nd a partir do centro do octaedro distorcido ( $\text{NdO}_6$ ). Nossos cálculos DFT, entretanto, não apóiam essa conclusão. Acreditamos que a razão desta discordância parte do fato de que os autores da referência [21] apóiam-se no conceito de raio iônico extensivamente. Este conceito funciona muito bem para compostos altamente iônicos, que não é o caso do BGO. A ligação Nd-O, no BGO tem caráter significativamente covalentes, que se origina a partir da hibridação dos estados eletrônicos Nd-s, Nd-p e O-p. Assim, atribuir qualquer valor definido para o tamanho dos íons de Nd e de Bi pode ser questionável. O valor calculado de deslocamento do Nd em relação ao sítio do Bi, para os elétrons  $f$  tratados na valência (deslocalizado e participando das ligações químicas), e localizados no caroço (utilizando a aproximação open-core) é apresentado na tabela 5.3 em comparação com o deslocamento calculado na referência [21]:

	BGO:Nd estados- $f$ localizados	BGO:Nd estados- $f$ deslocalizados	BGO:Nd Ref. [21]
$\Delta d_{\text{Nd}}^0$ (Å)	+0,21	+0,42	-0,08

**Tabela 5.3** Deslocamento do íon  $\text{Nd}^{3+}$  em relação ao sítio do Bi, em angstroms, no BGO. O deslocamento ocorre ao longo do eixo  $C_3$ . O sinal - indica uma direção que aponta para fora do centro do octaedro de oxigênios, e o sinal +, em direção ao centro do octaedro.

Os diferentes tratamentos dos elétrons  $4f$  no Nd resultam em sutis diferenças estruturais locais. A deslocação, em relação ao sítio de Bi, é mais significativa quando os elétrons  $4f$  são tratados como elétrons localizados. Neste caso, a distância entre o Nd e os três primeiros vizinhos ( $\text{O}_1$ ) é cerca de  $0,05 \text{ \AA}$  maior, em comparação com o caso dos estados- $f$  deslocalizados, fazendo com que as distâncias inter-atômicas entre Nd- $\text{O}_1$  e Nd- $\text{O}_2$  tornem-se muito próximas. Ambos os tratamentos dos elétrons  $f$ , porém mantêm o deslocamento do Nd em direção ao centro do octaedro.

A energia de substituição do Bi pelo Nd, no sistema BGO:Nd, (a 0 K) foi calculada em teoria do funcional da densidade baseada no método LAPW. Esta energia foi obtida

como a diferença das energias totais de (i) uma célula unitária primitiva mais um átomo de neodímio livre, e de (ii) uma célula unitária primitiva com um sítio de Bi substituído por um Nd mais a energia de átomo de bismuto livre [33]:

$$E_d = [E_{BGO \text{ puro}} + E_{Nd \text{ livre}}] - [E_{BGO:Nd} + E_{Bi \text{ livre}}]. \quad (01)$$

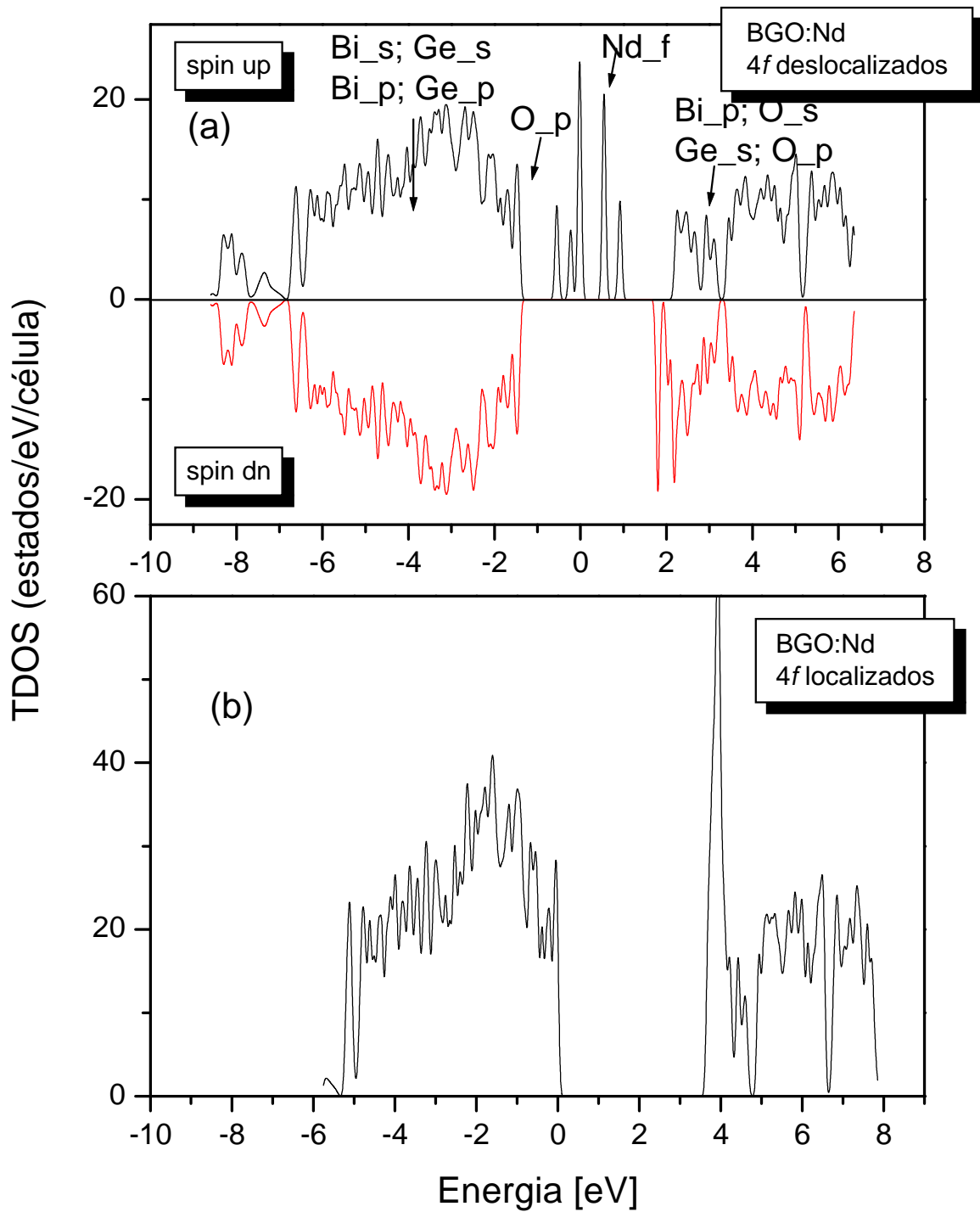
Os valores encontrados para as energias de substituição no sistema BGO:Nd foram – 0,87 eV para a estrutura com elétrons 4*f* localizados (aproximação open-core), e - 0.153 eV para a estrutura com elétrons 4*f* deslocalizados (elétrons 4*f* participando das ligações químicas). Estes resultados mostram que a substituição do Bi pelo Nd é favorável, pois existe um ganho de energia na dopagem com a impureza de Nd. Tais resultados teóricos da energia de substituição permanecem sem comparação com resultados experimentais.

## 5.6 Estrutura Eletrônica do BGO:Nd

O conhecimento da estrutura eletrônica de um determinado material é de grande importância para a explicação das propriedades ópticas e estruturais. A estrutura eletrônica do germanato de bismuto dopado com neodímio será descrita a partir da densidade de estados eletrônicos, total (TDOS) e parcial (PDOS), sendo estas funções da energia em elétrons-volt (eV).

As propriedades eletrônicas do BGO puro foram detalhadamente explicadas por Lalic e Souza [34]. Aqui estamos interessados em descrever a estrutura eletrônica do BGO dopado com Nd na região de energia por volta do *band gap*, tratando elétrons *f* em duas maneiras: (1) como localizados (utilizando a aproximação open-core), e (2) como deslocalizados. Nesta segunda situação descreveremos a estrutura eletrônica comparando os resultados com e sem a interação spin-órbita aplicada ao neodímio.

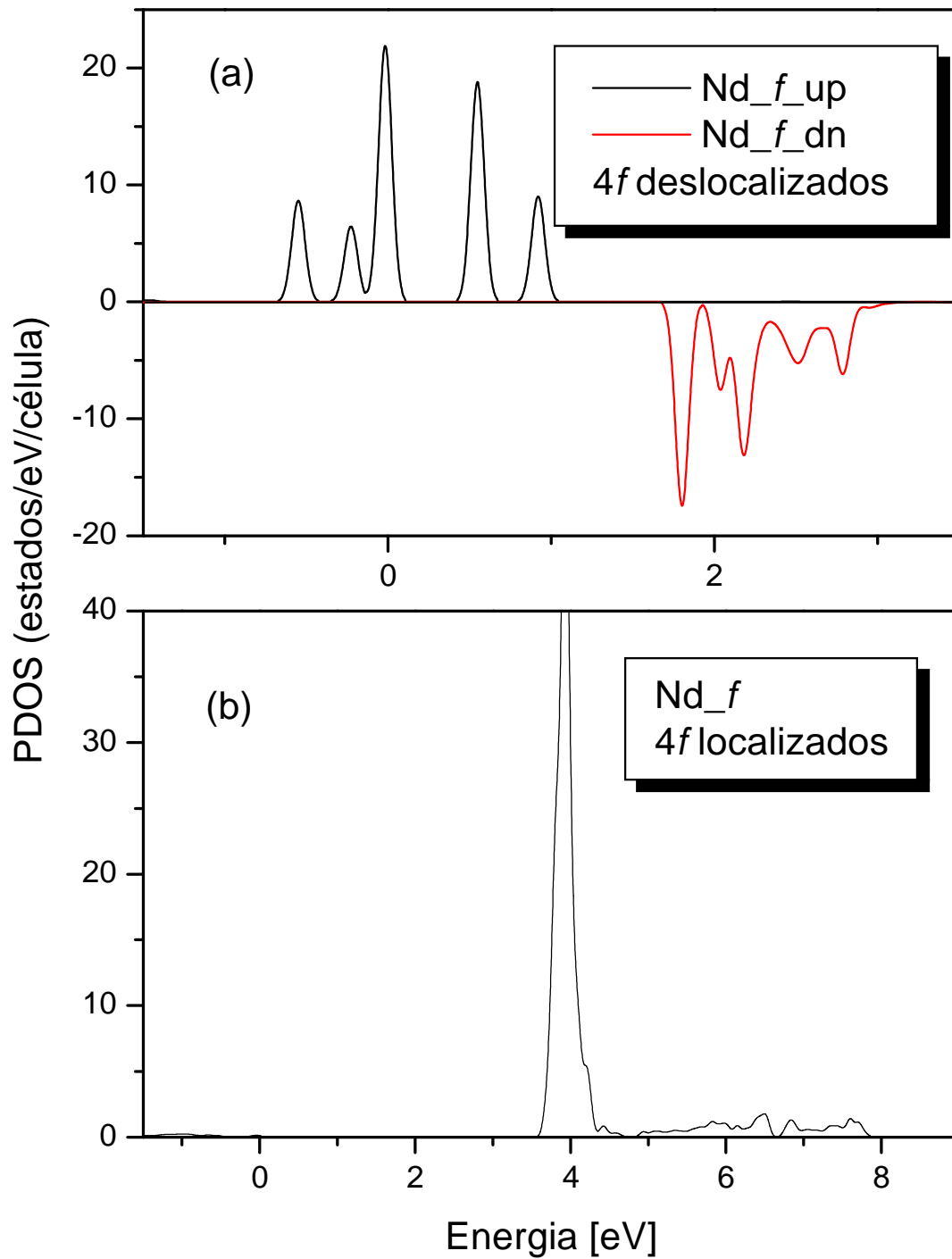
A figura 5.5 mostra as densidades totais de estados eletrônicos para o sistema BGO:Nd com elétrons 4*f* localizados, cálculos sem spin-polarização, e com elétrons 4*f* deslocalizados, cálculos com spin-polarização. Em ambos os casos a interação spin-órbita (SO) foi negligenciada por apresentar praticamente mesmo número de ocupação que o caso com elétrons 4*f* deslocalizados:



**Figura 5.5** A figura (a) refere-se à densidade total de estados eletrônicos com spins polarizados do BGO dopado com Nd (elétrons *f* deslocalizados). A figura (b) refere-se à densidade total de estados eletrônicos do BGO dopado com Nd (elétrons *f* localizados). O nível de Fermi passa por zero eV.

O *band gap* fundamental calculado no BGO:Nd com elétrons *4f* localizados é 3,48 eV, e o *band gap* calculado no BGO:Nd com elétrons *4f* deslocalizados é 3,36 eV. O valor experimental estimado para a *band gap* do BGO puro foi de 4,13 eV [35], a partir das medidas de absorção óptica. Os valores do *gap* referem-se à diferença de energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução. Os valores do *band gap* são sub-estimados devido a um efeito bem conhecido da aproximação GGA implementada na DFT. A GGA trata os efeitos de correlação e troca aproximadamente. Em materiais isolantes, os efeitos de correlação tendem a ser mais fracos que no gás de elétrons, que a GGA utiliza para estimar as correlações de energia do sistema eletrônico [36]. Não encontramos na literatura o valor experimental do *gap* fundamental para o BGO dopado com neodímio.

A figura 5.6 mostra grande similaridade na banda de valência em ambos os tratamentos para os elétrons *4f* do Nd. A diferença básica consiste na presença de estados situados no *gap* fundamental do sistema puro. Quando o Nd com elétrons *4f* deslocalizados entra no sítio do Bi, os estados populados acomodam aproximadamente três elétrons *4f*, com *spin up*, enquanto os outros estados *f* são despopulados e disponíveis para quatro elétrons com *spin up* e sete com *spin down*. Quando o Nd com elétrons *4f* localizados entra no sítio do Bi introduz apenas uma banda *4f* despopulada na banda de condução. A figura 5.6 mostra o número de ocupação dos elétrons *4f* de forma qualitativa.



**Figura 5.6** A figura do topo refere-se à densidade parcial de estados do orbital  $f$  deslocalizados no átomo de Nd que está no sítio do Bi no BGO. A figura abaixo se refere à densidade parcial de estados do orbital  $f$  localizados no átomo de Nd. O nível de Fermi passa por zero eV.

A figura 5.6 mostra que no composto com elétrons  $4f$  deslocalizados, existem 2,96 elétrons com *spin-up*, e 0,07 elétrons com *spin-down* por átomo de Nd acomodados em estados populados. No composto com elétrons  $4f$  localizados, existem 0,18 elétrons por átomo de Nd acomodados em estados populados. Ou seja: os elétrons  $f$  do Nd não foram efetivamente tratados no cálculo com a aproximação open-core. Esse fato causa inconsistência interna do tratamento open-core [37,38], pois a fixa ocupação dos orbitais  $4f$  com um número inteiro ( $4f^3$ ) freqüentemente viola a regra de Kohn-Sham para a ocupação do menor estado de um elétron na construção da densidade de carga e de spin [25]. De posse desta argumentação concentraremos a discussão para o caso com elétrons  $f$  deslocalizados. O momento magnético total por célula é + 3,01  $\mu_B$ , no cálculo com elétrons deslocalizados. Por outro lado, o momento magnético do Nd é + 2,89  $\mu_B$ . Isso sugere que o átomo de Nd induz momentos magnéticos nos átomos de oxigênio vizinhos de 0,12  $\mu_B$ .

O topo da banda de valência (de -7,0 até - 1,3 eV) é dominada por estados  $p$  do oxigênio ( $O_p$ ), que hibridizam com uma pequena quantidade de estados  $s$  do Bi ( $Bi_s$ ), como apresentado na figura 5.5. A banda de condução (de 2,06 até 3,3 eV) é formada por hibridização dos estados  $p$  do Bi com estados  $p$  do O, e assim como no composto puro, os estados  $p$  do Bi são maioria [36], ver tabela 5.4.

Na tabela 5.4 apresentamos a análise populacional da região por volta do *band gap* de -4,44 até -1,29 eV na banda de valência, e de 2,04 até 6,44 eV na banda de condução para o BGO:Nd com elétrons deslocalizados

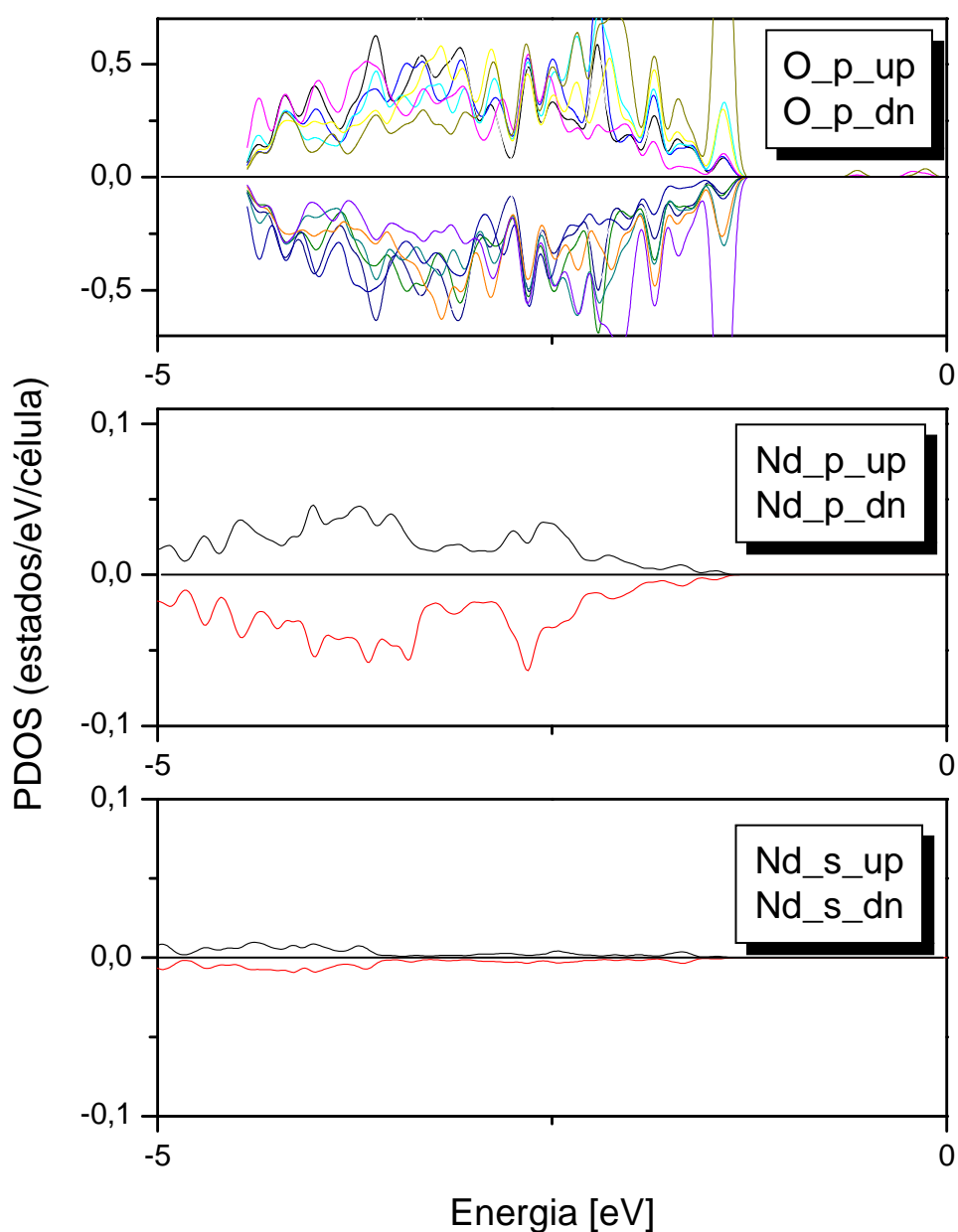
BGO:Nd sem interação SO		
Região da energia	Número de elétrons por átomo	tipo $l$
de - 4,44 a - 1,29 eV	Bi: 0,54	$s, p$
	Ge: 0,096	$s, p$
	O: 1,84	$p$
de 2,04 a 6,44 eV	Bi: 3,59	$p$
	Ge: 0,39	$s$
	O: 0,63	$s, p$

**Tabela 5.4** Análise populacional por volta do *band gap* para o BGO:Nd. É mostrado o número de elétrons acomodados em cada região, contados por átomo.



A análise do número de elétrons por átomo no orbital  $l$ , nas duas regiões mostradas na tabela 5.4 é similar a análise feita no composto BGO puro [29]. Na região de  $-4,44$  a  $-1,29$  eV a consistência é de estados  $s$  e  $p$  dos constituintes mas é dominado por estados  $p$  do O. Na região de  $2,04$  a  $6,44$  eV os estados  $p$  do Bi são dominantes.

Na figura 5.7 apresentamos a densidade parcial de estados referente ao octaedro distorcido  $\text{NdO}_6$  no composto  $\text{BGO:Nd}$  com elétrons  $4f$  deslocalizados.



**Figura 5.7** Densidade parcial de estados eletrônicos do Nd e seus vizinhos oxigênios no BGO: Nd na banda de valência. O nível de Fermi está em zero eV.

A figura 5.7 mostra que a ligação Nd-O possui um significativo caráter covalente. A conclusão se origina a partir da hibridação dos estados eletrônicos Nd-*s*, Nd-*p* e O-*p* na banda de valência.

Os cálculos com inclusão da interação spin-órbita para os átomos de Bi e Nd também foram feitos. Os resultados não foram apresentados nessa tese porque não demonstram uma diferença significativa em relação aos cálculos sem inclusão de SO, para os números de ocupações como citado anteriormente. Basicamente, a interação SO introduz algumas diferenças numa região de baixa energia, entre -20 e -16 eV, os estados 5*p* do Nd foram separados nas componentes  $J = 1/2$  e  $J = 3/2$ , e na região do *gap* onde os estados 4*f* do Nd foram separados nas componentes  $J = 5/2$  e  $J = 7/2$ . Os efeitos da inclusão SO nos estados do Bi foram idênticos aos já publicados [30].

## Referências

- [01] WEBER, M.J., MONCHAMP, R.R. J. Appl. Phys., vol. 44, (1973), 5495 - 5499.
- [02] JÜSTEL, T., NICOL, H., e RONDA, C. R. Angew. Chem. Int. Ed., 37, (1998) 3084.
- [03] REISFIELD, R., Struct. & Bonds., vol. 30, (1973), 65 - 97.
- [04] RONDA, C. R., JÜSTEL e NIKOLE, H., J. Alloy COMP., vol. 669, (1998), 275 - 277.
- [05] BLASSE, G., Chem. Mater., vol. 6 (1994), 1465 - 1475.
- [06] SANTANA, G. C., “Dissertação de Mestrado” cap 2, (2009) disponível em: <http://www.fisica.ufs.br/npgfi/dissertacoes.htm>.
- [07] KNOLL, G. F. “*Radiation Detection and Measurement*”, 2.ed. New York, Ed. Wiley, Cap. 8, (1998), 215 - 240.
- [08] GRESKOVICH C. and DUCLOS S. Ceramic Scintillators, Annu. Rev. Mater. Sci. 1997. vol 27, (1997), 69 - 88.
- [09] LECOQ, P., J. Lumin., vol. 948, (1994), 60 - 61.
- [10] AKHMETSHIN, R., WANG, M. Z., GUO, R. S., HUANG, H. C., LU, R. S., TSAI, K. L., UENO, K., WANG, C. H., CHOU, F. I., WEI, Y. Y., and HOU, W. S., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, vol. 455, (2000), 324- 328.

- [11] CLASSE, J. M., FICHE, M., ROUSSEAN, C., SAGAN, C., DRAVET, F., PIOUD, R., LISBONA, A., FERRER, L., CAMPION, L., RESCHE, I., and CURTET, C., J. Nucl. Med., vol. 46, (2005), 395 - 399.
- [12] AUFRAY, E., CAVALLARI, F., LEBEAU, M., LECOQ, P., SCHNEEGANS, M., and SEMPERE-ROLDAN, P., Nucl. Instrum. Methods A 486, (2002).
- [13] RADAEV, S. F., MURADYAN, L. A., KARGIN, Y.F., V. A., KANEPIT, V.N. AND SIMONOV, V. I., Kristallografiya, vol. 35, (1990), 361 - 371 .
- [14] BARNES, R.G.L., IEEE Trans. Nucl. Sci., vol. 31, (1984), 249 -252.
- [15] SANTANA, G. C., MELLO, A. D. S., VALERIO, M. E. G., MACEDO, Z. S., J. Mater. Sci. vol. 42, (2007) 2231 - 2235.
- [16] JAZMATI, A. K., VARQUEZ, G., TOWNSEND, P.D., Nucl. Instr. And Meth. B 166-167, (2000), 592 - 596.
- [17] JAZMATI, A. K., TOWNSEND, P.D., Nucl. Instr. And Meth. B 166-167, (2000), 597 - 601.
- [18] JAZMATI, A. K., TOWNSEND, P.D., Nucl. Instr. And Meth. B, vol. 148, (1999), 698 - 703.
- [19] MAHDAVI, S. M., CHANDLER, P. J., and TOWNSEND, P. D., J. Phys. D.: Appl. Phys., vol. 22, (1989), 1354 - 1357.
- [20] SHIM, J. B., LEE, J.H., YOSHIKAWA, A., NIKL, M., YOON, D. H. AND FUKUDA, T., J. Cryst. Growth., vol. 243, (2002), 157 - 163.
- [21] WU., S.Y., DONG, H.N., Optical Materials, vol. 28, (2006), 1095 - 1100.
- [22] JIANG, H., RICARDO, I., GOMEZ-ABAL, RINKE, P., SCHEFFER, M., Phys. Rev. Lett., vol. 102, (2009), 1 - 4.
- [23] KITTEL, C., “*Introduction to Solid State Physics*” JOHN WILEY & SONS, INC.
- [24] CICILLINE , A. S., “Tese de Doutorado”, cap. 1 (2006), disponível em: <http://www.teses.usp.br/>.
- [25] TUREK, I., KUDRNOVSKY, J., DIVIS, M., FRANEK, P., BIHLMAYER, G., e BLÜGEL, S., Phys. Rev. B, vol. 68, (2003), 1 - 7.
- [26] HOHENBERG, P., KOHN, W., Phys. Rev., vol. 136, (1964), B864 – B871.
- [27] ANDERSEN, O. K., Phys. Rev. B, vol. 12, (1975), 3060 - 3083.
- [28] BLAHA, P., SCHWARZ, K., MADSEN, G. K. H., KVASNICKA, D., LUITTZ, J., WIEN2k, “*An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*”, Karlheinz Schwarz, Techn., Universität Wien, Austria, 2001.

- [29] PERDEW, J. P., BURKE, S., ERNZERHOF, M., Phys. Rev. Lett., vol. 77, (1996), 3865 - 3868.
- [30] LIMA, A. F., SOUZA, S. O., LALIC, M. V., J. Appl. Phys., vol. 106, (2009), 013715 - 013722.
- [31] FISCHER, P., E WALDNER, F., Solid State Commun., vol. 44 (1982) 657 - 661.
- [32] KAMINSKII, A. A., SCHULTZE, D., HERMONET, B., SARKISOV, S. E., LI, L., BOHM, J., REICHE, P., EHLERT, R., MAYER, A.A., LORNONOV, V.A., BALASHOV, V. A., Phys. Status Solidi A, vol. 33, (1976), 737 - 753.
- [33] CHING, W.,-Y., Xu, Y.,-N., e RÜHELE, M.,J. Am. Ceram. Soc., vol. 80, (2004), 3199 - 3204.
- [34] LALIC, M. V., SOUZA, S. O., Optical Materials, vol. 30, (2008), 1189 - 1192.
- [35] KOZMA, P., e KOZMA, P. J., Nucl. Instum. Methods Phys. Res. A, vol. 501 (2003), 499 - 505.
- [36] LIMA, A. F., LALIC, M. V., Comput. Materials Scien. xxx (2010), doi: 10.1016/j.commatsci.2010.05.017.
- [37] RICHTER, M., J. Phys. D, vol. 31, (1998), 1017 - 1123.
- [38] SCHUMANN, R., RICHTER, M., STEINBECK, L., e ESCHRIG, H., Phys. Rev. B, vol. 52, (1995), 8801 - 8806.

# CAPÍTULO 6

## Estudo Comparativo das Propriedades Estruturais Eletrônicas e Ópticas dos Cristais com Estrutura Sillenite

### Motivações

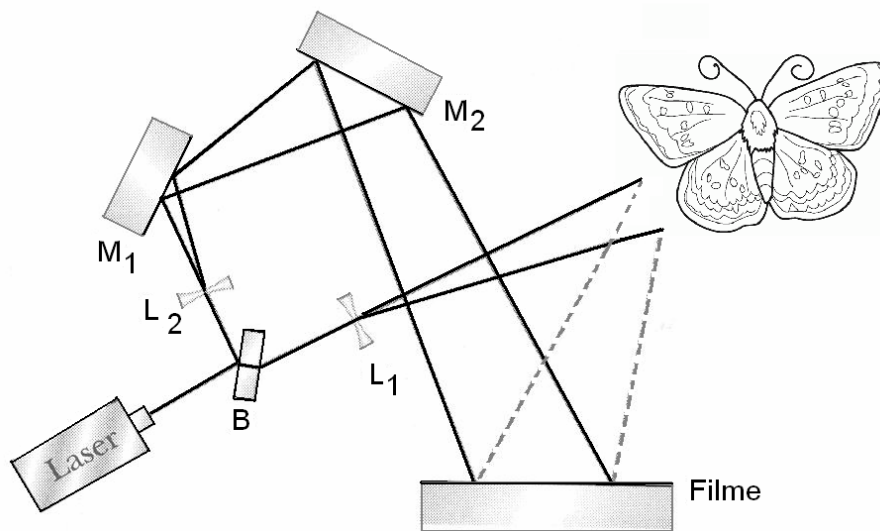
#### 6.1 Efeito Fotorrefrativo

Cristais sillenites são materiais utilizados em holografia devido as suas propriedades fotorrefrativas. O efeito fotorrefrativo consiste na mudança reversível do índice de refração de um material, induzido pela luz incidente que é espacialmente não uniforme (como num padrão de difração ou holograma). Esse efeito requer um mecanismo específico para a modulação espacial do índice de refração que consiste em geração, transporte e armadilhamento de cargas através da fotocondução de uma região iluminada para uma região escura (com o estabelecimento de um campo elétrico entre elas) [1 - 3].

Basicamente, o efeito fotorrefrativo pode ser descrito em termos de dois processos:

- i) Liberação dos elétrons de áreas iluminadas, que migram para áreas escuras adjacentes do cristal, onde são armadilhados. O processo descrito é a foto-indução e ocorre em materiais fotocondutores.
- ii) Modulação do índice de refração através do campo elétrico variando espacialmente devido à redistribuição espacial das cargas. Esse efeito é denominado de eletro-óptico, e ocorre em cristais sem simetria de inversão [3,4].

Como exemplo de um aparato experimental para a geração de um holograma na figura 6.1, temos que a luz proveniente do laser é dividida em duas partes por um espelho semiprateado em B. Uma parte do feixe, chamada de feixe objeto, atinge o objeto por meio de uma lente divergente em  $L_1$ , e a outra parte do feixe, chamada de feixe referência, atinge os espelhos  $M_1$  e  $M_2$  e finalmente o filme por meio de uma lente divergente em  $L_2$ , chamado de feixe referência. O feixe objeto é fotografado no filme após ser refletido pelo objeto, e o padrão de interferência obtido a partir da sobreposição destes dois feixes é armazenado num filme fotográfico [5].



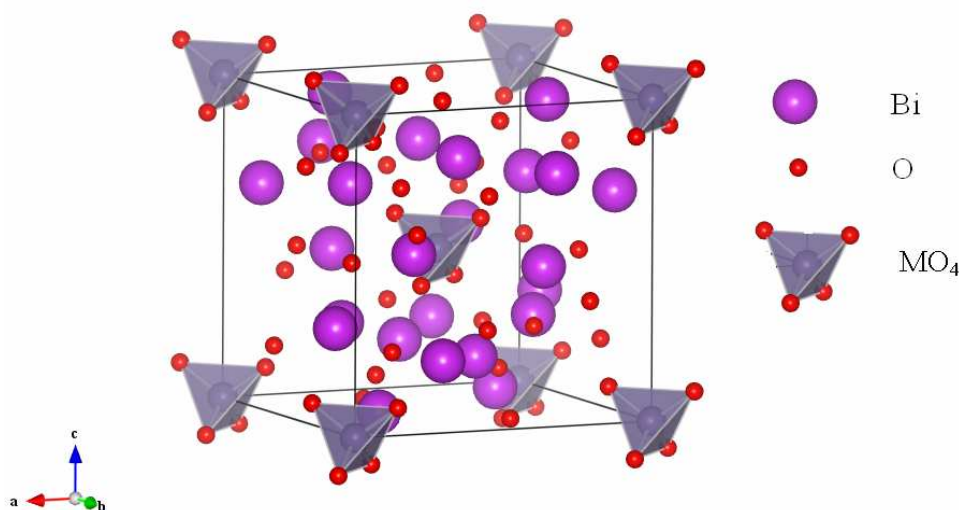
**Figura 6.1:** Arranjo experimental para a produção de um holograma [5].

Esse padrão de interferência é obtido devido o feixe a partir do laser que produz a luz coerente, de modo que a diferença de fase entre o feixe objeto e o feixe referência é mantida constante durante toda a exposição. Essa interferência entre os dois feixes de ondas serve como uma forma de armazenar as informações sobre a fase do feixe vindo do objeto no filme, além da intensidade do feixe.

Cristais com estrutura do tipo sillenite:  $Bi_{12}MO_{20}$ , em que  $M$  é Ge, Si ou Ti, tem atraído grande interesse devido as suas propriedades fotorefrativas [6]. Esses três compostos são opticamente ativos e apresentam efeito eletro-óptico, sendo isso verificado por medidas da dispersão do coeficiente óptico no alcance espectral visível (500 – 800 nm) [7].

## 6.2 Cristais com estrutura Sillenites

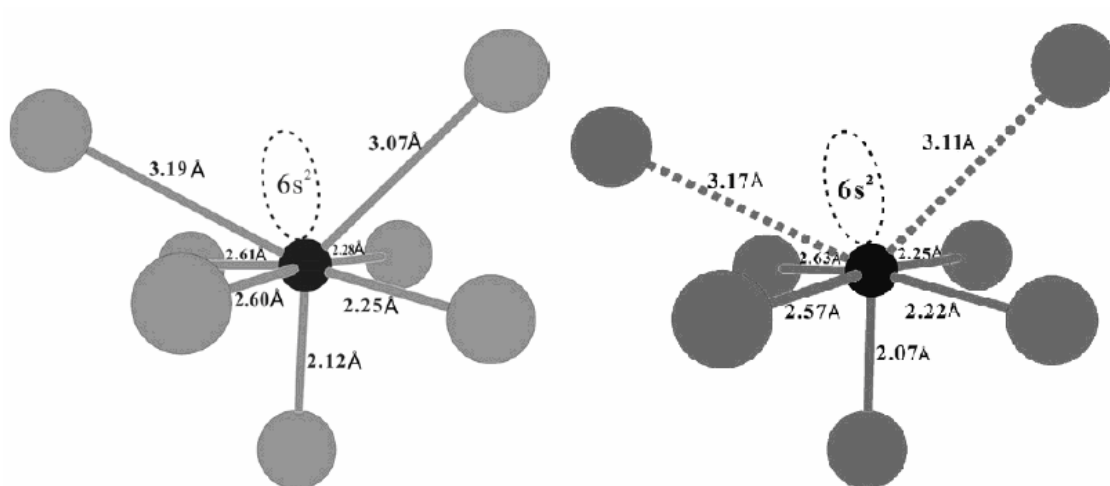
Cristais com estrutura sillenites:  $Bi_{12}MO_{20}$  ( $M$  : Ge, Si ou Ti), possuem estrutura cúbica de corpo centrado e pertencem ao grupo espacial  $I23$ , sem centro de inversão [8,9]. Sua célula unitária é, portanto, um cubo cujo centro e os vértices são ocupados por átomos  $M$  tetraedricamente coordenados por quatro oxigênios [8]. Os átomos do Bi são coordenados por sete oxigênios que se encontram nos vértices de um poliedro irregular  $BiO_7$ . Na figura 6.2 é apresentada a célula convencional do  $Bi_{12}MO_{20}$ , contendo duas fórmulas moleculares (66 átomos) e mostrando geometricamente os tetraedros  $MO_4$  ao redor de cada íon  $M$  [6].



**Figura 6.2:** Célula unitária do  $Bi_{12}MO_{20}$  com grupo espacial  $I23$  e tetraedros  $MO_4$ .

A célula primitiva do  $Bi_{12}MO_{20}$  contém 33 átomos, dos quais são cristalograficamente não-equivalente 5: Bi (posição 24f na notação de Wyckoff), M (posição 2a), O(1)(24f), O(2)(8c) e O(3)(8c) [8].

As propriedades dos poliedros  $BiO_7$  foram estudadas nos compostos  $Bi_{24}Ga_2O_{39}$  e  $Bi_{25}GaO_{39}$ , ambos com estrutura sillenite por Xinping Lin *et al.*, [10,11] que utilizaram difratometria de raios X (DRX). Os resultados mostraram que os sete oxigênios mais próximos do Bi possuem distâncias diferentes variando entre 2,12 Å e 3,19 Å no  $Bi_{24}Ga_2O_{39}$  e entre 2,07 Å e 3,17 Å no  $Bi_{25}GaO_{39}$  como mostrado na figura 6.3:

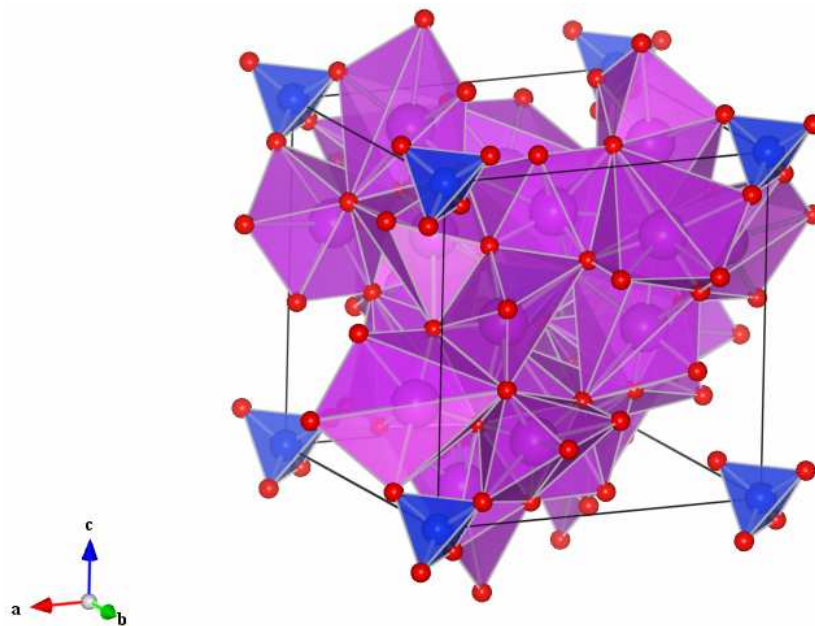


**Figura 6.3:** Representação esquemática do poliedro distorcido  $\text{BiO}_7$ , no composto  $\text{Bi}_{24}\text{Ga}_2\text{O}_{39}$ , (esquerda) e  $\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{39}$  (direita) [10,11].

O par de elétrons  $6s^2$  do Bi (*lone pair*) estende-se por aproximadamente  $1,8 \text{ \AA}$  [10,11], abrindo maior espaço entre ligações do Bi com os oxigênios mais afastados. Nos seus trabalhos, Xinping Lin *et al.*, discutem a formação de momento de dipolo devido à irregularidade do poliedro  $\text{BiO}_7$  em ambas as estruturas [10,11]. A maior parte dessa discussão aplica-se também aos poliedros  $\text{BiO}_7$  nos outros sillenites, devido a mesma estrutura global.

A figura 6.4 ilustra uma estrutura sillenite com estrutura local por volta do átomo  $M = \text{Ge}, \text{Si}, \text{Ti}$  e do Bi.





**Figura 6.4** Estrutura dos sillenites. Tetraedros de  $MO_4$  ( $M$ : Ge, S e Ti), em azul, e poliedros irregulares de  $BiO_7$ , em roxo, os átomos em vermelho são os oxigênios.

As propriedades estruturais do  $Bi_{12}GeO_{20}$  foram estudadas em 1979 por C. Svensson *et al.*, através de DRX [12], e as propriedades estruturais do  $Bi_{12}SiO_{20}$  foram estudadas, em 1979 por S. C. Abraham *et al.*, também através da DRX [09]. Os resultados desses estudos confirmam que todos os sete oxigênios encontram-se nas distâncias diferentes em relação ao Bi nos poliedros  $BiO_7$ .

Um dos objetivos do presente trabalho é comparar as propriedades estruturais obtidas a partir dos cálculos teóricos com os resultados previstos pela DRX. É de interesse especial verificar as posições dos sete oxigênios mais próximos ao Bi, uma vez que se acredita que as propriedades ópticas dos sillenites estão mais fortemente vinculadas ao poliedro distorcido  $BiO_7$  [8]. A principal motivação para o estudo dos sillenites consiste em comparar as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas de três sillenites:  $Bi_{12}GeO_{20}$  (BGO),  $Bi_{12}SiO_{20}$  (BSO) e  $Bi_{12}TiO_{20}$  (BTO). Os resultados do BTO puro foram produzidos por Lima e Lalic [13].

A interação da radiação eletromagnética com elétrons de valência do cristal caracteriza as propriedades ópticas dele. Portanto, o conhecimento da estrutura eletrônica por volta do *gap* é importante para entender as propriedades ópticas do material. Outra motivação para o presente trabalho é a descrição das propriedades

eletrônicas, mais especificamente as densidades totais e parciais de estados eletrônicos por volta do *band gap*, e estudar os efeitos da interação spin-órbita ao átomo de Bi.

### 6.3 Detalhes Computacionais

Os cálculos auto-consistentes dos cristais sillenites (BGO e BSO) foram realizados á base da teoria do funcional da densidade [14], utilizando o conjunto de funções de base do método LAPW [15], e implementado no pacote WIEN2k [16]. Os raios das “*esferas de muffin-tin (MT)*” foram escolhidas da seguinte forma: 2,3 u. a. pra o Bi, 1,8 u. a. para o Ge, 1,75 u. a. para o Si, e 1,30 u. a. para o O. Dentro das esferas atômicas, as ondas parciais foram expandidas até  $l_{\text{máx}} = 10$ , enquanto o número de ondas planas na região intersticial, foi limitada pelo parâmetro de corte  $K_{\text{máx}} = 7,0/R_{\text{MT}}$ . A densidade de carga foi expandida em série de Fourier até  $G_{\text{max}} = 14$ . O número de pontos  $k$ 's foi igual a 7 na parte irreduzível da zona de Brillouin. O potencial de troca e correlação foi aproximado pelo GGA desenvolvido por Perdew, *et. al.* [17]. A configuração eletrônica foi descrita por Bi: 5d, 6s 6p; Ge: 3d, 4s, 4p; Si: 3s, 3p, e O: 2s, 2p, tratados numa abordagem escalar relativística, enquanto os estados do caroço foram tratados numa abordagem totalmente relativística. O acoplamento spin órbita (SO) foi aplicada ao átomo pesado do Bi.

Os cálculos começaram com a relaxação dos parâmetros de rede para ambos BGO e BSO. Após esta relaxação realizou-se uma série de cálculos de longa duração, a fim de otimizar todas as posições atômicas dentro das células unitárias do BGO e do BSO. O método utilizado para a otimização geométrica foi baseado em regime Newtoniano amortecido, que procura o equilíbrio das posições atômicas pela minimização das forças sentidas por cada átomo. Os cálculos foram realizados, até que essas forças fossem menores que 4,5 mRy/a.u para cada átomo.

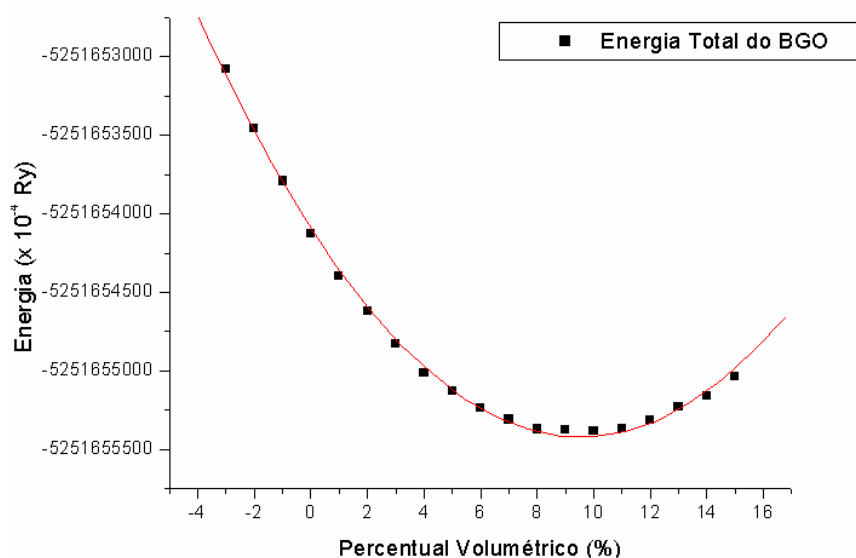
# Resultados e Discussão

## 6.4 Relaxação da Estrutura

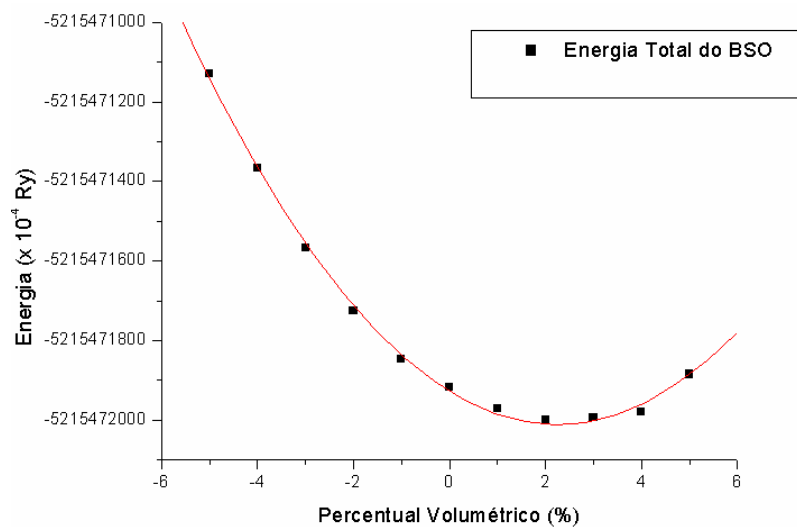
Cristais do tipo sillenite:  $Bi_{12}MO_{20}$  ( $M$ : Ge, Si, Ti) possuem estrutura cúbica de corpo centrado e pertencem ao grupo espacial  $I23$ .

O parâmetro de rede do BGO foi relaxado variando o volume da célula primitiva de  $-3\%$  a  $15\%$  em relação ao volume da célula unitária inicial utilizada. No caso do BSO, a variação do volume foi de  $-5\%$  a  $+5\%$  em relação a célula unitária inicialmente construída.

Após relaxar os parâmetros de rede do BGO e do BSO, os resultados obtidos foram:  $a = 10.47 \text{ \AA}$  que é  $3,23\%$  maior que o parâmetro experimental para o BGO, e  $a = 10.39 \text{ \AA}$ , que é  $2,83\%$  maior que o parâmetro experimental para o BSO. Os resultados experimentais foram obtidos a partir da DRX, a temperatura ambiente [12,09] (ver figuras 6.5 e 6.6).

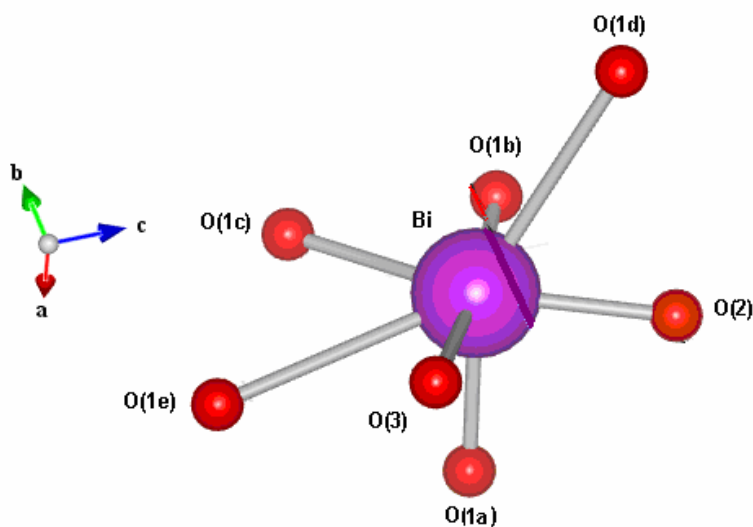


**Figura 6.5** Gráfico da energia total do cristal sillenite BGO por variação percentual de volume da célula unitária.

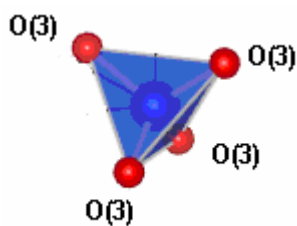


**Figura 6.6** Gráfico da energia total do cristal sillenite BSO por variação percentual de volume da célula unitária.

As figuras 6.7 e 6.8 apresentam a estrutura local em torno do Bi (poliedro irregular  $\text{BiO}_7$ ) e em torno do íon M (tetraedro  $\text{MO}_4$ ; M = Ge, Si e Ti) dos sillenites obtidos no presente trabalho:



**Figura 6.7** Arranjo atômico do poliedro irregular  $\text{BiO}_7$ , nos sillenites obtido a partir do DFT.



**Figura 6.8** Arranjo atômico do tetraedro perfeito  $MO_4$  ( $M$ : Ge, S e Ti) nos silenites obtidos a partir do DFT.

Existem três átomos de oxigênio não equivalentes na estrutura sillenite. Os oxigênios O(1*b*), O(1*c*) e O(3) estão no plano equatorial, em notação cristalográfica. A seguir, na tabela 6.1 apresentamos a comparação entre os valores calculados teoricamente das distâncias (após a otimização) inter-atômica que caracterizam a vizinhança dos átomos de Bi, Ge e O, no sillenite BGO, e os correspondentes valores obtidos experimentalmente por Svensson [12].

Distâncias	DFT	Experimental	Erro
Inter-atômica			
$\begin{pmatrix} 0 \\ A \end{pmatrix}$	(Presente Trabalho)	(referência [12])	
Ge – O	1,812	1,764	0,048
Bi-O(1 <i>a</i> )	2,048	2,069	0,021
Bi-O(2)	2,229	2,216	0,013
Bi-O(1 <i>b</i> )	2,308	2,227	0,081
Bi-O(1 <i>c</i> )	2,646	2,616	0,030
Bi-O(3)	2,867	2,623	0,244
Bi-O(1 <i>d</i> )	3,067	3,078	-0,011
Bi-O(1 <i>e</i> )	3,265	3,186	0,079

**Tabela 6.1** Comparações das distâncias inter-atômicas, em  $\overset{0}{\text{Å}}$ , no tetraedro  $GeO_4$  e no poliedro irregular  $BiO_7$  do  $Bi_{12}GeO_{20}$ .

Na tabela 6.2, temos uma comparação entre os valores calculados teoricamente das distâncias dos vizinhos dos átomos de Bi, Si e O, no sillenite BSO, e os correspondentes valores obtidos experimentalmente por Abrahams [09].

Distâncias Inter-atômica	DFT	Experimental	Erro
$\begin{pmatrix} 0 \\ \text{Å} \end{pmatrix}$	(Presente Trabalho)	(referência [09])	
Si – O	1,849	1,641	0,208
Bi-O(1a)	2,044	2,064	-0,020
Bi-O(2)	2,241	2,201	0,040
Bi-O(1b)	2,306	2,222	0,084
Bi-O(1c)	2,649	2,621	0,028
Bi-O(3)	2,875	2,647	0,228
Bi-O(1d)	3,056	3,066	-0,010
Bi-O(1e)	3,182	3,161	0,021

**Tabela 6.2** Comparações entre as distâncias inter-atômicas, em  $\begin{pmatrix} 0 \\ \text{Å} \end{pmatrix}$ , no tetraedro  $\text{SiO}_4$  e no poliedro irregular  $\text{BiO}_7$  do  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ .

Na tabela 6.3, temos uma comparação entre os valores calculados teoricamente das distâncias dos vizinhos dos átomos de Bi, Ti e O, no sillenite BTO, e os correspondentes valores obtidos experimentalmente. Os cálculos do BTO foram realizados por A. F. Lima e M. V. Lalic [13].

Distâncias Inter-atômica	DFT	Experimental	Erro
$\begin{pmatrix} 0 \\ \text{Å} \end{pmatrix}$	(Lima e Lalic [13])	(referência [13])	
Ti – O	1,842	1,809	0,033
Bi-O(1a)	2,063	2,163	-0,100
Bi-O(2)	2,234	2,205	0,029
Bi-O(1b)	2,304	2,206	0,098
Bi-O(1c)	2,592	2,514	0,078
Bi-O(3)	2,788	2,622	0,158
Bi-O(1d)	2,968	3,131	-0,163
Bi-O(1e)	3,352	3,370	-0,018

**Tabela 6.3** Comparações entre as distâncias inter-atômicas, em  $\begin{pmatrix} 0 \\ \text{Å} \end{pmatrix}$ , no tetraedro  $\text{TiO}_4$  e no poliedro irregular  $\text{BiO}_7$  do  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ .

Os resultados apresentados nas tabelas 6.1, 6.2 e 6.3 mostram que os cálculos teóricos dos compostos BGO, BSO e BTO estão em boa concordância com os resultados experimentais. Os erros médios absolutos foram de 0,066 Å para o BGO, 0,080 Å para o BSO e de 0,085 Å para o BTO. Apesar das distâncias inter-atômicas entre os três compostos serem muito próximas existem diferenças pequenas que causam variações nas respostas ópticas dos três compostos. A maior diferença ocorre na distância inter-atômica entre Bi-O(1e), o valor experimental para o BTO é maior que o do BGO e do BSO.

A seguir, na tabela 6.4, apresentamos os ângulos calculados teoricamente (após a otimização), entre os átomos de O-Bi-O, para o poliedro BiO<sub>7</sub> em ambos os sillenites. Estes valores são comparados com os valores das referências [12, 09]. Apesar do trabalho de Svensson *et. al.*, [12] não ter apresentado explicitamente os ângulos, que nos colocamos na tabela abaixo, foi possível determiná-los utilizando as posições dos cinco átomos não-equivalentes (Bi, Ge, O<sub>1</sub>, O<sub>2</sub> e O<sub>3</sub>), as descrições cristalográficas e o parâmetro de rede. Os dados foram extraídos de [12, 09]. Os resultados do BTO puro foram fornecidos pelos autores de trabalho [13].

Ângulos	BSO DFT (Presente Trabalho)	BSO Exp. (referência [09])	Erro	BGO DFT (Presente Trabalho)	BGO Exp. (referência [12])	Erro	BTO DFT (referência [13])
O(1a)- Bi -O(2)	85,49°	81,49°	4,00°	85,23°	80,97°	4,26°	82,52 °
O(1a)- Bi -O(1c)	93,63°	84,20°	9,43°	93,37°	84,40°	8,97°	92,65 °
O(1a)- Bi -O(3)	84,36°	86,35°	-1,99°	83,69°	85,31°	-1,62°	82,53 °
O(1a)- Bi -O(1b)	102,99°	90,99°	11,00°	103,34°	91,20°	12,14°	101,49 °
O(1a)- Bi -O(1e)	68,86°	114,04°	-45,18°	68,53°	114,19°	-45,46°	124,23 °
O(1a)- Bi -O(1d)	149,94°	138,34°	11,60°	149,36°	137,93°	11,43°	146,79 °
O(1b)- Bi -O(1c)	57,84°	68,29°	-10,45°	58,84°	68,67°	-9,83°	59,76 °
O(2)- Bi -O(3)	98,15°	83,90°	14,25°	98,26°	85,40°	12,86°	98,97 °
O(2)- Bi -O(1b)	85,95°	87,43°	-1,48°	88,11°	87,51°	0,59°	86,71 °
O(1d)- Bi -O(1e)	138,07°	107,27°	30,80°	139,21°	107,47°	31,74°	85,06 °
O(1c)- Bi -O(3)	118,92°	119,64°	-1,72°	115,64°	117,45°	-1,81°	115,25 °
O(2)- Bi -O(1c)	142,70°	151,37°	-8,67°	145,75°	151,72°	-5,67°	44,57 °
O(1b)- Bi -O(3)	171,90°	171,23°	0,67°	170,94°	172,50°	-1,56°	173,48 °

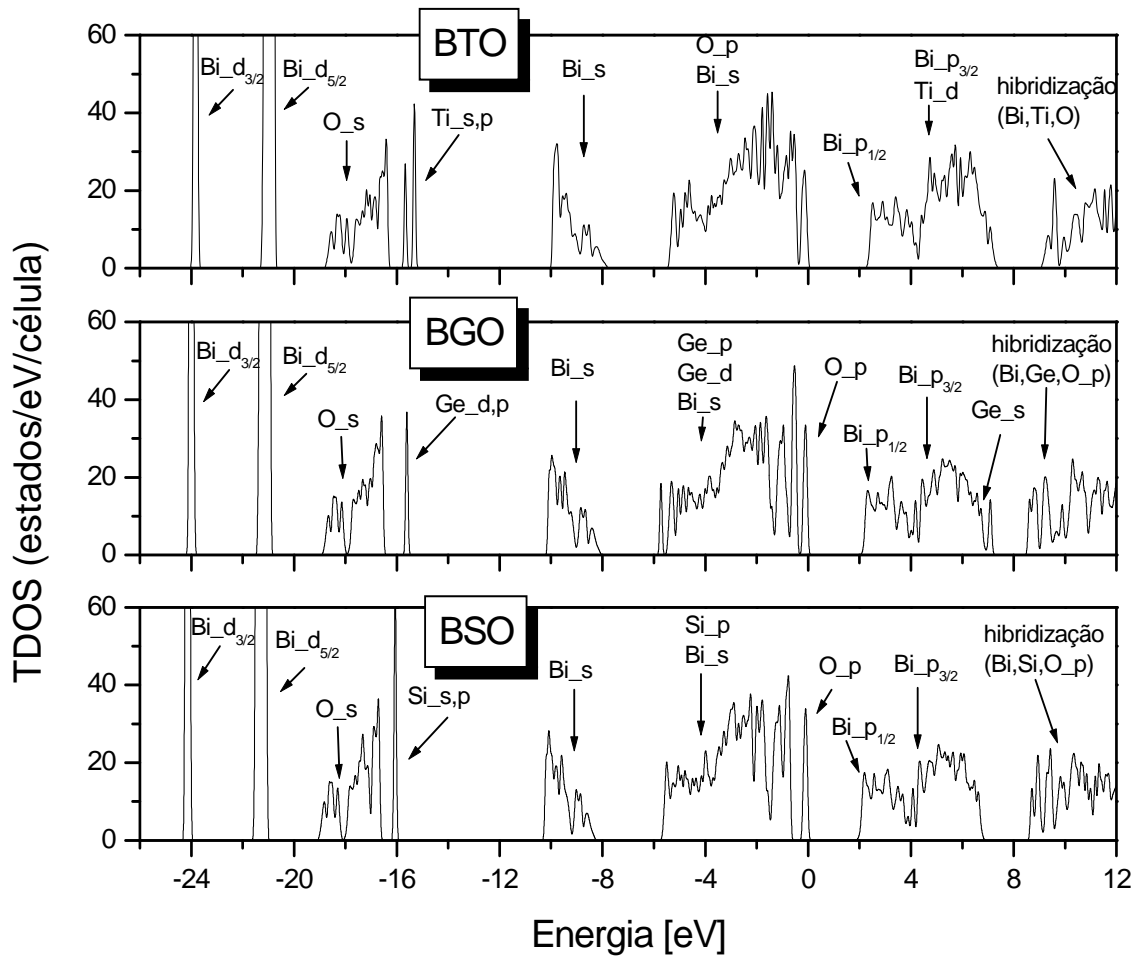
**Tabela 6.4** Comparações entre os ângulos inter-atômicos dos sillenites Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> e Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub>, Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub>.

A tabela 6.4 mostra um erro médio absoluto de  $10,86^\circ$  para o BSO, e de  $11,40^\circ$  para o BGO. A maior diferença ocorre no ângulo O(1a)-Bi-O(1e), onde os valores teóricos calculados para o BGO e para o BSO ( $68.53^\circ$  e  $68.86^\circ$ ) são  $21.47^\circ$  e  $21.14^\circ$  menores que  $90^\circ$ . Os valores experimentais do ângulo O(1a)-Bi-O(1e) para o BGO e para o BSO ( $114,19^\circ$  e  $114,04^\circ$ ) são  $24,19^\circ$  e  $25,04^\circ$  maiores que  $90^\circ$ . O ângulo O(1a)-Bi-O(1e) no BTO é  $34,23^\circ$  maior que  $90^\circ$ . O ângulo O(1d)-Bi-O(1e) é em média 28,5 % maior que o ângulo obtido experimentalmente para o BGO e BSO. Os valores do ângulo O(1d)-Bi-O(1e) são praticamente equivalentes no BGO e no BSO ( $139,21^\circ$  e  $138,07^\circ$  respectivamente), porém esses valores são bem diferentes no BTO ( $85,06^\circ$ ). Essas diferenças de ângulos existentes entre os compostos BGO, BSO e o composto BTO são de grande importância para explicar as diferenças entre as respostas ópticas dos três compostos.

## 6.5 Estrutura Eletrônica

A figura 6.9 mostra as densidades totais de estados calculados (TDOS) dos cristais sillenites:  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  (BTO), obtidas do trabalho aceito para a publicação de A. F. Lima e M. V. Lalic [13], e também as densidades do BGO e BSO, calculados nesse trabalho levando em consideração o efeito da interação SO no átomo de Bi. O *band gap* encontrado para o BTO foi de 2,30 eV [13], BGO é 2,17 eV, e para o BSO é 2,03 eV, sendo subestimado em relação ao valor experimental de 3,27 eV [13] para o BGO, determinado a partir de resultados ópticos, e de 3,25 eV para o BSO, extraído da referência [19], em temperatura ambiente. O resultado experimental para o BTO varia entre 2,4 e 3,2 eV [13] e foi estimado a partir de resultados de absorção óptica e de experimentos de fotocondutividade. Em 2002 Skorikov, *et. al.*, [20] estudando os espectros de absorção, de transmissão e a fotocorrente do BGO e do BSO concluem que os *band gaps* destes cristais são:  $3,26 \pm 0,03$  eV para o BGO (300K), e de  $2,38 \pm 0,03$  eV para o BSO (77K).



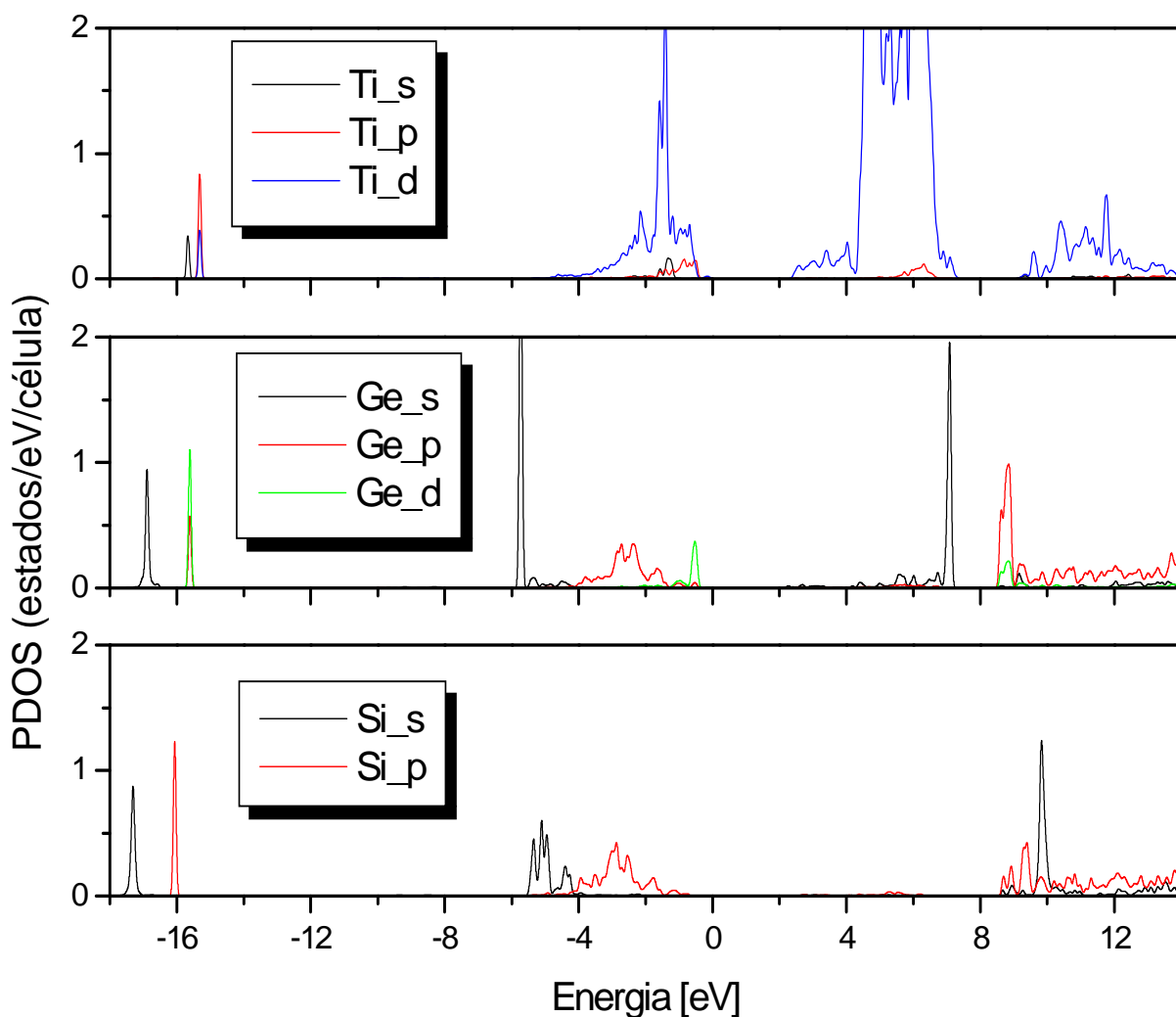


**Figura 6.9** Densidade total de estados (DOS) calculada no cristal sillenite BTO, BGO e BSO, com interação SO. A característica predominante do orbital na banda é indicada. Os resultados para o BTO foram obtidos de [13]. A energia de Fermi passa por zero eV.

O topo da banda de valência, que vai de -5,92 até 0 eV para o BGO e de -5,75 até 0 eV para o BSO, é dominada por estados 2p do O. Os estados s do Ge encontram-se mais localizados no fundo da banda de valência, os estados p do Ge encontram-se mais localizados no meio da banda e os estados d do Ge encontram-se mais localizados no topo da banda de valência para o BGO. Os estados 6s do Bi estão concentrados numa banda isolada centrada em -9,0 eV em ambos os três cristais sillenites, similarmente aos compostos  $\text{Bi}_4\text{M}_3\text{O}_{12}$  (M: Ge, Si) [21], os estados s do Si encontram-se mais localizados no fundo da banda de valência, ao passo que os estados p do Si estão mais

localizados no meio da respectiva banda, para o BSO. Em ambos os casos existem poucos estados  $s$  do Bi no topo da banda de valência. Acima do nível de Fermi tem-se a banda de condução em que o bloco de menor energia, que vai de 2,04 até 7,24 eV e de 1,96 até 6,90 eV para o BGO e BSO respectivamente, é sutilmente dominada por estados  $6p_{3/2}$  do Bi no BSO e alternada entre os estados  $6p_{1/2}$  e estados  $6p_{3/2}$  do Bi no BGO, em ambos os cristais os estados  $6p_{1/2}$  do Bi encontram-se mais localizados no fundo da banda de condução. Na referência [22] os autores comentam que a banda de valência do BGO consiste principalmente de orbitais  $2p$  do O e  $6s$  do Bi enquanto a banda de condução consiste principalmente de orbitais  $6p$  do Bi. Estas afirmações foram feitas através da citação da referência [23], que por sua vez investigou o BGO e BSO através de pseudopotenciais. Estas afirmações foram confirmadas em nosso trabalho. Os estados  $6p$  do Bi foram separados nas componentes  $J = 1/2$  e  $J = 3/2$  devido ao efeito da interação SO. O bloco de maior energia na TDOS da banda de condução apresentada, acima de 8,45 eV e 8,54 eV para o BGO e BSO respectivamente é caracterizado por hibridização entre os estados  $6p$  do Bi,  $2p$  do O e  $4p$  do Ge no BGO e por hibridização dos  $6p$  do Bi,  $2p$  do O e os estados  $s$ ,  $p$  do Si. Na região de baixa energia, abaixo de  $-20$  eV, os estados  $d$  do Bi são separados nas componentes  $J = 3/2$  e  $J = 5/2$ , novamente devido ao efeito da interação SO.

As densidades parciais de estados calculados (PDOS) dos cristais sillenites são mostradas na figura 6.10 para o Ti no BTO, Ge no BGO e Si no BSO.

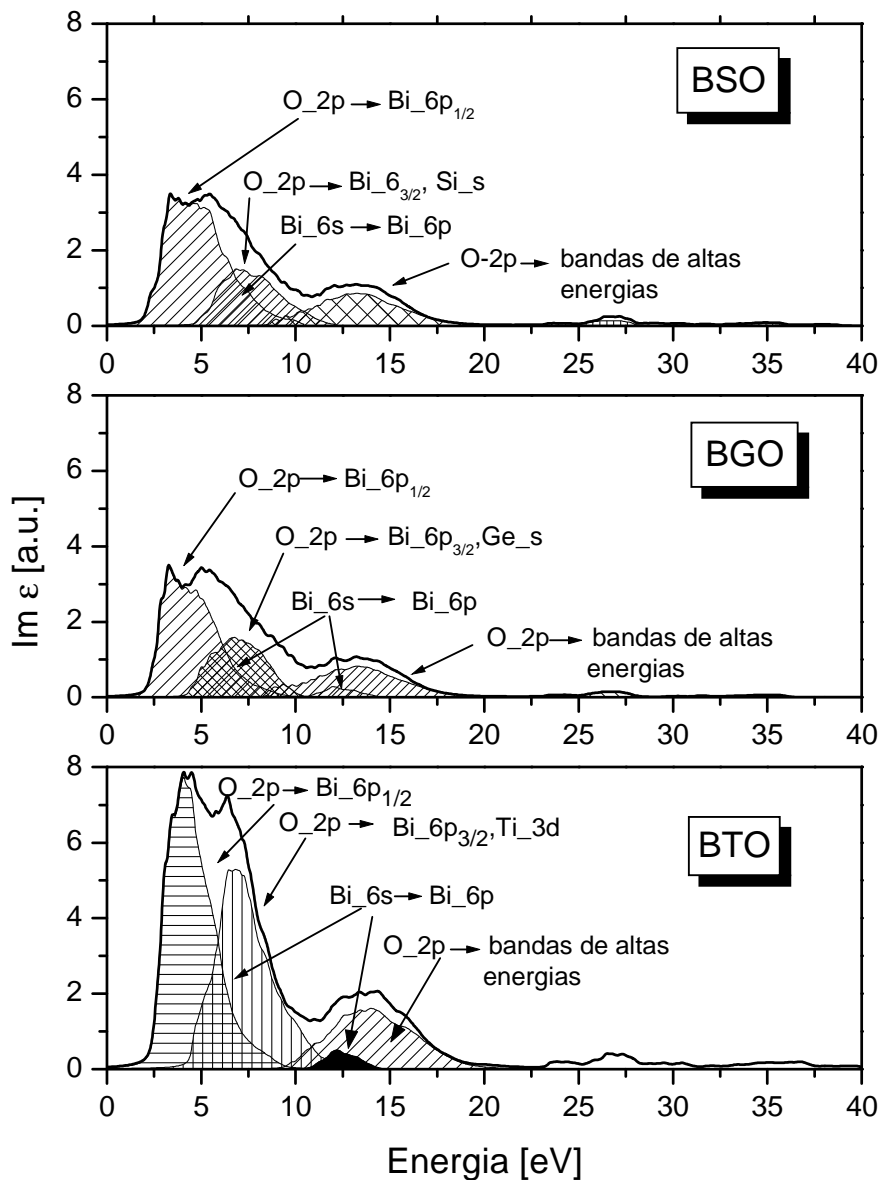


**Figura 6.10** Densidades parciais de estados (PDOS) calculada no cristal sillenite BTO, BGO e BSO para estados do Ti, Ge e Si, com interação SO.

Vemos na figura 6.10 que as densidades parciais do Ge, do Si, e do Ti são muito diferenciadas, O Ti mostra maior diferença, em especial o orbital *d* da banda de valência e de condução, em todas as três densidades parciais existem orbitais do Ti, Ge e Si por volta de  $-16$  eV. A figura 6.11 mostra a presença significativa de orbitais *d* do Ti na banda de valência do BTO, e esse fato faz a maior diferença entre os três compostos sillenites considerando a estrutura eletrônica.

## 6.6 Propriedades Ópticas

A figura 6.11 mostra o espectro de absorção óptica calculado de três estruturas sillenites  $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$  (M: Si, Ge, Ti) em função da energia da radiação incidente. Os resultados para o BTO foram extraídos da referência [13]. O espectro é interpretado em termos da estrutura eletrônica apresentada nas figuras 6.9 e 6.10.

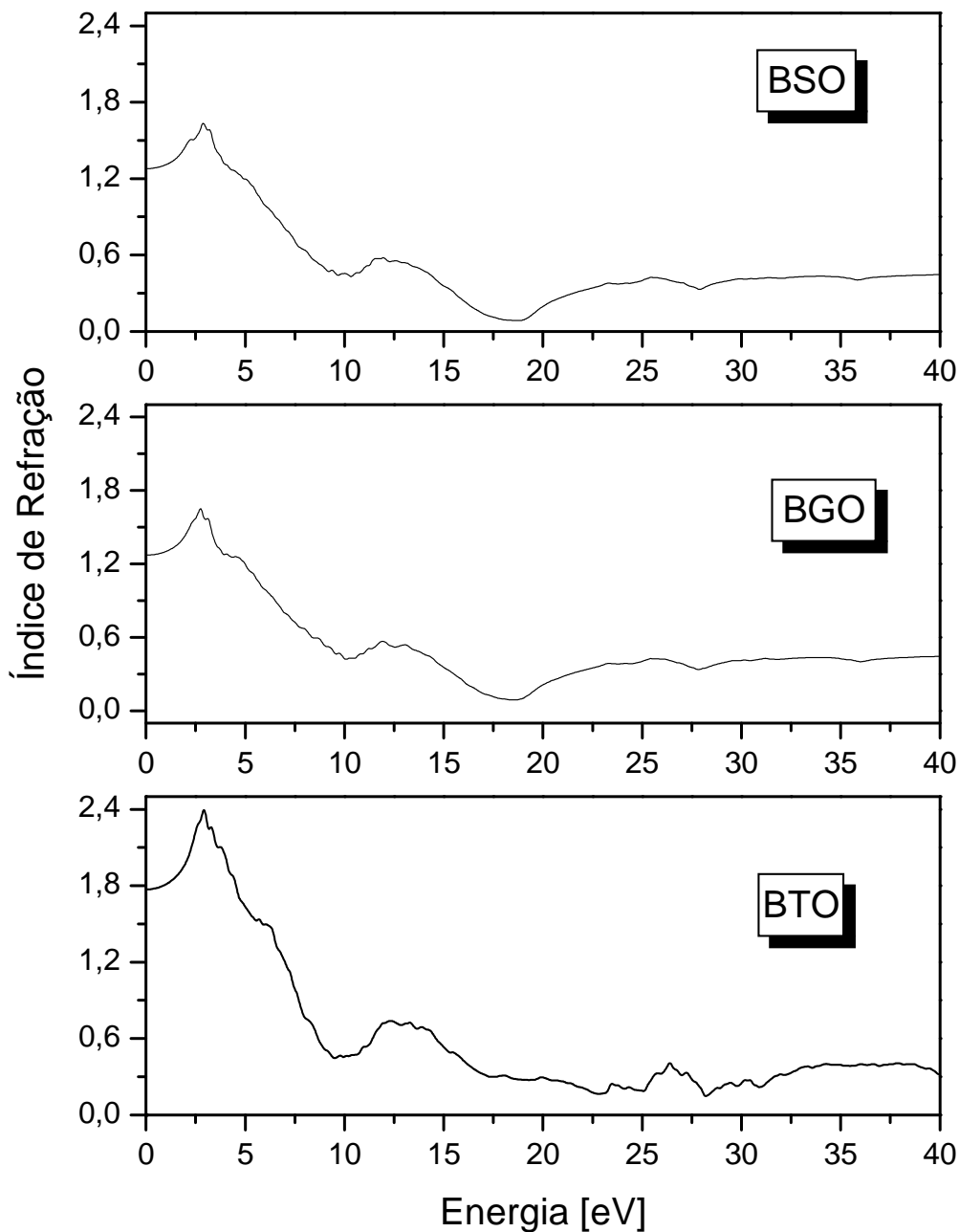


**Figura 6.11** Espectro de absorção óptica calculado para três estruturas sillenites: BSO, BGO e BTO. Os resultados para o BTO foram obtidos de [13].

A banda de absorção com energia mais baixa do espectro, que vai de aproximadamente 2,2 eV para aproximadamente 10 eV, é caracterizada por dois picos de mais alta intensidade em todos os espectros. Essa banda originada das transições eletrônicas que vão do topo da banda de valência para o bloco de mais baixa energia na banda de condução. O primeiro pico, que está centrado em aproximadamente 3 eV, é gerado por transições do orbital  $2p$  do O para o orbital  $6p_{1/2}$  do Bi. O segundo pico, que para o BSO e BTO está centrado por volta de 7 eV, é dominado por transições do orbital  $2p$  do O para os orbitais  $6p_{3/2}$  de Bi e, com menor importância  $3d$  do Ti no BTO, e por transições do orbital  $2p$  do O para os orbitais  $6p_{3/2}$  do Bi e  $s$  do Si no BSO, também com menor importância. O segundo pico no caso do BGO está centrado por volta de 6,5 eV, e é dominado por transições do orbital  $2p$  do O para os orbitais  $6p_{3/2}$  de Bi e, com menor importância  $s$  do Ge. A parte do espectro correspondente à energia média, entre 4 e 9 eV, é caracterizada pela absorção devido a transições eletrônicas do orbital  $s$  do Bi na banda de valência para o orbital  $p$  do Bi na banda de condução em todos os espectros. A parte de mais alta energia no espectro de absorção, entre 23 e 30 eV, é caracterizada por transições do orbital  $5d_{5/2}$  do Bi para  $6p_{1/2}$  do Bi (aproximadamente em 24 eV); do orbital  $5d_{5/2}$  do Bi para  $6p_{3/2}$  do Bi e do orbital  $5d_{3/2}$  do Bi para  $6p_{1/2}$  do Bi (aproximadamente em 27 eV); do orbital  $5d_{3/2}$  do Bi para  $6p_{3/2}$  do Bi (aproximadamente em 30 eV), em ambos os espectros.

A partir do conhecimento da parte imaginária do tensor dielétrico complexo é possível determinar a parte real por meio das relações de Kramers – Kronig. Isso possibilita o cálculo das várias constantes ópticas que caracterizam a propagação da onda eletromagnética através do material [13].

A figura 6.12 mostra a variação do índice de refração calculado das três estruturas sillenites  $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$  (M: Si, Ge, Ti) em função da energia da radiação incidente.



**Figura 6.12** Variação do índice refrativo calculado para três estruturas sillenites: BSO, BGO e BTO. Os resultados para o BTO foram obtidos de [13].

O índice de refração é uma constante que está relacionada com o coeficiente eletro-óptico ( $r_{41}$ ). Este coeficiente é definido como a variação da permeabilidade dielétrica do material [25] (consequentemente do índice de refração) sob a influência de um campo elétrico. O efeito eletro-óptico linear (ou efeito Pockels) é encontrado em cristais sem

centro de simetria. No caso dos cristais sillenites existe unicamente um coeficiente eletro-óptico [24].

Nota-se que o índice de refração atinge o valor máximo para energias próximas ao valor do *band gap*, para todas as estruturas. Na região do visível nota-se um aumento no índice de refração a partir do vermelho, que está em aproximadamente 700 nm (1,77 eV), para o azul, que está em aproximadamente 500 nm (2,48 eV), em todos os cristais sillenites. Este comportamento foi observado para o BTO por A. F. Lima e M. V. Lalic em [13], e foi determinado experimentalmente por Efremidis, *et. al.*, [07] para as três estruturas sillenites, além do que, o índice de refração foi sutilmente maior para o BTO que para os outros cristais no comprimento de onda de 500 nm. Isso é qualitativamente observado na figura 6.12 para a energia de 2,48 eV.

## Referências

- [01] GÜNTER, P. e HUIGNARD, J.-P., in P. Günter e J.-P., “*Photorefractive Materials and Their Applications I*”, Huignard, eds., Springer-Verlag, Berlin, (2003).
- [02] YEH, P., “*Introduction to Photorefractive nonlinear Optics*”, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1993).
- [03] HARIHARAN, P., “*Basics of Holography*”, COMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, (2002).
- [04] OLIVEIRA, G. C. A., “*Dissertação de Mestrado*”, cap. 2, (2007). Disponível em: <http://www.teses.usp.br/>.
- [05] SERWAY, R. A., JEWETT, J. W. Jr., “*Princípios de Física*”, vol. 4, ed.: Thomson, (2007).
- [06] REYHER, H.-J., HELLWING, U., e THIEMANN, O., Phys. Rev. B, vol. 47, (2004), 1 - 5.
- [07] EFREMIDIS, A. T., DELIOLANIS, N. C., MANOLIKAS, C., e VANIDHIS, E. D., Appl. Phys. B, vol. 95, (2009), 467 - 473.
- [08] BURKOV, V. I., EGORYHEVA, A. V., e KARGIN, F. Yu., Phys. Prop. of Cryst. vol. 46, (2001), 356 - 380.

- [09] ABRAHAMS, S. C., BERNSTEIN, J. L., e SVENSSON, C. J. Chem. Phys., vol. 71, (1979), 528 - 534.
- [10] LIN, X., HUANG, H., WANG, W., e SHI, J., Scripta Materialia, vol. 56, (2007), 189 - 192.
- [11] LIN, X., HUANG, H., WANG, W., XIA, Y., WANG, Y., LIU, M., SHI, J., Catalysis Communications, vol. 9, (2008), 572 - 576.
- [12] SVENSSON, C., ABRAHAMS, S. C., e BERNSTEIN, J. L., Acta Cryst. B, vol. 35, (1979), 2687 - 2680.
- [13] LIMA, A. F., LALIC, M. V., Comput. Materials Scien. vol 49 (2010), 1 – 5.
- [14] HOHENBERG, P., KOHN, W., Phys. Rev., vol. 136, (1964), B864 – B871.
- [15] ANDERSEN, O. K., Phys. Rev. B, vol. 12, (1975), 3060 - 3083.
- [16] BLAHA, P., SCHWARZ, K., MADSEN, G. K. H., KVASNICKA, D., LUITTZ, J., WIEN2k, “An Augmentes Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties”, Karlheinz Schwarz, Techn., Universität Wien, Austria, 2001.
- [17] PERDEW, J. P., BURKE, S., ERNZERHOF, M., Phys. Rev. Lett. Vol. 77, (1996), 3865 - 3868.
- [18] DOVGII, Ya. O., ZAMORSKII, M. K., e KITYK, I. V., UKRAINAN, Phys. J., vol. 34, (1989), 1 - 5.
- [19] ATTARD, E. A., Applied Optics, vol. 28, (1989), 5169 - 5184.
- [20] SKORIKOV, V. M., ZAKHAROV, I. S., VOLKOV, V. V., e SPIROV, E. A., Inorg. Mater., vol. 28, (2002), 172 - 178.
- [21] LIMA, A. F., SOUZA, S. O., LALIC, M. V., J. Appl. Phys., vol. 106 (2009), 1 - 7.
- [22] HE, C., GU, M., Scripta Mater., vol 54, (2006), 1221 - 1225.
- [24] KITYK, I. V., ZAMORSKII, M. K., KASPERCZKI, J., Phys. B, (1996), 226 - 381.



# CAPÍTULO 7

## Conclusão

Neste trabalho realizou um estudo teórico, via cálculos *ab-initio*, das propriedades estruturais e eletrônicas do cintilador germanato de bismuto  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  dopado com Nd (BGO:Nd) e um estudo comparativo dos compostos sillenites  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  (BGO),  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (BSO) e  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  (BTO), determinando suas propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas. Utilizamos o método (L)APW, baseado na DFT e implementado no código WIEN2k.

A investigação do composto BGO:Nd começou com a otimização computacional de sua estrutura cristalina. Em fase da baixa concentração de impureza (Nd) no cintilador BGO (1/38), considerado no cálculo, não foi preciso otimizar os parâmetros de rede do BGO:Nd. Porém as posições atômicas foram relaxadas. A estrutura local em volta do centro trigonal do Nd que substitui o átomo de Bi no cintilador BGO foi amplamente investigada. Os elétrons  $4f$  foram tratados de duas maneiras diferentes: como elétrons localizados (utilizando a aproximação *open-core*) e como elétrons deslocalizados (elétrons  $4f$  na valência). Como resultado da relaxação da estrutura, obtivemos um conjunto de parâmetros que descrevem a vizinhança por volta do Nd, consistindo de seis oxigênios situados nos vértices de um octaedro distorcido. Foi encontrado que a principal mudança da estrutura é devido à impureza do Nd ao longo do eixo de simetria  $C_3$ , e não aos seis oxigênios. A deslocalização ocorre na direção que aponta o centro do octaedro distorcido. Os valores encontrados para as energias de substituição no sistema BGO:Nd mostraram que a substituição do Bi pelo Nd é favorável, pois existe um ganho de energia na dopagem com a impureza de Nd.

O cálculo da estrutura eletrônica do cintilador BGO:Nd mostrou que a aproximação *open-core*, aplicada ao composto, não reproduz satisfatoriamente a configuração eletrônica  $4f^3$  do Nd, uma vez que demonstra a presença de 0.18 elétrons  $4f$  extra na banda de valência. Em contra partida, o cálculo com elétrons  $4f$  deslocalizados trata mais satisfatoriamente os elétrons  $4f$  do Nd, mostrando a presença de quase três elétrons  $4f$  banda de valência. A ligação Nd-O, no BGO:Nd se origina parcialmente da

hibridação dos estados eletrônicos Nd-*s*, Nd-*p* e O-*p* , mostrando um grau significativo de covalência.

A investigação referente aos sillenites também começou com otimização computacional da estrutura. Os parâmetros de rede dos compostos sillenites Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub> (BGO) e do Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> (BSO) foram relaxados, e os resultados obtidos foram:  $a = 10.47 \text{ \AA}$  (3.23 % maior que o parâmetro experimental para o BGO), e  $a = 10.39 \text{ \AA}$  (2.83 % maior que o parâmetro experimental para o BSO), mostrando assim uma boa concordância em relação aos resultados experimentais. O próximo passo foi relaxar as posições atômicas dentro das células unitárias. As estruturas resultantes em volta de íons M = Ge, Si e Ti nos compostos sillenites mostrou boa concordância com dados experimentais. As distâncias interatômicas entre o Bi e os sete oxigênios mais próximos do Bi<sup>3+</sup>, no poliedro distorcido BiO<sub>7</sub>, estão também em boa concordância com os resultados experimentais para todos os sillenites. Porém os ângulos que definem a orientação das ligações Bi-O no poliedro distorcido BiO<sub>7</sub>, obtidos a partir da DFT, não mostra tão boa concordância com dados experimentais. Isso se refere especialmente ao ângulo entre os oxigênios mais distantes e o Bi, que é em média 21° maior que o ângulo experimental.

O cálculo da estrutura eletrônica dos cristais sillenites mostra que o topo da banda de valência é dominado por estados 2*p* do O, e que os estados *p*'s do Bi dominam o fundo da banda de condução, no BGO, BSO. A. F. Lima e M. V. Lalic mostraram o mesmo comportamento na banda de valência e de condução para o BTO. O *band gap* calculado foi de 2,03 eV para o BSO, 2,17eV para o BGO e de 2,30 eV para o BTO. Foram também investigadas as densidades parciais do Ti no BTO, Si no BSO e Ge no BGO. Em todos os compostos os estados 6*p*<sub>1/2</sub> do Bi encontram-se mais localizados no fundo da banda de condução, e os estados 6*p* do Bi foram separados nas componentes J = 1/2 e J = 3/2 devido ao efeito da interação SO. Foram investigadas e comparadas, também, as propriedades ópticas dos sillenites numa região da energia abaixo de 40 eV. O pico da absorção mais acentuado é causado por transições eletrônicas entre estados 2*p* do O e estados *p*'s do Bi para o BGO, BSO e BTO.

Os cálculos das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas não revelaram nenhuma diferença significativa entre os três sillenites que pudesse explicar o diferente comportamento fotorrefrativo entre eles que foi observado na experiência. Este

diferente comportamento deve ser atribuído, portanto, a presença dos defeitos intrínsecos nos sillenites.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)