

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**ESTUDO DE IMPUREZA DE EURÓPIO EM PbSe E PbTe.  
UMA INVESTIGAÇÃO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Sandro Silva da Cunha**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2014**

**PPGFÍSICA/UFSM, RS**

**da CUNHA, Sandro Silva**

**Mestre**

**2014**

# **ESTUDO DE IMPUREZA DE EURÓPIO EM PbSe E PbTe. UMA INVESTIGAÇÃO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS**

**Sandro Silva da Cunha**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Concentração em Física da Matéria Condensada, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Física.**

**Orientador: Prof. Rogério José Baierle**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2014**

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Silva da Cunha, Sandro  
Estudo de Impureza de Európio em PbSe e PbTe. Uma  
Investigação de Primeiros Princípios. / Sandro Silva da  
Cunha.-2014.  
62 p.; 30cm

Orientador: Rogério José Baierle  
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de  
Pós-Graduação em Física, RS, 2014

1. Teoria do Funcional da Densidade 2. Cristais de  
PbSe e PbTe 3. Európio 4. Impureza I. Baierle, Rogério  
José II. Título.

---

©2014

Todos os direitos autorais reservados a Sandro Silva da Cunha. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação da fonte.

---

**Universidade Federal de Santa Maria  
Centro de Ciências Naturais e Exatas  
Programa de Pós-Graduação em Física**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,  
aprova a Dissertação de Mestrado

**ESTUDO DE IMPUREZA DE EURÓPIO EM PbSe E PbTe. UMA  
INVESTIGAÇÃO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS**

elaborada por  
**Sandro Silva da Cunha**

como requisito parcial para obtenção do grau de  
**Mestre em Física**

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

**Rogério José Baierle, Dr.**  
(Presidente/orientador)

**Maurício Jeomar Piotrowski, Dr. (UFPEL)**

**Ricardo Barreto da Silva, Dr. (UFSM)**

Santa Maria, 30 de janeiro de 2014.

*A simplicidade é o último degrau da  
sabedoria.*

*(Khalil Gibran)*

Dedico este trabalho aos meus pais, Evandro e Ivone, ao meu irmão, Rodrigo, minha sobrinha, Maria Clara, e a Bárbara pelo amor, carinho e compreensão em todos os momentos.

Obrigado.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente aos meus pais, Evandro e Ivone, por me ensinarem os principais valores de vida: respeito, humildade e fé. Sem esses valores triviais nenhum outro conhecimento seria justificado.

Agradeço a Bárbara pela amizade e cumplicidade. Obrigado pela presença única em todas as etapas que envolveram este trabalho. Obrigado pelos conselhos, apoio e amor nos momentos difíceis. Sozinho eu teria alcançado o fim desta jornada, porém tua presença em minha vida tornou o caminho mais curto e suave.

Ao meu irmão Rodrigo pelo apoio no momentos de conversa que existiram. A Maria Clara, sobrinha e afilhada, pelo sorriso espontâneo e inocente.

Aos meus sogros, Helena e Marcelo, pelas conversas de apoio que aconteceram. Em especial a Helena pelas conversas de incentivo sobre minha qualificação profissional.

A minha vó Virgínia (*in memoriam*) pelo apoio na minha qualificação profissional e pessoal. Se hoje me torno Mestre é muito devido a sua generosidade.

Ao Professor Dr. Rogério José Baierle pela disponibilidade e paciência em me orientar, além da amizade que ultrapassa o meio acadêmico.

Aos Professores Doutores Paulo Cesar Piquini e Leandro Barros da Silva pelas discussões formais e informais sobre física e assuntos diversos, além da convivência diária durante esse período.

Aos Professores do Departamento de Física da UFSM que contribuíram na minha formação acadêmica.

Aos colegas do Laboratório de Estrutura Eletrônica dos Materiais (LEELMAT) pela convivência e amizade durante esses anos.

Faço um agradecimento especial a dois colegas do LEELMAT: Dr. Ernesto Wrasse e Ms. Eduardo Rosso. Dois amigos que além do ensinamento e discussões sobre física elementar à quântica, de futebol à política, permitiram com suas generosidades que eu me torna-se um profissional melhor qualificado.

À funcionária Saionara do Programa de Pós-Graduação em Física (PGFísica) pelo atendimento e presteza em momentos de dúvidas burocráticas.

À Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) pela oportunidade.

Ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho (CENAPAD-SP) e ao Centro de Processamento de Alto Desempenho (CPAD-RS) pelo suporte técnico para realização dos cálculos.

Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para a concretização deste trabalho.

Finalmente agradeço à Deus em permitir que eu chegasse com sucesso ao fim desta caminhada. Obrigado.



## RESUMO

Dissertação de Mestrado  
Programa de Pós-Graduação em Física  
Universidade Federal de Santa Maria

### ESTUDO DE IMPUREZA DE EURÓPIO EM PbSe E PbTe. UMA INVESTIGAÇÃO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS

AUTOR: SANDRO SILVA DA CUNHA

ORIENTADOR: ROGÉRIO JOSÉ BAIERLE

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 30 de janeiro de 2014.

Neste trabalho foi estudado as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas dos semicondutores de PbSe e PbTe dopados com európio (Eu) na fase cristalina. Utilizamos cálculos de primeiros princípios dentro do formalismo da teoria do funcional da densidade (DFT). Observamos que para uma boa descrição do PbSe e PbTe dentro da DFT é necessário a inclusão das correções relativísticas através da interação spin-órbita. Para a descrição de cristais onde o európio é um dos constituintes (EuSe e EuTe) se observou a necessidade de correções à DFT para que se possa ter uma boa descrição dos elétrons  $f$  provenientes do Eu e que são fortemente localizados. A teoria DFT+ $U$ , onde  $U$  é proveniente da teoria de muitos corpos dentro do modelo de Hubbard se mostrou eficiente. Com a melhor metodologia estabelecida iniciamos os cálculos das energias de formação. Os resultados mostraram que o Eu é mais estável em sítios de Pb, tanto no cristal de PbSe como no cristal de PbTe. Nesses sítios a análise da parte eletrônica diz que no PbSe existem níveis no *gap* provenientes dos elétrons  $4f$  do Eu, enquanto que no PbTe esses níveis estão ressonantes com o topo da banda de valência. Isso permite concluir que o Eu é um bom dopante para melhorar as propriedades termoelétricas do PbTe, o mesmo não pode ser dito com relação a dopagem com Eu em PbSe. Com relação a parte magnética observa-se um momento magnético de  $1,0 \mu_B$  tanto no cristal de PbSe como no cristal de PbTe. Esse momento magnético é localizado no átomo de európio para ambos semicondutores.

**Palavras-chave:** Teoria do Funcional da Densidade. Cristais de PbSe e PbTe. Európio. Impureza.

## ABSTRACT

Dissertação de Mestrado  
Programa de Pós-Graduação em Física  
Universidade Federal de Santa Maria

### STUDY OF IMPURITY EUROPIUM IN PbSe AND PbTe. A FIRST PRINCIPLES INVESTIGATION

AUTOR: SANDRO SILVA DA CUNHA

ORIENTADOR: ROGÉRIO JOSÉ BAIERLE

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 30 de janeiro de 2014.

In this work properties were studied the structural, electronic and magnetic semiconductors PbSe and PbTe doped with europium (Eu) in the crystalline phase. The investigation is performed within the density functional theory (DFT). We observe that due a strong spin-orbit coupling, relativistic corrections are necessary to describe the PbSe and PbTe. To obtain a good description of crystals where Eu is present (EuSe and EuTe) the standard DFT fails. This fail is due to the fact that the Eu atom presents f electrons in the valence band, which are strongly localized. To describe the localized f electrons an additional procedure from the many body theory is necessary. We observe that using an additional term (the U term) from the Hubbard model, the DFT is able to describe the localized f electrons, such the theory now is called DFT+U. The formation energy results show that the Eu atom is more stable in Pb sites for both PbSe and PbTe. Eu in a Pb site in PbSe introduces electronic levels inside the band gap while the new electronic levels from Eu in a Pb site in PbTe are resonant with the top of the valence band. The analysis from the character of these electronic levels reveled that they come from the 4f electrons from the Eu atom. These results allow us to conclude that Eu is a good dopant to improve the thermoelectric properties of PbTe while the same is not observed for PbSe. Finally, we investigate the magnetic properties for Eu doping PbSe and PbTe, we observe that in both semiconductors there is a magnetic moment of the  $1.0 \mu_B$  localized in the Eu atom.

**Keywords:** Density Functional Theory. Crystals of PbSe and PbTe. Europium. Impurity.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Estrutura cristalina do tipo <i>rock salt</i> . As esferas cinzas representam os átomos de Pb e as esferas verdes os átomos de Se ou Te. ....	12
Figura 3.1 – Estrutura cristalina do tipo <i>rock salt</i> para o PbSe e PbTe. Em (a) o cristal de PbSe em que as esferas cinzas representam os átomos de Pb e as esferas verdes os átomos de Se. Em (b) o cristal de PbTe em que as esferas cinzas representam os átomos de Pb e as esferas amarelas os átomos de Te. ....	38
Figura 3.2 – Estrutura de bandas para o cristal de PbSe. Em (a) cálculo sem spin-órbita e em (b) com spin-órbita. A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi. ....	41
Figura 3.3 – Estrutura de bandas para o cristal de PbTe. Em (a) cálculo sem spin-órbita e em (b) com spin-órbita. A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi. ....	42
Figura 3.4 – Densidades de estados projetadas nos átomos de Pb e Se para o cristal de PbSe. A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi. .	42
Figura 3.5 – Densidades de estados projetadas nos átomos de Pb e Te para o cristal de PbTe. A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi. ..	43
Figura 3.6 – Estrutura de bandas para o cristal de EuSe. Em (a) EuSe, (b) EuSe com o termo de interação spin-órbita, (c) EuSe com termo adicional U e em (d) EuSe com o termo de interação spin-órbita e o termo adicional U. A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi. ....	45
Figura 3.7 – Estrutura de bandas para o cristal de EuTe. Em (a) EuTe, (b) EuTe com o termo de interação spin-órbita, (c) EuTe com termo adicional U e em (d) EuTe com o termo de interação spin-órbita e o termo adicional U. A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi. ....	46
Figura 4.1 – Estrutura cristalina do tipo <i>rock salt</i> para o PbSe e PbTe. Em (a) o cristal de PbSe com a impureza substitucional do Eu no sítio do Pb. Em (b) o cristal de PbTe com a impureza substitucional do Eu no sítio do Pb. As esferas na cor cinza representam os átomos de Pb, as esferas na cor verde os átomos de Se, as esferas na cor amarela os átomos de Te e a esfera na cor vermelha o átomo de Eu. ....	47
Figura 4.2 – Densidades de estados eletrônicos (DOS) para os cristais de PbSe e PbSe:Eu <sub>Pb</sub> . A curva preenchida em vermelho representa a DOS para o sistema com defeito e a curva preenchida em cinza representa a DOS para o cristal sem defeito. A linha tracejada em azul representa o nível de Fermi. ....	49
Figura 4.3 – Densidades de estados projetadas (PDOS) para o cristal de PbSe:Eu <sub>Pb</sub> . A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi. ....	50
Figura 4.4 – Densidade de carga (LDOS em eV <sup>-1</sup> ) para os níveis de defeitos V <sub>1</sub> a V <sub>4</sub> . Em (a) representa a LDOS para o nível de defeito V <sub>1</sub> , em (b) representa a LDOS para o nível de defeito V <sub>2</sub> , em (c) representa a LDOS para o nível de defeito V <sub>3</sub> e em (d) representa a LDOS para o nível de defeito V <sub>4</sub> . Os átomos de Pb são representados por esferas cinzas e os átomos de Se por esferas verdes. ....	50
Figura 4.5 – Em (a) estrutura de bandas para o cristal de PbSe e em (b) estrutura	

	de bandas para o cristal de PbSe: $E_{u_{Pb}}$ . A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi. ....	51
Figura 4.6	– Densidades de estados eletrônicos (DOS) para os cristais de PbTe e PbTe: $E_{u_{Pb}}$ . A curva preenchida em vermelho representa a DOS para o sistema com defeito e a curva preenchida em cinza representa a DOS para o cristal sem defeito. A linha tracejada em azul representa o nível de Fermi. ....	52
Figura 4.7	– Densidades de estados projetadas (PDOS) para o cristal de PbTe: $E_{u_{Pb}}$ . A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi. ....	52
Figura 4.8	– Em (a) estrutura de bandas para o cristal de PbTe e em (b) estrutura de bandas para o cristal de PbTe: $E_{u_{Pb}}$ . A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi. ....	53
Figura 4.9	– Densidades de cargas (LDOS em vermelho) para PbSe: $E_{u_{Pb}}$ e PbTe: $E_{u_{Pb}}$ . Em (a) para o átomo de európio no cristal de PbSe e em (b) para o átomo de európio no cristal de PbTe. Os átomos de Pb são representados por esferas cinzas, os átomos de Se por esferas verdes e os átomos de Te por esferas amarelas. ....	53
Figura 4.10	– Densidades de estados eletrônicos (DOS) para o sistema PbSe: $E_{u_{Pb}}$ . A curva em preto representa os elétrons up (DOS-up), a curva em vermelho os elétrons down (DOS-down) e a curva em verde a diferença entre os elétrons up e down. A linha tracejada em azul representa o nível de Fermi. ....	54
Figura 4.11	– Densidades de estados eletrônicos (DOS) para o sistema PbTe: $E_{u_{Pb}}$ . A curva em preto representa os elétrons up (DOS-up), a curva em vermelho os elétrons down (DOS-down) e a curva em verde a diferença entre os elétrons up e down. A linha tracejada em azul representa o nível de Fermi. ....	54

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Valores do parâmetro de rede de equilíbrio $a_0$ e <i>bulk modulus</i> $B_0$ para PbSe e PbTe na fase cristalina, comparados a resultados de outros trabalhos teóricos e experimentais. ....	39
Tabela 3.2 – Valores das energias de coesão para os cristais de chumbo, selênio e telúrio. ....	40
Tabela 3.3 – Valores das distâncias de ligação entre átomos de PbSe e PbTe.....	40
Tabela 4.1 – Energias de formação ( $E_{Form}$ ) para os defeitos de Eu em PbSe e PbTe.	48
Tabela 4.2 – Potenciais químicos ( $\mu$ ) dos átomos de Eu, Pb, Se e Te.....	48

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	<b>6</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>7</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
1.1 Seleneto de Chumbo (PbSe) e Telureto de Chumbo (PbTe) .....	12
1.2 Impureza de Eu em Cristais de PbSe e PbTe .....	13
1.3 Propriedades Eletrônicas do Pb, Se, Te e Eu .....	14
<b>2 METODOLOGIA</b> .....	<b>16</b>
2.1 Equação de Schrödinger .....	16
2.2 Aproximação de Born e Oppenheimer .....	17
2.3 Teoria do Funcional da Densidade .....	18
2.4 Teoremas de Hohenberg e Kohn .....	18
2.4.1 Teorema 1. A densidade eletrônica como variável básica .....	19
2.4.2 Teorema 2. O princípio variacional .....	21
2.5 Equações de Kohn-Sham .....	22
2.6 Aproximações para o Funcional de Troca e Correlação .....	24
2.6.1 Aproximação da Densidade Local (LDA) .....	24
2.6.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) .....	25
2.7 Correções à DFT .....	25
2.8 Modelo de Hubbard .....	26
2.9 DFT aplicada ao Modelo de Hubbard .....	28
2.10 Método DFT+U .....	28
2.11 DFT para o caso de spin .....	30
2.12 A interação Spin-Órbita .....	31
2.13 Descrição dos Elétrons de Carçoço: Método PAW .....	31
2.14 Funções de Base .....	34
2.15 <i>Vienna Ab-initio Simulation Package - VASP</i> .....	36
<b>3 CRISTAIS DE PbSe, PbTe, EuSe E EuTe</b> .....	<b>38</b>
3.1 Propriedades Estruturais de PbSe e PbTe .....	38
3.2 Propriedades Eletrônicas de PbSe e PbTe .....	41
3.3 Cristais de EuSe e EuTe .....	43
<b>4 IMPUREZA DE Eu EM PbSe E PbTe</b> .....	<b>47</b>
4.1 Propriedades Eletrônicas .....	49
4.2 Propriedades Magnéticas .....	53
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	<b>55</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>56</b>

# 1 INTRODUÇÃO

A procura por novos materiais com aplicações em eletrônica é tema atual e em crescente ascensão. Nesse contexto destaca-se a procura por materiais semicondutores para aplicações tecnológicas. A busca por novos materiais teve grande impulso nos anos de 1950, quando foi descoberto o transistor no laboratório Bell. Nesse período também se destacou muito o fato de que um semicondutor pudesse ser utilizado para a produção de dispositivos termoelétricos, em que um gradiente de temperatura  $\nabla T$  é responsável por uma corrente elétrica  $I$ .

Materiais com potencialidade para dispositivos termoelétricos ganharam impulso novamente à medida que a procura por formas de energia renováveis, não poluentes e novas maneiras de produzir energia se torna necessária se desejarmos suprir a necessidade da população por energia sem agredir o meio ambiente. Entre os materiais com potencialidade para dispositivos termoelétricos destacam-se o seleneto de chumbo (PbSe) e o telureto de chumbo (PbTe) (WRASSE, 2013).

Esses materiais pertencem aos primeiros semicondutores estudados. Apresentam uma forte dependência do *gap* com a temperatura, alta constante dielétrica, entre outras propriedades. A dopagem com európio (Eu) nesses materiais será o tema de estudo da presente dissertação, onde analisaremos a estabilidade de Eu nos sítios de chumbo ( $E_{u_{Pb}}$ ) e, também, as novas propriedades elétricas e magnéticas obtidas quando da presença do dopante. A seguir apresentaremos as principais propriedades físicas do PbSe e do PbTe.

## 1.1 Seleneto de Chumbo (PbSe) e Telureto de Chumbo (PbTe)

O PbTe é conhecido por apresentar uma eficiência termoelétrica que se encontra entre as maiores já registradas (AHMAD et al., 2006). Embora o PbSe apresente uma eficiência termoelétrica inferior ao do PbTe esse tem sido objeto de intenso estudo, pois o selênio (Se) é mais abundante na natureza e, conseqüentemente, a produção de PbSe torna-se mais viável economicamente que a do PbTe.

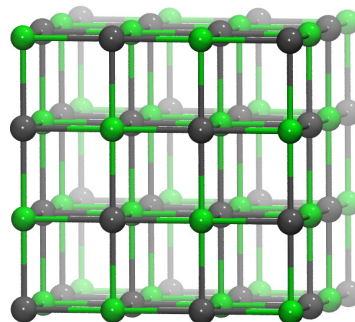


Figura 1.1 – Estrutura cristalina do tipo *rock salt*. As esferas cinzas representam os átomos de Pb e as esferas verdes os átomos de Se ou Te.

Ambos materiais apresentam como estrutura cristalina mais estável a dos sais rochosos (do inglês, *rock salt*) que, também, é conhecida como a estrutura do cloreto de sódio (figura 1.1). Tanto o PbSe quanto o PbTe apresentam uma rede cristalina do tipo cúbica de face centrada (do inglês, *face centered cubic*), cuja base é formada por dois átomos. Um dos átomos encontra-se na origem  $(0, 0, 0)$  e o outro no centro do cubo, ou seja, na posição  $(a/2, a/2, a/2)$ , em que  $a$  é o parâmetro de rede. Os valores experimentais retirados da literatura (WICKOFF, 1966) para o parâmetro de rede são de 6,203 Å e 6,562 Å para o PbSe e PbTe, respectivamente. Conforme veremos no capítulo de resultados a metodologia que utilizamos simula em bom acordo estes resultados experimentais.

Com relação a parte eletrônica, ambos são semicondutores de gap pequeno. Os valores experimentais (MADELUNG; RÖSSLER; SCHULZ, 2005) do gap são de 0,15 eV para o PbSe e 0,19 eV para o PbTe. Esse pequeno valor de gap faz com que esses semicondutores possam ser utilizados em várias aplicações tecnológicas, tais como: laser, diodos, detector de radiação infravermelho e como já foi mencionado em dispositivos termoelétricos.

Apesar da eficiência termoelétrica de um dispositivo que utiliza o PbSe e o PbTe ser uma das maiores entre os dispositivos termoelétricos, essa eficiência ainda é muito baixa para eventuais aplicações no mercado em substituição aos aparelhos convencionais como geradores, refrigeradores, etc. Isso significa que a termoeletricidade é considerada um desafio como dispositivos convencionais.

Recentemente foi demonstrado que a eficiência termoelétrica de um dispositivo pode ser consideravelmente aumentada se materiais com dimensões nanométricas, principalmente nanofios, forem utilizados para a produção de dispositivos (SUN; ZHANG; DRESSELHAUS, 1999). Estudos recentes (WRASSE, 2013) em nanofios de PbSe e PbTe demonstraram um considerável aumento na eficiência termoelétrica do dispositivo se existir um pico na densidade de estados próximo ao nível de Fermi (WRASSE et al., 2013).

Esse aumento da densidade de estados próximo ao nível de Fermi pode ser obtido pela redução da dimensionalidade do material ou através da dopagem com impurezas que introduzam mudanças na densidade de estados eletrônicos nas proximidades do topo da banda de valência (do inglês, *Valence Band Maximum*) ou no fundo da banda de condução (do inglês, *Conduction Band Minimum*).

A dopagem de cristais de PbSe e PbTe com elementos do grupo III (Al, Ga, In e Tl) foi estudada com destaque (WRASSE et al., 2013). Os resultados obtidos são bastante promissores, pois há um aumento na densidade de estados nas proximidades do VBM e do CBM. Portanto, deve existir um aumento na eficiência termoelétrica. Similar propriedades foram obtidas quando da dopagem de PbSe e PbTe com Eu, conforme apresentaremos no capítulo de resultados.

## 1.2 Impureza de Eu em Cristais de PbSe e PbTe

A dopagem de európio (Eu) substituindo átomos de chumbo (Pb) torna-se interessante, pois a estrutura cristalina do EuSe e de EuTe (SHI et al., 2008) é similar ao do PbSe e PbTe. A diferença no parâmetro de rede também não é significativa. Temos que o parâmetro de rede do EuSe é de 6,195 Å e o do EuTe é de 6,598 Å (WICKOFF, 1966), o



que facilita a construção de heteroestruturas desses dois compostos semicondutores. O fato do descasamento <sup>1</sup> de parâmetro de rede não ser muito grande, facilita a deposição de camadas de diferentes materiais.

Com relação a parte eletrônica, embora o EuSe e o EuTe também sejam semicondutores (SHI et al., 2008) esses apresentam um *gap* amplo e indireto localizado ao longo da direção  $\Gamma - X$ . Para entendermos melhor o comportamento do Eu no PbSe e no PbTe é interessante analisarmos as propriedades eletrônicas dos elementos químicos envolvidos.

### 1.3 Propriedades Eletrônicas do Pb, Se, Te e Eu

O chumbo (Pb) possui na camada de valência quatro elétrons formando a configuração  $6s^26p^2$  enquanto que o selênio (Se) e telúrio (Te) possuem seis elétrons na camada de valência formando a configuração eletrônica  $4s^24p^4$  e  $5s^25p^4$ , respectivamente. Quando o Pb e estes calcogênios (Se e Te) unem-se na estequiometria 1:1 temos dois semicondutores do tipo IV-VI.

O európio (Eu) por sua vez possui a camada de valência dada por  $4f^76s^2$ , portanto com a camada *f* sempre preenchida. O Eu reage com os elementos calcogênios Se e Te formando o seleneto de európio (EuSe) e o telureto de európio (EuTe). O EuSe e o EuTe possuem a mesma estrutura cristalina do PbSe e PbTe o que provavelmente facilita a dopagem do PbSe e do PbTe com Eu, mas ao mesmo tempo tem uma valência muito diferente do Pb o que pode fazer com que novas propriedades eletrônicas sejam obtidas quando da dopagem.

Com relação as aplicações do EuSe e do EuTe esses são utilizados na forma de nanopartículas magnéticas com potencial aplicação na parte de spintrônica (transporte do spin do elétron). Os sistemas EuSe e EuTe são semicondutores com um *gap* amplo. Logo, ligas de  $Pb_{1-x}Eu_xSe$  e  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  (em que *x* é a concentração de Eu no lugar do Pb) podem ser utilizadas no sentido da construção de um semicondutor com *gap* de energia ajustável (ALAY-E-ABBAS et al., 2013).

A dopagem de semicondutores com a utilização de terras raras é usada no sentido de procurar dispositivos semicondutores opto-eletrônicos, que unam as propriedades de transporte de corrente elétrica junto com a absorção e emissão de luz. Nesse contexto, o Eu é muito utilizado na dopagem de nitreto de gálio (GaN) (HEIKENFELD et al., 1999) e de nitreto de alumínio (AlN) (HIROSAKI et al., 2007).

Os semicondutores GaN e AlN apresentam um amplo *gap* de energia o que faz com que a presença do Eu introduza níveis de energia no *gap* possibilitando a adsorção e emissão de luz na região do visível ou próximo ao visível. No caso do GaN a presença de Eu como dopante permite que o GaN emita radiação na região do vermelho, enquanto que para o AlN temos emissão na região do azul. Uma vez que o PbSe e o PbTe apresentam pequenos *gaps* e o EuSe e o EuTe apresentam *gap* da ordem de alguns eV, especificamente o *gap* experimental do EuSe é de 1,70 eV, enquanto do EuTe é de 2,00 eV (JAYARAMAN et al., 1974). Esses compostos podem formar heteroestruturas onde teremos a formação de poços quânticos que podem ser usados na produção de lasers.

<sup>1</sup>Do inglês, mismatch.

Além disso, o EuSe e EuTe são estruturas magnéticas devido aos elétrons  $f$  fortemente interagentes do Eu que formam uma camada semipreenchida.

A diferença de *gap* entre PbSe (PbTe) e EuSe (EuTe) tem motivado o estudo de ligas de  $Pb_{1-x}Eu_xSe$  (GRÜNEIS et al., 2008) e de  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  (KARCZEWSKI et al., 1992). Estes cálculos mostram a importância de utilizarmos a correção relativística devido a interação spin-órbita (do inglês, *spin-orbit coupling*) dos átomos de Pb e, também, uma metodologia que vai além da teoria do funcional da densidade (DFT) devido a elétrons fortemente localizados  $f$  que são provenientes do átomo de Eu (CAPELLE; JUNIOR, 2013).

O objetivo de estudar impurezas de Eu nesses sistemas é, principalmente, devido ao fato que resultados experimentais e teóricos demonstraram que a eficiência termoelétrica de poços quânticos formados por junções  $Pb_{1-x}Eu_xSe/Te$  (ALAY-E-ABBAS et al., 2013) é cerca de duas vezes superior àquela apresentada pelo cristal de PbSe/PbTe.

Dessa maneira, será calculado a estabilidade energética da impureza de Eu. Esse cálculo é feito através da energia de formação. Analisaremos as novas propriedades eletrônicas apresentadas pelo PbSe e PbTe quando dopados com a impureza de Eu no lugar do Pb ( $Eu_{Pb}$ ). Para obter as propriedades eletrônicas, realizamos o cálculo da estrutura eletrônica de bandas e a densidade de estados.

Uma vez que o Eu possui a camada 4f parcialmente preenchida esse é um átomo magnético no seu estado fundamental. Isso pode fazer com que a impureza de Eu em PbSe e PbTe faça surgir momentos magnéticos nos sistemas dopados. Outra motivação deste trabalho é o fato que quando uma pequena quantidade de íons de  $Eu^{2+}$  são inseridos nos sítios de Pb estes semicondutores pertencem a uma classe de semicondutores chamados de semicondutores magnéticos diluídos (do inglês, *dilute magnetic semiconductor*) que apresentam interessantes propriedades, pois unem as propriedades de transporte de carga com as correspondentes propriedades magnéticas. A presença desses momentos magnéticos é de interesse para um potencial uso destes semicondutores em spintrônica.

Com isso, ao final, analisaremos o momento magnético obtido para o PbSe e PbTe dopados com  $Eu_{Pb}$  e faremos a análise da localização desses momentos magnéticos através do plot da densidade de carga para elétrons com spin up e para elétrons com spin down.

## 2 METODOLOGIA

### 2.1 Equação de Schrödinger

Um das questões mais importantes da física, desde meados do século XX, tem sido o estudo dos sistemas compostos por várias partículas interagentes tais como átomos, moléculas e sólidos. Segundo a Mecânica Quântica estes sistemas são descritos física e matematicamente pela equação de Schrödinger (SCHRÖDINGER, 1926), que para um sistema de N partículas, em um estado estacionário, tem como forma não-relativística:

$$-i\hbar \frac{\partial \Phi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \hat{H}\Phi(\vec{r}, t), \quad (2.1)$$

em que  $\hat{H}$  é o operador hamiltoniano do sistema.

Em geral, os problemas físicos de interesse têm a energia potencial não dependente do tempo. Logo,  $\Phi(\vec{r}, t)$  pode ser escrito como um produto entre uma função que tem dependência espacial e uma outra que tem dependência temporal.

$$\Phi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r})T(t). \quad (2.2)$$

Ao substituírmos a equação 2.2 na equação 2.1 são obtidos duas equações. Uma para a parte espacial  $\Psi(\vec{r})$  e outra para a parte temporal  $T(t)$ . A solução da parte temporal é dada por  $T(t) = e^{-\frac{iE}{\hbar}t}$ , sendo E a energia do sistema. Com isso a equação a ser resolvida é a da parte espacial chamada de equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}). \quad (2.3)$$

Em que  $\Psi(\vec{r})$  é a função de onda de um determinado estado quântico e E representa o autovalor de energia referente ao estado representado pela função de onda  $\Psi(\vec{r})$ . Essa equação retrata o problema central nos cálculos de estrutura eletrônica.

Para um sistema de N-partículas interagentes o hamiltoniano do sistema é dado por:

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{V}_{e-n}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{e-e}(\vec{r}) + \hat{V}_{n-n}(\vec{R}). \quad (2.4)$$

Em que  $\hat{T}_e$  é operador energia cinética dos elétrons,  $\hat{T}_n$  é o operador energia cinética do núcleos,  $\hat{V}_{e-n}$  é o operador de energia potencial referente a interação elétron-núcleo,  $\hat{V}_{e-e}$  é o operador de energia potencial associado a interação eletrônica e  $\hat{V}_{n-n}$  é o operador de energia potencial associada a interação nuclear.

Cada termo da equação 2.4 tem uma forma particular, com isso o operador  $\hat{H}$  tem a forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \sum_I \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{I,J \\ I \neq J}} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}. \quad (2.5)$$

Sendo que a soma sobre os índices  $i$  e  $j$  são referentes aos elétrons,  $I$  e  $J$  referentes aos núcleos. O valor  $\frac{1}{2}$  nos dois últimos termos são para evitar que a mesma interação seja contada duas vezes.

Encontrar a função de onda  $\Psi(\vec{r})$  para um sistema físico constituído de  $N$ -partículas descrito por esse hamiltoniano é inviável analítica e numericamente. Deste modo, é necessário simplificar o problema. Essa simplificação, em geral, começa na aproximação de Born-Oppenheimer.

## 2.2 Aproximação de Born e Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927) consiste em desacoplar o movimento eletrônico do movimento nuclear. Admite-se que os núcleos são muito mais pesados do que os elétrons. Assim, os núcleos têm movimentos relativamente lentos em relação aos elétrons e podem ser tratados como estacionários para o movimento dos elétrons, que por sua vez se movimentam uns em relação aos outros. Deste modo, o termo de energia cinética nuclear  $\hat{T}_n$  é nulo, e o potencial de interação nuclear  $\hat{V}_{n-n}$  é constante.

Portanto, o hamiltoniano a ser resolvido será o hamiltoniano eletrônico dado por:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{e-e}. \quad (2.6)$$

Como os núcleos são considerados estáticos presume-se que o termo  $\hat{V}_{e-n}$  é um potencial externo fixo agindo nos elétrons devido aos núcleos. Assim, definimos  $\hat{V}_{e-n}$  como um potencial externo  $\hat{V}_{ext}$ . O hamiltoniano eletrônico é reescrito como:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{e-e}. \quad (2.7)$$

Sendo cada termo representado por <sup>1</sup>:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (2.8)$$

A partir dessa aproximação a equação de Schrödinger para um sistema multieletrônico é dada por:

$$\hat{H}_{el} \Psi(\vec{r}) = [\hat{T}(\vec{r}) + \hat{V}_{ext}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{e-e}(\vec{r})] \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \epsilon_{el} \Psi(\vec{r}). \quad (2.9)$$

Entretanto, a solução exata do problema eletrônico continua sendo de difícil resolução. Para contornar essa dificuldade, neste trabalho, é utilizada a Teoria do Funcional

<sup>1</sup>As coordenadas nucleares  $\vec{R}$  são parâmetro do cálculo.

da Densidade <sup>2</sup> que propõe que a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  seja o objeto fundamental a ser analisada nos cálculos de estrutura eletrônica.

### 2.3 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é uma teoria desenvolvida para determinar as soluções de sistemas de muitos corpos. Tem importância para física do estado sólido e seus resultados concordam, em geral, de maneira satisfatória com os resultados experimentais. Comparado a outros métodos que utilizam como variável fundamental a função de onda total  $\Psi(\vec{r})$  (por exemplo, o Método de Hartree-Fock) essa teoria possui um custo computacional relativamente baixo para descrever os estados eletrônicos do sistema.

Na DFT a grandeza fundamental é a densidade eletrônica total  $\rho(\vec{r})$ . A equação de Schrödinger de N elétrons com a função de onda total  $\Psi(\vec{r})$  com 4N variáveis (três variáveis espaciais e uma de spin) pode ser escrita como uma equação da densidade eletrônica com somente três variáveis espaciais <sup>3</sup>.

A ideia de propor um método para resolução de problemas de muitos elétrons está baseado no modelo de Fermi-Dirac para um gás de elétrons livres que foi proposta originalmente nos trabalhos, independentes, de Thomas (THOMAS, 1927) e Fermi (FERMI, 1928). A revisão desse problema foi proposta por Hohenberg e Kohn <sup>4</sup> (HOHENBERG; KOHN, 1964) em seus 2 teoremas que são os fundamentos da DFT atual.

Em 1965 em um trabalho realizado por Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965) foi dada uma nova formulação para a DFT. Esse novo estudo permitiu aumentar a aplicabilidade desta teoria na solução de problemas de estrutura eletrônica utilizando o método do campo auto-consistente.

### 2.4 Teoremas de Hohenberg e Kohn

A Teoria do Funcional da Densidade está fundamentada em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn no ano de 1964. Nestes teoremas é mostrado que a energia do estado fundamental e outras propriedades de um sistema são unicamente definidas pela densidade eletrônica, que pode ser encontrada através de uma minimização do funcional energia total.

---

<sup>2</sup>Do inglês DFT (Density Functional Theory).

<sup>3</sup>Sistemas com polarização de spin introduz uma variável ao problema.

<sup>4</sup>Walter Kohn e John Pople foram agraciados com o Prêmio Nobel de Química em 1998 pelo sucesso da Teoria do Funcional da Densidade.

## 2.4.1 Teorema 1. A densidade eletrônica como variável básica

"O potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$  sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ ."

Desta maneira, conhecida a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ , pode-se determinar o potencial correspondente univocamente. A validade deste teorema garante que a densidade eletrônica é suficiente para caracterizar completamente o sistema, pois os demais termos constituem um Funcional Universal que depende apenas do número de elétrons.

O teorema 1 de Hohenberg e Kohn pode ser provado mostrando que  $V_{ext}(\vec{r})$  é um potencial único de  $\rho(\vec{r})$ , a menos de uma constante aditiva.

Pressupõe que existam dois potenciais externos  $V_{ext}(\vec{r})$  e  $V'_{ext}(\vec{r})$ , e que são diferentes por um termo não constante, mas que fornecem a mesma densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  para o estado fundamental. Com isso, têm-se dois hamiltonianos ( $\hat{H}$  e  $\hat{H}'$ ), que possuem estados quânticos fundamentais descritos pelas funções de onda  $\Psi(\vec{r})$  e  $\Psi'(\vec{r})$ . As energias do estado fundamental para estes sistemas serão  $E_0$  e  $E'_0$ , respectivamente.

Com isso, temos que:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E_0, \quad (2.10)$$

e,

$$\langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle = E'_0. \quad (2.11)$$

Como  $\Psi'(\vec{r})$  não é o estado fundamental de  $\hat{H}$ , temos que:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle, \quad (2.12)$$

ou

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle. \quad (2.13)$$

Que pode ser escrita como:

$$E_0 < E'_0 + \langle \Psi' | \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} | \Psi' \rangle. \quad (2.14)$$

Analogamente, temos:

$$\langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle = E'_0 < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle, \quad (2.15)$$

ou seja,

$$E'_0 < \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (2.16)$$

A equação acima pode ser escrita de forma análoga a equação 2.14:

$$E'_0 < E_0 + \langle \Psi | \hat{V}'_{ext} - \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle. \quad (2.17)$$

Agora, a densidade de partículas é dada por:

$$\rho_0(\vec{r}) = N \int \dots \int \Psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1, \dots, d\vec{r}_n. \quad (2.18)$$

Na notação de Dirac fica:

$$\rho_0(\vec{r}) = \langle \Psi | \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \Psi \rangle, \quad (2.19)$$

em que  $\delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$  é a função delta ( $\delta$ ) de Dirac (ARFKEN; WEBER, 2007).

De maneira similar podemos escrever:

$$(\langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle) = \sum_{i=1}^N \int \dots \int \Psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) v_{ext} \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1, \dots, d\vec{r}_n, \quad (2.20)$$

ou,

$$(\langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle) = \int \rho_0(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.21)$$

Como assumimos que  $V_{ext}(\vec{r})$  e  $V'_{ext}(\vec{r})$  têm a mesma densidade eletrônica  $\rho_0(\vec{r})$ , as equações 2.14 e 2.17 podem ser escritas da seguinte maneira:

$$E_0 < E'_0 + \int \rho_0(\vec{r}) [v_{ext}(\vec{r}) - v'_{ext}(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (2.22)$$

e,

$$E'_0 < E_0 + \int \rho_0(\vec{r}) [v'_{ext}(\vec{r}) - v_{ext}(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (2.23)$$

Somando as equações 2.22 e 2.23, temos que:

$$(E_0 + E'_0) < (E'_0 + E_0) + \int \rho_0(\vec{r}) [v_{ext}(\vec{r}) - v'_{ext}(\vec{r}) + v'_{ext}(\vec{r}) - v_{ext}(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (2.24)$$

Sendo que:

$$[v_{ext}(\vec{r}) - v'_{ext}(\vec{r}) + v'_{ext}(\vec{r}) - v_{ext}(\vec{r})] = 0. \quad (2.25)$$

Com isso, teremos a seguinte expressão:

$$(E_0 + E'_0) < (E'_0 + E_0). \quad (2.26)$$

A equação 2.26 é uma contradição. Isso significa que o que foi assumido anteriormente é um absurdo, ou seja, dois potenciais  $V_{ext}(\vec{r})$  e  $V'_{ext}(\vec{r})$  distintos não podem levar à mesma densidade eletrônica  $\rho_0(\vec{r})$  para o estado fundamental, com isso o teorema de Hohenberg e Kohn é provado.

O primeiro teorema de Hohenberg e Kohn diz que o potencial é um funcional único da densidade eletrônica. Como consequência, podemos determinar todas as propriedades de um sistema se conhecermos a densidade eletrônica do estado fundamental. Entretanto, é necessário ter certeza de que a densidade encontrada para o sistema realmente é a densidade eletrônica do estado fundamental. Como resolver esse problema é enunciado pelo segundo teorema de Hohenberg e Kohn.

## 2.4.2 Teorema 2. O princípio variacional

"A energia do estado fundamental  $E_0[\rho_0]$  obedece a um princípio variacional e é mínima para a densidade eletrônica  $\rho_0(\vec{r})$  do estado fundamental."

Como foi visto na equação 2.7 o hamiltoniano para um sistema de N partículas é dado por  $\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{e-e}$ . Assim, podemos escrever a energia como um funcional de densidade  $\rho(\vec{r})$  como sendo:

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{e-e} | \Psi \rangle. \quad (2.27)$$

Esse funcional de densidade  $E[\rho]$  pode ser escrito na forma:

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle, \quad (2.28)$$

ou,

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle. \quad (2.29)$$

Com o auxílio da equação 2.21 fica:

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.30)$$

O termo  $F_{HK}[\rho]$  é um funcional universal conhecido como funcional de Hohenberg e Kohn. Esse funcional é dado por:

$$F_{HK}[\rho] = \hat{T}_e[\rho] + \hat{V}_{e-e}[\rho]. \quad (2.31)$$

O funcional  $F_{HK}[\rho]$  é válido para qualquer sistema eletrônico independentemente do potencial externo, ou seja, do ambiente em que os elétrons se encontram. O segundo termo do lado direito da equação 2.28 depende do sistema que está sendo analisado e representa a contribuição do potencial externo.

Desta forma, podemos considerar a energia como um funcional do estado fundamental:

$$E[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle, \quad (2.32)$$

em que consideramos que  $\Psi_0(\vec{r})$  é a função de onda do estado fundamental.

O segundo teorema de Hohenberg e Kohn diz que se tivermos duas densidades eletrônicas  $\rho(\vec{r})$  e  $\rho_0(\vec{r})$  junto das respectivas funções de onda  $\Psi(\vec{r})$  e  $\Psi_0(\vec{r})$ , estas fornecem duas energias  $E$  e  $E_0$ . Além disso, a energia resultante da contribuição do potencial externo atingirá seu valor mínimo (igual ao valor de energia do estado fundamental) apenas para a verdadeira densidade eletrônica do estado fundamental. Ou seja, se  $\rho_0(\vec{r})$  for a densidade do estado fundamental tem-se:

$$E[\Psi_0] < E[\Psi], \quad (2.33)$$

que pode ser escrito como,

$$\langle \Psi_0 | \hat{T}_e + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{e-e} | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{e-e} | \Psi \rangle, \quad (2.34)$$

e da definição de  $F_{HK}$  tem:



$$F_{HK}[\rho_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle < F_{HK}[\rho] + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle. \quad (2.35)$$

Portanto,

$$E[\rho_0] < E[\rho]. \quad (2.36)$$

Isso significa que a energia calculada para qualquer densidade  $\rho(\vec{r})$  que não seja a densidade do estado fundamental  $\rho_0(\vec{r})$  sempre será maior que a energia obtida através da densidade do estado fundamental. Se realizarmos um processo de minimização da energia em função da densidade eletrônica será encontrado um mínimo para a energia apenas quando a densidade eletrônica for aquela do estado fundamental.

Devemos lembrar que a densidade eletrônica está sujeita ao vínculo de conservação do número de partículas do sistema, isto é:

$$\int \rho(\vec{r}) d(\vec{r}) = N, \quad (2.37)$$

em que N é o número total de elétrons no sistema.

## 2.5 Equações de Kohn-Sham

A DFT considera que as propriedades do estado fundamental das partículas podem ser encontradas através da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  do sistema. Há um número infinito de possíveis densidades eletrônicas que podem ser encontradas, porém apenas a densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho_0(\vec{r})$  é a responsável pela minimização da energia. Essa energia minimizada fornece a energia do estado fundamental  $E_0[\rho_0(\vec{r})]$  e, também, as propriedades eletrônicas do estado fundamental.

Entretanto, os teoremas de Hohenberg e Kohn não estabelecem um procedimento de como encontrar o funcional que gera a energia total do estado fundamental a partir da densidade eletrônica. Dessa maneira, Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965) propuseram um conjunto de equações, denominadas equações de Kohn-Sham, em que um sistema de partículas interagentes é substituído por um sistema de partículas não-interagentes submetidos a um potencial *arbitrário*, de tal modo que se reproduz as condições do sistema interagente.

A equação 2.29 pode ser reescrita como:

$$E[\rho] = \int d(\vec{r}) \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d(\vec{r}) d(\vec{r}') + G[\rho], \quad (2.38)$$

em que o segundo termo do lado direito é a energia devido a interação coulombiana clássica entre elétrons e  $G[\rho]$  é um funcional universal da densidade. Esse funcional  $G[\rho]$  será escrito da seguinte maneira:

$$G[\rho] = T_S[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.39)$$

na qual  $T_S[\rho]$  é a energia cinética de elétrons não interagentes e  $E_{xc}[\rho]$  é o funcional de energia de troca e correlação do sistema interagente. O termo  $E_{xc}[\rho]$  deveria incluir

todas as contribuições energéticas não contadas, ou seja, a energia de troca, a energia de correlação, uma parte da energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes que "modela" um sistema de elétrons interagentes e a correção para a autointeração introduzida pelo potencial de coulomb clássico.

Se minimizarmos a equação 2.38 em relação à densidade eletrônica levando em consideração o vínculo de que o número de partículas é constante, teremos:

$$\delta(E[\rho] - \mu[\int \rho(\vec{r})d(\vec{r}) - N]) = 0, \quad (2.40)$$

em que  $\mu$  é um multiplicador de Lagrange, e  $[\int \rho(\vec{r})d(\vec{r}) - N]$  é o vínculo que garante que o número de elétrons seja constante.

Além da mínima energia fornecida pela equação 2.39, ao aplicarmos o teorema variacional na equação 2.38 teremos:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\delta T_0}{\delta \rho} + \nu(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d(\vec{r}') + \nu_{xc}[\rho], \quad (2.41)$$

em que o potencial de troca e correlação  $\nu_{xc}[\rho]$  é definido como:

$$\nu_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}. \quad (2.42)$$

Temos, também, como definição que:

$$T_0 = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r, \quad (2.43)$$

e,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi(\vec{r})|^2. \quad (2.44)$$

Com isso a equação 2.41 é reescrita da seguinte maneira:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = \nu^{KS}[\rho] - \frac{1}{2} \nabla^2. \quad (2.45)$$

Em que foi definido  $\nu^{KS}[\rho]$ <sup>5</sup> na forma:

$$\nu^{KS}[\rho] = \nu(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d(\vec{r}') + \nu_{xc}[\rho]. \quad (2.46)$$

Portanto, as equações de Kohn-Sham são escritas como:

$$H^{KS} \psi_i(\vec{r}) = (\nu^{KS}[\rho] - \frac{1}{2} \nabla^2) \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad (2.47)$$

Perceba que, para ser obtido os autovalores ( $\epsilon_i$ )<sup>6</sup> e os orbitais  $\psi_i(\vec{r})$ <sup>7</sup>, é necessário conhecer a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ , que por sua vez é construída pelos orbitais  $\psi_i(\vec{r})$ .

Em geral, a solução das equações de Kohn-Sham é obtida pelo processo auto-

<sup>5</sup> $\nu^{KS}[\rho]$  é o potencial de Kohn-Sham.

<sup>6</sup>( $\epsilon_i$ ) são os autovalores da equação de Kohn-Sham.

<sup>7</sup> $\psi_i(\vec{r})$  são os orbitais de Kohn-Sham.

consistente. Nesse processo é atribuído um valor *arbitrário* para a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  que determina o potencial  $\nu^{KS}[\rho]$ , que por sua vez define os autovalores de energia  $\epsilon_i$  e os seus correspondentes autoestados (os orbitais de Kohn-Sham,  $\psi_i(\vec{r})$ ).

Portanto, através da solução das equações de Kohn-Sham é gerada uma nova densidade eletrônica. Caso essa nova densidade eletrônica  $\rho_n(\vec{r})$  tenha um valor <sup>8</sup> igual à densidade eletrônica tentativa  $\rho_{n-1}(\vec{r})$  o problema é resolvido. Porém, se esse valor for distinto o processo é reiniciado utilizando uma combinação entre as densidades de entrada e de saída. Processo que permanecerá até que o critério de convergência seja obtido, ou seja, até que a densidade obtida da solução das equações de Kohn-Sham na  $n$ -ésima  $\rho_n(\vec{r})$  iteração for praticamente igual a densidade obtida na  $(n-1)$ -ésima iteração ( $\rho_n(\vec{r}) \simeq \rho_{n-1}(\vec{r})$ ).

## 2.6 Aproximações para o Funcional de Troca e Correlação

Apesar da DFT, que tem na sua essência os Teoremas de Hohenberg-Kohn e que levam as equações de Kohn-Sham, ser exata, ficou uma grande lacuna referente à energia de troca e correlação ( $E_{xc}$ ). Na Teoria do Funcional da Densidade não há um caminho que determine exatamente essa energia. Portanto, para resolver esse problema foi necessário utilizar aproximações que possam descrever com confiabilidade essa energia de troca e correlação. Nesse tópico será apresentado as aproximações utilizadas para descrever fisicamente essa energia.

### 2.6.1 Aproximação da Densidade Local (LDA)

A aproximação da densidade local (*Local Density Approximation*, LDA) é usada para descrever o funcional  $E_{xc}[\rho]$  na qual a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  varia de maneira uniforme, de tal modo que nas proximidades de um determinado ponto  $\vec{r}$  ela pode ser considerada constante.

Considera-se que cada região do espaço do sistema não-homogêneo tem um volume infinitesimal que pode ser tratado localmente como um gás de elétrons homogêneo. Dessa maneira, a energia de troca e correlação de todo sistema é obtida somando as contribuições de volume discreto. Assim, a energia de troca e correlação do sistema em questão pode ser substituída localmente pela energia de troca e correlação do gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade, ou seja,

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (2.48)$$

em que  $\rho(\vec{r})$  é a densidade eletrônica no ponto  $\vec{r}$  e  $\epsilon_{xc}^{hom}$  é a densidade de energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo. Esse termo pode ser escrito como uma soma da energia de troca e da energia de correlação para esse gás de elétrons, isto é:

<sup>8</sup>Critério de convergência pré-estabelecido, em geral,  $10^{-5}$  ou  $10^{-4}$  eV.

$$\epsilon_{xc}^{hom}(\rho) = \epsilon_x^{hom}(\rho) + \epsilon_c^{hom}(\rho). \quad (2.49)$$

Com isso, a densidade de energia de troca e correlação é determinada a partir do valor de densidade eletrônica em cada ponto  $\vec{r}$ . Os termos  $\epsilon_x^{hom}(\rho)$  e  $\epsilon_c^{hom}(\rho)$  são parametrizados através de valores experimentais e cálculos de Monte Carlo quântico, em que destaca-se a parametrização de Perdew e Zunger (PERDEW; ZUNGER, 1981).

### 2.6.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

A aproximação do gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation*, GGA) foi posterior a LDA e tornou-se necessária para corrigir os erros provenientes da não-homogeneidade da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ . Nessa aproximação a energia de troca e correlação  $E_{xc}[\rho]$  é escrita em termos da densidade local e, também, do gradiente da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ .

Existem diversas propostas para o funcional GGA, neste trabalho foi utilizado o funcional PBE (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), em que o funcional de troca e correlação é escrito como:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|) d\vec{r}, \quad (2.50)$$

em que a função  $f(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|)$ <sup>9</sup> tem caráter geral.

## 2.7 Correções à DFT

Conforme já descrito anteriormente o sucesso da DFT é altamente dependente de uma boa descrição para o termo de troca e correlação. A LDA e a GGA têm alcançado grande sucesso para sistemas em que a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  não varia de forma abrupta, ou seja, à densidade eletrônica do verdadeiro sistema pode ser modelada pela densidade eletrônica de um gás de elétrons homogêneo.

Esse sucesso não é obtido para sistemas fortemente interagente ou fortemente correlacionados. Para melhorar as aproximações para o termo de troca e correlação, funcionais dependentes dos orbitais foram desenvolvidos. Exemplos desses novos funcionais são: o funcional que corrige a autointeração (SIC), os funcionais *meta* e *hiper* GGA's e os funcionais híbridos.

Os funcionais híbridos (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996; HARRIS; JONES, 1974) destacam-se por calcular de maneira exata o termo de troca (exchange) de forma similar ao que é feito na aproximação de Hartre-Fock (HF). Esses funcionais têm alcançado grande sucesso, contudo a grande demanda computacional é o que restringe o problema a poucos átomos na célula unitária.

<sup>9</sup>A função  $f(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|)$  não define somente o funcional PBE, mas é uma função genérica na qual diferentes formulações podem ser descritas a partir desse termo.

Para melhor descrever elétrons fortemente localizados, por exemplo, os elétrons dos orbitais  $f$  do átomo de európio <sup>10</sup> um método que apresenta grande sucesso é o método DFT+U. Esse método envolve um termo adicional  $U$  proveniente do hamiltoniano de Hubbard que possui uma dependência orbital introduzido a fim de corrigir a aproximação de campo médio. A seguir será descrito com maiores detalhes o Modelo de Hubbard e o método DFT+U.

## 2.8 Modelo de Hubbard

O modelo de Hubbard em meados da década de 50 foi usado por Pariser e Parr (PARISER; PARR, 1953) e Pople (POPLE, 1953) para cálculos de orbitais e moléculas. Algumas variações do modelo foram utilizados posteriormente, em contextos distintos, por Anderson (ANDERSON, 1961). A forma moderna do modelo de Hubbard foi introduzida, independentemente, por Gutzwiller (GUTZWILLER, 1963), Hubbard (HUBBARD, 1963, 1964a, 1964b) e Kanamori (KANAMORI, 1963) no início dos anos 60.

Esse modelo tem sido utilizado para estudar sistemas fortemente correlacionados. Em física do estado sólido é considerado o modelo padrão. A principal razão de utilizá-lo como padrão é a inclusão da correlação eletrônica que descreve de maneira eficiente muito das propriedades que podem ser verificadas experimentalmente.

No modelo de Hubbard de um nível de energia por sítio os elétrons estão distribuídos nos sítios da rede. Cada sítio pode estar vazio ou conter 1 ou 2 elétrons. Nesse caso, os elétrons devem obedecer ao princípio de exclusão de Pauli. A mobilidade eletrônica é introduzida no modelo através da energia de *hopping* ou transferência entre sítios, e os elétrons podem interagir entre si ou com o núcleo.

Reescrevendo as equações 2.7 e 2.8, temos:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{e-e}, \quad (2.51)$$

e, de forma mais específica:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (2.52)$$

Na equação 2.52 temos o hamiltoniano da equação de Schrödinger em primeira quantização. Nessa condição, a força entre as partículas é tratada classicamente, sendo apenas a posição, *momentum* e outros observáveis representados por operadores. De tal modo, que os operadores posição  $x_i$  e *momentum*  $p_i$  obedecem ao princípio da incerteza:

$$[x_i, p_i] = i\hbar. \quad (2.53)$$

Assim, de maneira análoga, campos quânticos são encontrados substituindo o campo clássico  $\psi(\vec{r})$  e seu momento conjugado  $\pi(\vec{r})$  por operadores obedecendo relações de comutação e anticomutação para bósons e férmions, respectivamente (segunda quantização). As coordenadas se tornam apenas parâmetros, diferente da mecânica

<sup>10</sup>Configuração eletrônica do átomo de európio (Eu): [Xe] 4f<sup>7</sup>6s<sup>2</sup>.

quântica tradicional em que o tempo é um parâmetro, enquanto a posição é um observável físico. Isso tem importância devido ao fato de manter a invariância relativística da teoria.

Na passagem da primeira para segunda quantização é exigido a definição de dois operadores: de criação  $c_{i,\sigma}^\dagger$  e aniquilação  $c_{i,\sigma}$ . O operador de criação  $c_{i,\sigma}^\dagger$  cria um elétron de spin  $\sigma$  no sítio  $i$  e o operador aniquilação  $c_{i,\sigma}$  destrói um elétron de spin  $\sigma$  no sítio  $i$ . O estado quântico de um sistema composto por férmions é escrito como:

$$|\psi(\vec{r})\rangle = |n_1, n_2, n_3, \dots, n_N\rangle, \quad (2.54)$$

em que  $n_i = 0, 1$  representa o número de elétrons no orbital  $i$ . A ação dos operadores de criação e aniquilação em um determinado estado quântico pode ser resumido, respectivamente, como:

$$c_{i,\sigma}^\dagger |n_1, \dots, 0_i, \dots, n_N\rangle = |n_1, \dots, 1_i, \dots, n_N\rangle, \quad (2.55)$$

$$c_{i,\sigma}^\dagger |n_1, \dots, 1_i, \dots, n_N\rangle = 0, \quad (2.56)$$

e,

$$c_{i,\sigma} |n_1, \dots, 1_i, \dots, n_N\rangle = |n_1, \dots, 0_i, \dots, n_N\rangle, \quad (2.57)$$

$$c_{i,\sigma} |n_1, \dots, 0_i, \dots, n_N\rangle = 0. \quad (2.58)$$

Quando aplicado o operador número a um estado quântico genérico  $|\psi(\vec{r})\rangle$ , temos:

$$\hat{n}_i |\Psi(\vec{r})\rangle = c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma} |\Psi(\vec{r})\rangle. \quad (2.59)$$

Adotando os valores  $n_i = 0, 1$ :

(1) se  $n_i = 0$ , temos:

$$\hat{n}_i |\Psi(\vec{r})\rangle = c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma} |\Psi(\vec{r})\rangle = 0. \quad (2.60)$$

e,

(2) se  $n_i = 1$ , temos:

$$\hat{n}_i |\Psi(\vec{r})\rangle = c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma} |\Psi(\vec{r})\rangle = c_{i,\sigma}^\dagger |\Psi(\vec{r})\rangle = |\Psi(\vec{r})\rangle. \quad (2.61)$$

Portanto, o valor esperado do operador número do sítio  $i$  é o número de elétrons desse sítio. Se  $n_i = 0$ , logo  $\langle \Psi(\vec{r}) | \hat{n}_i | \Psi(\vec{r}) \rangle = 0$ . E se  $n_i = 1$ , temos que  $\langle \Psi(\vec{r}) | \hat{n}_i | \Psi(\vec{r}) \rangle = \langle \Psi(\vec{r}) | \Psi(\vec{r}) \rangle = 1$ .

Dessa maneira, a equação 2.51 em segunda quantização para um sistema de  $N$  elétrons em  $M$  sítios tem a seguinte forma:

$$\hat{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma}^M t_{i,j} c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + \sum_{i=1}^M U_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} + \sum_{i=1, \sigma}^M v_i \hat{n}_{i,\sigma}. \quad (2.62)$$

Na expressão acima o primeiro termo se refere a energia de *hopping* do sítio  $i$  para o sítio  $j$ , o segundo termo se refere a interação elétron-elétron em cada sítio e o

último termo a interação elétron-núcleo. A notação  $\langle i, j \rangle$  significa que as somas  $i$  e  $j$  são consideradas apenas sobre os sítios vizinhos, isto é,  $j = i \pm 1$ .

Em que  $t_{i,j}$ ,  $U_i$  e  $v_i$  são, respectivamente, as integrais de *hopping*, de coulomb e de interação elétron-núcleo. Matematicamente as expressões são:

$$t_{i,j} = \int \varphi_i^*(\vec{r}) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right] \varphi_j(\vec{r}) d(\vec{r}), \quad (2.63)$$

$$U_i = \frac{1}{2} \sum_{kl,mn} \int \varphi_k^*(\vec{r}_i) \varphi_k^*(\vec{r}_j) \left[ \frac{e^2}{|\vec{r}_{i,j}|} \right] \varphi_m(\vec{r}_j) \varphi_n(\vec{r}_i) d\vec{r}_i d\vec{r}_j, \quad (2.64)$$

$$v_i = \int \varphi_k^*(\vec{r}) V(r_i) \varphi_l(\vec{r}) d(\vec{r}). \quad (2.65)$$

A integral de *hopping*, neste modelo, é a probabilidade de um elétron do sítio  $i$  sofrer tunelamento para o sítio  $j$ .

## 2.9 DFT aplicada ao Modelo de Hubbard

O modelo de Hubbard foi usado de maneira pioneira para o estudo de semicondutores por Gunnarsson e Schönhammer (GUNNARSSON; SCHÖNHAMMER, 1986; SCHÖNHAMMER; GUNNARSSON, 1987). De acordo com eles, trabalhos realizados anteriormente falhavam ao descrever o gap dos semicondutores. O gap desse tipo de material era subestimado devido a presença de uma descontinuidade no potencial de troca e correlação. Ou devido a própria LDA que não era apropriada para descrever fisicamente esses sistemas.

Entretanto, Gunnarsson, Schönhammer e Noack (GUNNARSSON; SCHÖNHAMMER; NOACK, 1995) formalizaram a aplicação da DFT no estudo de redes unidimensionais de Hubbard. Ao invés da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  esse formalismo tinha como variável o número de ocupação  $n_i$ .

Com isso, os teoremas de Hohenberg-Kohn e as equações de Kohn-Sham foram estendidos da DFT padrão para essa nova versão da DFT. Em síntese, esse novo formalismo fez uma analogia entre a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  e o número de ocupação  $n_i$ . Com base nessa analogia, foi utilizado o funcional LDA da DFT padrão para o modelo de Hubbard. A seguir o método DFT+U será descrito em sua fundamentação.

## 2.10 Método DFT+U

Essa metodologia descreve, satisfatoriamente, os cálculos do tipo LDA ou GGA's acoplados com uma interação adicional com dependência orbital. Nesse método é descrito um termo  $U$  procedente do hamiltoniano de Hubbard que busca corrigir o problema da autointeração.

A solução desse problema é primordial em sistemas com elétrons fortemente in-

teragentes ou elétrons localizados. Para tanto, utiliza-se um método de DFT modificada, em que é acrescido ao modelo de Hubbard o conhecimento da DFT padrão. O método baseia-se na ideia de usar conhecimentos do formalismo de muitos corpos para buscar corrigir alguns defeitos da DFT, e também ir além da aproximação de campo médio.

O ponto inicial da teoria é descrever um sistema LDA como tendo alguma correlação no termo de energia  $E_{LDA}[\rho(\vec{r})]$ . Porém, essa contribuição ( $E_{dc}[\{N\}]$ ) não condiz com a realidade apresentada pelo sistema analisado, pois é resultante de uma teoria de campo médio. De tal modo, que esse termo ( $E_{dc}[\{N\}]$ ) é subtraído do funcional de energia, e um termo de correção  $E_{Hub}[\{n_i\}]$  é inserido para que as correlações possam ser tratadas de maneira correta.

De tal modo que tem-se:

$$E_{LDA+U}[\rho(\vec{r})] = E_{LDA}[\rho(\vec{r})] - E_{dc}[\{N\}] + E_{Hub}[\{n_i\}], \quad (2.66)$$

em que  $E_{LDA+U}[\rho(\vec{r})]$  é o funcional de energia total,  $\rho(\vec{r})$  é a densidade eletrônica,  $n_i$  são os estados ocupados dos orbitais dos níveis localizados e  $N = \sum_i n_i$  é o número total de elétrons fortemente interagentes.

Além disso, na expressão acima é importante salientar que o termo  $E_{LDA}[\rho(\vec{r})]$  é o funcional de energia usual de cálculos DFT (LDA). No termo ( $E_{dc}[\{N\}]$ ) está contido a aproximação de campo médio e  $E_{Hub}[\{n_i\}]$  é o termo que contém o funcional correto com relação a parte de correlação no sítio analisado.

Na expressão proposta por Anisimov *et al.* (ANISIMOV; ZAAENEN; ANDERSEN, 1991; ANISIMOV; SOLOVYEV; KOROTIN, 1993) e Solovyev *et al.* (SOLOVYEV; DEDE-RICHS; ANISIMOV, 1994) a ideia central se refere a modificar o funcional de energia total para a forma:

$$E = E_{LDA} - UN \frac{(N-1)}{2} + \frac{1}{2}U \sum_i n_i n_j, \quad (2.67)$$

em que  $U$  é o parâmetro de Hubbard,  $n_i$  e  $n_j$  são os estados ocupados. Ao derivarmos a expressão acima em relação às ocupações dos orbitais  $n_i$  são encontradas as energias dos orbitais  $\varepsilon_i$ . Ou seja:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{LDA} + U \left( \frac{1}{2} - n_i \right). \quad (2.68)$$

Portanto, isso faz com que as energias dos orbitais (autovalores)  $\varepsilon_i$  sejam deslocadas em relação ao valor obtido com a LDA em  $-\frac{U}{2}$  para orbitais ocupados ( $n_i = 1$ ) e por  $\frac{U}{2}$  para orbitais desocupados ( $n_i = 0$ ).

O potencial com dependência orbital  $V_i(r)$  é obtido a partir da derivação do funcional de energia em relação a densidade do  $i$ -ésimo orbital  $n_i(r)$ , ou seja:

$$V_i(r) = \frac{\partial E}{\partial n_i(r)} = V_{LDA}(r) + U \left( \frac{1}{2} - n_i \right). \quad (2.69)$$

Esse é o potencial que será usado nas equações de Kohn-Sham. O potencial LDA+U com dependência orbital fornece as bandas inferiores e superiores de Hubbard, sendo que a separação de energia entre essas bandas é igual ao parâmetro  $U$ .

Embora as equações acima se refiram especificamente a aproximação LDA este método é estendido perfeitamente para a aproximação do gradiente generalizado (GGA) e nesse caso teremos que os autovalores e o potencial serão aqueles provenientes dessa



aproximação.

Em nossos cálculos usamos, também, a aproximação de invariância por rotação (DUDAREV et al., 1998). Nessa aproximação é considerado somente um parâmetro de interação ( $U_{eff}$ ) que corresponde a  $U-J$ , em que  $U$  e  $J$  são os parâmetros de Coulomb e troca, respectivamente.

Este valor de  $U_{eff} = U-J$  é obtido da literatura (SHI et al., 2008). Nesse caso o valor de  $U_{eff}$  foi de  $6.90 \text{ eV}$  e usado somente para tratamento dos elétrons  $f$  do átomo de Eu. Esse valor forneceu bons resultados para a descrição de bandas do EuSe e EuTe como veremos posteriormente.

## 2.11 DFT para o caso de spin

A função de onda  $\psi(\vec{r})$  e o hamiltoniano de Kohn-Sham  $H_{KS}$  contêm informações sobre as coordenadas espaciais dos elétrons. Porém, existe outro grau de liberdade para o elétron associado ao momento angular de spin. É necessário, portanto, reescrever o hamiltoniano eletrônico e a função de onda de maneira que seja incluído esse momento angular.

A função de onda de um sistema de  $n$  partículas interagentes será reescrita em função das coordenadas espaciais  $\vec{r}$  e das coordenadas de spin  $s$ <sup>11</sup>. Como o spin é intrínseco ao elétron, não existe uma inter-relação desse com as coordenadas espaciais do elétron. Essa *independência* do spin com a parte espacial permite que a função de onda de todos os elétrons seja escrita como um produto da função de onda espacial  $\psi(\vec{r})$  e da função de onda de spin  $\chi(s)$ . Logo, temos que:

$$\phi(\vec{r}) = \psi(\vec{r})\chi(s). \quad (2.70)$$

Com isso, as equações de Kohn-Sham a serem resolvidas são:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_s(\vec{r}) + v_s^{xc}(\vec{r}) \right] \phi_{i,s}(\vec{r}) = \epsilon_{i,s}(\vec{r}) \phi_{i,s}(\vec{r}), \quad (2.71)$$

em que  $s = \alpha, \beta$  (spin up e spin down, respectivamente). A densidade de carga ficará:

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i n_{i,s} |\phi_{i,s}(\vec{r})|^2, \quad (2.72)$$

em que a  $n_{i,s}$  são as ocupações ( $0 \leq n_{i,s} \leq 1$ ).

O formalismo do SP-DFT<sup>12</sup> permite que um potencial externo que depende do spin seja acoplado ao hamiltoniano. De tal modo que na SP-DFT a interação spin-órbita é tratado como um potencial externo.

<sup>11</sup>Os valores possíveis são  $-\left(\frac{1}{2}\right)$  para o estado de spin down, e  $\left(\frac{1}{2}\right)$  para o estado de spin up.

<sup>12</sup>Spin Polarized Density Functional Theory.

## 2.12 A interação Spin-Órbita

Logo após a descoberta do momento angular de spin do elétron, observou-se que o hamiltoniano para um elétron orbitando ao redor do núcleo deveria possuir um termo adicional proveniente da interação do spin do elétron (momento angular intrínseco) com o campo magnético produzido devido ao seu movimento orbital que é análogo a uma corrente eletrônica.

Esse termo explica muitas das interações hiperfinas observados no espectro eletrônico dos átomos. Para o caso nuclear (os prótons e nêutrons também possuem um momento angular de spin) esse termo é fundamental para explicar a estabilidade nuclear, ou seja, os números mágicos que indicam os isótopos nucleares mais estáveis.

Embora seja menos relevante na parte eletrônica de sistemas cristalinos, a interação spin-órbita é muito importante quando átomos pesados (por exemplo, Pb) constituem esse tipo de sistema. Em termos gerais temos que a parte que envolve a interação spin-órbita pode ser representada através de um hamiltoniano dado por:

$$H_{SO} = \sum_i \frac{\hbar}{4m^4c^2} |\nabla V(\vec{r}) \times \vec{p}| \cdot \vec{\sigma}, \quad (2.73)$$

em que  $V(\vec{r})$  é o potencial cristalino (periódico),  $\vec{p}$  é o momento do elétron e  $\vec{\sigma}$  são as matrizes de Pauli.

A inclusão de  $H_{SO}$  no hamiltoniano de Kohn-Sham faz com que tenhamos que resolver dois conjuntos de equações de Kohn-Sham uma para o spin up e outra para spin down, fazendo com que a demanda computacional seja dobrada em termos de CPU e de memória. No nosso problema incluímos  $H_{SO}$  nos cálculos, pois como veremos a omissão desse termo faz com que a confiabilidade dos cálculos não seja àquela desejada.

## 2.13 Descrição dos Elétrons de Carço: Método PAW

Embora a DFT simplifique consideravelmente os cálculos de estrutura eletrônica para sistemas poliatômicos comparada a outros métodos principalmente se compararmos com a demanda computacional utilizada pelos métodos pós Hartre-Fock (HF), interação de configurações (IC), teoria de perturbações e outros métodos perturbativos. Essa metodologia é, ainda, computacionalmente impraticável para um grande número de átomos (principalmente, para átomos com grande número de elétrons). Para contornar esse problema foram desenvolvidos os métodos de pseudopotenciais.

No método dos pseudopotenciais os elétrons são classificados em: (*i*) elétrons das camadas internas que junto com o núcleo forma um caroço (inerte) atômico; e (*ii*) elétrons de valência que participam ativamente das propriedades de sólidos e moléculas e que devem ser tratados de forma autoconsistente dentro da DFT.

Os métodos de pseudopotenciais partem do princípio que somente os elétrons de valência participam das ligações químicas. São esses elétrons os responsáveis pela maior parte das propriedades de sólidos e moléculas, tais como transporte eletrônico e propriedades óticas (absorção e emissão de luz nas proximidades do visível).

Os pseudopotenciais costumam ser divididos em dois grupos: (*i*) potenciais empí-

ricos que são obtidos através de parâmetros experimentais; e (ii) potenciais de primeiros princípios (do latim, *ab initio*) que são obtidos pela solução autoconsistente da equação de Schrödinger e podem ser transportados para diferentes ambientes onde o átomo se encontra. Neste trabalho foi usado o pseudopotencial de primeiros princípios PAW (*Projector Augmented Wave*).

Dentro dos pseudopotenciais de primeiros princípios temos os pseudopotenciais de norma conservada (HAMANN; SCHLÜTER; CHIANG, 1979), pseudopotenciais suaves (TROULLIER; MARTINS, 1991) e ultra-suaves (VANDERBILT, 1990). Recentemente, uma nova classe de pseudopotenciais foi desenvolvida. Esses novos pseudopotenciais são os chamados pseudopotenciais PAW (BLÖCHL, 1994). O PAW não é exatamente um pseudopotencial, uma vez que retém a informação do correto comportamento da função de onda  $\psi(\vec{r})$  que descreve os elétrons de carço e geram os pseudopotenciais.

Os métodos de ondas aumentadas têm como origem as ideias de Slater (SLATER, 1937). Para Slater o espaço é dividido em duas regiões que apresentam comportamentos distintos: a região intersticial entre os átomos e as regiões próxima aos átomos. Na região intersticial a função de onda  $\psi(\vec{r})$  apresenta um comportamento suave, porém na região próximas as esferas atômicas a função de onda  $\psi(\vec{r})$  mantém um comportamento perturbativo devido ao forte potencial atrativo nuclear.

O método PAW se baseia na ideia de transformar a função de onda  $\psi(\vec{r})$  em uma função suave próxima ao carço atômico. Ou seja, no método PAW é introduzido uma função de onda auxiliar  $\tilde{\psi}(\vec{r})$  para os elétrons de carço, que permite que a verdadeira função de onda  $\psi(\vec{r})$  seja obtida através dessa função de onda auxiliar<sup>13</sup>.

Nesse processo a função de onda  $\psi(\vec{r})$  é ortogonal as funções de onda  $\tilde{\psi}(\vec{r})$ . Isso faz com que exista uma maior confiabilidade na transferência dos potenciais de um ambiente para outro<sup>14</sup> aumentando, assim, a confiança do método sem a necessidade de um incremento na demanda computacional.

Inicialmente transforma-se as funções de onda  $\psi(\vec{r})$  em funções de onda auxiliares  $\tilde{\psi}(\vec{r})$  suaves no carço:

$$\tilde{\psi}(\vec{r}) = U\psi(\vec{r}), \quad (2.74)$$

e definindo a transformada inversa como  $\hat{\tau} = U^{-1}$ , temos:

$$\psi(\vec{r}) = U\tilde{\psi}(\vec{r}) \leftrightarrow \tilde{\psi}(\vec{r}) = U\psi(\vec{r}). \quad (2.75)$$

Definindo as esferas atômicas como  $|\vec{r} - \vec{R}^a| < r_b^a$  em torno de cada átomo "a", em que  $r_b^a$  é o raio de corte e  $R^a$  a posição do átomo e escrevendo a transformação  $\tau$  como:

$$\tau = 1 + \sum_a \tau^a, \quad (2.76)$$

em que  $\tau^a$  age somente nas esferas atômicas e  $\tau$  irá atuar sobre um conjunto completo de base  $|\Phi_i^a\rangle$  dentro da esfera. As funções  $|\Phi_i^a\rangle$  são chamadas de ondas parciais. Que podem ser obtidas pela ação do operador  $\hat{\tau}$ .

$$|\Phi_i^a\rangle = \tau|\tilde{\Phi}_i^a\rangle = \left(1 + \sum_{a'} \tau^{a'}\right)|\tilde{\Phi}_i^a\rangle. \quad (2.77)$$

<sup>13</sup>A função de onda  $\psi(\vec{r})$  será obtida através da transformada inversa.

<sup>14</sup>Isso não ocorre nos métodos de pseudopotenciais.

Como  $\tau^a$  atua somente na esfera, segue que:

$$|\Phi_i^a\rangle = |\tilde{\Phi}_i^a\rangle, \quad (2.78)$$

para  $r > r_b^a$ .

Agora podem ser expandidas as funções de onda suaves usando o conjunto de base de ondas parciais no interior das esferas atômicas. Isto é:

$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum_i P_{n,i}^a |\phi_i^a\rangle. \quad (2.79)$$

Ao multiplicarmos ambos os lados da equação 2.78 por  $\tau$  obtêm-se:

$$\tau|\tilde{\psi}\rangle = \tau\left(\sum_i P_{n,i}^a |\tilde{\phi}_i^a\rangle\right), \quad (2.80)$$

e,

$$\tau|\tilde{\psi}\rangle = \sum_i P_{n,i}^a \tau|\phi_i^a\rangle. \quad (2.81)$$

Com isso:

$$|\psi\rangle = \tau\left(\sum_i P_{n,i}^a |\phi_i^a\rangle\right). \quad (2.82)$$

Percebe-se que as funções suaves e não-suaves possuem os mesmo coeficientes de expansão  $|P_{n,i}^a\rangle$ . Escolhendo funções do tipo projetoras suaves  $\tilde{\lambda}_i^a$ , e satisfazendo as condições de ortogonalidade e completeza dentro da esfera atômica, teremos:

$$\langle\tilde{\lambda}_i^a|\tilde{\psi}_i^a\rangle = \delta_{ij}, \quad (2.83)$$

e,

$$\sum_i |\tilde{\phi}_i^a\rangle\langle\tilde{\lambda}_i^a| = 1. \quad (2.84)$$

Escrevendo, ainda, a função de onda auxiliar  $\tilde{\psi}(\vec{r})$  como:

$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum_i \langle\tilde{\lambda}_i^a|\tilde{\psi}\rangle |\phi_i^a\rangle, \quad (2.85)$$

e a função de onda  $\psi(\vec{r})$  como:

$$|\psi\rangle = \sum_i \langle\tilde{\lambda}_i^a|\tilde{\psi}\rangle |\phi_i^a\rangle, \quad (2.86)$$

e junto usando o fato que os operadores  $\tau^a$  podem, também, ser encontrados usando o conceito de projetores, temos que:

$$\tau^a = \tau^a 1 = \tau^a \sum_i |\tilde{\phi}_i^a\rangle\langle\tilde{\lambda}_i^a| = \sum_i \left(\tau^a |\phi_i^a\rangle\right) \langle\tilde{\lambda}_i^a|, \quad (2.87)$$

que pode ser simplificado por:

$$\tau^a = \sum_i \left( |\psi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle \right) \langle \tilde{\lambda}_i^a |. \quad (2.88)$$

Sendo assim o operador de transformação fica:

$$\tau = 1 + \sum_a \tau^a = 1 + \sum_a \sum_i \left( |\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle \right) \langle \tilde{\lambda}_i^a |. \quad (2.89)$$

A equação 2.89 mostra que o operador de transformação é completamente definido através de ondas parciais suaves, não-suaves e dos projetores. O método PAW é uma metodologia que se ajusta automaticamente o potencial e as funções de onda de caroço a diferentes ambientes em que os átomos estão presentes.

## 2.14 Funções de Base

Nos cálculos deste trabalho foi usado o método da supercélula, em que um sistema com um número considerável de constituintes pode ser dividido em várias células unitárias formadas por um número finito de átomos cada uma. O problema a ser resolvido torna-se mais *simples* considerando que essa célula unitária se repete infinitamente formando assim a estrutura cristalina. Isso significa que o sistema é periódico, isto é, o potencial externo sobre os elétrons é tal que  $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$ , sendo  $\vec{r}$  o vetor posição e  $\vec{R}$  um vetor de translação da rede cristalina.

Os orbitais de Kohn-Sham  $\psi(\vec{r})$  expressos na equação 2.46 devem ser escritos, de tal modo que o problema possa ser resolvido. A solução é escrevê-los como uma expansão de um conjunto de ondas planas (PW), que devem formar uma base completa e reproduzam a periodicidade da rede.

Com isso, os orbitais de Kohn-Sham devem ser escritos como uma expansão em ondas planas:

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad (2.90)$$

em que  $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$  descreve a periodicidade da rede. Essa periodicidade é escrita na expansão de ondas planas como:

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}, \quad (2.91)$$

logo,

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}}. \quad (2.92)$$

Sendo  $\vec{G}$  os vetores da rede recíproca. Com isso, a soma dos orbitais de Kohn-Sham  $\psi_{n,\vec{k}}$  é feita no espaço dos *momentos*.

Todavia, é necessário restringir a soma em  $\vec{G}$  a uma energia de corte. Quanto maior for o número de termos considerados na expansão mais preciso será o cálculo, porém existe um limite computacional que deve ser considerado nos cálculos. De tal modo

que essa energia de corte <sup>15</sup> é definida como o valor máximo de energia cinética para um elétron do sistema analisado. Em termos matemáticos, tem-se:

$$E_{encut} \geq \frac{1}{2}|\vec{G} + \vec{k}|^2. \quad (2.93)$$

Expandindo as equações de Kohn-Sham em ondas planas temos:

$$\begin{aligned} & \langle C_{n,\vec{k}}(\vec{G}')e^{i(\vec{G}'+\vec{k})\cdot\vec{r}} | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \nu^{KS} | \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}}(\vec{G})e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} \rangle \\ & = \langle C_{n,\vec{k}}(\vec{G}')e^{i(\vec{G}'+\vec{k})\cdot\vec{r}} | \epsilon_n(\vec{k}) | \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}}(\vec{G})e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} \rangle. \end{aligned} \quad (2.94)$$

Podemos demonstrar matematicamente cada termo separadamente, ou seja, (i) energia cinética e (ii) potencial de Kohn-Sham  $\nu^{KS}$ .

(i) Energia cinética,

$$\begin{aligned} & \langle C_{n,\vec{G}'}e^{i(\vec{G}'+\vec{k})\cdot\vec{r}} | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 | \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{G}}e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} \rangle = \\ & \langle C_{n,\vec{G}'}e^{i(\vec{G}'+\vec{k})\cdot\vec{r}} | \sum_{\vec{G}} \frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{k} + \vec{G}|^2 C_{n,\vec{G}}e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} \rangle = \frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{k} + \vec{G}'|^2 C_{n,\vec{G}'}^* C_{n,\vec{G}'}. \end{aligned} \quad (2.95)$$

(ii) Potencial de Kohn-Sham ( $\nu^{KS}$ ),

$$\begin{aligned} & \langle C_{n,\vec{G}'}e^{i(\vec{G}'+\vec{k})\cdot\vec{r}} | \nu^{KS} | \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{G}}e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} \rangle = \\ & \langle C_{n,\vec{G}'} | \sum_{\vec{G}} \nu^{KS}(\vec{G} + \vec{k}, \vec{G}' + \vec{k}) | C_{n,\vec{G}} \rangle = \sum_{\vec{G}} \nu^{KS}(\vec{G} + \vec{k}, \vec{G}' + \vec{k}) C_{n,\vec{G}'}^* C_{n,\vec{G}}. \end{aligned} \quad (2.96)$$

em que  $\nu^{KS}(\vec{G} + \vec{k}, \vec{G}' + \vec{k}) = \langle e^{i(\vec{G}'+\vec{k})\cdot\vec{r}} | \nu^{KS} | e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} \rangle$  são as transformadas de Fourier do potencial de Kohn-Sham  $\nu^{KS}$ .

Na equação 2.94 o termo a direita torna-se:

$$\langle C_{n,\vec{G}'}e^{i(\vec{G}'+\vec{k})\cdot\vec{r}} | \epsilon_n(\vec{k}) | \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{G}}e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} \rangle = \epsilon_n(\vec{k}) C_{n,\vec{G}'}^* C_{n,\vec{G}'}. \quad (2.97)$$

Substituindo as equações 2.97, 2.96e 2.95 na equação 2.94, teremos:

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{k} + \vec{G}'|^2 - \epsilon_n(\vec{k}) \right] C_{n,\vec{G}'} + \sum_{\vec{G}} \nu^{KS}(\vec{G} + \vec{k}, \vec{G}' + \vec{k}) C_{n,\vec{G}} = 0. \quad (2.98)$$

Ao multiplicarmos a equação 2.98 por  $C_{n,\vec{G}'}^*$  e adicionarmos sobre todos os  $\vec{G}'_s$

<sup>15</sup>Do inglês cutoff energy. Nesta dissertação adotado com a sigla *encut*.

serão encontrados os autovalores de energia  $\epsilon_n(\vec{k})$ . Ou seja:

$$\epsilon_n(\vec{k}) = \sum_{\vec{G}'} |C_{n,\vec{k}}(\vec{G}')|^2 \left[ \frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{k} + \vec{G}'|^2 \right] + \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} \nu^{KS}(\vec{G} + \vec{k}, \vec{G}' + \vec{k}) C_{n,\vec{k}}^*(\vec{G}') C_{n,\vec{k}}(\vec{G}). \quad (2.99)$$

Logo, se somarmos os autovalores  $\epsilon_n(\vec{k})$  sobre todos os  $n$  elétrons e sobre todos os vetores  $\vec{k}$  poderemos escrever a energia total de um sistema de elétrons e núcleos interagentes no espaço dos momentos. Desta forma:

$$E = \sum_{n,\vec{k}} \epsilon_n(\vec{k}) - \left[ \frac{1}{2} \sum_{\vec{G}} V_{Coulomb}(\vec{G}) \rho(\vec{G}) + \frac{1}{4} \sum_{\vec{G}} \mu_{xc}(\vec{G}) \rho(\vec{G}) \right] + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \frac{2Z^2}{|\vec{R}_{\mu} - \vec{R}_{\nu}|}. \quad (2.100)$$

A soma sobre os autovalores  $\epsilon_n(\vec{k})$  fornece o valor exato da energia total. Com isso, surgem os termos  $\left( \frac{1}{2} \sum_{\vec{G}} V_{Coulomb}(\vec{G}) \rho(\vec{G}) \right)$  e  $\left( \frac{1}{4} \sum_{\vec{G}} \mu_{xc}(\vec{G}) \rho(\vec{G}) \right)$ , além do último termo  $\left( \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \frac{2Z^2}{|\vec{R}_{\mu} - \vec{R}_{\nu}|} \right)$  que inclui as interações entre núcleos, em que não é considerada na solução das equações de Kohn-Sham.

Essa energia é calculada pelo código computacional VASP. Para esse cálculo é necessário fornecer a energia de corte para obter os coeficientes da expansão dos orbitais de Kohn-Sham  $\psi_i(\vec{r})$ . Tendo esse orbitais podemos escrever a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ , pois a densidade eletrônica é dada por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.101)$$

em que  $\psi_i(\vec{r})$  são obtidos no espaço recíproco.

## 2.15 Vienna Ab-initio Simulation Package - VASP

Neste trabalho foi utilizado o pacote de simulação computacional VASP (KRESSE; HAFNER, 1994; KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996) motivado pelo grande sucesso da implementação computacional, além de excelentes resultados em cálculos de estrutura eletrônica. Entre os possíveis cálculos e propriedades que podem ser determinados pelo VASP destacam-se: otimização estrutural, estrutura eletrônica de bandas, densidades de estados, momento magnético, entre outros.

O VASP utiliza o procedimento de obter as médias de funções periódicas no espaço recíproco através de pontos especiais, ou seja, as integrais no espaço recíproco são substituídas por médias utilizando um número limitado de pontos K's. Esses pontos K's são chamados de *pontos especiais*.

Para obter esses pontos no VASP é utilizado o método de Monkhorst-Pack (MONKHORST; PACK, 1976). Neste estudo foi usado este método e para gerar os pontos especiais foi utilizado o grid  $4 \times 4 \times 4$  que fornecem 20 pontos especiais. Foi testado a convergência para aumentar o número de pontos especiais, contudo as principais propriedades ficam inerentes perante um aumento desses pontos.



### 3 CRISTAIS DE PbSe, PbTe, EuSe E EuTe

Estabelecido o método foi calculado as propriedades estruturais e eletrônicas destes sistemas. A seguir será apresentado os principais resultados para os cristais de PbSe, PbTe, EuSe e EuTe. Primeiramente serão descritos as propriedades estruturais e eletrônicas para o PbSe e PbTe e em seguida as propriedades para os cristais de EuSe e EuTe.

#### 3.1 Propriedades Estruturais de PbSe e PbTe

O seleneto de chumbo (PbSe) e o telureto de chumbo (PbTe) são materiais que apresentam a estrutura cristalina mais estável do tipo *rock salt* como pode ser visto na figura 3.1.

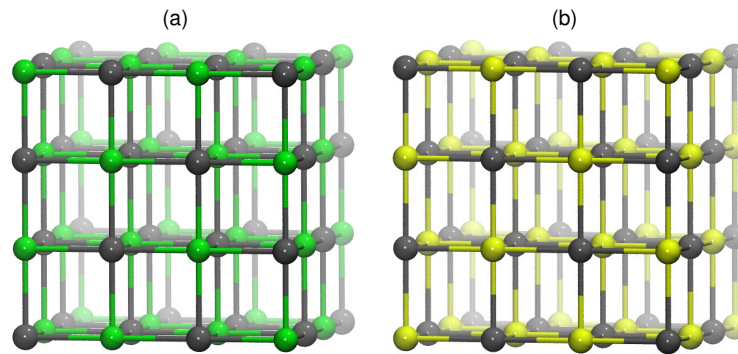


Figura 3.1 – Estrutura cristalina do tipo *rock salt* para o PbSe e PbTe. Em (a) o cristal de PbSe em que as esferas cinzas representam os átomos de Pb e as esferas verdes os átomos de Se. Em (b) o cristal de PbTe em que as esferas cinzas representam os átomos de Pb e as esferas amarelas os átomos de Te.

A célula unitária fundamental da estrutura *rock salt* tem dois átomos organizados em uma rede cúbica de face centrada (do inglês, *face centered cubic*) e cujos vetores da base são:

$$\vec{a}_1 = \frac{1}{2}a\hat{i} + \frac{1}{2}a\hat{j}, \quad (3.1)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{1}{2}a\hat{i} + \frac{1}{2}a\hat{k}, \quad (3.2)$$

$$\vec{a}_3 = \frac{1}{2}a\hat{j} + \frac{1}{2}a\hat{k}. \quad (3.3)$$

Neste trabalho os parâmetros de rede de equilíbrio  $a_0$ <sup>1</sup> foram calculados e podem ser observados na tabela 3.1. Estes valores foram obtidos a partir da análise de cálculos

<sup>1</sup>Valor do parâmetro de rede  $a$  para obter o menor valor de energia do sistema.

estáticos variando o valor do parâmetro de rede  $a$ . Dessa maneira, se obteve  $a_0$  que minimiza a energia total  $E$  nos cristais de PbSe e PbTe.

Na tabela 3.1 se observa que os valores obtidos para os parâmetros de rede de equilíbrio  $a_0$  comparados com os valores teóricos e experimentais são confiáveis. Nestes cálculos utilizou-se a DFT padrão, ou seja, sem a correção spin-órbita e de potencial efetivo. O efeito da interação spin-órbita para o parâmetro de rede de equilíbrio  $a_0$  não é significativo. Com isso, podemos acreditar que as propriedades estruturais nos cristais de PbSe e PbTe não são afetadas de maneira expressiva pela interação spin-órbita.

Tabela 3.1 – Valores do parâmetro de rede de equilíbrio  $a_0$  e *bulk modulus*  $B_0$  para PbSe e PbTe na fase cristalina, comparados a resultados de outros trabalhos teóricos e experimentais.

	PbSe		PbTe	
	$a_0(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$	$a_0(\text{Å})$	$B_0(\text{GPa})$
Presente trabalho				
PAW-PBE sem spin-órbita	6,203	47,7	6,562	39,3
PAW-PBE com spin-órbita	6,200	46,3	6,553	37,7
Teóricos				
FP-LAPW GGA <sup>2</sup>	6,196	49,1	6,565	41,1
PAW-PBE <sup>3</sup>	6,214	44,6	6,568	37,2
Experimentais				
Landolt <sup>4</sup>	6,124	54,1	6,462	39,8
Dornhaus <sup>5</sup>	6,117	54,1	6,443	41,1

Analisando a tabela 3.1 se observa os valores do módulo de compressibilidade volumétrica  $B_0$  (*bulk modulus*). Esse parâmetro é relevante para cálculos das propriedades mecânicas de cristais de PbSe e PbTe.

Para analisar a estabilidade dos cristais de PbSe e PbTe calculamos a energia de coesão através da equação:

<sup>2</sup>(LACH-HAB; PAPACONSTANTOPOULOS; MEHL, 2002).

<sup>3</sup>(HUMMER; GRÜNEIS; KRESSE, 2007).

<sup>4</sup>(MADELUNG; RÖSSLER; SCHULZ, 2005).

<sup>5</sup>(DORNHAUS; NIMTZ; SCHLICHT, 1985).

$$E_{coe} = -\left(E_{tot} - \sum_i n_i E_i\right), \quad (3.4)$$

em que  $E_{coe}$  é a energia de coesão,  $E_{tot}$  é a energia total do cristal de PbSe ou PbTe,  $n_i$  é o número de átomos de cada espécie e  $E_i$  é a energia correspondente para cada átomo isolado.

Os valores da energia de coesão  $E_{coe}$  para os cristais de chumbo, selênio e telúrio podem ser analisados na tabela abaixo.

Tabela 3.2 – Valores das energias de coesão para os cristais de chumbo, selênio e telúrio.

Cristal	$E_{coe}$ (eV)
Chumbo	1,93
Selênio	2,60
Telúrio	2,53

Os valores de distância de ligação entre átomos para o PbSe ( $d_{Pb-Se}$ ) e PbTe ( $d_{Pb-Te}$ ) são obtidos a partir da estrutura *rock salt* com o valor de  $a_0$  encontrados e podem ser analisados na tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Valores das distâncias de ligação entre átomos de PbSe e PbTe.

	$d_{Pb-Se}$ (Å)	$d_{Pb-Te}$ (Å)
Sem spin-órbita	3,10	3,28
Com spin-órbita	3,09	3,27

Com a análise estrutural realizada para os cristais de PbSe e PbTe iniciamos a análise das propriedades eletrônicas através do cálculo de estrutura de bandas. Os resultados serão descritos a seguir.

### 3.2 Propriedades Eletrônicas de PbSe e PbTe

Com o parâmetro de rede de equilíbrio  $a_0$  obtido investigamos a estrutura de bandas dos cristais de PbSe e PbTe. Como observa-se nas figuras 3.2 e 3.3, a estrutura de bandas é fortemente influenciada pelo termo de interação spin-órbita.

A necessidade da inclusão dessa interação para descrever a parte eletrônica é claramente evidenciada quando analisamos os valores absolutos do *gap* de energia e comparamos com o valor experimental.

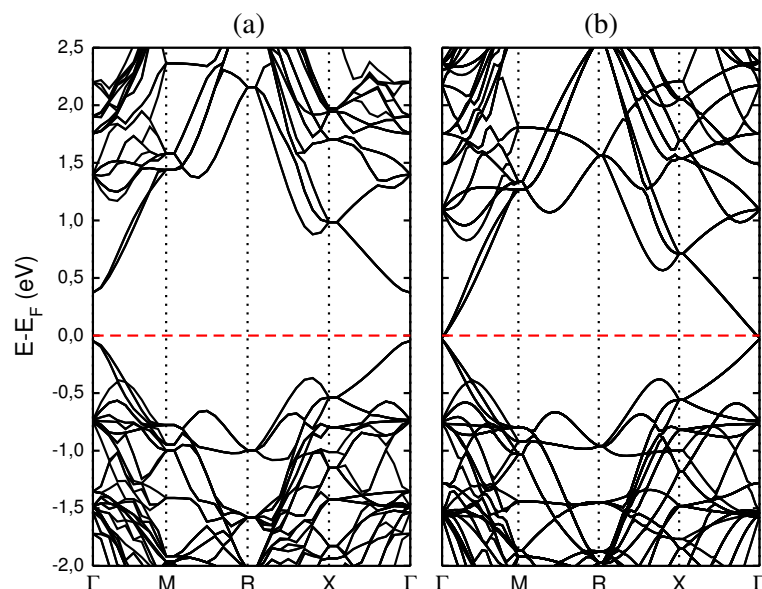


Figura 3.2 – Estrutura de bandas para o cristal de PbSe. Em (a) cálculo sem spin-órbita e em (b) com spin-órbita. A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.

Para o cristal de PbSe se a correção de spin-órbita não é incluída nos cálculos obtemos valores de *gap* de 0,42 eV que é maior que o experimental, o que contradiz o fato que a DFT tende a subestimar o *gap* de semicondutores. Utilizando a interação spin-órbita no cálculo este *gap* assumi valor de 0,02 eV e está em acordo com as previsões da DFT.

Observa-se que a banda de condução sofre o maior efeito quando existe o acoplamento spin-órbita. Esse efeito satisfaz o fato que a banda de valência é composta preferencialmente pelos orbitais  $p$  do Se, enquanto a banda de condução é formada pelos orbitais  $p$  do Pb. Como o Pb é um átomo mais pesado este é mais influenciado pelo efeito SO, com isso influenciando no PbSe.

A mesma análise feita para o PbSe é realizada para o cristal de PbTe. Existe uma grande influência devido a interação spin-órbita no sistema. Nesse sistema quando a correção de spin-órbita não é incluída nos cálculos obtemos valores de *gap* de 0,83 eV e quando o acoplamento SO é adicionado aos cálculos o *gap* tem valor de 0,11 eV, portanto de acordo com a DFT.

Analisando a figura 3.3 observa-se que tanto a banda de valência quanto a de condução sofrem efeito devido a interação spin-órbita, embora a banda de valência sofra um efeito menor que a banda de condução devido ao acoplamento SO. Sabe-se que o átomo de Te é mais pesado que o átomo de Se, portanto o efeito SO deve ter uma

influência maior no PbTe do que no PbSe.

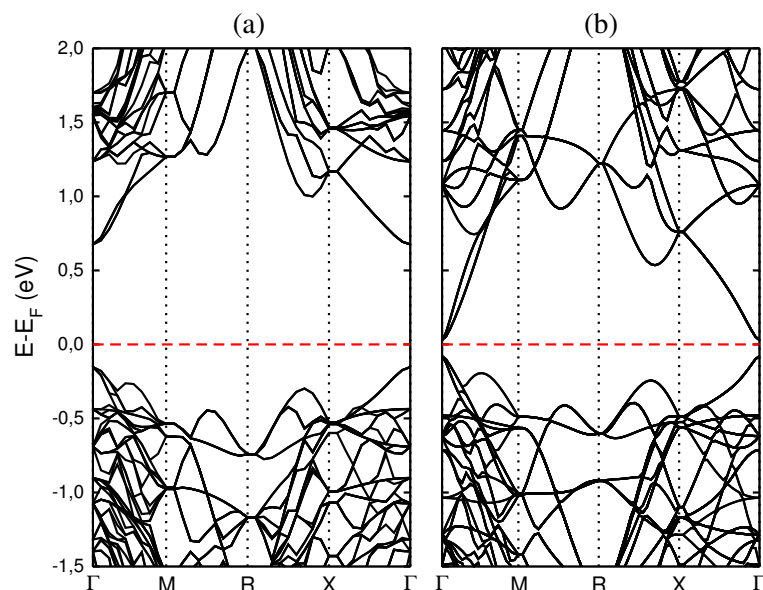


Figura 3.3 – Estrutura de bandas para o cristal de PbTe. Em (a) cálculo sem spin-órbita e em (b) com spin-órbita. A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.

Analisando a densidade eletrônica de estados projetada (PDOS) que é apresentada na figura 3.4 para o cristal de PbSe observa-se que a banda de condução é formada principalmente por orbitais  $p$  dos átomos de Pb e a banda de valência é formada basicamente por orbitais  $p$  dos átomos de Se o que está de acordo com o que foi apresentado anteriormente.

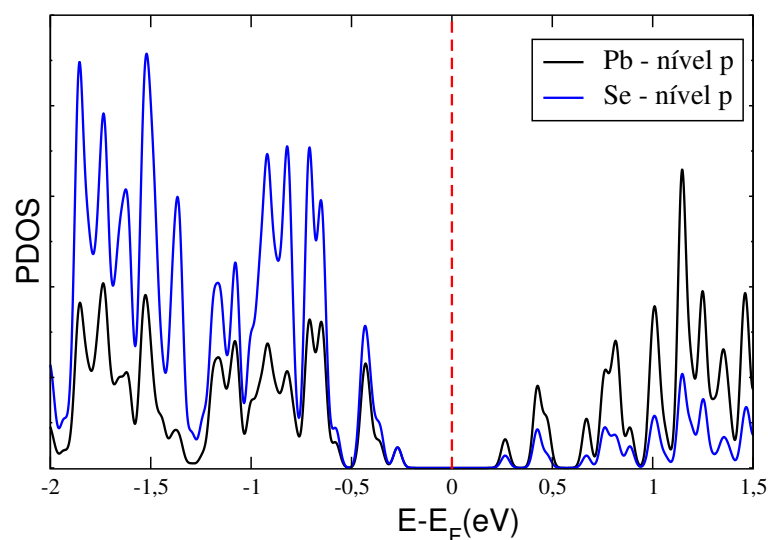


Figura 3.4 – Densidades de estados projetadas nos átomos de Pb e Se para o cristal de PbSe. A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.

A PDOS do cristal de PbTe mostrada na figura 3.5 evidencia que na banda de condução predominam os orbitais  $p$  do átomos de Pb e na banda de valência existe a

predominância dos orbitais  $p$  dos átomos de Te. Dessa maneira, a PDOS para o cristal de PbTe está de acordo com a análise discutida previamente.

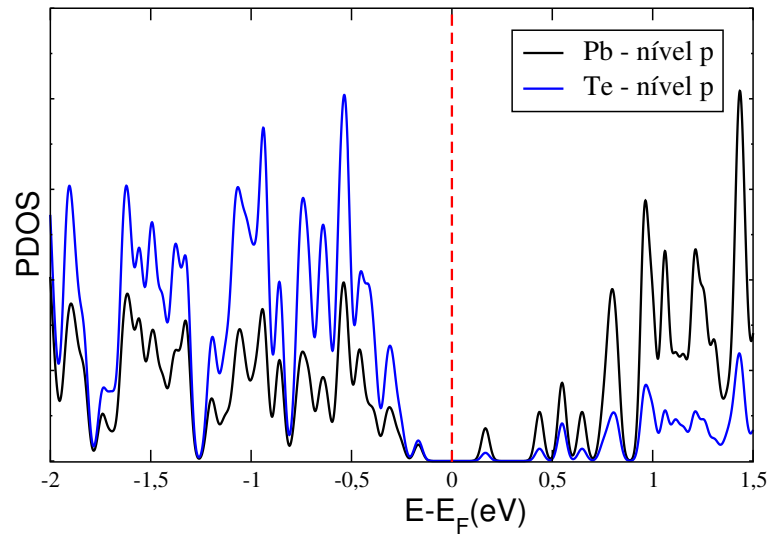


Figura 3.5 – Densidades de estados projetadas nos átomos de Pb e Te para o cristal de PbTe. A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.

### 3.3 Cristais de EuSe e EuTe

Como já é conhecido da literatura (SHI et al., 2008) para o seleneto de európio (EuSe) e o telureto de európio (EuTe) a DFT na forma padrão junto com funcional GGA-PBE subestima a separação de spin dos elétrons  $4f$  provenientes do átomo de európio (Eu) fazendo com que esses elétrons cruzem o nível de Fermi, dando um caráter metálico ao sistema, o que está em desacordo com o fato experimental que o esses sistemas são semicondutores (SHI et al., 2008). Isso será discutido nesta dissertação para que possamos ter um melhor embasamento sobre as propriedades da dopagem de Eu em PbSe e PbTe. A seguir apresentaremos uma breve discussão da literatura sobre o  $gap$  de EuSe e EuTe, e em seguida os nossos resultados.

Para corrigir o caráter metálico no EuSe e EuTe que está em desacordo com os resultados experimentais um termo de Hubbard ( $U$ ) pode ser utilizado para aumentar a separação de spin dos elétrons  $4f$  fazendo com que os elétrons com spin up sejam deslocados para baixo do topo da banda de valência, com isso abrindo um  $gap$  de energia (deixando o sistema com característica de semicondutor).

No entanto, o valor do  $gap$  experimental não pode ser obtido ainda, pois aumentando o valor de  $U$  os elétrons  $f$  ficam abaixo dos elétrons  $p$  do Se e, conseqüentemente, o valor do  $gap$  é insensitivo a uma mudança no valor de  $U$  para os elétrons  $f$ . A inclusão de termos de  $U$  adicionais que envolvem elétrons fortemente interagentes foi utilizada e valores de  $gap$  de energia foram obtidos de acordo com resultados experimentais.

Resultados recentes (ALAY-E-ABBAS et al., 2013) mostram que a estrutura de bandas do EuSe e do EuTe não são bem descritas se o valor experimental de  $U_{f-exp}$  junto

com a correção de auto-interação (do inglês, Self Interaction Correction) for utilizada. A correção SIC é usada para restaurar a descontinuidade do potencial de um elétron para o exato funcional da densidade e tem fornecido bons resultados para compostos que envolvem terras raras em nitretos (AERTS et al., 2004). Resultados melhorados são obtidos quando os valores de  $U$  para os elétrons  $f$  e  $d$  do átomo de Eu são tratados como parâmetros (SHI et al., 2008).

No caso de uso do GGA com parametrização de Wu e Cohen (WU; COHEN, 2006) junto com o valor de  $U_{f-exp}$  o valor do *gap* indireto ao longo de  $\Gamma - X$  foi subestimado enquanto que o uso do GGA de Engel e Vosko (ENGEL; VOSKO, 1993) superestima o valor deste *gap*.

Os autores Engel e Vosko apresentam que o valor do *gap* experimental para o EuSe e EuTe pode ser obtido usando o valor de  $U$  para os elétrons  $f$  do Eu. Com o funcional GGA de Wu e Cohen e usando valores de  $U_d < U_f$  ou  $U_d > U_f$  um correto valor do *gap* foi obtido. No entanto, isso fez com que os elétrons  $f$  ficassem abaixo dos elétrons  $p$  do Se, ou seja formando o topo da banda de valência, o que está em contradição com o experimento.

Para o EuSe usando um valor de  $U_f = 7,5$  eV junto do GGA de Engel e Vosko, foi obtido um *gap* de 1,88 eV, que é próximo do valor experimental 1,78 eV. Entretanto, essa mesma metodologia (mesmo GGA e mesmo valor de  $U_f$ ) não forneceu um bom *gap* para o EuTe. O *gap* obtido para o EuTe foi de 1,66 eV, bem abaixo do *gap* experimental de 2,00 eV. Além disso, o *gap* do EuTe foi praticamente insensitivo as mudanças de  $U_f$  e não se aproximou do valor experimental. Contudo, dentro da metodologia do DFT+ $U$ , esse foi o melhor resultado possível obtido para o *gap* do EuSe e do EuTe.

A inclusão de valores de  $U$  que fazem com que os elétrons  $p$  do Se sejam deslocados para mais baixas energias e, conseqüentemente, fornecendo um aumento no valor do *gap* é problemática se pensarmos que temos estados do tipo bandas (estados  $p$  do Se) que devem ser insensitivos ao termo  $U$  que é um termo local. Assim, nos nossos cálculos decidimos utilizar um único valor de  $U$  que foi de 6,9 eV e, somente, para os elétrons que são provenientes do átomo de Eu.

Cabe ressaltar que similar ao caso do PbSe e PbTe funcionais híbridos podem ser utilizados para corrigir o *gap*. Para o EuSe Schenk e colaboradores (SCHENK et al., 2008) usando o funcional híbrido HSE (HEYD; SCUSERIA; ERNZERHOF, 2003), que mistura Hartree-Fock para o cálculo exato do termo de troca junto com a DFT para a correlação, o *gap* obtido foi de apenas 0,7 eV, no entanto ao utilizar HSE+ $U$  com  $U = 4,9$  eV e  $J = 0,7$  eV um *gap* de 1,9 eV que é praticamente igual ao valor experimental, foi obtido.

Como apresentamos anteriormente iniciamos a descrição do EuSe e EuTe pela DFT padrão, ou seja, com a GGA para o termo de troca e correlação, sem a interação spin-órbita e sem o termo de  $U$  do modelo de Hubbard. O cálculo da estrutura de bandas estão apresentados nas figuras 3.6 e 3.7 para o EuSe e EuTe, respectivamente. Como pode ser observado nas figuras 3.6 (a) e 3.7 (a) a descrição é completamente insatisfatória, pois o sistema nem mesmo apresenta características semicondutoras.

Em seguida, adicionamos aos cálculos a dependência com spin-órbita, ou seja, o sistema não apresenta uma polarização de spin. Obtivemos apenas um desdobramento dos níveis de spin, mas o sistema continua com características metálicas. Isso pode ser observado nas figuras 3.6 (b) e 3.7 (b). Com a inclusão da interação  $U$  do modelo de Hubbard um sistema semicondutor foi obtido. Podemos perceber essa característica semicondutora nas figuras 3.6 (c) e 3.7 (c). No entanto, como estamos interessados no PbSe e PbTe cujas propriedades são governadas pela interação spin-órbita temos,

também, que adicionar esse termo aos cálculos. Isso foi feito em nossos cálculos e os resultados estão apresentados nas figuras 3.6 (d) e 3.7 (d).

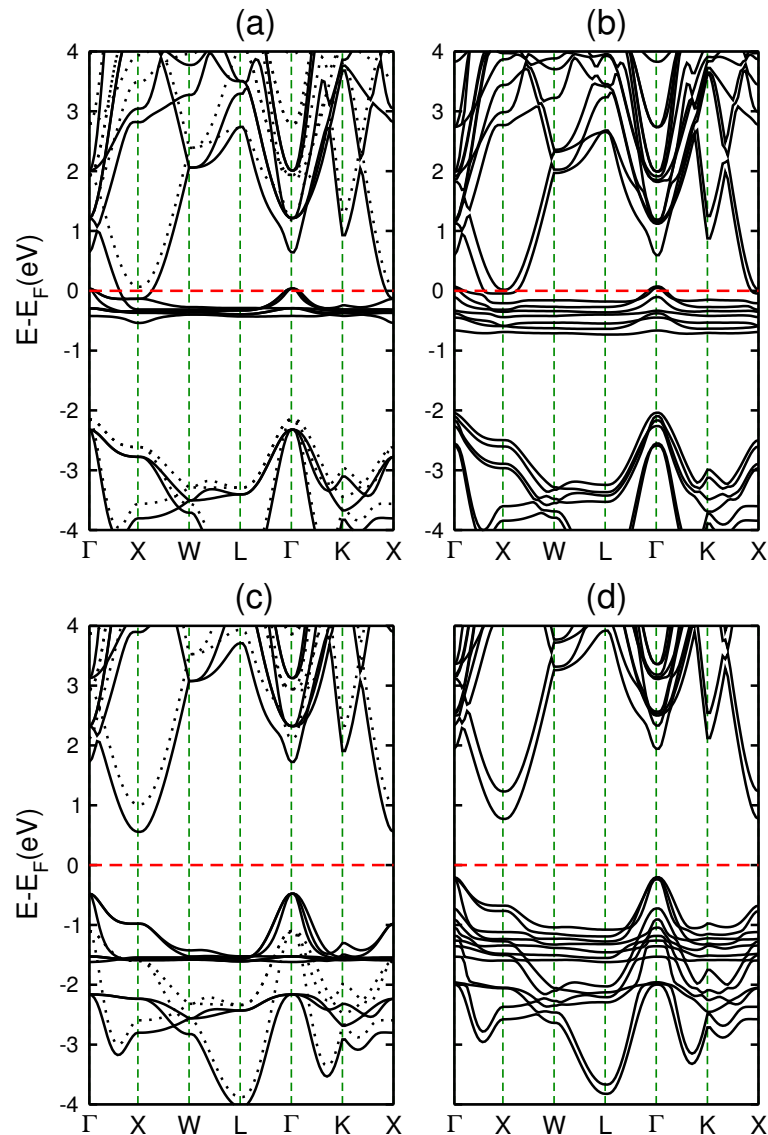


Figura 3.6 – Estrutura de bandas para o cristal de EuSe. Em (a) EuSe, (b) EuSe com o termo de interação spin-órbita, (c) EuSe com termo adicional U e em (d) EuSe com o termo de interação spin-órbita e o termo adicional U. A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.

Como pode ser observado nas figuras 3.6 (c) e 3.7 (C) temos um sistema semicondutor de *gap* indireto, em que o VBM (do inglês, *Valence Band Maximum*) está no ponto  $\Gamma$  e o CBM (do inglês, *Conduction Band Minimum*) no ponto X. Os valores de *gap* são de 1,03 eV para o EuSe e de 0,86 eV para o EuTe.

Esses valores de *gap* estão abaixo do experimental que são de 2,00 eV para o EuSe e de 2,40 eV para o EuTe (MAUGER; GODART, 1986). No entanto, estão em acordo com o que é descrito na literatura de que a DFT subestima o valor do *gap* para sistemas semicondutores.



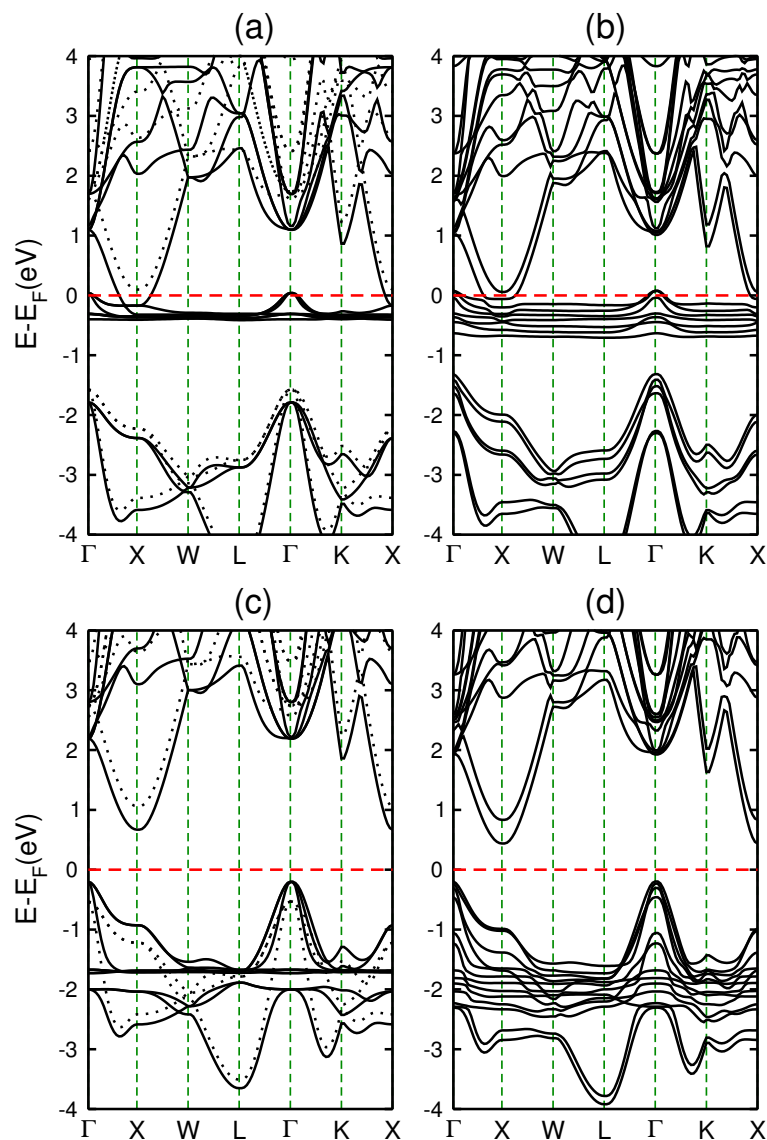


Figura 3.7 – Estrutura de bandas para o cristal de EuTe. Em (a) EuTe, (b) EuTe com o termo de interação spin-órbita, (c) EuTe com termo adicional U e em (d) EuTe com o termo de interação spin-órbita e o termo adicional U. A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.

Cabe aqui ressaltar duas observações: (i) nossos cálculos para o EuSe e EuTe estão em acordo com a literatura, e (ii) temos uma razoável descrição dos elétrons  $4f$  do átomo de Eu, que é fundamental quando estudamos a parte eletrônica de impureza de Eu em PbSe e PbTe, objetivo principal desta dissertação.

## 4 IMPUREZA DE Eu EM PbSe E PbTe

Para estudarmos uma impureza em um cristal é necessário que tenhamos uma célula unitária maior possível para evitarmos a interação entre defeitos. Contudo, isso nem sempre é possível devido a grande demanda computacional. Neste trabalho é utilizado uma célula unitária composta por 64 átomos (32 átomos de Pb e 32 átomos de Se ou Te). Quando um átomo de chumbo é substituído por um átomo de európio (impureza) nos cristais de PbSe e PbTe é formado o defeito nas estruturas, como ilustra na figura 4.1.

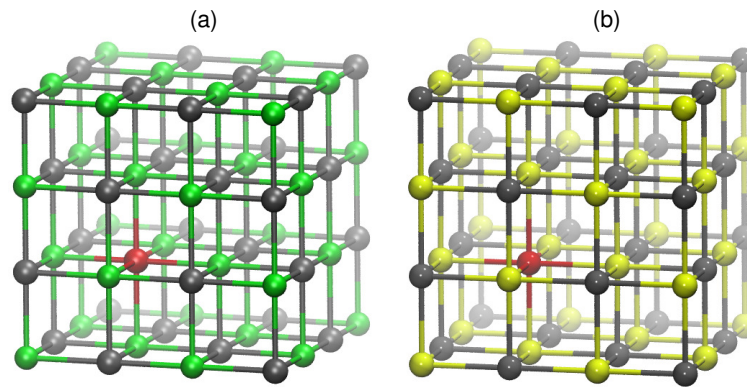


Figura 4.1 – Estrutura cristalina do tipo *rock salt* para o PbSe e PbTe. Em (a) o cristal de PbSe com a impureza substitucional do Eu no sítio do Pb. Em (b) o cristal de PbTe com a impureza substitucional do Eu no sítio do Pb. As esferas na cor cinza representam os átomos de Pb, as esferas na cor verde os átomos de Se, as esferas na cor amarela os átomos de Te e a esfera na cor vermelha o átomo de Eu.

A célula descrita na figura 4.1 é uma célula cúbica simples (SC) com parâmetro de rede de 12.400 Å para o PbSe e de 13.106 Å para o PbTe, ou seja, 2 vezes o parâmetro da célula padrão (tabela 3.1). Com isso, os defeitos estarão com uma distância entre eles de 12.40 Å e de 13.106 Å para o cristal de PbSe e PbTe, respectivamente, o que significa que se existir uma interação essa deve ser pequena.

Uma vez definida a célula a ser utilizada foi decidido por introduzir a impureza de európio (Eu) em um sítio de Pb ou Se no caso do cristal de PbSe ou no sítio de Pb ou Te para o cristal de PbTe. As energias de formação para os cristais de PbSe e PbTe dopados com Eu foram calculadas pela expressão:

$$E_{Form} = E_T[bulk + Eu_x] - E_T[bulk] - \mu_{Eu} + \mu_x \quad (4.1)$$

em que  $E_T[bulk + Eu_x]$  é a energia total do cristal com impureza de Eu,  $E_T[bulk]$  é a energia total do sistema pristino,  $\mu_{Eu}$  é o potencial químico do Eu e  $\mu_x$  é o potencial químico do átomo substituído.

Tabela 4.1 – Energias de formação ( $E_{Form}$ ) para os defeitos de Eu em PbSe e PbTe.

Estrutura	Defeito	$E_{Form}$ (eV)
PbSe:Eu	$Eu_{Pb}$	3,44
	$Eu_{Se}$	10,82
PbTe:Eu	$Eu_{Pb}$	3,53
	$Eu_{Te}$	9,84

Para calcular as energias de formação foi necessário utilizar os potenciais químicos dos átomos de Eu, Pb, Se e Te. Esses valores foram obtidos através da energia por átomo do sistema mais estável descrito na literatura (WICKOFF, 1966). Os valores podem ser observados na tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Potenciais químicos ( $\mu$ ) dos átomos de Eu, Pb, Se e Te.

Potencial Químico	Valor (eV)
$\mu_{Eu}$	-10,79
$\mu_{Pb}$	-3,83
$\mu_{Se}$	-3,38
$\mu_{Te}$	-3,25

Note que como estamos utilizando o potencial químico ( $\mu$ ) dos átomos de Eu em sua fase mais estável, significa que o sistema é considerado rico em Eu, ou seja, essa energia de formação ( $E_{Form}$ ) deve ser considerada como um limite superior da energia de formação ( $E_{Form}$ ) de uma impureza substitucional de Eu em cristais de PbSe e PbTe.

Como pode ser observado na tabela 4.1 a energia de formação ( $E_{Form}$ ) de  $Eu_{Pb}$  é consideravelmente inferior a do  $Eu_{Se}$  ou  $Eu_{Te}$ . Esse resultado indica que a impureza de Eu muito dificilmente será encontrada em sítios de Se ou Te, mas sim em sítios de Pb.

Outra informação relevante é que o  $Eu_{Pb}$  o átomo de Eu praticamente não se deslocou em relação a sua posição inicial (sítio do Pb). Isso não é surpreendente uma vez que o Eu no sítio do Pb terá a mesma vizinhança que nos cristais de EuSe e EuTe.

O que percebemos é que os átomos de Se (para o Eu em PbSe) e os átomos de

Te (para o Eu no PbTe) que compõem a primeira vizinhança do Eu é que deslocam-se ligeiramente de suas posições no processo de obtenção da geometria de estabilização.

Contudo, a mudança de posição é muito pequena (cerca de 1%) o que está de acordo com o fato do PbSe e PbTe terem praticamente o mesmo parâmetro de rede quando comparados ao EuSe e o EuTe, respectivamente.

Dessa maneira, caracterizamos a geometria e a estabilidade energética do Eu nas propriedades estruturais do cristal de PbSe e PbTe. No próximo tópico iremos analisar a influência desses defeitos nas estruturas de bandas e nas densidades de estados para  $Eu_{Se}$  e  $Eu_{Te}$ , entretanto a discussão ficará restrita ao caso do  $Eu_{Pb}$  tanto para o PbSe quanto para o PbTe.

#### 4.1 Propriedades Eletrônicas

Na figura 4.2 apresentamos a densidades de estados eletrônicos (DOS) para o  $Eu_{Pb}$  no cristal de PbSe obtido utilizando a célula unitária descrita anteriormente e a metodologia apresentada no capítulo anterior (DFT+U+SO).

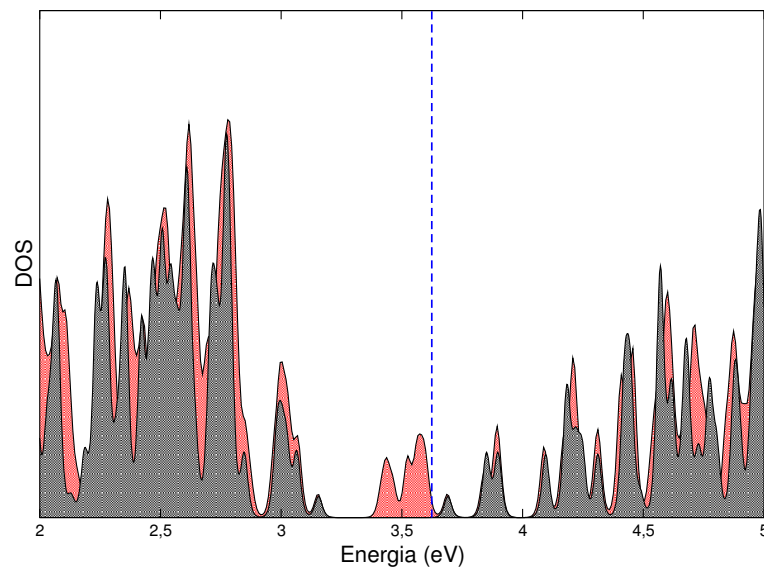


Figura 4.2 – Densidades de estados eletrônicos (DOS) para os cristais de PbSe e  $PbSe:Eu_{Pb}$ . A curva preenchida em vermelho representa a DOS para o sistema com defeito e a curva preenchida em cinza representa a DOS para o cristal sem defeito. A linha tracejada em azul representa o nível de Fermi.

Para encontrarmos a localização destes níveis podemos utilizar a DOS projetada (PDOS). Isto foi feito e os resultados estão na figura 4.3.

Como pode ser observado os quatro níveis de defeitos ( $V_1$  a  $V_4$ ) na estrutura de bandas são provenientes dos elétrons  $4f$  dos átomos de Eu. Na figura de PDOS observa-se uma densidade de estados dos níveis  $4f$  do Eu que estão cerca de 1,0 eV abaixo do nível de Fermi. Para analisar a localização dos níveis  $V_1$  a  $V_4$  construímos também a densidade de carga para os níveis no ponto R da zona de Brillouin.

Isso está apresentado na figura 4.4. Observa-se nesta figura que os níveis  $V_1$  e  $V_2$  estão fortemente localizados no átomo de Eu, enquanto que os níveis  $V_3$  e  $V_4$  apresentam

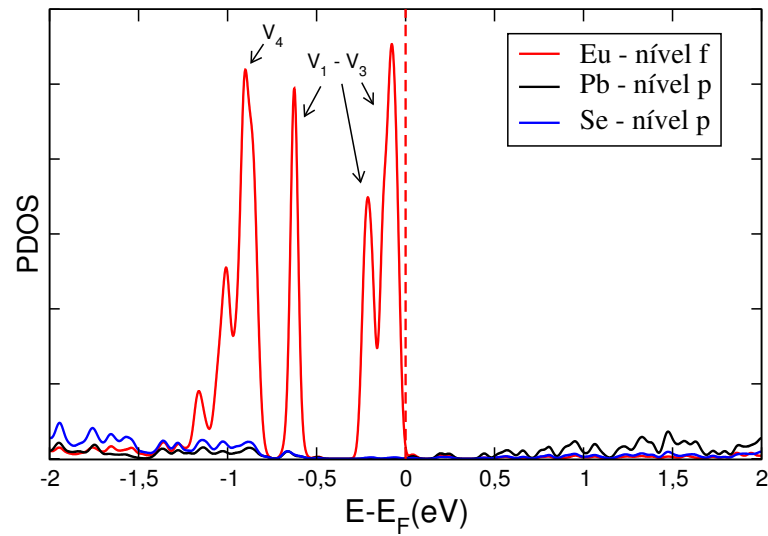


Figura 4.3 – Densidades de estados projetadas (PDOS) para o cristal de  $\text{PbSe:Eu}_{\text{Pb}}$ . A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.

uma dispersão maior.

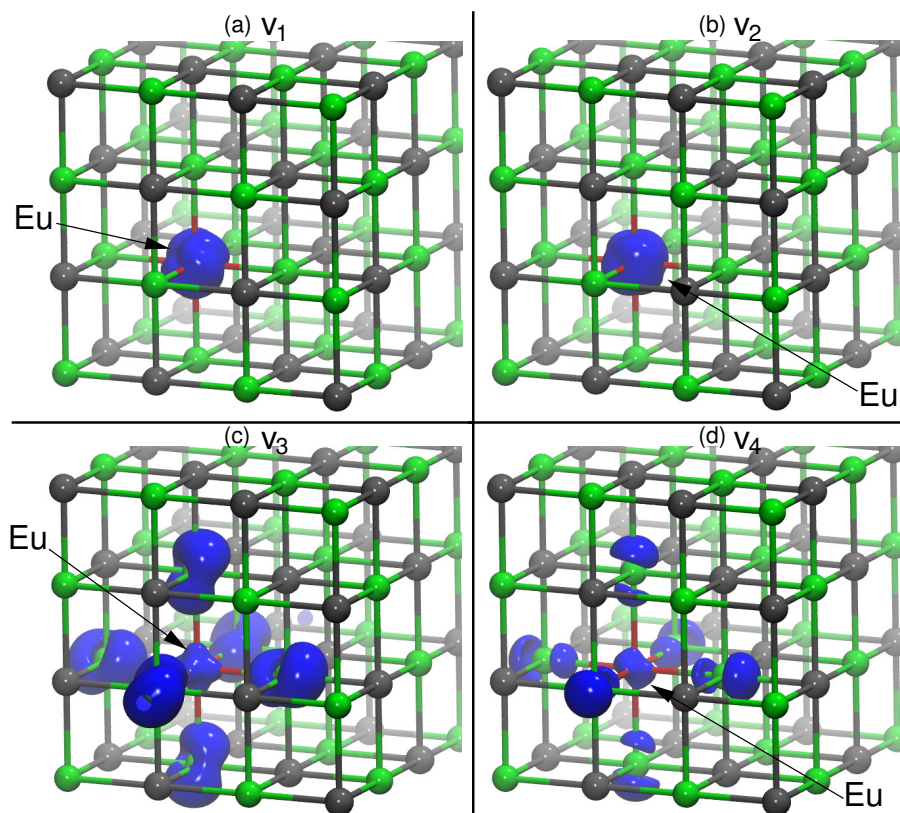


Figura 4.4 – Densidade de carga (LDOS em azul) para os níveis de defeitos  $V_1$  a  $V_4$ . Em (a) representa a LDOS para o nível de defeito  $V_1$ , em (b) representa a LDOS para o nível de defeito  $V_2$ , em (c) representa a LDOS para o nível de defeito  $V_3$  e em (d) representa a LDOS para o nível de defeito  $V_4$ . Os átomos de Pb são representados por esferas cinzas e os átomos de Se por esferas verdes.

Como pode ser observado na DOS quando comparamos a DOS do sistema com

defeito (região em vermelho) com a DOS do sistema pristino ou não dopado (região em cinza) observa-se uma densidade de estados no *gap* quando da dopagem. Esses estados estão ocupados e localizam-se próximos ao fundo da banda de condução.

Esses estados podem também ser observados se construirmos a estrutura de bandas com defeito (figura 4.5). Na estrutura de bandas observa-se que existem quatro níveis adicionais próximos ao *gap* quando da dopagem. Um dos níveis chamamos de  $V_4$  e está ressonante com a banda de valência enquanto que os outros três níveis estão próximos ou ressonantes com o fundo da banda de condução.

O fato desses estados estarem ressonantes com a banda de condução em nossos cálculos deve ser analisado com cautela, pois estamos trabalhando com a DFT que subestima o valor do *gap* e se utilizamos uma correta metodologia para a descrição do *gap* este será alargado, e com isso os níveis de defeito muito provavelmente não estarão em ressonância com a banda de condução, ou seja, estarão no *gap* como indica a DOS.

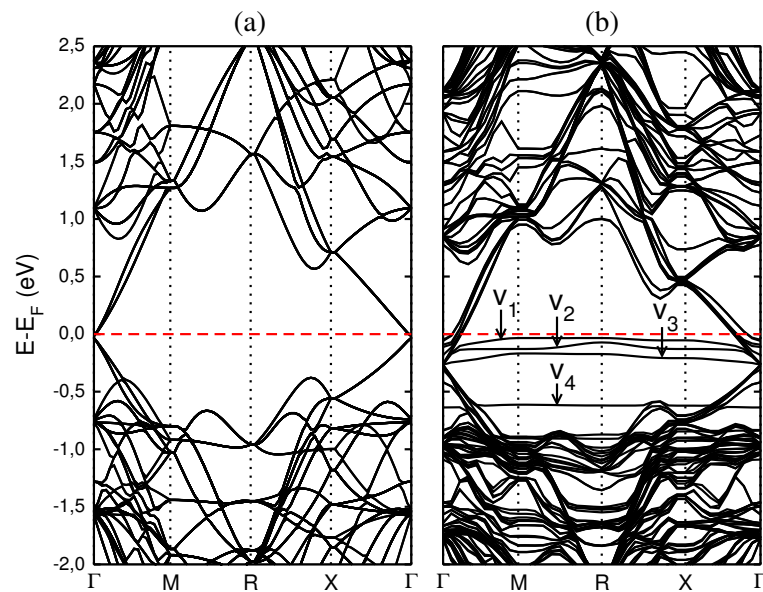


Figura 4.5 – Em (a) estrutura de bandas para o cristal de PbSe e em (b) estrutura de bandas para o cristal de PbSe: $Eu_{Pb}$ . A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.

Esse resultado para o  $Eu_{Pb}$  em PbSe mostra que este não deve ser um bom dopante se desejarmos utilizar o PbSe como material para dispositivo termoelétrico, pois como é conhecido a melhora da eficiência termoelétrica de um material está associado com um aumento na DOS no topo da banda de valência em semicondutores do tipo p ou no fundo da banda de condução para semicondutores do tipo n (AHMAD et al., 2006).

Dessa maneira, no caso do  $Eu_{Pb}$  no cristal de PbSe isso não ocorre, mas o que se observa são níveis no *gap* o que não irá aumentar a eficiência termoelétrica.

Utilizando o mesmo procedimento para o PbTe dopado com Eu no sítio do Pb inicialmente construímos a DOS, figura 4.6.

Nesta figura podemos observar que a densidade de estados possui uma grande contribuição do defeito no topo da banda de valência. Para encontrar a origem destes estados construímos a PDOS, figura 4.7. Na figura da PDOS observa-se que esses estados são provenientes dos elétrons  $4f$  do átomo de Eu.

Analisando a estrutura de bandas, figura 4.8, observa-se três níveis ( $V_1$ ,  $V_2$  e  $V_3$ ) que apresentam pequena dispersão na zona de Brillouin e estão ressonantes com

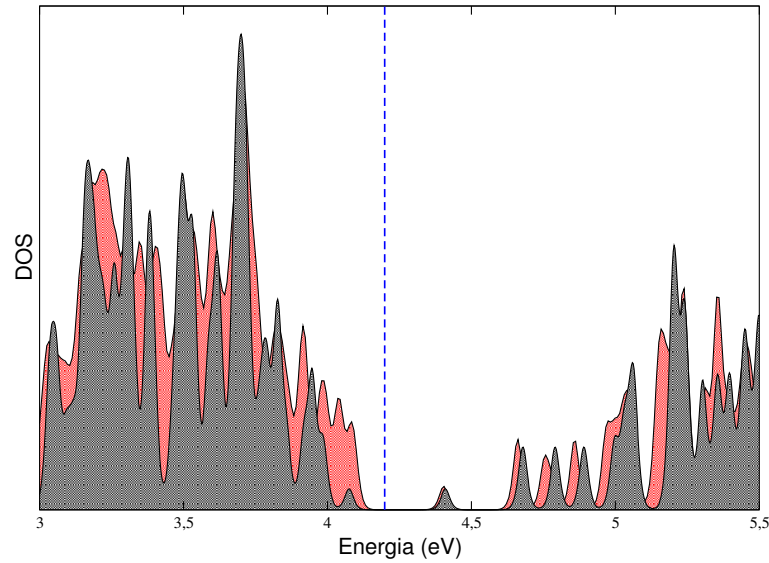


Figura 4.6 – Densidades de estados eletrônicos (DOS) para os cristais de PbTe e PbTe:Eu<sub>Pb</sub>. A curva preenchida em vermelho representa a DOS para o sistema com defeito e a curva preenchida em cinza representa a DOS para o cristal sem defeito. A linha tracejada em azul representa o nível de Fermi.

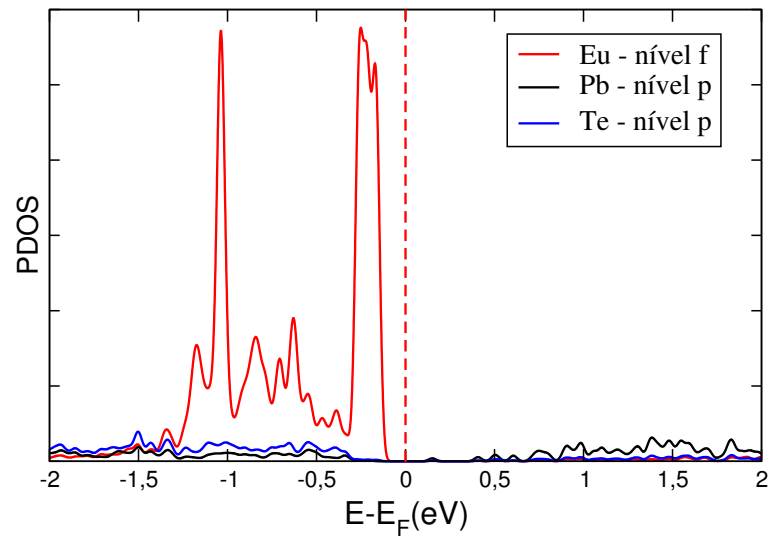


Figura 4.7 – Densidades de estados projetadas (PDOS) para o cristal de PbTe:Eu<sub>Pb</sub>. A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.

a banda de valência, o que está de acordo com a DOS e a PDOS.

Esses resultados obtidos para o Eu<sub>Pb</sub> no cristal de PbTe são ligeiramente similares ao Eu<sub>Pb</sub> em PbSe, contudo as propriedades termoelétricas deverão ser muito diferentes.

Para o PbTe a dopagem com Eu<sub>Pb</sub> irá aumentar a DOS próximo ao topo da banda de valência. Com isso, se o nível de Fermi estiver localizado nessa região (semicondutor do tipo p) teremos um aumento da DOS nas imediações do nível de Fermi o que irá acarretar em um aumento na eficiência termoelétrica do material (AHMAD et al., 2006).

Portanto, a partir dos nossos resultados podemos concluir que o Eu<sub>Pb</sub> é um bom dopante para PbTe aumentando a sua eficiência termoelétrica. Entretanto, a mesma eficiência não pode ser dita para o cristal de PbSe.



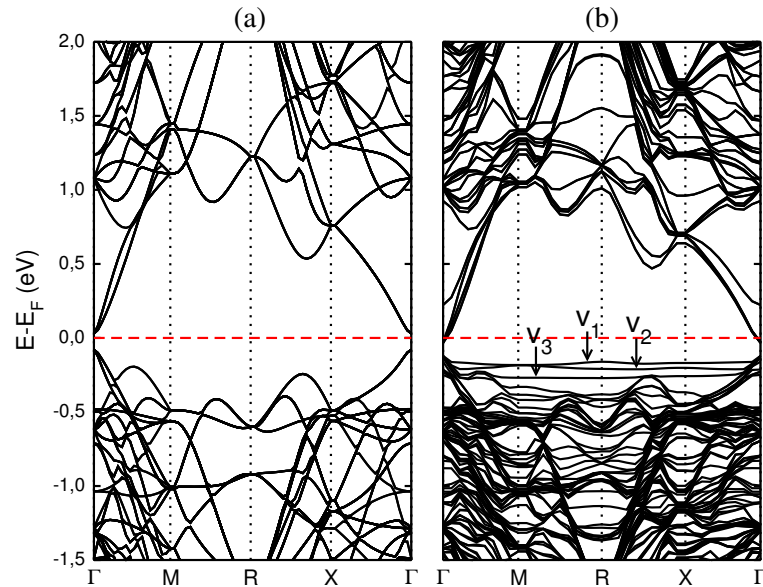


Figura 4.8 – Em (a) estrutura de bandas para o cristal de PbTe e em (b) estrutura de bandas para o cristal de PbTe:Eu<sub>Pb</sub>. A linha tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.

## 4.2 Propriedades Magnéticas

Como foi apresentado na introdução o fato do európio (Eu) ser um átomo magnético pode fazer com que os cristais de PbSe e PbTe dopados com Eu apresentem propriedades magnéticas. De fato, nossos cálculos mostram que quando temos Eu<sub>Pb</sub> tanto o cristal de PbSe como o cristal de PbTe apresentam um momento magnético de  $1,0 \mu_B$ , em que  $\mu_B$  é o magneto de Bohr.

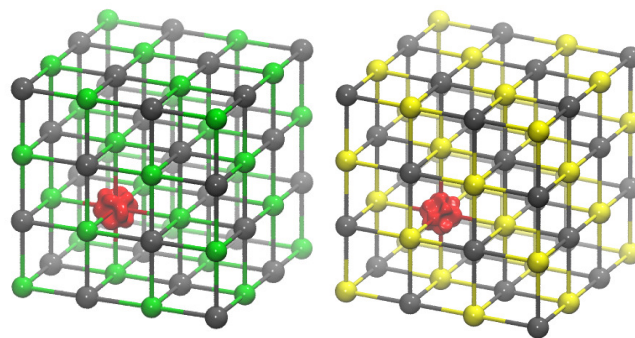


Figura 4.9 – Densidades de cargas (LDOS em vermelho) para PbSe:Eu<sub>Pb</sub> e PbTe:Eu<sub>Pb</sub>. Em (a) para o átomo de európio no cristal de PbSe e em (b) para o átomo de európio no cristal de PbTe. Os átomos de Pb são representados por esferas cinzas, os átomos de Se por esferas verdes e os átomos de Te por esferas amarelas.

Isto significa que a dopagem com Eu pode não ser útil apenas para aumentar a eficiência termoelétrica, mas também para deixar esses semicondutores com propriedades magnéticas.



Para analisar a localização do momento magnético fizemos a análise da diferença na densidade de carga (LDOS) de elétrons up e elétrons down ( $\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}$ ). Esses resultados estão apresentados na figura 4.9, sendo a parte (a) para o  $\text{PbSe:Eu}_{\text{Pb}}$  e na parte (b) para o  $\text{PbTe:Eu}_{\text{Pb}}$ . Como pode ser observado nessas figuras o momento magnético é fortemente localizado no átomo de Eu tanto no  $\text{PbSe:Eu}_{\text{Pb}}$  quanto no  $\text{PbTe:Eu}_{\text{Pb}}$ .

Para concluir, fizemos o plot da DOS para elétrons up (DOS-up) e para elétrons down (DOS-down) e, também, a diferença entre os elétrons up e os elétrons down. Os resultados estão apresentados nas figuras 4.10 e 4.11 para o sistema  $\text{PbSe:Eu}_{\text{Pb}}$  e  $\text{PbTe:Eu}_{\text{Pb}}$ , respectivamente.

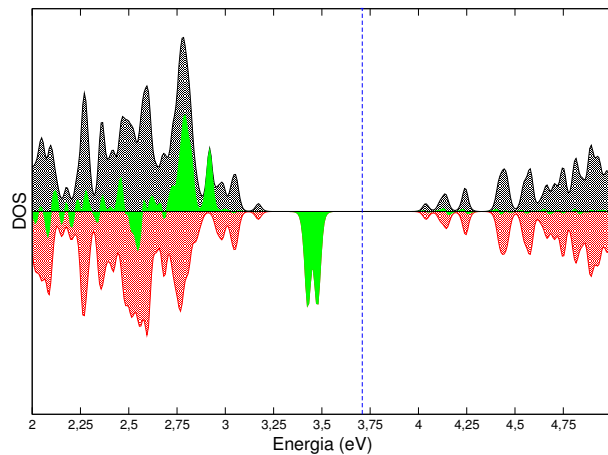


Figura 4.10 – Densidades de estados eletrônicos (DOS) para o sistema  $\text{PbSe:Eu}_{\text{Pb}}$ . A curva em preto representa os elétrons up (DOS-up), a curva em vermelho os elétrons down (DOS-down) e a curva em verde a diferença entre os elétrons up e down. A linha tracejada em azul representa o nível de Fermi.

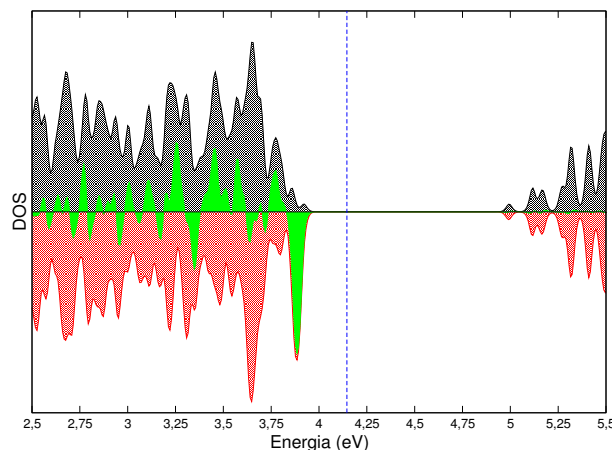


Figura 4.11 – Densidades de estados eletrônicos (DOS) para o sistema  $\text{PbTe:Eu}_{\text{Pb}}$ . A curva em preto representa os elétrons up (DOS-up), a curva em vermelho os elétrons down (DOS-down) e a curva em verde a diferença entre os elétrons up e down. A linha tracejada em azul representa o nível de Fermi.

Como pode-se observar nessas figuras, novamente existe uma diferença entre os sistemas com defeito. No sistema  $\text{PbSe:Eu}_{\text{Pb}}$  temos uma densidade de elétrons down na *gap*, enquanto que no  $\text{PbTe:Eu}_{\text{Pb}}$  existe uma densidade de elétrons down superior a elétrons up nas imediações do topo de valência.

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho investigamos qual a melhor metodologia para estudar as impurezas de európio (Eu) em semicondutores de seleneto de chumbo (PbSe) e telureto de chumbo (PbTe). Inicialmente estudamos o PbSe e o PbTe sem a impureza e observamos que para uma boa descrição do PbSe e do PbTe usando a teoria do funcional da densidade (DFT) é essencial a inclusão das correções relativísticas através da interação spin-órbita.

Em seguida buscamos uma metodologia adequada para descrever os elétrons  $f$  do Eu que são fortemente localizados. Uma vez que o Eu irá fazer ligações com o selênio (Se) quando substituir o chumbo (Pb) no PbSe e com o telúrio (Te) no PbTe procuramos uma metodologia usando a DFT que fosse adequado para a descrição de cristais a base de európio (EuSe e EuTe). Observamos que é necessário correções à DFT para que possamos ter uma boa descrição para elétrons  $f$  que são altamente localizados. Observamos que a teoria DFT+U, em que  $U$  é proveniente da teoria de muitos corpos do modelo de Hubbard é eficiente para uma boa descrição dos elétrons  $f$ , além de deixar a parte computacional acessível.

Uma vez definida a metodologia nossos resultados para a energia de formação mostraram que o Eu é mais estável quando estiver em sítios de Pb, tanto no cristal de PbSe como no cristal de PbTe. O Eu fica na posição do Pb e os primeiros vizinhos (Se ou Te) é que se deslocam ligeiramente de suas posições cristalinas.

Quando o Eu se encontra no sítio de Pb a análise da parte eletrônica mostra que no PbSe há níveis no *gap* provenientes dos elétrons  $4f$  do Eu, enquanto que no PbTe esses níveis estão ressonantes com o topo da banda de valência. Essa análise permite concluir que o  $E_{u_{Pb}}$  em PbTe deverá aumentar a eficiência termoelétrica de um dispositivo a base de PbTe dopado com Eu. Todavia, o mesmo não pode ser afirmado para o  $E_{u_{Pb}}$  em PbSe.

Com relação a parte magnética observa-se um momento magnético de  $1,0 \mu_B$  tanto no cristal de PbSe como no cristal de PbTe quando dopados com Eu. Esse momento magnético é localizado no átomo de európio em ambos cristais. Isso permite concluirmos que a dopagem com európio nos cristais de PbSe e PbTe pode deixar esses sistemas semicondutores com propriedades magnéticas.

A partir dos dados acima descritos podemos afirmar que o Eu tanto em PbSe quanto no PbTe irá ser um bom dopante para otimizar as propriedades eletrônicas, termoelétricas e magnéticas desses semicondutores. Esses cálculos de primeiros princípios muito provavelmente irão contribuir para que os ensaios experimentais possam produzir amostras de PbSe e PbTe dopados com Eu de muita boa qualidade e com grandes aplicações tecnológicas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AERTS, C. M.; STRANGE, P.; HORNE, M.; TEMMERMAN, W. M.; SZOTEK, Z.; SVANE, A. Half-Metallic to Insulating Behavior of Rare-Earth Nitrides. **Physical Review B**, v. 69, p. 0451151–0451156, 2004.

AHMAD, S.; MAHANTI, S. D.; HOANG, K.; KANATZIDIS, M. G. Ab initio Studies of the Electronic Structure of Defects in PbTe. **Physical Review B**, v. 74, p. 1552051–15520513, 2006.

ALAY-E-ABBAS, S. M.; YOUNAS, S.; HANIF, S.; SHARIF, M.; HUSSAIN, I.; ABBAS, S. M. G.; SHAUKAT, A. Structural, Electronic, Magnetic and Optical Properties of Ferromagnetic Pb<sub>1-x</sub>EuxSe and Pb<sub>1-x</sub>EuxTe Alloys (x=0; 0,25; 0,50; 0,75 and 1). **International Journal of Modern Physics B**, v. 27, p. 13501001–135010017, 2013.

ANDERSON, P. W. Localized Magnetic States in Metals. **Physical Review**, v. 124, p. 41–53, 1961.

ANISIMOV, V. I.; SOLOVYEV, I. V.; KOROTIN, M. A. Density-Functional Theory and NiO Photoemission Spectra. **Physical Review B**, v. 48, p. 16929–16934, 1993.

ANISIMOV, V. I.; ZAAENEN, J.; ANDERSEN, O. K. Band Theory and Mott Insulators: Hubbard U Instead of Stoner I. **Physical Review B**, v. 44, p. 943–954, 1991.

ARFKEN, G.; WEBER, H. **Física Matemática: Métodos Matemáticos para Engenharia e Física**, 6<sup>o</sup> ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2007.

BLÖCHL, P. E. Projector Augmented-Wave Method. **Physical Review B**, v. 50, p. 17953–17979, 1994.

BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. **Annalen der Physik**, v. 389, p. 457–484, 1927.

CAPELLE, K.; JUNIOR, V. L. C. Density Functionals and Model Hamiltonians: Pillars of Many-Particle Physics. **Physics Reports**, v. 528, p. 91–159, 2013.

DORNHAUS, R.; NIMTZ, G.; SCHLICHT, B. **Narrow-gap Semiconductors**. Berlin: Springer-Verlag, 1985.

DUDAREV, S. L.; BOTTON, G. A.; SAVRASOV, S. Y.; HUMPHEYS, C. J.; SUTTON, A. P. Electron-Energy-Loss Spectra and the Structural Stability of Nickel Oxide: An LSDA+U Study. **Physical Review B**, v. 57, p. 1505–1509, 1998.

ENGEL, E.; VOSKO, S. H. Exact Exchange-Only Potentials and the Virial Relation as Microscopic Criteria for Generalized Gradient Approximations. **Physical Review B**, v. 47, p. 13164–13174, 1993.

FERMI, E. Eine Statistische Methode zur Bestimmung Einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des Periodischen systems der Element. **Zeitschrift für Physik**, v. 48, p. 73–79, 1928.

GRÜNEIS, A.; HUMMER, K.; MARSMAN, M.; KRESSE, G. Nonlinear Behavior of the Band Gap of  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Se}$  from First Principles. **Physical Review B**, v. 78, p. 1651031–1651038, 2008.

GUNNARSSON, O.; SCHÖNHAMMER, K. Density-Functional Treatment of an Exactly Solvable Semiconductor Model. **Physical Review Letters**, v. 56, p. 1968–1971, 1986.

GUNNARSSON, O.; SCHÖNHAMMER, K.; NOACK, R. N. Density-Functional Theory on a Lattice: Comparison with Exact Numerical Results for a Model with Strongly Correlated Electrons. **Physical Review B**, v. 52, p. 2504–2510, 1995.

GUTZWILLER, M. C. Effect of Correlation on the Ferromagnetism of Transition Metals. **Physical Review Letters**, v. 10, p. 159–162, 1963.

HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-Conserving Pseudopotentials. **Physica Review Letters**, v. 43, p. 1494–1497, 1979.

HARRIS, J.; JONES, R. O. The Surface Energy of a Bounded Electron Gas. **Journal of Physics F: Metal Physics**, v. 4, p. 1170–1186, 1974.

HEIKENFELD, J.; GARTERA, M.; LEE, D. S.; BIRKHAHN, R.; STECKL, A. J. Red Light Emission by Photoluminescence and Electroluminescence from Eu-Doped GaN. **Applied Physics Letters**, v. 75, p. 1189–1191, 1999.

HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Hybrid Functionals Based on a Screened Coulomb Potential. **The Journal of Chemical Physics**, v. 118, p. 8207–8215, 2003.

HIROSAKI, N.; XIE, R.-J.; INOUE, K.; SEKIGUCHI, T.; DIERRE, B.; TAMURA, K. Blue-Emitting AlN: Eu<sup>2+</sup> Nitride Phosphor for Field Emission Displays. **Applied Physics Letters**, v. 91, p. 0611011–0611013, 2007.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, p. B864–B871, 1964.

HUBBARD, J. Electron Correlations in Narrow Energy Bands. **Proceedings the Royal of Society A**, v. 276, p. 238–276, 1963.

\_\_\_\_\_. "Electron Correlations in Narrow Energy Bands. II. The Degenerate Band Case. **Proceedings the Royal of Society A**, v. 277, p. 237–259, 1964.

\_\_\_\_\_. Electron Correlations in Narrow Energy Bands. III. An Improved Solution. **Proceedings the Royal of Society A**, v. 281, p. 401–419, 1964.

HUMMER, K.; GRÜNEIS, A.; KRESSE, G. Structural and Electronic Properties of Lead Chalcogenides from First Principles. **Physical Review B**, v. 75, p. 195211–195220, 2007.

JAYARAMAN, A.; SINGH, A. K.; CHATTERJEE, A.; DEVI, S. U. Pressure-Volume Relationship and Pressure-Induced Electronic and Structural Transformations in Eu and Yb Monochalcogenides. **Physical Review B**, v. 9, p. 2513–2520, 1974.

KANAMORI, J. Electron Correlation and Ferromagnetism of Transition Metals. **Progress of Theoretical Physics**, v. 30, p. 275–289, 1963.

KARCZEWSKI, G.; FURDYNA, J. K.; PARTIN, D. L.; THRUSH, C. N.; HEREMANS, J. P. Far-Infrared Investigation of Band-Structure Parameters and Exchange Interaction in  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  Films. **Physical Review B**, v. 46, p. 13331–13338, 1992.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, p. A1133–A1138, 1965.

KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient Iterative Schemes for Ab initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. **Physical Review B**, v. 54, p. 11169–11186, 1996.

KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio Molecular-Dynamics Simulation of the Liquid-Metal-Amorphous-Semiconductor Transition in Germanium. **Physical Review B**, v. 49, p. 14251–14269, 1994.

LACH-HAB, M.; PAPACONSTANTOPOULOS, D. A.; MEHL, M. J. Electronic Structure Calculations of Lead Chalcogenides  $\text{PbS}$ ,  $\text{PbSe}$ ,  $\text{PbTe}$ . **Journal Physics and Chemistry Solids**, v. 63, p. 833–841, 2002.

MADELUNG, O.; RÖSSLER, U.; SCHULZ, M. **Semiconductors: Group IV Elements, IV-VI and III-IV Compounds**. Berlin: Springer-Verlag, 2005.

MAUGER, A.; GODART, C. The Magnetic, Optical and Transport Properties of Representatives of a Class of Magnetic Semiconductors: The Europium Chalcogenides. **Physical Reports**, v. 141, p. 51–176, 1986.

MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. **Physical Review B**, v. 13, p. 5188–5192, 1976.

PARISER, R.; PARR, R. G. A Semi-Empirical Theory of the Electronic Spectra and Electronic Structure of Complex Unsaturated Molecules. I. **The Journal of Chemical Physics**, v. 21, p. 466–471, 1953.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v. 77, p. 3865–3868, 1996.

PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems. **Physical Review B**, v. 23, p. 5048–5079, 1981.

POPLE, J. A. Electron Interaction in Unsaturated Hydrocarbons. **Transactions of the Faraday Society**, v. 49, p. 1375–1385, 1953.

SCHENK, S.; DZIERZAWA, M.; SCHWAB, P.; ECKERN, U. Successes and Failures of Bethe Ansatz Density Functional Theory. **Physical Review B**, v. 78, p. 1651021–1651026, 2008.

SCHRÖDINGER, E. An Ondulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. **Physical Review**, v. 28, p. 1049–1070, 1926.

SCHÖNHAMMER, K.; GUNNARSSON, O. Discontinuity of the Exchange-Correlation Potential in Density Functional Theory. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 20, p. 3675–3689, 1987.

SHI, S. Q.; OUYANG, C. Y.; SHEN, Q. F. and J. Q.; TANG, W. H.; LI, C. R. Electronic Structure and Magnetism of EuX (X = O, S, Se and Te): A First-Principles Investigation. **A Letters Journal Exploring the Frontiers of Physics**, v. 83, p. 69001 p1–p5, 2008.

SLATER, J. C. Wave Functions in a Periodic Potential. **Physical Review**, v. 51, p. 846–851, 1937.

SOLOVYEV, I. V.; DEDERICHS, P. H.; ANISIMOV, V. I. Corrected Atomic Limit in the Local-Density Approximation and the Electronic Structure of d impurities in Rb. **Physical Review B**, v. 50, p. 16861–16871, 1994.

SUN, X.; ZHANG, Z.; DRESSELHAUS, M. S. Theoretical Modeling of Thermoelectricity in Bi Nanowires. **Applied Physics Letters**, v. 74, p. 4005–4007, 1999.

THOMAS, L. H. The Calculation of Atomic Fields. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 23, p. 542–548, 1927.

TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient Pseudopotentials for Plane-Wave Calculations. **Physical Review B**, v. 43, p. 1993–2006, 1991.

VANDERBILT, D. Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism. **Physical Review B**, v. 41, p. 7892–7895, 1990.

WICKOFF, R. W. G. **Crystal Structures**. New York: John Wiley, 1966.

WRASSE, E.; TORRES, A.; BAIERLE, R.; FAZZIO, A.; SCHMIDT, T. Artigo submetido. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2013.

WRASSE, E. O. **Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Termoelétricas de Nanofios de PbSe e PbTe**. 2013. Tese (Doutorado em Física) — Universidade Federal de Santa Maria, UFSM, 2013.

WRASSE, E. O.; BAIERLE, R. J.; FAZZIO, A.; SCHMIDT, T. First-Principles Study of Group III Impurity Doped PbSe: Bulk and Nanowire. **Physical Review B**, v. 87, p. 854281–854287, 2013.

WU, Z.; COHEN, R. E. More Accurate Generalized Gradient Approximation for Solids. **Physical Review B**, v. 73, p. 2351161–2351166, 2006.