



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

RAFAEL ALMEIDA BITTENCOURT

MAGNETISMO EM DIÓXIDO DE ESTANHO DOPADO
COM NÍQUEL

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SALVADOR, BA
SETEMBRO DE 2013

RAFAEL ALMEIDA BITTENCOURT

MAGNETISMO EM DIÓXIDO DE ESTANHO DOPADO
COM NÍQUEL

*Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de pós graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia como requisito parcial para a obtenção do grau de **mestre** em Física.*

Orientador: Prof. Dr. Jailton Souza de Almeida

SALVADOR-BA
SETEMBRO DE 2013

Para Pessoas Especiais:

À toda minha família que amo muito.

AGRADEÇO

Em primeiro lugar a Deus, por me dar tudo o que preciso e ainda mais.

Aos meus queridos e amados pais **Ielson** e **Rita**, por tudo o que tem feito por mim na minha vida.

Aos meus irmãos **Vanessa** e **Gabriel** por aguentarem meu estresse ao longo destes anos.

Aos meus amigos **Vitor**, **Ingo**, **Leonardo**, **Bruno** do peito que considero como irmãos por todo apoio e amizade indescritíveis.

A **Marília** por tudo que fez por mim.

Ao meu orientador, professor Dr. **Jailton Souza de Almeida**, pela orientação, apoio e paciência comigo durante este período de graduação e mestrado.

A todos os meus colegas e amigos, estudantes, funcionários e professores do Instituto de Física, por tudo.

A grande equipe do LaPO, pela criação e manutenção deste grande ambiente de trabalho em equipe, coleguismo e apoio logístico.

Aos professores Dr's. **Antônio Ferreira da Silva**, **Iuri Muniz Pepe**, **Denis Gilbert Francis David**, **Marcus Vinicius Santos da Silva** pela grande contribuição à minha formação.

A meus amigos da UFBA **Kelly**, **Rafael**, **Jamile**, **Lilian**, **Alice**, **Pedro**, **Vitinho**, **Marcelo**, **Tiago**, **Cândida**, **Jéssica**, **Zé Luis** e muitos outros.

Finalmente, agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

"A maior necessidade do mundo é de homens - homens que se não comprem nem se vendam; (...) homens cuja consciência seja tão fiel ao dever como a bússola o é ao pólo; homens que permaneçam firmes pelo que é reto, ainda que caiam os céus."

(Ellen White, Educação, pag 57)

Resumo

Neste trabalho as propriedades eletrônicas e magnéticas do dióxido de estanho dopado com átomos de níquel foram investigados teoricamente utilizando cálculos via primeiros-princípios no escopo da teoria do funcional da densidade (DFT) empregando o método do projetor de onda aumentada (PAW) como implementado no código VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package). Os efeitos de correlação e troca foram tratados dentro da aproximação do gradiente generalizado (GGA) e também incluindo o termo de Hubbard (GGA+U) ao hamiltoniano, o qual é útil para melhorar a descrição da localização dos estados d dos metais de transição. A fim de simular a dopagem, quatro supercélulas foram construídas com as seguintes concentrações de níquel: 25%, 12,5%, 6,25% e 3,125%. Para cada concentração de níquel, uma e duas vacâncias de oxigênio foram criadas e consideradas simultaneamente com a dopagem. Os cálculos consideraram ambas as configurações ferromagnética e antiferromagnética para cada concentração de níquel.

Os resultados mostram que dióxido de estanho dopado com níquel permanece não-magnético em todas as concentrações consideradas neste trabalho, o que é também observado em estudos anteriores. Isto é visto pela análise da estrutura eletrônica a qual mostra bandas iguais para ambos os canais de spin na densidade de estados (DOS) e também pela magnetização total por supercélula que fica completamente nula para todas as concentrações. Por outro lado, é observado que o ordenamento magnético do sistema é desencadeado pela criação de vacâncias de oxigênio nas supercélulas. Quando apenas uma vacância de oxigênio está presente na supercélula, a magnetização decresce ao diminuir a concentração de níquel. No caso de duas vacâncias de oxigênio, entretanto, o sistema torna-se magnético em todas as concentrações consideradas aqui e seu valor máximo de magnetização ($\sim 4,52 \mu_B$) aparece para 12,5% de níquel.

Quando o termo de Hubbard (GGA+U) é considerado, não há mudanças para o sistema sem vacâncias de oxigênio, isto é, o dióxido de estanho permanece não-magnético para todas as concentrações de níquel.

Abstract

In this work the electronic and magnetic properties of tin dioxide doped with nickel atoms were theoretically investigated by using first-principles calculations in the framework of density functional theory (DFT) employing the projector augmented wave (PAW) method as implemented in the Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP) code. The exchange and correlation effects were treated within the generalized gradient approximation (GGA) and also by including the Hubbard term (GGA+U) to the hamiltonian, which is useful to improve the description of the localization of d states in transition metal atoms. In order to simulate the doping, four supercells were built up with the following nickel concentrations: 25%, 12.5%, 6.25%, and 3.125%. For each nickel concentration, one and two oxygen vacancies were created and considered simultaneously with the doping. The calculations considered both the ferromagnetic and antiferromagnetic configurations for each nickel concentration.

The results show that tin dioxide doped with nickel remains non magnetic over the entire concentration range investigated in this work which is also observed by previous studies. This is seen by the analysis of the electronic structure which shows equally shaped bands for both spin channels in the density of states (DOS) and also by the total supercell magnetization which completely vanishes for all nickel concentrations. On the other hand, it is observed that the magnetic ordering of the system is triggered by the creation of oxygen vacancies in the supercells. For instance, when only one oxygen vacancy is present in the supercell, the magnetization value drops by decreasing nickel concentration. In the case of two oxygen vacancies, however, the system becomes magnetic at all concentrations considered here and its magnetization maximum value ($\sim 4.52 \mu_B$) appears at 12.5% of nickel.

When the Hubbard term (GGA+U) is considered, there are no changes for the system without oxygen vacancies, that is, tin dioxide remains non magnetic for all nickel concentrations.

Sumário

Agradecimento	ii
Resumo	iv
Abstract	v
Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xiv
Introdução	1
1 Spintrônica	3
2 Semicondutores	8
2.1 Bandas de energia	8
2.2 Dopagem e Condutividade	12
3 Magnetismo em Sólidos	15
3.1 Momentos angular e magnético	15
3.2 Um átomo em um campo magnético	17
3.3 Diamagnetismo	17

3.4	Paramagnetismo	19
3.4.1	Tratamento do paramagnetismo para $J = \frac{1}{2}$	19
3.4.2	Função de Brillouin	21
3.5	As regras de Hund	23
3.6	Interações	23
3.6.1	Interação Dipolar Magnética	23
3.6.2	Interação de Troca	24
3.7	Ferromagnetismo	28
3.7.1	O modelo de Weiss para um ferromagneto	29
3.7.2	Susceptibilidade magnética	31
3.8	Antiferromagnetismo	32
3.8.1	O modelo de Weiss de um antiferromagneto	33
3.8.2	Susceptibilidade Magnética	33
3.9	A teoria de Stoner	33
3.9.1	Susceptibilidade de Pauli para Elétrons Intinerantes	38
3.9.2	Susceptibilidade dos elétrons intinerantes e interagentes	39
4	Semicondutores Magnéticos Diluídos	41
4.1	Considerações Gerais	41
4.2	Estrutura Eletrônica dos níveis 3d das impurezas dos metais de transição em semicondutores	42
5	Fundamentação Teórica - A Teoria do Funcional da Densidade	44
5.1	A equação de Schrödinger	44
5.2	A Aproximação de Born-Oppenheimer	45
5.3	Unidades Atômicas	48
5.4	Os teoremas de Hohenberg-Kohn	49
5.5	O Método de Kohn-Sham	54

5.6	Aproximações para Energia de Correlação e Troca	58
5.6.1	Aproximação de Densidade Local - LDA	58
5.6.2	Aproximação do Gradiente Generalizado - GGA	60
5.6.3	Modelo de Hubbard	61
5.7	Funções Base de Ondas Planas	61
5.8	Métodos Aproximativos Para Funções Base	63
5.8.1	O Método do Pseudopotencial	63
5.8.2	O Método APW (Augmented Plane Wave	64
5.8.3	O Método LAPW (Linearized Augmented Plane Wave)	66
5.8.4	O Método PAW (Projector Augmented Wave)	66
6	Parâmetros Computacionais	70
7	Resultados	71
7.1	Dióxido de estanho - SnO ₂	71
7.2	Dióxido de estanho dopado com átomos de níquel	74
7.2.1	SnO ₂ :Ni com uma vacância de oxigênio	81
7.2.2	SnO ₂ :Ni com duas vacâncias de oxigênio	85
7.2.3	Antiferromagnetismo	90
8	Conclusões	91
	Referências bibliográficas	94

Lista de Figuras

1.1	Dispositivo MRAM.	4
1.2	Dispositivo SPLED.	5
1.3	Esquema de dispositivo MOSFET.	6
1.4	Esquema de dispositivo de Datta-Das.	7
2.1	Bandas de Energia.	9
2.2	Excitação Térmica.	10
2.3	Movimento eletrônico devido a um campo elétrico aplicado.	11
2.4	(a) Gap direto.(b) Gap indireto.	12
2.5	(a) Níveis doadores.(b) Níveis aceitadores.	13
3.1	Um elétron em um átomo de hidrogênio orbitando com velocidade v em torno do núcleo no qual consiste em um único próton.	16
3.2	Desdobramento do nível energético para um elétron em um campo magnético B	20
3.3	A magnetização de um spin $\frac{1}{2}$ paramagnético seguindo uma função $\text{tgh}(y)$. Para pequenos valores de x , $\text{tgh}(y) = y$, como indicado pela linha tangencial à curva perto da origem.	21
3.4	A magnetização de um paramagneto com momento magnético J , para diferentes valores de J . Os valores de J são $\frac{1}{2}$, 1 , $\frac{3}{2}$, 2 , $\frac{5}{2}$, ... e $J = \infty$	22

3.5	Supertroca em um óxido magnético. As setas mostram os spins dos quatro elétrons e como eles são distribuídos sobre os átomos do metal de transição (M) e do oxigênio (O). M é considerado como tendo um único elétron despareado. Se os momentos nos metais de transição são acoplados antiferromagneticamente (a,b,c), o estado fundamental é (a) e este pode mudar para as configurações excitadas como (b) e (c). Os elétrons magnéticos podem deste modo ser deslocalizados sobre a unidade M-O-M, diminuindo assim a energia cinética. Se os momentos nos átomos de metal são acoplados ferromagneticamente (d,e,f), o estado fundamental (d) não pode mudar para as configurações excitadas como (e) e (f) por que tais configurações não obedecem o princípio de exclusão. Deste modo a configuração ferromagnética custa mais energia.	27
3.6	Mecanismo de troca dupla fornece acoplamento entre íons Mn^{3+} e Mn^{4+} participando na transferência eletrônica. A interação de troca favorece o "salto" se (a) os íons vizinhos são ferromagneticamente alinhados e não favorece se (b) os íons vizinhos são antiferromagneticamente alinhados.	29
3.7	Solução gráfica das equações 3.40 e 3.41.	31
3.8	A magnetização do campo médio como função da temperatura para diferentes valores de J.	32
3.9	Densidade de estados com spins divididos. n^+, n^- são os números de elétrons para <i>spin up</i> e <i>spin down</i> respectivamente, e $\varepsilon^+, \varepsilon^-$ as energias de Fermi para <i>spin up</i> e <i>spin down</i>	35
3.10	Faixas de ordenamento magnético descritas com o modelo de Stoner para uma banda parabólica. Embora metais de transição não tenham bandas parabólicas suas posições hipotéticas nos três regimes são dadas. Pd está no limiar de tornar-se magnético, $ZrZn_2$ é um ferromagneto muito fraco, Fe está no limite para o regime de ferromagnetismo forte, ambos Co e Ni são ferromagnetos fortes.	37
4.1	Representação esquemática de (A) um semicondutor magnético, (B) um semicondutor não-magnético, e (C) um semicondutor magnético diluído	41
4.2	Esquema da estrutura eletrônica das impurezas 3d do MT no (a) sítio substitucional e no (b) sítio intersticial	43

5.1	Comparação da função de onda no potencial Coulombiano do núcleo (azul) com a função de onda no pseudopotencial (vermelho). As funções de onda e potenciais para os casos real e pseudo coincidem acima de um certo raio de corte r_c , que tem o valor do raio atômico dos átomos no sistema em questão	64
5.2	Divisão de uma célula unitária em regiões <i>muffin tin</i> e intersticial, para um caso com dois átomos. O ponto preto é a origem dos eixos do sistema	65
5.3	Representação gráfica da função de onda total para todos os elétrons em termos de suas parcelas definidas pelo método PAW. A siglas PS e AE indicam pseudo-funções de onda e funções de onda para todos os elétrons, respectivamente	68
7.1	Célula unitária de SnO_2 . As bolas vermelhas representam os átomos de oxigênio e as bolas cinzas os átomos de estanho.	72
7.2	Planos de simetria da célula unitária do cristal SnO_2 . (a) plano de simetria (1 -1 0). (b) plano de simetria (1 1 0).	73
7.3	DOS para o SnO_2 puro. As contribuições dos orbitais devido a cada átomo estão discriminadas de acordo com a legenda da figura.	73
7.4	<i>Supercélulas</i> de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$. (a) <i>Supercélula</i> para $x = 25\%$. (b) <i>Supercélula</i> para $x = 12,5\%$. As esferas azuis representam os átomos de níquel, as cinzas os átomos de estanho e as vermelhas os átomos de oxigênio.	76
7.5	<i>Supercélulas</i> de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$. (a) <i>Supercélula</i> para $x = 6,25\%$. (b) <i>Supercélula</i> para $x = 3,125\%$. As esferas azuis representam os átomos de níquel, as cinzas os átomos de estanho e as vermelhas os átomos de oxigênio. As ligações entre os átomos de Sn e O foram omitidas, para uma melhor visualização.	76
7.6	Momento magnético em função da concentração de átomos de níquel para sistemas relaxados, considerando nenhuma, uma e duas vacâncias de átomos de oxigênio. Aproximação usada aqui foi a GGA	77
7.7	Densidade de estados, utilizando GGA, para concentração de átomos de níquel de (a)25%, (b)12,5%, (c)6,25% e (d)3,125%. As linhas pretas e vermelhas representam a DOS total para <i>spin up</i> e <i>down</i> , respectivamente. A área azul é a DOS parcial dos níveis 3d dos átomos de níquel. O nível de Fermi é colocado para 0 eV (linha tracejada)	78

7.8	DOS para o SnO ₂ puro, utilizando GGA+U. As contribuições dos orbitais devido a cada átomo estão discriminadas de acordo com a legenda da figura.)	79
7.9	Densidade de estados, utilizando GGA+U, para concentração de átomos de níquel de (a)25%, (b)12,5%, (c)6,25% e (d)3,125%. As linhas pretas e vermelhas representam a DOS total para <i>spin up</i> e <i>down</i> , respectivamente. A área azul é a DOS parcial dos níveis 3d dos átomos de níquel. O nível de Fermi é setado para 0 eV (linha tracejada)	79
7.10	Momento magnético em função da concentração de átomos de níquel para sistemas relaxados, considerando nenhuma, uma e duas vacâncias de átomos de oxigênio. Aproximação usada aqui foi a GGA+U	80
7.11	Densidade de spin para (a)GGA e (b)GGA+U. A cor amarela representa densidade de magnetização positiva e azuis densidade de magnetização negativa. Em ambas as figuras as densidades positivas e negativas anulam-se, resultando numa magnetização total nula.	81
7.12	Densidade de estados (a)total e parciais dos níveis (b)3d do Ni e dos níveis (c)2p dos átomos de O vizinhos aos átomos de Ni para o estado fundamental ferromagnético utilizando GGA (lado esquerdo) e GGA+U (lado direito). A energia de Fermi é colocada na posição 0 eV	82
7.13	Densidade de spin para concentração de 12,5%, considerando (a)GGA e (b)GGA+U. Vacância de oxigênio induz ferromagnetismo no material. Os círculos pretos representam as posições das vacâncias dos átomos de O.	83
7.14	Densidade de estados, utilizando GGA, para concentração de átomos de níquel de (a)25%, (b)12,5%, (c)6,25% e (d)3,125%	84
7.15	Densidade de estados, utilizando GGA+U, para concentração de átomos de níquel de (a)25%, (b)12,5%, (c)6,25% e (d)3,125%	84
7.16	Densidade de polarização de spin para concentração de 12,5%, considerando (a)GGA e (b)GGA+U. Observa-se densidades próximas a 1 (100%) na região do gap.	85
7.17	Densidade de polarização de spin no nível de Fermi em função da concentração.	85

7.18	Densidade de estados (a)total e parciais dos níveis (b) $3d$ do Ni e dos níveis (c) $2p$ dos átomos de O vizinhos aos átomos de Ni para o estado fundamental ferromagnético utilizando GGA (lado esquerdo) e GGA+U (lado direito). A energia de Fermi é colocada na posição 0 eV	86
7.19	Densidade de spin para concentração de 12,5%, considerando (a)GGA e (b)GGA+U. Vacâncias de oxigênio induzem ferromagnetismo no material. Os círculos pretos representam as posições das vacâncias dos átomos de O.	87
7.20	Densidade de estados, utilizando GGA, para concentração de átomos de níquel de (a)25%, (b)12,5%, (c)6,25% e (d)3,125%	88
7.21	Densidade de estados, utilizando GGA+U, para concentração de átomos de níquel de (a)25%, (b)12,5%, (c)6,25% e (d)3,125%	88
7.22	Densidade de polarização para concentração de 12,5%, considerando (a)GGA e (b)GGA+U. Observa-se densidades próximas a 1 (100%) na região do gap.	89
7.23	Densidade de polarização de spin no nível de Fermi em função da concentração.	89

Lista de Tabelas

7.1	Relação entre as fórmulas químicas, tamanho das supercélulas, concentrações do $\text{Sn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ e distância entre os dois átomos de Ni para diferentes valores de x (fração de átomos de Ni na supercélula). Os fatores multiplicativos de a e b foram mantidos iguais, para não haver quebra de simetria.	75
7.2	Valores do momento magnético por supercélula para diferentes concentrações e quantidade de vacâncias (V_O) de átomos de oxigênio vizinhos à átomos de níquel. Aqui usa-se a aproximação GGA.	76
7.3	Valores do momento magnético por supercélula para diferentes concentrações e quantidade de vacâncias (V_O) de átomos de oxigênio vizinhos à átomos de níquel. Aqui usa-se a aproximação GGA+U	80
7.4	Contribuições de momento magnético de cada átomo de Ni, O próximos ao átomos de Ni e região intersticial considerando uma vacância de oxigênio. . .	82
7.5	Contribuições de momento magnético de cada átomo de Ni, O próximos ao átomos de Ni e região intersticial.	86
7.6	Diferenças energéticas entre os estados AFM e FM para as 4 concentrações diferentes. Os valores são para GGA	90
7.7	Diferenças energéticas entre os estados AFM e FM para as 4 concentrações diferentes. Os valores são para GGA+U	90

Introdução

Dispositivos microeletrônicos que exploram o spin do elétron assim como sua carga prometem revolucionar a indústria da eletrônica. O desafio é encontrar uma maneira de integrar semicondutores nos chamados “circuitos spintrônicos”.

Como o spin de um elétron pode ter o seu estado (spin *up* ou *down*) alterado para o outro muito mais rápido do que a carga ser movida pelo circuito, é esperado que dispositivos spintrônicos operem com uma velocidade maior e produzam menos calor do que os componentes microeletrônicos convencionais. Um dos principais objetivos é a construção de um transistor baseado em spin que irá substituir os transistors já existentes nos circuitos lógicos integrados e dispositivos de memória. A spintrônica abre as portas para novos tipos de dispositivos, como diodos emissores de luz spin-polarizada, células solares de spin e fotodiodos de spin.

Para a revolução spintrônica ocorrer, entretanto, pesquisadores precisam encontrar uma maneira para injetar, manipular e detectar o spin dos elétrons nos semicondutores. Para isto é necessário fazer uso de semicondutores que apresentem ferromagnetismo com temperatura críticas acima da temperatura ambiente. Diversos grupos teóricos e experimentais vêm estudando novos materiais conhecidos como semicondutores magnéticos diluídos (DMS). Tais materiais são semicondutores não magnéticos dopados com uma pequena fração de elementos magnéticos.

DMS's baseados em óxidos começam a serem vistos como materiais chaves no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos. De fato, a capacidade da alta dopagem eletrônica e a elevada massa eletrônica efetiva dos óxidos semicondutores podem ser bastante eficientes para obter-se-se altas temperaturas de Curie[16] nestes materiais. Alguns exemplos de sistemas promissores são Co:TiO₂ descoberto por Matsumoto *et al.*[17, 18], o qual serviu de

motivação para um número considerável de investigações em outros óxidos DMS tais como ZnO dopado com metais de transição[19], SnO₂[20], Cu₂O[21] e In_{1.8}Sn_{0.2}O₃[22].

O dióxido de estanho é um óxido semiconductor com gap de energia largo (valores experimentais entre 3,5 e 4,2 eV), possuindo excelente transparência ótica (na faixa do visível), boa condutividade e alta estabilidade química. Com tais características, este material é aplicado no desenvolvimento de células solares fotovoltaicas, dispositivos optoeletrônicos, sensores de gás, dentre outras. Estas aplicações são dependentes do tipo de processo de deposição, sendo os mais comuns: sputtering, evaporação, pirólise e cvd (chemical vapor deposition).

Apesar destes e muitos outros resultados (teóricos e experimentais), ainda é muito debatido entre os pesquisadores a origem do ferromagnetismo nos DMS's. Diferentes grupos experimentais obtêm diferentes valores para a temperatura crítica e também para os momentos magnéticos totais, levando a crer que o mecanismo utilizado no crescimento destes materiais influenciam nas propriedades magnéticas.

Com estas motivações, foi proposto neste trabalho o estudo teórico do magnetismo no dióxido de estanho dopado com átomos de níquel (SnO₂:Ni)[53, 55, 56] através de simulação computacional, utilizando o código VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)[39, 40, 41, 42]. As concentrações dos átomos de Ni em relação aos átomos de Sn utilizadas aqui foram de: 25%, 12,5%, 6,25% e 3,125%. Para simular estas concentrações foi utilizado o método das supercélulas, onde para cada concentração tem-se uma supercélula diferente. Cada supercélula foi dopada com dois átomos de Ni substituindo átomos de Sn.

No capítulo 1 é exposta a motivação para este trabalho. Os capítulos 2 a 4 mostram os principais aspectos teóricos para a realização deste trabalho. No capítulo 5 é encontrada a metodologia utilizada neste trabalho e os parâmetros computacionais estão no capítulo 6. Os resultados e conclusões são apresentados nos capítulos 7 e 8 respectivamente.

Spintrônica

Spintrônica é a área da física da matéria condensada que estuda as propriedades do spin eletrônico, explorando fenômenos que interligam os graus de liberdade da carga e spin. Tem por objetivo aprimorar dispositivos eletrônicos com novas funcionalidades e então aumentar a eficiência de tais dispositivos.

Uma das vantagens no uso do spin com relação a carga elétrica é que o spin pode ser facilmente manipulado por um campo magnético aplicado externamente; uma propriedade já em uso na tecnologia de armazenamento magnético. Outra propriedade do spin é o seu longo tempo de relaxação; diferente das cargas elétricas, as quais são facilmente relaxadas por espalhamento ou colisões de seus portadores nos defeitos, impurezas ou outras cargas. Estas características abrem a possibilidade de desenvolvimento de dispositivos muito menores, que consomem menos energia e mais potentes.

Um dispositivo baseado na spintrônica já em uso é o magnetoresistivo gigante, ou GMR (Giant Magnetoresistive). A descoberta deste efeito [1, 2] pode ser dito como o início do campo da spintrônica, na qual premiou com um Nobel em física (2007) seus autores. Ele consiste em camadas metálicas magnéticas e não-magnéticas alternadas. O aspecto importante deste dispositivo é que a condutância depende fortemente do campo magnético aplicado, no qual muda o acoplamento entre as camadas magnéticas. Dependendo da orientação relativa das magnetizações dessas camadas, a resistência elétrica através das camadas muda de pequena (magnetizações paralelas) para grande (magnetizações antiparalelas). Este dispositivo é utilizado para se construir detectores sensíveis a campos magnéticos variantes, de modo que pode-se marcar os dados em um disco rígido.

Deve ser notado que o efeito GMR pode também ser aplicado em camadas isolantes magnéticas no dispositivo. Isto é conhecido como magnetoresistência de tunelamento (TMR) e pode resultar em um grande aumento na magnetoresistencia de até 400% na temperatura ambiente [3].

Outra aplicação do efeito GMR ou TMR é mostrado na Figura 1.1 [4], onde é exposta a idéia por trás da memória magnética de acesso randômico (MRAM). Produtos comerciais construídos com esta tecnologia já estão disponíveis no mercado. Uma MRAM armazena um código binário (1 ou 0) utilizando a possibilidade de alinhar camadas magnéticas ferromagneticamente no qual pode ser representado por 1 ou antiferromagneticamente, no qual pode ser representado por 0.

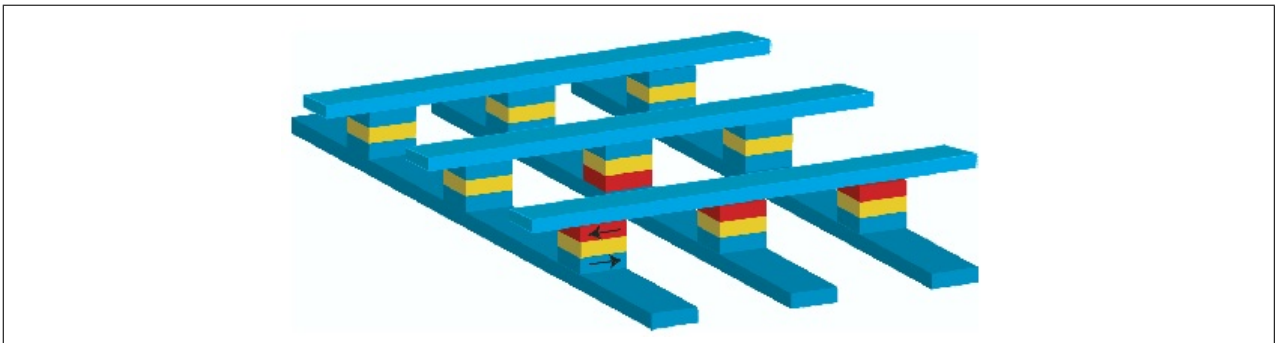


Figura 1.1: Dispositivo MRAM.

Um alinhamento antiferromagnético entre dois filmes magnéticos no pilar irá ter uma resistência diferente comparada ao alinhamento ferromagnético, devido ao efeito GMR, e a resistência de um pilar revela se um valor 1 ou 0 foi armazenado. É simples medir a informação por medida da resistência de qualquer pilar. Escrever informações envolve uma mudança no acoplamento entre as duas camadas magnéticas em um dado pilar, de antiparalelo para paralelo ou vice-versa, e esta mudança é geralmente feita via um campo de Oersted gerado quando corrente elétrica flui nos conectores dos pilares.

Um segundo exemplo de dispositivo spintrônico é o diodo emissor de luz spin-polarizada (SPLED), mostrado na Figura 1.2 [4]. Atualmente o SPLED utiliza um material semiconductor magnético diluído. Nele é mostrado a funcionalidade somente a baixas temperaturas e não está disponível comercialmente. No dispositivo uma região de GaAs dopado com Mn tem ordenamento magnético a baixas temperaturas. A dopagem de Mn geram buracos (tipo "p") na banda de valência nos quais acoplam seus spins aos momentos dos átomos de Mn, produzindo portadores spin-polarizados. Uma região dopada tipo "n" é separada da região tipo "p" por uma camada de GaAs. Quando uma voltagem é aplicada, os buracos

spin-polarizados viajam sobre a camada GaAs para recombinar-se com elétrons na região tipo "n". Como os buracos são spin-polarizados, a luz emitida no processo de recombinação tem uma helicidade específica devido a conservação de momento angular. O fato de que foi demonstrado que o dispositivo emite luz circularmente polarizada prova que os buracos na camada GaAs dopada com Mn é spin- polarizada (Ohno et al., 1999)

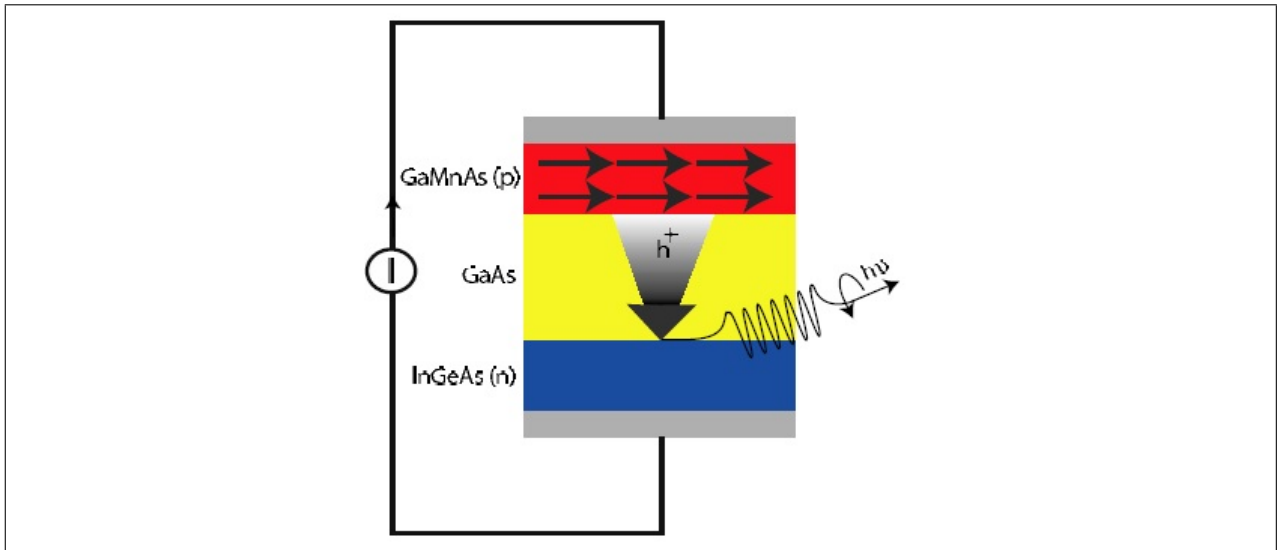


Figura 1.2: Dispositivo SPLED.

Um dos primeiros esquemas propostos para dispositivos spintrônicos, baseados em óxidos metálicos semicondutores, foi o "transistor de spin de efeito de campo" proposto em 1989 por Supriyo Datta e Biswajit Das [5], da Universidade de Purdue.

Em um "transistor de efeito de campo" convencional, a carga elétrica é introduzida por um eletrodo fonte e coletada por um eletrodo sorvedouro. Um terceiro eletrodo, o portão, gera um campo elétrico que varia o tamanho do canal através do qual a corrente pode fluir. Isto resulta em um campo elétrico muito pequeno sendo capaz de controlar grandes correntes elétricas. O esquema de MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Effect Field) é mostrado na Figura 1.3[6].

A estrutura geral é um substrato, tipo "p" dopado levemente, entre duas regiões: a fonte e o sorvedouro; ambos semicondutores do tipo "n". O símbolo "n+" é usado para denotar esta dopagem.

Como o substrato do tipo "p" é levemente dopado, de modo que sua resistência elétrica seja muito alta e uma corrente não possa passar entre a fonte e o sorvedouro se a voltagem for nula no portão. Ao se aplicar um potencial positivo no eletrodo portão, um forte campo elétrico é criado através do material de tipo "p" mesmo para voltagens fracas,

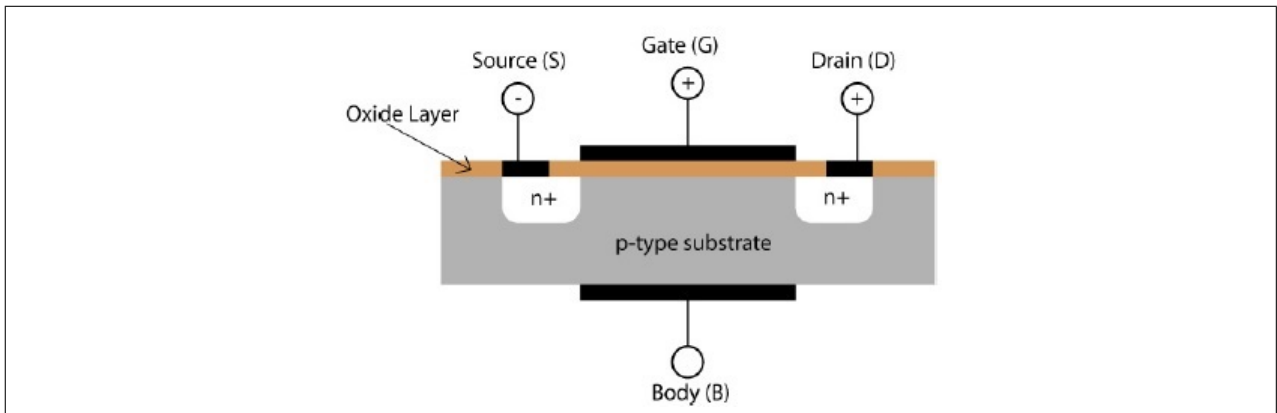


Figura 1.3: Esquema de dispositivo MOSFET.

pois a espessura do dispositivo é muito pequena.

Desde que o eletrodo portão é positivamente carregado, irá repelir os buracos na região do tipo "p". para campos elétricos bastante intensos. A deformação resultante das bandas de energia irão causar um "curvamento para cima" das bandas na região do tipo "p" de tal forma que elétrons começarão a ocupar a banda de condução. A população das bandas de condução do substrato na região próxima da camada óxida cria um canal de condução entre os eletrodos, permitindo que uma corrente passe através do dispositivo.

Voltando ao dispositivo de Datta-Das (Figura 1.4 [7]), uma estrutura feita de arseneto de índio e alumínio, e outra feita de arseneto de índio e gálio fornecem um canal para transporte eletrônico bidimensional, entre dois eletrodos ferromagnéticos. Um eletrodo atua como emissor e o outro como coletor. O emissor libera elétrons com seus spins orientados ao longo da direção de magnetização do eletrodo, enquanto o coletor (com a mesma magnetização do emissor) atua como filtro e aceita elétrons somente com a mesma orientação. Neste dispositivo, o eletrodo portão produz um campo que força os spins eletrônicos a precessarem. A corrente eletrônica é modulada pelo grau de precessão no spin do elétron introduzido pelo campo do portão: um elétron passa através do coletor se seu spin é paralelo, e não passar se for antiparalelo com a magnetização. A figura 1.4 nos mostra o esquema deste dispositivo.

Com estes poucos exemplos é possível entender a importância do estudo e compreensão do controle de spins, e para tal faz-se necessário pesquisas sobre materiais magnéticos. Alguns outros exemplos podem ser verificados na referência [8] Um classe bastante estudada nesta última década é a dos semicondutores magnéticos diluídos (DMS), que são semicondutores dopados com impurezas magnéticas. Mais detalhes sobre semicondutores e DMS veremos nos capítulos seguintes.

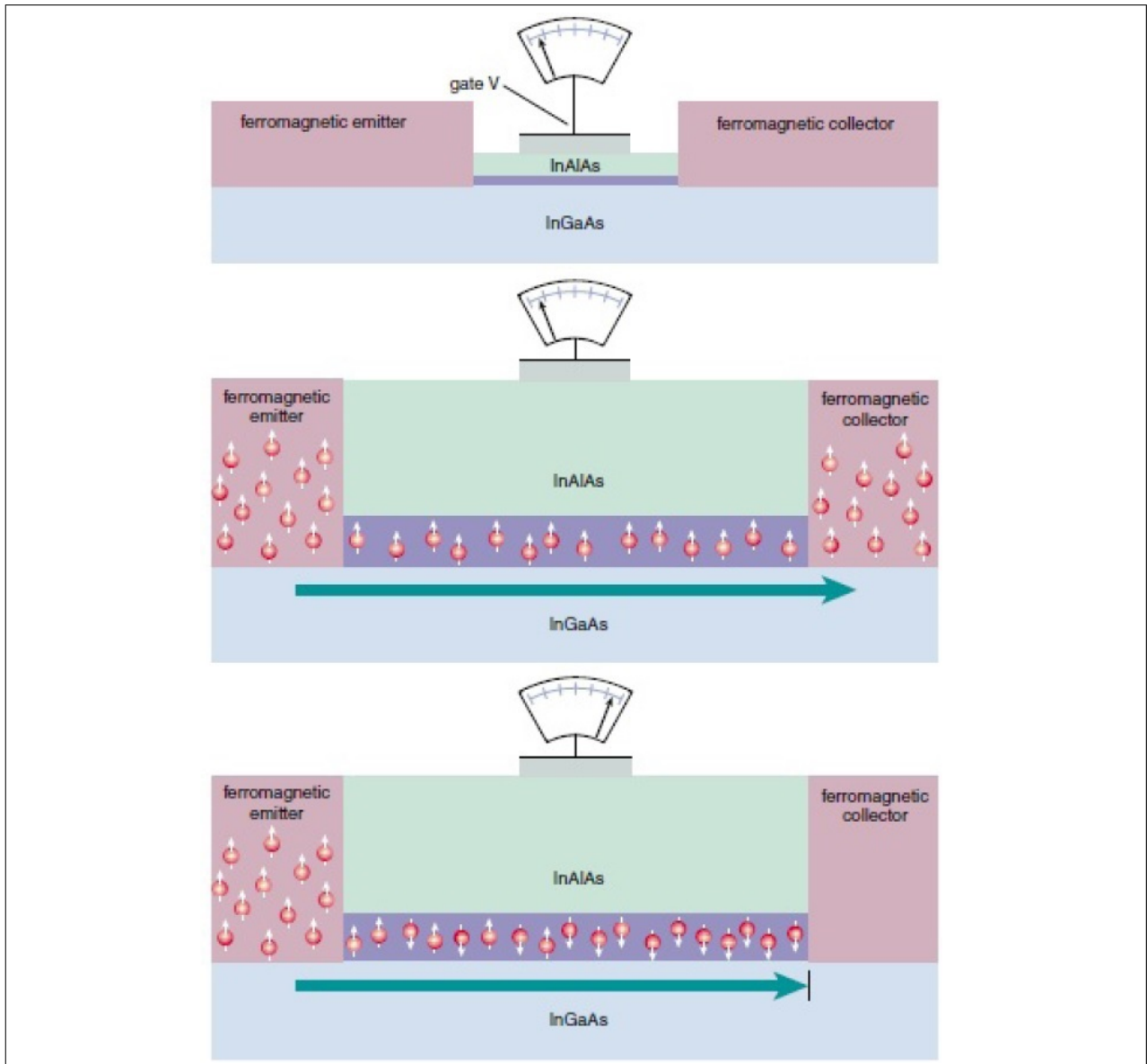


Figura 1.4: Esquema de dispositivo de Datta-Das.

Semicondutores

As aplicações da eletrônica moderna só foram possíveis com o estudo e desenvolvimento dos semicondutores. Tecnicamente são os materiais mais importantes em uso, onde praticamente todos os dispositivos eletrônicos são baseados em semicondutores. Dispositivos baseados nas propriedades de semicondutores incluem transistores, retificadores, moduladores, detectores, termistores e fotocélulas.

Para se entender a importância deste tipo de material na eletrônica, faz-se necessário o conhecimento das propriedades eletrônicas básicas de semicondutores, em especial o que faz um material ser um semicondutor e como ele responde a um campo elétrico aplicado.

2.1 Bandas de energia

Em um átomo isolado, os seus elétrons possuem níveis discretos e bem definidos de energia. Quando dois átomos são aproximados, seus respectivos elétrons podem formar ligações químicas e se combinam em dois possíveis orbitais moleculares. Um destes orbitais é diminuído na energia relativa a soma das energias dos orbitais eletrônicos individuais, e é referido como o orbital *ligante*. O outro orbital é acrescido em energia relativa, e é conhecido como orbital *anti-ligante*.

Em um sólido, o princípio é o mesmo. Se N elétrons de valência são tomados para formarem ligações, N possíveis níveis de energias são gerados. Destes, $N/2$ serão parte do orbital ligante, e $N/2$ parte do orbital não-ligante. Entretanto, ao invés de se formarem $N/2$ níveis de ligação de mesma energia, os níveis permitidos são espalhados em *bandas de energia*.

Nestas bandas as diferenças locais de níveis de energia são extremamente pequenas. Estas diferenças são muito menores do que a diferença de energia entre o nível ligante mais alto e o nível anti-ligante mais baixo.

No estado fundamental de um isolante todas as bandas de energia são completamente ocupadas (por portadores de cargas) ou completamente vazias, enquanto em um metal ao menos uma destas bandas são parcialmente ocupadas (ou parcialmente vazias). A banda de energia preenchida mais alta (banda ligante) é denominada *banda de valência* enquanto a banda mais baixa vazia (banda anti-ligante) é chamada *banda de condução*. Já é conhecido que nas regiões entre as bandas de energia (zonas proibidas) não existem estados eletrônicos. Neste contexto, a diferença energética entre o topo da banda de valência e o nível mais baixo da banda de condução é chamada *gap de energia* (E_g), como pode ser visto na Figura 2.1[6].

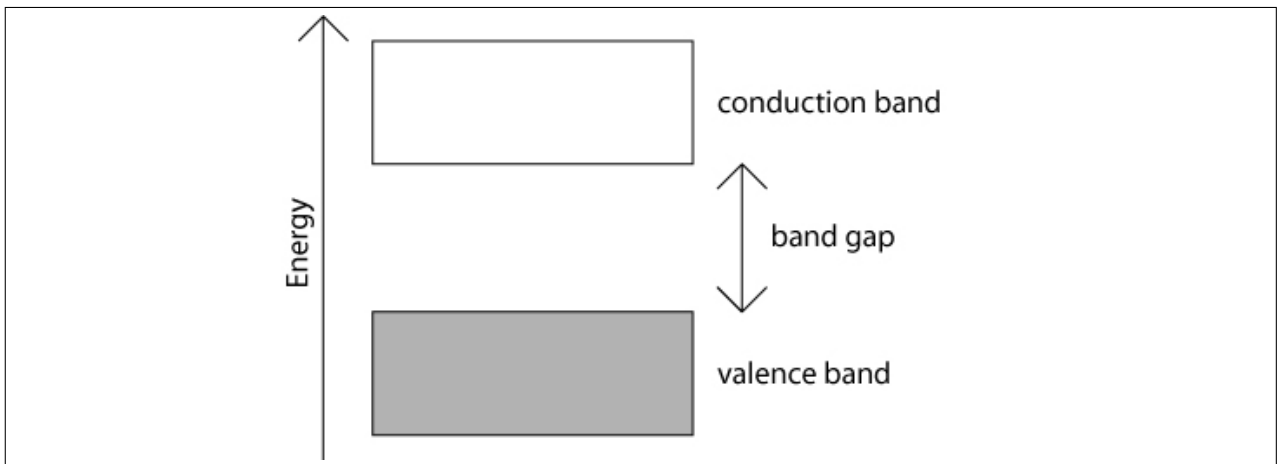


Figura 2.1: Bandas de Energia.

Para $T = 0$ K, um isolante não irá conduzir corrente elétrica (a menos que o campo elétrico DC seja muito forte e o gap de energia muito pequeno tal que um “colapso elétrico” possa ocorrer ou se o campo AC tenha uma frequência tão alta que $\hbar\omega$ exceda o gap de energia), pois como a banda de valência está completamente preenchida, o elétron precisaria de uma energia de no mínimo igual ao gap, para ser transferido para a banda de condução.

Sólidos que são isolantes em $T = 0$ K, mas possuem um gap de energia pequeno (menor do que 2 eV) são tratados como semicondutores. Na temperatura ambiente um pequeno, mas apreciável, número de elétrons podem ser excitados da banda de valência completamente preenchida para a banda de condução vazia por vibração térmica. Tais elétrons deixam para trás estados desocupados (buracos) na banda de valência, que também irão contribuir para a condução elétrica do material. Isto leva os semicondutores terem uma condutividade elétrica entre os isolantes e os metais. A Figura 2.2 [6] ilustra de maneira grosseira esta transição

entre bandas.

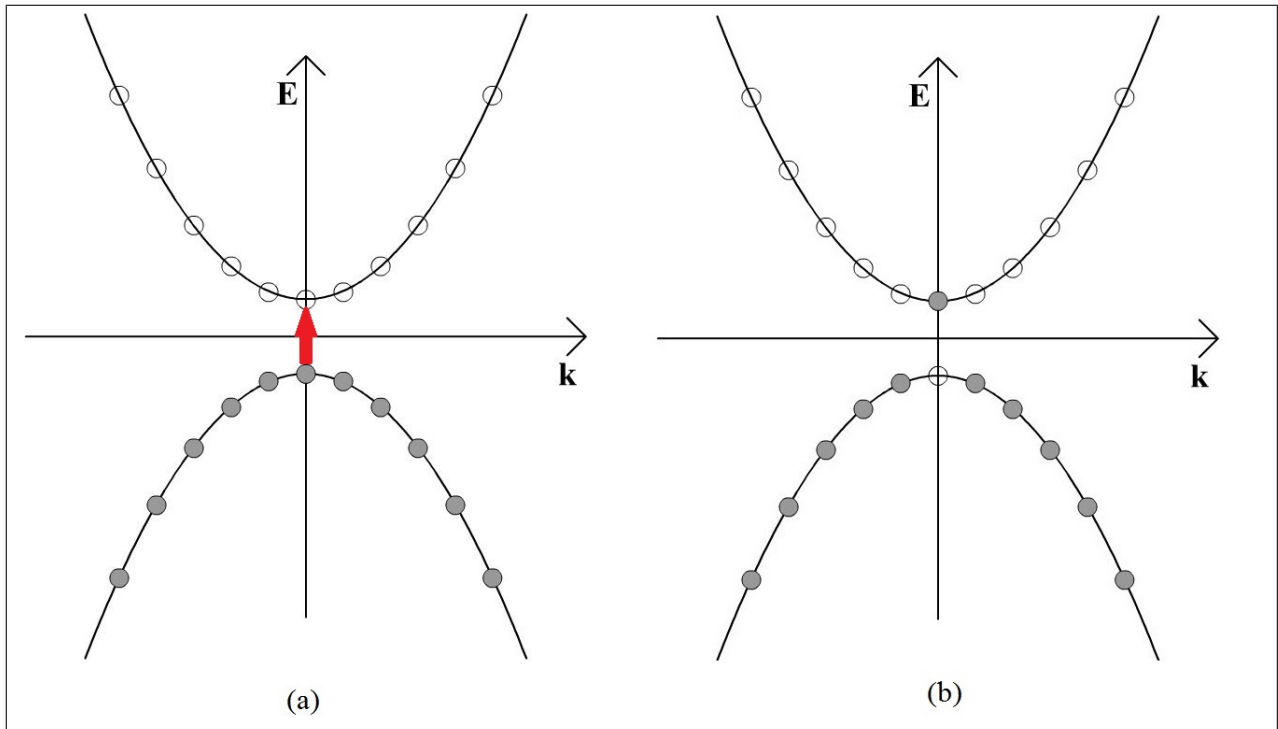


Figura 2.2: Excitação Térmica.

A condutividade e concentração dos portadores de carga são fortemente influenciadas pela razão entre o gap de energia e a temperatura $E_g/K_B T$, onde K_B é a constante de Boltzmann. Desde que o número de elétrons excitados termicamente para a banda de condução varia exponencialmente com $1/T$, a condutividade elétrica de um semiconductor deve ter um aumento muito rápido com a temperatura. Isto contrasta com o comportamento dos metais, onde a condutividade decresce com o aumento da temperatura.

Ao se aplicar um campo elétrico neste material, todos os elétrons do mesmo sentirão uma força devido a este campo. Um elétron só ganhará momento do campo elétrico se existe um estado de momento vazio adjacente ao estado ocupado por este elétron. Utilizando a figura anterior, o elétron na banda de condução pode ganhar momento do campo elétrico, assim como um elétron adjacente ao estado vazio deixando na banda de valência. Estes elétrons movem-se para a direita, de acordo com a Figura 2.3 [6].

Este não balanceamento dos momentos positivo e negativo dá origem a uma corrente elétrica. O sítio da vacancia moveu-se para a esquerda, e isto pode ser visto como sendo uma partícula de carga elétrica positiva de igual magnitude da carga do elétron. Como já foi dito, estas vacancias são ditas *buracos*. Vale a pena ressaltar que estas figuras não representam elétrons "saltando" de uma posição a outra no espaço real, pois elétrons não estão localizados

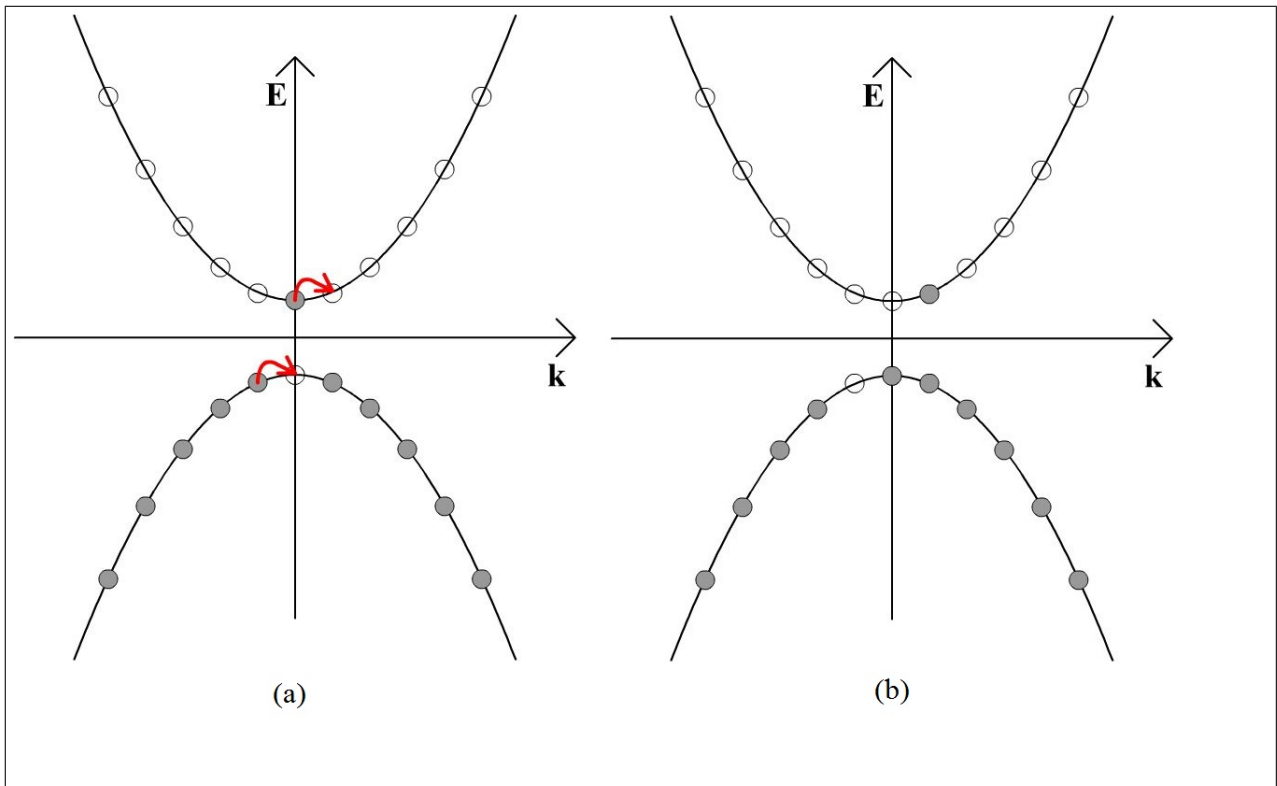


Figura 2.3: Movimento eletrônico devido a um campo elétrico aplicado.

em lugares específicos no espaço. Estas figuras estão no espaço dos momentos.

O processo oposto à criação de um par elétron-buraco é chamado recombinação. Ocorre quando um elétron perde energia e muda da banda de condução para a banda de valência. Então a recombinação pode produzir um fóton. Este é o princípio por trás de dispositivos semicondutores como os diodos emissores de luz (LEDs), nos quais os fótons têm comprimentos de onda na faixa do visível.

O gap de energia pode ser medido de muitas maneiras. As propriedades óticas do cristal são uma das mais importantes fontes de informação. Quando o fóton incidente possui uma frequência alta o bastante que exceda o gap de energia, então irá ocorrer um aumento abrupto na absorção da radiação incidente. Se o mínimo da banda de condução ocorre no mesmo ponto (espaço k) do máximo da banda de valência, então o gap de energia é determinado diretamente do limiar ótico (ponto a partir do qual não ocorre mais absorção). Neste caso o processo é chamado de *transição direta* (Figura 2.4 a). Se tais pontos ocorrem em pontos distintos, para que haja conservação do momento, um fônon precisa participar do processo. Então trata-se de uma *transição indireta* (Figura 2.4 b).

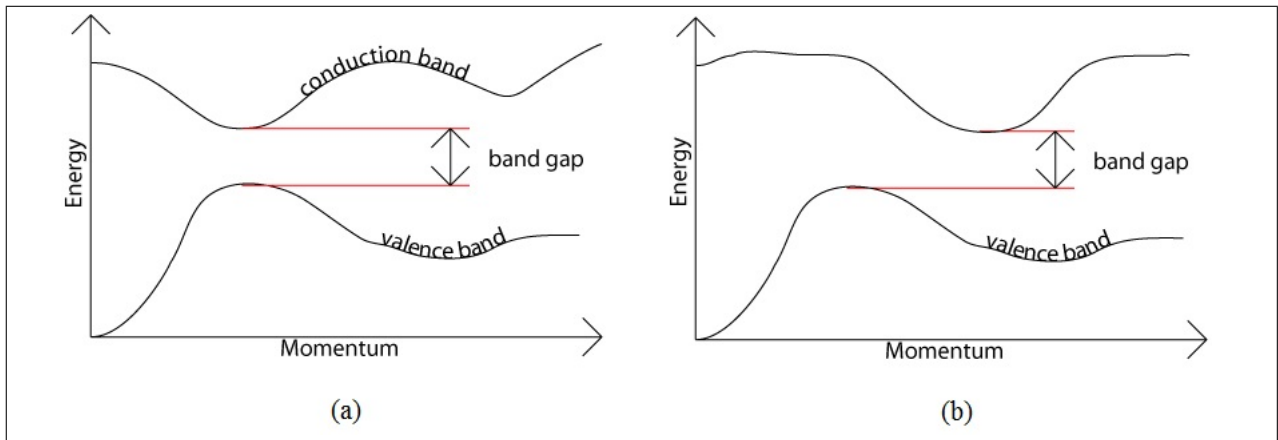


Figura 2.4: (a) Gap direto.(b) Gap indireto.

2.2 Dopagem e Condutividade

A população dos portadores de carga (termicamente excitados) na maioria dos semicondutores puros é muito pequena. no GaAs, por exemplo, a população é de 1.1×10^6 elétrons/ cm^3 , enquanto o número de elétrons livres em um metal típico é da ordem de 10^{28} elétrons/ cm^3 . É uma diferença de 10^{22} elétrons/ cm^3 !

Com estes valores, não é surpresa que os semicondutores nos estados mais puros possuam altas resistências elétricas. Este problema pode ser superado com a adição deliberada de impurezas no semicondutor - conhecida como *dopagem*. Por exemplo, a adição do boro ao silício na proporção 1 : 10^5 pode aumentar a condutividade do material (na temperatura ambiente) por um fator de 10^3 . A deficiência estequiométrica de um constituinte (vacância) atua também como impureza.

Começando com um exemplo específico, pode-se entender a diferença entre as condutividades nos estados puro e dopado. Silício (ou germânio) são elementos do grupo IV da tabela periódica, e possuem quatro elétrons da valência por átomo. Deste modo cada átomo forma quatro ligações covalentes com seus vizinhos mais próximos e a banda de valência é completamente preenchida à temperatura zero. Ao se aumentar a temperatura do silício (germânio) somente os elétrons excitados na banda de condução e os buracos na banda de valência são os portadores de carga. Estes portadores são chamados de *portadores de carga intrínsecos*, e necessariamente existe um número igual de elétrons excitados e buracos. Semicondutores que possuam somente tais portadores são chamados *semicondutores intrínsecos*.

Se um pequeno número de átomos de valência cinco (fósforo, arsênio ou antimônio) é substituído na rede em lugar deste mesmo número de átomos de silício (ou germânio),

elétrons de valência adicionais serão introduzidos no material. Estes elétrons adicionais são fracamente ligados a seus átomos pais, e mesmo em baixas temperaturas podem ser excitados para a banda de valência. A Figura 2.5a mostra o nível energético do elétron doado pelo átomo "impuro"; neste exemplo o valor mostrado para o nível energético é para o cristal de Silício. Por isso estes átomos que cedem elétrons para o semiconductor são chamados *doadores*, enquanto os semicondutores dopados desta maneira são conhecidos como semicondutores **tipo-n**. Em tais semicondutores, elétrons são os portadores majoritários.

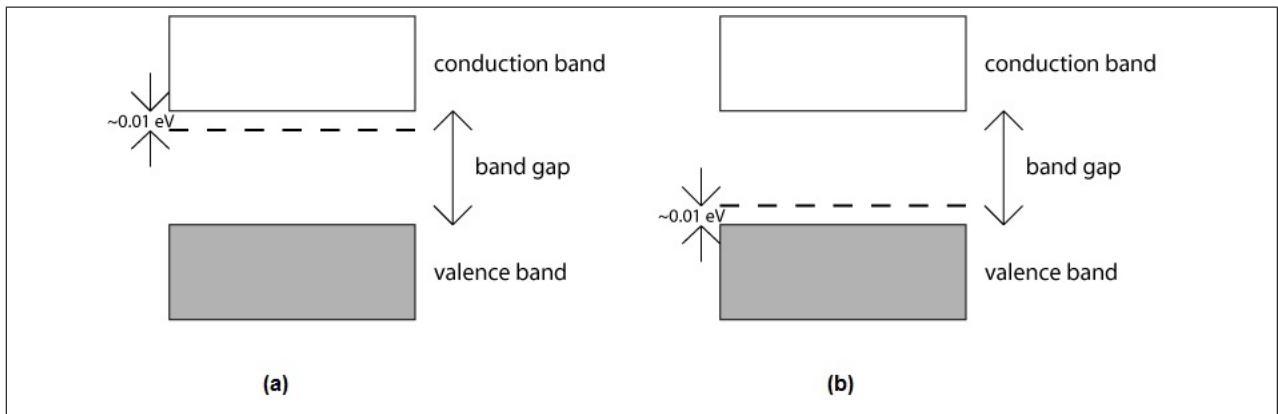


Figura 2.5: (a) Níveis doadores.(b) Níveis aceitadores.

Se um elemento trivalente, tal como alumínio ou boro, é usado para substituir alguns dos átomos no silício, o material possuirá um déficit no número de elétrons de valência. Isto introduz níveis aceitadores de elétrons bem acima do topo da banda de valência, nos quais à temperaturas baixas aceitam elétrons de valência da rede de modo a completar as ligações covalentes com os átomos vizinhos, deixando buracos na banda. Pode-se ver o nível energético impuro pela Figura 2.5b. Assim os portadores de carga são buracos (e os mesmos são majoritários), sendo os átomos que aceitam elétrons chamados *aceitadores*. Semicondutores dopados com este processo são semicondutores **tipo-p**.

O semiconductor pode conduzir na banda de impureza, com os elétrons "pulando" de doador a doador. Este processo requer alguns átomos aceitadores presentes, tal que parte destes doadores são sempre ionizados. É mais fácil para o elétron doado "pular" para um doador ionizado.

Semicondutores dopados (tipo-n ou tipo-p) são conhecidos como **semicondutores extrínsecos**. A energia de ativação para os elétrons dados por ou aceitos para os estados impuros é geralmente tão pequena que na temperatura ambiente a concentração de portadores de carga majoritários é similar à concentração de impurezas. Não pode ser esquecido que em um semiconductor extrínseco existe a contribuição dos elétrons e buracos intrínsecos, mas à

temperatura ambiente esta contribuição é ainda muito menor em comparação com o número de portadores de carga introduzidos pela dopagem controlada de impurezas do semicondutor.

Magnetismo em Sólidos

O magnetismo de um átomo livre pode ser originado basicamente de três maneiras: pelo momento de spin dos seus elétrons, o momento angular orbital do elétron em torno do núcleo e a variação deste momento angular devido a um campo magnético aplicado externamente.

Quando estes átomos são aproximados e formam os sólidos, há interações entres os seus momentos magnéticos e assim originam novos efeitos e propriedades magnéticas. Podemos separar os sólidos, de acordo com suas propriedades magnéticas, em: paramagnetos, ferromagnetos, antiferromagnetos e ferrimagneto, lembrando que o antiferromagnetismo é um caso particular de ferrimagnetismo. Neste capítulo buscou-se explicar de forma sucinta as propriedades e interações magnéticas de cada tipo de material magnético. Detalhes adicionais sobre este tópico podem ser encontrados nas referências [9], [10] e [11].

3.1 Momentos angular e magnético

No magnetismo a grandeza fundamental é o *momento magnético* μ e sua unidade no S.I. é o $A.m^2$. Nos átomos o momento magnético $\vec{\mu}$ associado com um elétron orbitando fica ao longo da direção do momento angular \vec{L} . A relação é então: $\vec{\mu} = \gamma\vec{L}$, onde γ é a constante conhecida como *razão giromagnética*.

É conveniente expressar os valores dos momentos magnéticos de sistemas quânticos em um unidade proporcional à dimensão do mesmo. Considerando um elétron com carga $-e$ e massa m_e orbitando circularmente ao redor do núcleo do átomo de hidrogênio, como

mostrado na Figura 3.1[11]. a corrente I em volta do átomo é $I = -e/\tau$ onde $\tau = 2\pi r/v$ é o período orbital, v é o módulo da velocidade e r é o raio da órbita circular. A magnitude do momento angular do elétron é $m_e v r$, então

$$\mu = \pi r^2 I = -\frac{e\hbar}{2m_e} \equiv -\mu_B \quad (3.1)$$

onde μ_B é o magneton de Bohr definido por

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}. \quad (3.2)$$

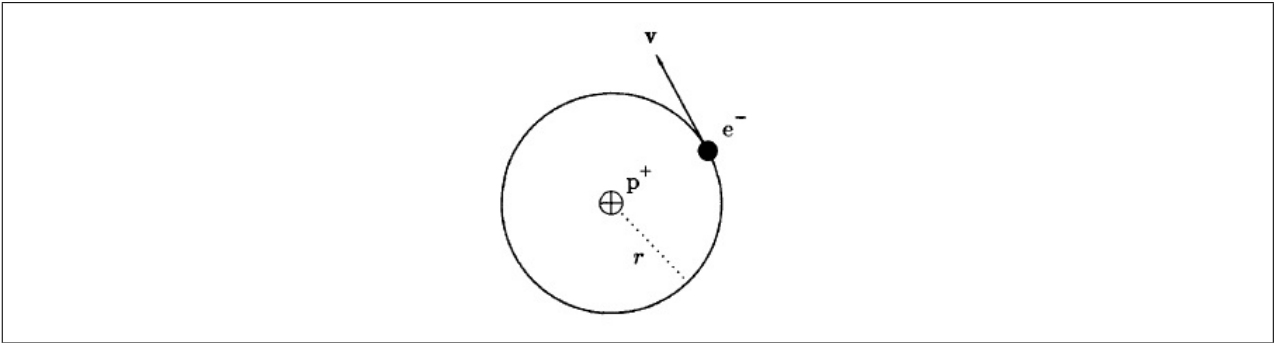


Figura 3.1: Um elétron em um átomo de hidrogênio orbitando com velocidade v em torno do núcleo no qual consiste em um único próton.

Um magneton de Bohr vale $9,274 \times 10^{-24} \text{Am}^2$. Nota-se que o sinal do momento magnético na equação 3.1 é negativo. Por causa da carga negativa do elétron, seu momento magnético é antiparalelo ao seu momento angular. A razão giromagnética para o elétron é então $\gamma = -e/2m_e$.

A magnetização \vec{M} é definida como o momento magnético total por unidade de volume. Em um sólido magnético a relação entre o campo de indução magnética \vec{B} e o campo magnético \vec{H} geralmente é descrita como

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}). \quad (3.3)$$

A grandeza μ_0 é a permeabilidade do espaço livre e tem valor de $4\pi \times 10^{-7} \text{Hm}^{-1}$. Quando a magnetização \vec{M} possui uma dependência linear com o campo magnético \vec{H} , tem-se

$$\vec{M} = \chi \vec{H}, \quad (3.4)$$

onde χ é a susceptibilidade magnética. Em alguns materiais χ tem valor negativo e são chamados de *diamagnéticos*, enquanto sólidos com susceptibilidades positivas são denominados *paramagnéticos*. Detalhes sobre estes materiais serão discutidos na seção 3.3. Substituindo a equação (3.4) na (3.3) tem-se

$$\vec{B} = \mu_0 \mu_r \vec{H}, \quad (3.5)$$

onde $\mu_r = 1 + \chi$ é a permeabilidade relativa do material.

3.2 Um átomo em um campo magnético

Seja um átomo com o hamiltoniano \hat{H}_0 dado por

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{P_i^2}{2m} + V_i \right) \quad (3.6)$$

no qual é a soma (sobre todos os Z elétrons do átomo) da energia cinética eletrônica e energia potencial. Assumindo conhecidos os autoestados e autovalores do hamiltoniano \hat{H}_0 , ao se aplicar um campo magnético \vec{B} externo (\vec{B} e \vec{H} diferem entre si por uma constante multiplicativa, portanto será utilizado a letra B para representar o campo magnético) dado por $\vec{B} = \nabla x \vec{A}$, o novo hamiltoniano (com a perturbação do campo \vec{B}) ficará expresso como:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \mu_B (\vec{L} + g\vec{S}) \cdot \vec{B} + \frac{e^2}{8m_e} \sum_i (\vec{B} \times \vec{r}_i)^2 \quad (3.7)$$

onde g é o *fator-g* (que vale aproximadamente 2 para o elétron), \vec{L} é o momento angular orbital total devido aos elétrons que orbitam em torno do núcleo e \vec{S} é o momento de spin total devido aos elétrons. O segundo termo a direita é a perturbação dominante do sistema original, porém em alguns casos este termo se anula. Este é um efeito do próprio momento magnético do átomo e é conhecido como termo paramagnético. O terceiro termo é devido ao momento diamagnético.

3.3 Diamagnetismo

Todos os materiais mostram algum grau de diamagnetismo, com uma fraca e negativa susceptibilidade. Para um material diamagnético, um campo magnético induz um momento

orbital ou de spin que se opõe ao campo magnético aplicado que causa isto. Pode-se ilustrar este efeito utilizando uma aproximação considerando o caso que o átomo possui todas as camadas eletrônicas preenchidas, tal que o termo paramagnético da Equação (3.7) pode ser ignorado. Se \vec{B} é paralelo ao eixo z , então $\vec{B} \times \vec{r}_i = B(-y_i, x_i, 0)$ e

$$(\vec{B} \times \vec{r}_i)^2 = B^2(x_i^2 + y_i^2) \quad (3.8)$$

tal que a o deslocamento de primeira ordem na energia do estado fundamental devido ao termo diamagnético é

$$\hat{H} - \hat{H}_0 = \frac{e^2 B^2}{8m_e} \sum_i^Z \langle 0 | (x_i^2 + y_i^2) | 0 \rangle, \quad (3.9)$$

onde $|0\rangle$ é a função de onda do estado fundamental. Assumindo simetria esférica tal que $\langle x_i^2 \rangle = \langle y_i^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle r_i^2 \rangle$, então

$$\hat{H} - \hat{H}_0 = \frac{e^2 B^2}{12m_e} \sum_i^Z \langle 0 | (r_i^2) | 0 \rangle. \quad (3.10)$$

Considerando um solido composto de N íons no volume V com todas as camadas preenchidas, tem-se

$$M = -\frac{N}{V} \frac{\partial(\hat{H} - \hat{H}_0)}{\partial B} = -\frac{N e^2 B}{6V m_e} \sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle. \quad (3.11)$$

A susceptibilidade diamagnética $\chi = M/H = \mu_0 M/B$ é então

$$\chi = -\frac{N e^2 \mu_0}{V 6m_e} \sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle. \quad (3.12)$$

Quando a temperatura aumenta estados acima do estado fundamental tornam-se progressivamente mais importantes na determinação da susceptibilidade diamagnética, embora este efeito seja muito fraco em relação ao efeito paramagnético e pode ou ser ignorado ou é uma pequena correção para um efeito grande. Os efeitos diamagnéticos geralmente não dependem fortemente da temperatura.

3.4 Paramagnetismo

Materiais paramagnéticos são aqueles nos quais para um campo magnético aplicado induz uma magnetização que alinha-se paralelamente com o campo aplicado. Nestas substâncias a susceptibilidade é positiva. O paramagnetismo eletrônico é presente em: 1) átomos, íons livres e defeitos das redes que possuem um número ímpar de elétrons, uma vez que o spin total é diferente de zero. 2) Átomos e íons livres com uma camada interna parcialmente preenchida. 3) Para alguns compostos com um número par de elétrons, incluindo o oxigênio molecular e birradicais orgânicos. 4) Metais.

Para todos os casos (exceto o caso 3) existem camadas parcialmente preenchidas, nos quais o momento magnético total líquido é diferente de zero. Sem um campo magnético aplicado, estes momentos magnéticos apontam em direções aleatórias por que as interações entre os vizinhos são muito fracas e os momentos magnéticos podem ser considerados independentes. A aplicação de um campo magnético tende a alinhar estes momentos (e a magnetização induzida) e o grau deste alinhamento depende da intensidade deste campo.

O momento magnético de um átomo é associado com seu momento angular total \vec{J} no qual é a soma do seu momento angular orbital \vec{L} e o momento angular de spin \vec{S} , tal que

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}. \quad (3.13)$$

É esperado que a magnetização de um material paramagnético vai depender da razão B/T , pois um crescimento na temperatura gera um aumento nas flutuações térmicas. Como já foi dito, o efeito paramagnético é em geral muito mais forte que o efeito diamagnético, embora o diamagnetismo é sempre presente como uma contribuição negativa fraca.

3.4.1 Tratamento do paramagnetismo para $J = \frac{1}{2}$

Considerando que o momento angular total do átomo é $J = \frac{1}{2}$, existem somente dois possíveis valores para a componente z dos momentos magnéticos: $m_J = \pm \frac{1}{2}$. Eles podem ser paralelos ou antiparalelos a \vec{B} . Deste modo os momentos magnéticos são $-\mu_B$ ou μ_B com energias correspondendo a $\mu_B B$ ou $-\mu_B B$ (Figura 3.2[10]).

Sendo que o sistema possui apenas dois níveis, as populações no equilíbrio térmico

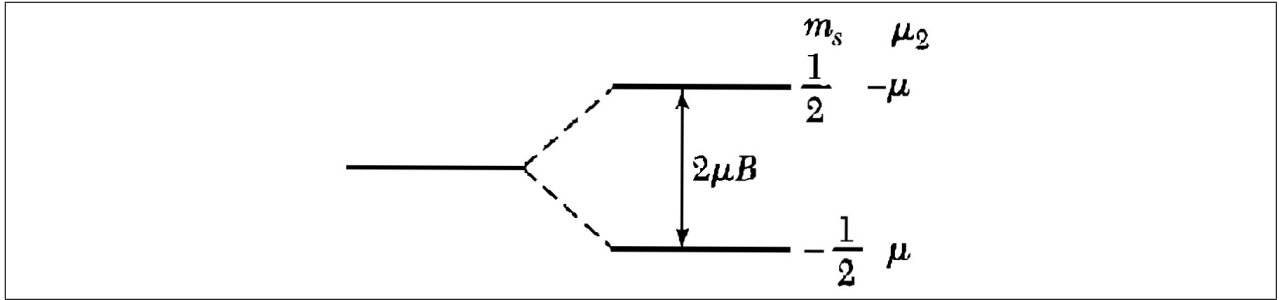


Figura 3.2: Desdobramento do nível energético para um elétron em um campo magnético B .

são:

$$\frac{n_1}{n} = \frac{\exp(\mu B/k_B T)}{\exp(\mu B/k_B T) + \exp(-\mu B/k_B T)}; \quad (3.14)$$

$$\frac{n_2}{n} = \frac{\exp(-\mu B/k_B T)}{\exp(\mu B/k_B T) + \exp(-\mu B/k_B T)}; \quad (3.15)$$

onde n_1 é a população do nível inferior por unidade de volume e n_2 é a população do nível superior por unidade de volume, sendo $n = n_1 + n_2$ o número total de átomos por unidade de volume.

A projeção do momento magnético do estado superior ao longo da direção do campo é $-\mu_z$ e, a do estado inferior, μ_z . A magnetização resultante para n átomos por unidade de volume é, com $y = \mu_z B/k_B T$,

$$M = (n_1 - n_2)\mu_z = n\mu_z \frac{e^y - e^{-y}}{e^y + e^{-y}} = n\mu_z \operatorname{tgh}(y). \quad (3.16)$$

Seja $M_S = n\mu_z$ a magnetização de saturação, isto é, quando todos os momentos de spin estão alinhados com o campo magnético externo. Então a razão M/M_S é

$$\frac{M}{M_S} = \operatorname{tgh}(y). \quad (3.17)$$

Para pequenos campos aplicados tal que $\operatorname{tgh}(y) = y$ tem-se

$$\chi = \frac{n\mu_0\mu_B^2}{k_B T}, \quad (3.18)$$

onde mostra que a suscetibilidade magnética é inversamente proporcional à temperatura, a qual é conhecida como *lei de Curie*. A forma gráfica da equação (3.17) é mostrada na Figura 3.3[11]. Ela mostra também o caso de campos aplicados pequenos.

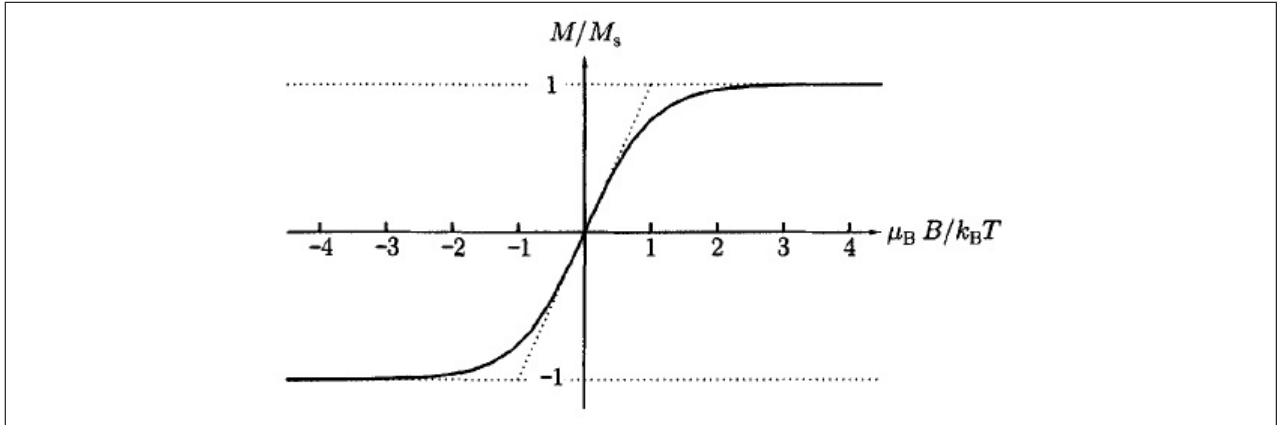


Figura 3.3: A magnetização de um spin $\frac{1}{2}$ paramagnético seguindo uma função $\text{tgh}(y)$. Para pequenos valores de x , $\text{tgh}(y) = y$, como indicado pela linha tangencial à curva perto da origem.

3.4.2 Função de Brillouin

Considerando agora que J possa assumir qualquer valor inteiro ou semi-inteiro, então num campo magnético um átomo com momento angular total J possui $2J + 1$ níveis de energia igualmente espaçados. A magnetização é dada por

$$M = ngJ\mu_B B_J(y), \quad (y = hJ\mu_B/k_B T), \quad (3.19)$$

onde h é a constante de Planck e a *função de Brillouin* B_J é dada por

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \cotgh\left(\frac{(2J+1)y}{2J}\right) - \frac{1}{2J} \cotgh\left(\frac{y}{2J}\right). \quad (3.20)$$

Esta função é plotada na Figura 3.4 [11] para vários valores de J . Por exemplo, quando $J = \infty$ isto se reduz a função de Langevin:

$$B_{infinito}(y) = L(y) = \cotgh(y) - \frac{1}{y} \quad (3.21)$$

e quando $J = \frac{1}{2}$ reduz-se para:

$$B_{1/2}(y) = \text{tgh}(y). \quad (3.22)$$

Novamente, para pequenos valores y e utilizando a expansão de Maclaurin da função

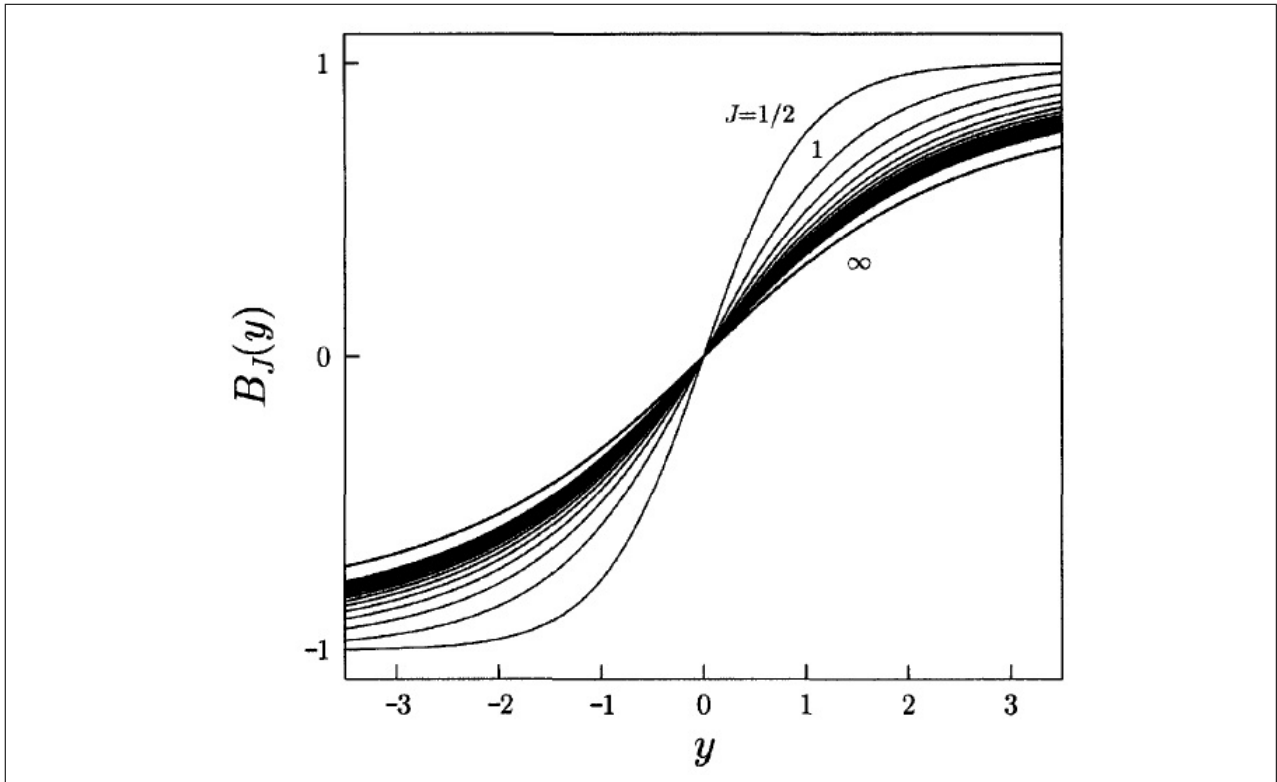


Figura 3.4: A magnetização de um paramagneto com momento magnético J , para diferentes valores de J . Os valores de J são $\frac{1}{2}$, 1 , $\frac{3}{2}$, 2 , $\frac{5}{2}$, ... e $J = \infty$.

$\text{cotgh}(y)$:

$$B_J(y) = \frac{(J+1)y}{3J} + O(y^3), \quad (3.23)$$

então para campos magnéticos baixos a susceptibilidade é dada por

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{\mu_0 M}{B} = \frac{n\mu_0\mu_{ef}^2}{3k_B T} \quad (3.24)$$

que é parecida com a lei de Curie. O valor do momento magnético efetivo,

$$\mu_{ef} = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)} \quad (3.25)$$

onde

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (3.26)$$

A constante g_J é conhecida como *valor g de Landé*.

3.5 As regras de Hund

Sabe-se que a natureza busca sempre o estado de menor energia para os sistemas físicos; e isto não é diferente para a formação dos átomos. A ordem de ocupação nos orbitais pelos elétrons vai influenciar na energia do átomo. As regras de Hund explicam, empiricamente, qual a ordem deve ser seguida para que o átomo, após o preenchimento de todos os seus elétrons, esteja no estado fundamental.

Estas regras são baseadas nas combinações dos números quânticos do momento angular nas quais minimizam a energia. São elas:

1) Os elétrons são arranjados de forma a maximizar S . Desta forma a energia de Coulomb é minimizada devido ao princípio de exclusão de Pauli, que previne que elétrons com spins paralelos permaneçam no mesmo orbital reduzindo assim a repulsão eletrostática.

2) Dada a função de onda determinada pela primeira regra, o próximo passo é maximizar L . Isto também minimiza a energia, pois elétrons em órbitas rotacionando na mesma direção podem evitar-se mais efetivamente, reduzindo a repulsão entre si.

3) O valor de J é encontrado usando $J = |L - S|$ se a camada estiver preenchida menos que a metade e $J = |L + S|$ se é mais que metade preenchida. Esta regra surge na necessidade de minimizar a energia de interação spin-órbita.

As regras de Hund prediz o estado fundamental mas não consegue prever os estados excitados ou quão perto eles estão do estado fundamental.

3.6 Interações

As interações magnéticas entre os átomos permitem que os mesmos comuniquem-se entre si, e potencialmente produzindo efeitos de ordenamento de longo alcance. Os diferentes tipos de interações serão estudados nesta sessão.

3.6.1 Interação Dipolar Magnética

Nesta interação, dois dipolos magnéticos $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$ separados por uma distância \vec{r} tem energia igual a

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left[\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - \frac{3}{r^2} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}) \right] \quad (3.27)$$

na qual depende da separação entre eles e seu grau de alinhamento mútuo. A ordem da energia desta interação é muito baixa ($10^{-23}J$) para influenciar no ordenamento na maioria dos materiais magnéticos à temperatura ambiente, embora na ordem de mK de temperatura este efeito torna-se mais decisivo.

3.6.2 Interação de Troca

Este tipo de efeito é originado por interações eletrostáticas, surgindo por que cargas de mesmo sinal tem um custo energético maior quando estão próximas do que quando estão mais afastadas entre si.

É necessário entender como esta interação origina-se. Considere um modelo simples com somente dois elétrons no quais possuem coordenadas espaciais \vec{r}_1 e \vec{r}_2 respectivamente. Para elétrons a função de onda total precisa ser antissimétrica, então a parte de spin da função de onda deve ser um estado singlete antissimétrico χ_S ($S = 0$) no caso um estado espacial simétrico ou um estado tripleto simétrico χ_T ($S = 1$) no caso do estado antissimétrico. Desta forma pode-se escrever a função de onda para o caso singlete Ψ_S e o caso tripleto Ψ_T como

$$\begin{aligned}\Psi_S &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) + \psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1)]\chi_S \\ \Psi_T &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) - \psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1)]\chi_T\end{aligned}\quad (3.28)$$

onde ambas as partes espacial e de spin da função de onda são incluídas. A energia dos dois estados possíveis são

$$\begin{aligned}E_S &= \int \Psi_S^* \hat{H} \Psi_S d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ E_T &= \int \Psi_T^* \hat{H} \Psi_T d\vec{r}_1 d\vec{r}_2,\end{aligned}$$

sendo χ_S e χ_T normalizadas. A diferença entre estas duas energias é

$$E_S - E_T = 2 \int \psi_a^*(\vec{r}_1)\psi_b^*(\vec{r}_2)\hat{H}\psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1)d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (3.29)$$

Para um estado singlete $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = -\frac{3}{4}$ enquanto para um estado tripleto $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{1}{4}$.

Daqui o hamiltoniano pode ser escrito na forma de um "Hamiltoniano efetivo"

$$\hat{H} = \frac{1}{4}(E_S + 3E_T) - (E_S - E_T)\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2. \quad (3.30)$$

Isto é a soma de um termo constante e um termo que depende do spin. Analisando o termo dependente do spin, definindo a *constante de troca* (ou *integral de troca*), J como

$$J = \frac{E_S - E_T}{2} = \int \psi_a^*(\vec{r}_1)\psi_b^*(\vec{r}_2)\hat{H}\psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1)d\vec{r}_1d\vec{r}_2. \quad (3.31)$$

e daqui o termo dependente de spin no hamiltoniano efetivo pode ser escrito

$$\hat{H}^{spin} = -2J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2. \quad (3.32)$$

Se $J > 0$, $E_S > E_T$ e o estado tripleto $S = 1$ é favorecido. Se $J < 0$, $E_S < E_T$ e o estado singlete $S = 0$ é o favorecido. Generalizar esta equação para um problema de muitos corpos é muito complicado, mas pode-se fazer uma aproximação considerando que estas interações aplicam-se a átomos vizinhos. Então a equação fica

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (3.33)$$

onde J_{ij} é a constante de troca entre o i -ésimo e o j -ésimo spins. Esta constante, neste modelo, é igual a J para vizinhos próximos e 0 de outra forma. Apesar do cálculo da integral de troca ser complicado em geral, é possível observar algumas características. Primeiro, se dois elétrons estão no mesmo átomo, a integral de troca usualmente é positiva. Isto estabiliza o estado tripleto e garante um estado espacial antissimétrico o qual minimiza a repulsão Coulombiana entre estes dois elétrons mantendo-os distantes. Isto é consistente com a primeira regra de Hund.

Em segundo, se os dois elétrons estão em átomos vizinhos eles podem minimizar a energia cinética formando ligações por que isto permite a eles "vagarem" por ambos os átomos ao invés de somente um. Os estados corretos a se considerar são agora orbitais moleculares. Estes podem ser *ligantes* (especialmente simétricas) ou *anti-ligantes* (especialmente antissimétricas), com os orbitais *anti-ligantes* sendo mais energéticos. Isto favorece os estados singletos de spin (antissimétricos) e a integral de troca é deste modo negativa.

Troca Direta

A interação descrita anteriormente é conhecida como interação de *troca direta*. Este nome é devido a interação coulombiana direta entre os elétrons dos dois íons, sem a necessidade de um intermediário. Este caminho parece ser o mais óbvio para se considerar, porém existem alguns casos em que isto não é verdade. Por exemplo, nos terra-raras os elétrons $4f$ são fortemente localizados e permanecem muito perto do núcleo, de modo que a densidade de probabilidade estende-se muito pouco para que achar uma superposição com os elétrons de outro átomo. Então este tipo de interação é pouco efetiva para elementos terra-raras. Mesmo em metais de transição, como o ferro, o cobre e o níquel, onde os orbitais $3d$ estendem-se muito além do núcleo, é extremamente difícil justificar por que a interação de *troca direta* deve ter a maior influência nas propriedades magnéticas. Por serem metais, estes materiais possuem elétrons de condução, nos quais não podem ser negligenciados.

Deste modo em muitos materiais magnéticos é necessário considerar algum tipo de interação de *troca indireta*.

Troca Indireta

Esta *troca* acontece quando dois íons magnéticos são separados por um íon não-magnético, tal que a interação magnética entre os íons magnéticos é mediada pelos elétrons nos seus vizinhos em comum. Este tipo de interação é também chamada *supertroca*.

Este caso ocorre para alguns sólidos iônicos, incluindo óxidos e fluoretos, como MnO e MnF_2 que são antiferromagnéticos mesmo não havendo superposição direta entre os elétrons nos íons Mn^{2+} em cada sistema. Isto acontece por que há uma vantagem na energia cinética para o antiferromagnetismo, a qual pode ser entendida analisando a Figura 3.5[11] que mostra dois metais de transição separados por um íon de oxigênio.

Pelo fato da supertroca envolver orbitais dos átomos de oxigênio e de metal, é um processo de segunda ordem e é derivada da teoria de perturbação de segunda ordem. Uma consequência geral desta teoria é que a energia envolvida é aproximadamente dada pelo quadrado do elemento de matriz da transição dividido pelo custo energético de criar o estado excitado.

A integral de troca consiste em duas partes. A primeira é um termo de *troca* potencial o qual representa a repulsão eletrônica e favorece estados fundamentais ferromagnéticos, porém é pequena quando os íons são bem separados. A segunda é um termo de *troca* cinética

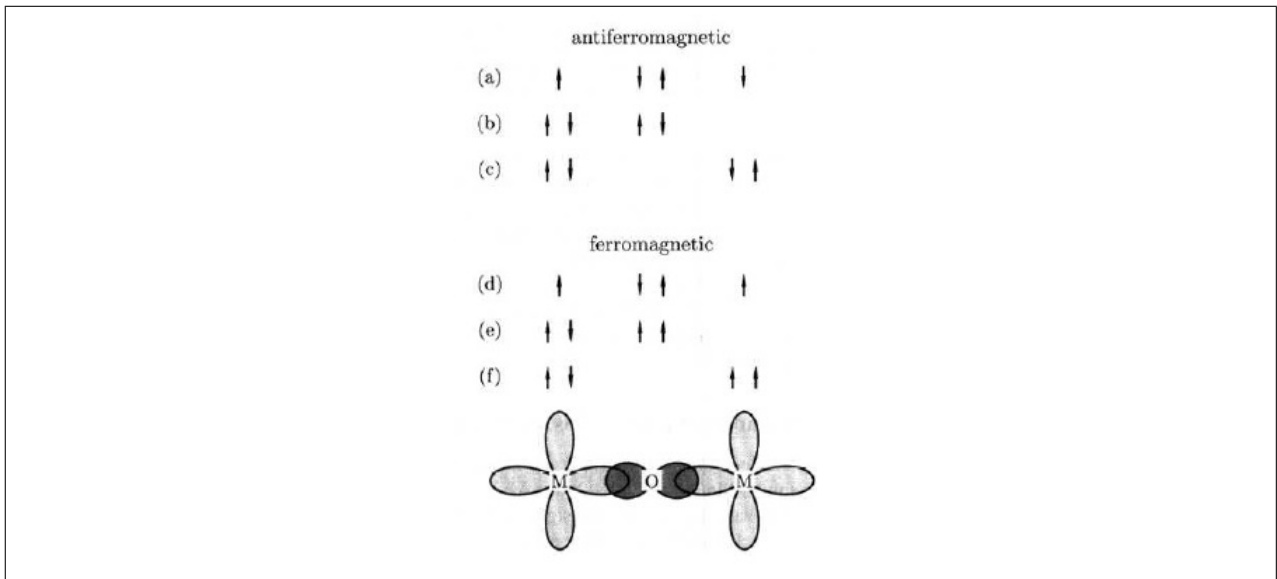


Figura 3.5: Supertroca em um óxido magnético. As setas mostram os spins dos quatro elétrons e como eles são distribuídos sobre os átomos do metal de transição (M) e do oxigênio (O). M é considerado como tendo um único elétron despareado. Se os momentos nos metais de transição são acoplados antiferromagneticamente (a,b,c), o estado fundamental é (a) e este pode mudar para as configurações excitadas como (b) e (c). Os elétrons magnéticos podem deste modo ser deslocalizados sobre a unidade M-O-M, diminuindo assim a energia cinética. Se os momentos nos átomos de metal são acoplados ferromagneticamente (d,e,f), o estado fundamental (d) não pode mudar para as configurações excitadas como (e) e (f) por que tais configurações não obedecem o princípio de exclusão. Deste modo a configuração ferromagnética custa mais energia.

no qual domina aqui e foi discutido acima. Este depende do grau de superposição dos orbitais e deste modo a supertroca é fortemente dependente do ângulo da ligação M-O-M.

Em algumas circunstâncias, a supertroca pode ser ferromagnética. Por exemplo, se há um acoplamento, através do íon oxigênio, entre um orbital e_g ocupado em um íon magnético e um orbital e_g desocupado no outro íon magnético. Há uma vantagem energética aqui em o elétron e_g transferir-se para o orbital desocupado, e quando isto acontece seu spin é alinhado com o spin dos elétrons t_{2g} devido as regras de Hund. Assim a supertroca deve ser ferromagnética, mas é uma interação muito fraca e muito incomum que a troca antiferromagnética.

Troca Indireta em metais

Nos metais a interação de troca entre íons magnéticos pode ser mediada pelos elétrons de condução. Um momento magnético localizado polariza o spin dos elétrons de condução e

esta polarização por sua vez acopla-se a um momento magnético vizinho localizado a uma distância r . Esta é conhecida como *interação RKKY* (ou também como *troca itinerante*). O nome RKKY é devido às iniciais daqueles que descobriram o efeito, Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida. O acoplamento toma a forma

$$J_{RKKY} \propto \frac{\cos(2k_F r)}{r^3}, \quad (3.34)$$

numa distância grande r (assumindo uma superfície esférica de Fermi com raio k_F). A interação é de longo alcance e tem uma dependência oscilatória na distância entre os momentos magnéticos. Dependendo da separação isto pode ser ferromagnético ou antiferromagnético.

Troca Dupla

Em alguns óxidos, é possível ter interação de troca ferromagnética devido a sua valência mista, isto é, podem existir em mais de um estado de oxidação. Exemplos disto incluem compostos contendo íons de manganês no qual pode existir no estado de oxidação 3^+ ou 4^+ . O mecanismo de troca dupla pode ser entendido pela Figura 3.6[11].

O elétron e_g no íon Mn^{3+} pode saltar para um sítio vizinho somente se há uma vacância de mesmo spin (desde que o salto procede-se sem giro de spin do elétron). Se o vizinho é um íon Mn^{4+} no qual não tem elétron em sua camada e_g , então não deve ter problema no salto. Também pela primeira regra de Hund é energeticamente favorável para um elétron e_g saltar para um íon vizinho que contém elétrons t_{2g} alinhados paralelos a ele (Fig. 3.6(a)). Além disto, o alinhamento ferromagnético permite elétrons e_g saltarem através do cristal e o material torna-se metálico. Pode-se pensar uma troca dupla como, essencialmente, supertroca ferromagnética em um sistema estendido.

3.7 Ferromagnetismo

Um ferromagneto tem um momento magnético espontâneo - um momento magnético mesmo na ausência de um campo magnético aplicado. A existência deste momento espontâneo sugere que os spins eletrônicos e os momentos magnéticos são arranjados de uma maneira regular. Para um ferromagnético em um campo magnético aplicado \vec{B} , o hamiltoniano apro-

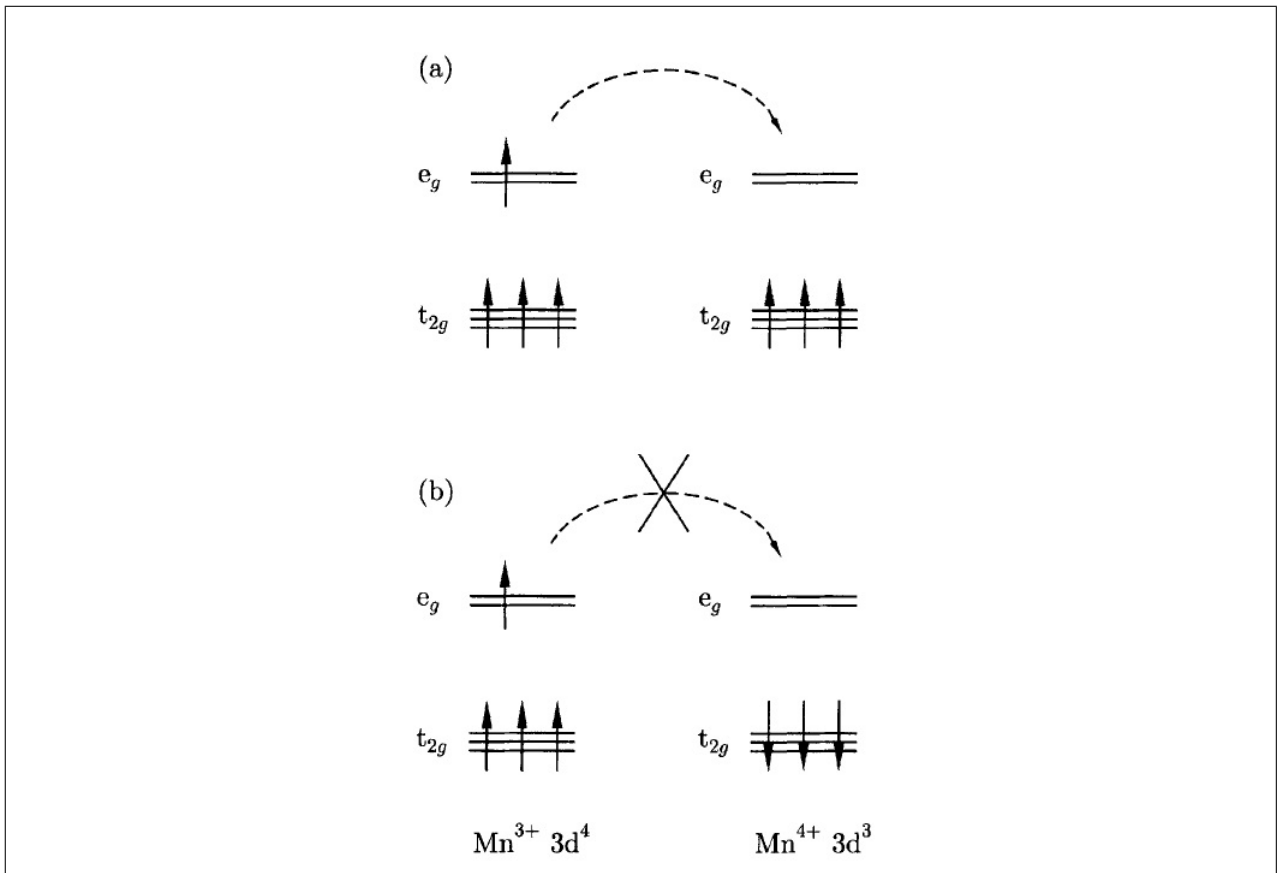


Figura 3.6: Mecanismo de troca dupla fornece acoplamento entre íons Mn^{3+} e Mn^{4+} participando na transferência eletrônica. A interação de troca favorece o "salto" se (a) os íons vizinhos são ferromagneticamente alinhados e não favorece se (b) os íons vizinhos são antiferromagneticamente alinhados.

priado é

$$\hat{H} = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + g\mu_B \sum_j \vec{S}_j \cdot \vec{B}, \quad (3.35)$$

e as constantes de troca para os vizinhos próximos serão positivas neste caso. O primeira termo é a energia de troca de Heisenberg enquanto o segundo é a energia de Zeeman, que é a perturbação devido a interação com o campo magnético externo. Será considerando que $L = 0$ para simplicidade.

3.7.1 O modelo de Weiss para um ferromagneto

Considerando um paramagneto com uma concentração de N íons de spin S , supõe-se que existe uma interação interna que tende a alinhar estes momentos magnéticos paralelos uns aos outros, de modo que agora tem-se um ferromagneto. Esta interação será chamada

de *campo de troca*. O efeito de orientação do campo de troca é oposto pela agitação térmica, e em elevadas temperaturas a ordem dos spins é destruída. Este campo de troca também pode ser chamado de *campo molecular* e é definido no i -ésimo sitio como

$$\vec{B}_{cm} = -\frac{1}{g\mu_B} \sum_j J_{ij} \vec{S}_j. \quad (3.36)$$

A interação de troca total entre o i -ésimo spin e seus vizinhos é $\sum_j J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$. Este termo pode ser escrito como

$$-\vec{S}_i \cdot \sum_j J_{ij} \vec{S}_j = -g\mu_B \vec{S}_i \cdot \vec{B}_{cm}. \quad (3.37)$$

A interação de troca é substituída por um campo molecular efetivo \vec{B}_{cm} produzido pelos spins vizinhos. O hamiltoniano efetivo pode agora ser escrito como

$$\hat{H} = g\mu_B \sum_i \vec{S}_i \cdot (\vec{B} + \vec{B}_{cm}) \quad (3.38)$$

no qual parece agora com o Hamiltoniano para um paramagneto em um campo magnético $\vec{B} + \vec{B}_{cm}$. Para um ferromagneto o campo molecular atuará de modo a alinhar os momentos magneticos da vizinhança.

Desde que o campo molecular mede o efeito do ordenamento do sistema, pode-se assumir que

$$\vec{B}_{cm} = \lambda \vec{M} \quad (3.39)$$

onde λ é uma constante que parametriza a intensidade do campo molecular como uma função da magnetização (para um magneto, $\lambda > 0$). Em baixas temperaturas o ordenamento magnético é auto-sustentável. Quando a temperatura é aumentada, flutuações térmicas progressivamente destroem a magnetização e na temperatura critica a ordem destruída. Este modelo é conhecido como modelo de Weiss para ferromagnetismo.

Para encontrar soluções deste modelo, é necessário resolver simultaneamente as equações

$$\frac{M}{M_s} = B_J(y) \quad (3.40)$$

e

$$y = \frac{g_j \mu_B J(B + \lambda M)}{k_B T} \quad (3.41)$$

cuja solução gráfica é representada na Figura 3.7[11].

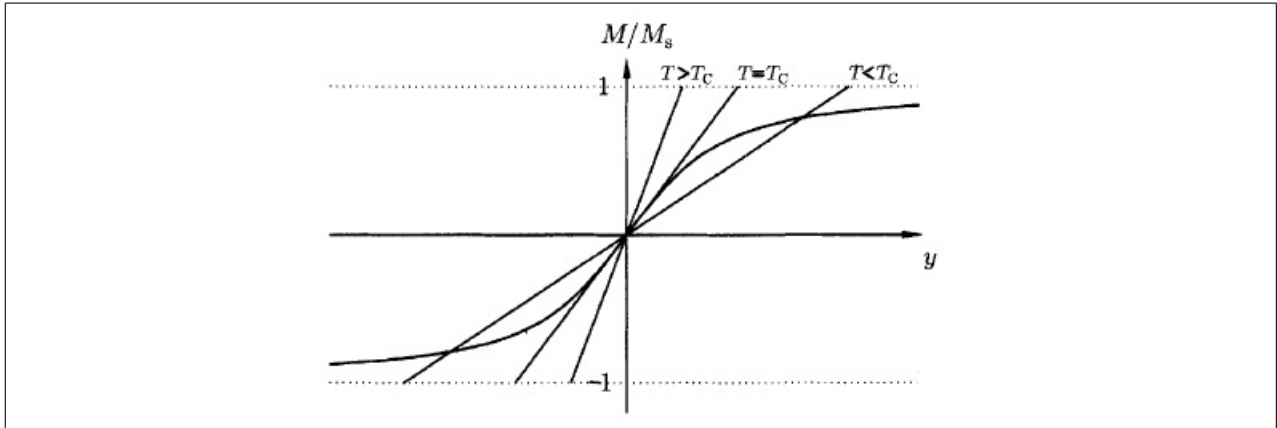


Figura 3.7: Solução gráfica das equações 3.40 e 3.41.

Abaixo de certa temperatura, o material apresenta magnetização, mesmo na ausência do campo magnético externo. Esta magnetização espontânea é a característica dos ferromagnetos. A temperatura de transição, conhecida como *temperatura de Curie* T_C , é definida por

$$T_C = \frac{g_J \mu_B (J + 1) \lambda M_S}{3k_B} = \frac{n \lambda \mu^2}{3k_B}. \quad (3.42)$$

O campo molecular $\vec{B}_{cm} = \lambda M_S$ é deste modo $3k_B T_C / g_J \mu_B (J + 1)$ e enetão para um ferromagneto com $J = \frac{1}{2}$ e $T_C \approx 10^3 K$, $\vec{B}_{cm} \approx 1500 T$. Isto é um campo magnético efetivo enorme e reflete a intensidade da interação de troca.

As soluções destas equações como função da temperatura são mostradas na Figura 3.8[11] para valores distintos de J . Embora as formas das curvas sejam ligeiramente diferentes em cada caso, algumas características gerais permanecem. A magnetização é zero para temperaturas $T \geq T_C$ e diferente de zero para $T < T_C$. A magnetização é contínua em $T = T_C$, mas seu gradiente não. Isto classifica a transição de fase entre as fases não-magnéticas e ferromagnéticas, no modelo do campo molecular, como uma *transição de fase de segunda ordem*. A ordem da transição de fase é a ordem do menor diferencial da energia livre que mostra descontinuidade na transição. Neste caso como a magnetização é a primeira derivada da energia livre, então a transição é de segunda ordem.

3.7.2 Susceptibilidade magnética

Aplicando um pequeno campo magnético na temperatura $T \geq T_C$ irá gerar uma pequena magnetização, tal que a aproximação $y \ll 1$ para a função de Brillouin pode ser

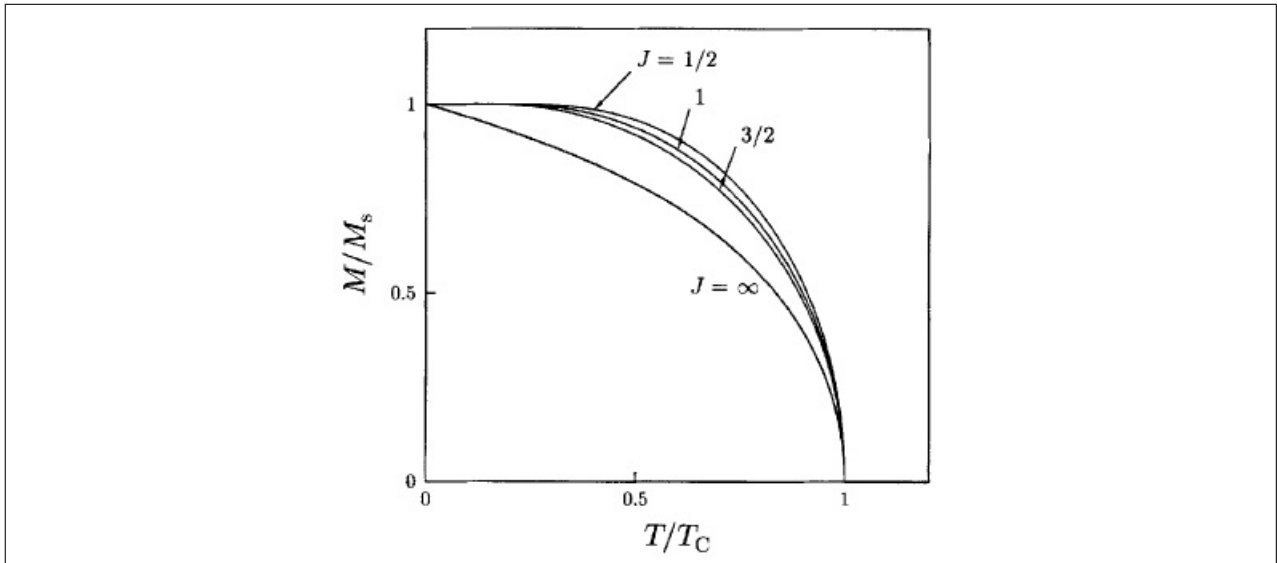


Figura 3.8: A magnetização do campo médio como função da temperatura para diferentes valores de J .

usada. Deste modo

$$\frac{M}{M_S} \approx \frac{g_J \mu_B (J + 1)}{3k_B} \left(\frac{B + \lambda M}{T} \right) \quad (3.43)$$

tal que

$$\frac{M}{M_S} \approx \frac{T_C}{\lambda M_S} \left(\frac{B + \lambda M}{T} \right). \quad (3.44)$$

Isto pode ser rearranjado para dar

$$\frac{M}{M_S} \left(1 - \frac{T_C}{T} \right) \approx \frac{T_C B}{\lambda M_S} \quad (3.45)$$

tal que

$$\chi = \lim_{B \rightarrow 0} \frac{\mu_0 M}{B} \propto \frac{1}{T - T_C} \quad (3.46)$$

é conhecida como a lei de Curie Weiss.

3.8 Antiferromagnetismo

Se a interação de troca é negativa, $J < 0$, o campo molecular é orientado tal que seja favorável para os momentos magnéticos vizinhos permanecerem antiparalelos uns aos outros. Este é o fenômeno do *ferrimagnetismo*. O *antiferromagnetismo* é um caso particular de ferrimagnetismo. Em materiais antiferromagnéticos os spins antiparalelos possuem a mesma intensidade, de modo que o momento magnético líquido é nulo.

3.8.1 O modelo de Weiss de um antiferromagneto

A expressão do magnetismo para este caso é praticamente idêntica ao caso ferromagnético, ou seja,

$$M = M_S B_J \left(\frac{g_J \mu_B J |\lambda| M}{k_B T} \right), \quad (3.47)$$

onde λ neste caso é negativo. O campo molecular neste caso irá desaparecer para temperaturas acima da temperatura de transição, conhecida como a *temperatura de Néel* T_N , a qual é definida por

$$T_N = \frac{g_J \mu_B (J + 1) |\lambda| M_S}{3k_B} = \frac{n |\lambda| \mu_{ef}^2}{3k_B}. \quad (3.48)$$

3.8.2 Susceptibilidade Magnética

Para temperaturas acima de T_N o efeito de um pequeno campo magnético aplicado pode ser calculado da mesma maneira do ferromagneto, expandindo-se a função de Brillouin $B_J(y) = (J + 1)y/3J + O(y^3)$, e resultando na susceptibilidade χ sendo dada por

$$\chi = \lim_{B \rightarrow 0} \frac{\mu_0 M}{B} \propto \frac{1}{T + T_N}. \quad (3.49)$$

3.9 A teoria de Stoner

Os números racionais encontrados nos valores dos momentos magnéticos nos metais de transição e terra-raras não podem ser explicados pela ocupação orbital sucessiva como descrita pelas regras de Hund. Um modelo para o magnetismo de metais precisa levar em conta a sua estrutura eletrônica como responsável por todas as propriedades que diferenciam metais de outros sólidos. O modelo de Stoner para o magnetismo dos elétrons itinerantes foi formulada durante a década de 30.

O modelo de Stoner é baseado nos seguintes postulados:

1. Os portadores do magnetismo são aqueles pertencentes a bandas d incompletas;
2. Efeitos de troca estão contidos no termo do campo molecular;

3. Deve-se esta conforme a estatística de Fermi.

Em analogia com o modelo de Weiss, o termo do campo molecular tem todas as interações. O campo molecular por átomo pode ser dado por

$$B_{cm} = NM = NM_0\zeta, \quad \text{com} \quad \zeta = \frac{M}{M_S}, \quad (3.50)$$

onde aqui optou-se em omitir o símbolo de vetor.

O deslocamento no nível de energia exercido pelo campo molecular é

$$\varepsilon_m = -\mu_B B_{cm} = -\mu_B N M_0 \zeta = -\kappa_B T_C \zeta. \quad (3.51)$$

com a temperatura característica T_C definida como

$$T_C = \frac{\mu_B N M_0}{\kappa_B}. \quad (3.52)$$

Sendo $B = dF/dM$, onde F é a energia livre de Helmholtz, a contribuição do campo magnético para a energia livre é dada por

$$\begin{aligned} \frac{E_m}{n} &= - \int H dM = - \int_0^\zeta \kappa_B T_C \zeta d\zeta = -\frac{1}{2} \kappa_B T_C \zeta^2 \\ &\Rightarrow E_m = -\frac{1}{2} n \kappa_B T_C \zeta^2, \end{aligned} \quad (3.53)$$

onde n é o número de partículas (elétrons).

Ao aplicar-se um campo magnético externo (campo molecular) as bandas (*spin up* e *spin down*) ficam deslocadas em relação a outra (figura 3.9a). Desde que a energia de Fermi é a mesma para ambas as direções de spin (potenciais químicos iguais) a divisão de spin causa uma redistribuição dos elétrons e a um deslocamento mútuo das duas sub-bandas (figura 3.9b) no qual leva a uma diferença nos números de ocupação para *spin up* e *spin down*.

Os números de ocupação n^+ , n^- e a magnetização relativa ζ são relacionadas uma com a outra através de:

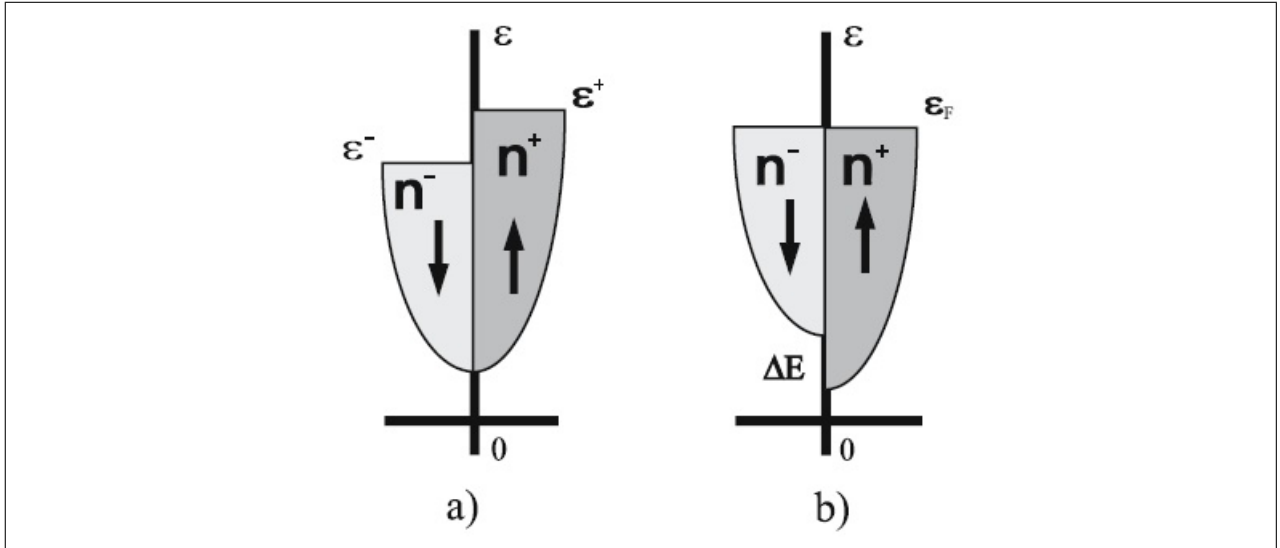


Figura 3.9: Densidade de estados com spins divididos. n^+, n^- são os números de elétrons para *spin up* e *spin down* respectivamente, e ϵ^+, ϵ^- as energias de Fermi para *spin up* e *spin down*.

$$\begin{aligned}
 n &= n^+ + n^-, \\
 n\zeta &= n^+ - n^-, \\
 n^\pm &= \frac{n}{2}(1 \pm \zeta).
 \end{aligned} \tag{3.54}$$

Estes números de ocupação são associados com a densidade de estados $D(\epsilon)$ por

$$\begin{aligned}
 \frac{n}{2} &= \int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon, \\
 \frac{n}{2}(1 \pm \zeta) &= \int_0^{\epsilon^\pm} D(\epsilon) d\epsilon, \\
 \frac{n}{2}\zeta &= \int_{\epsilon_F}^{\epsilon^+} D(\epsilon) d\epsilon, \quad \frac{n}{2}\zeta = \int_{\epsilon^-}^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon.
 \end{aligned} \tag{3.55}$$

Considerando uma banda parabólica, onde a densidade de estados é proporcional a $\sqrt{\epsilon}$ o balanceamento de spin é então dado por

$$\epsilon^\pm = \epsilon_F(1 \pm \zeta)^{\frac{2}{3}}. \tag{3.56}$$

Calculando a respectiva banda de energia E_B integrando sobre os estados eletrônicos ocupados tem-se

$$E_b = \int_{\varepsilon_F}^{\varepsilon^+} \varepsilon D(\varepsilon) d\varepsilon - \int_{\varepsilon^-}^{\varepsilon_F} \varepsilon D(\varepsilon) d\varepsilon + const, \quad (3.57)$$

e considerando novamente uma banda parabólica encontra-se

$$E_B = \frac{3}{10} n \varepsilon_F [(1 + \zeta)^{\frac{5}{3}} + (1 - \zeta)^{\frac{5}{3}}] + const. \quad (3.58)$$

A energia livre é agora

$$E = E_b + E_m = E(\zeta) = \frac{3}{10} n \varepsilon_F [(1 + \zeta)^{\frac{5}{3}} + (1 - \zeta)^{\frac{5}{3}}] - \frac{1}{2} n \kappa_B T_C \zeta^2 + const. \quad (3.59)$$

Pode-se agora determinar um possível extremo (mínimo ou máximo) de $E(\zeta)$ e obter a condição

$$\varepsilon^+ - \varepsilon^- = 2 \kappa_B T_C \zeta = \Delta E, \quad (3.60)$$

onde ΔE é a chamada energia de campo molecular ou desdobramento de banda.

Novamente para uma banda parabólica encontra-se

$$\frac{\kappa_B T_C}{\varepsilon_F} = \frac{1}{2\zeta} [(1 + \zeta)^{\frac{2}{3}} + (1 - \zeta)^{\frac{2}{3}}]. \quad (3.61)$$

Esta equação dá o estado de equilíbrio como uma função de ζ :

$$\begin{aligned} \zeta = 0 &\Rightarrow \frac{\kappa_B T_C}{\varepsilon_F} = \frac{2}{3} \cong 0,67, \\ \zeta = 1 &\Rightarrow \frac{\kappa_B T_C}{\varepsilon_F} \geq \frac{2}{\sqrt[3]{2}} \cong 0,79. \end{aligned} \quad (3.62)$$

Este resultado descreve três faixas do ordenamento magnético como mostrado na Figura 3.10

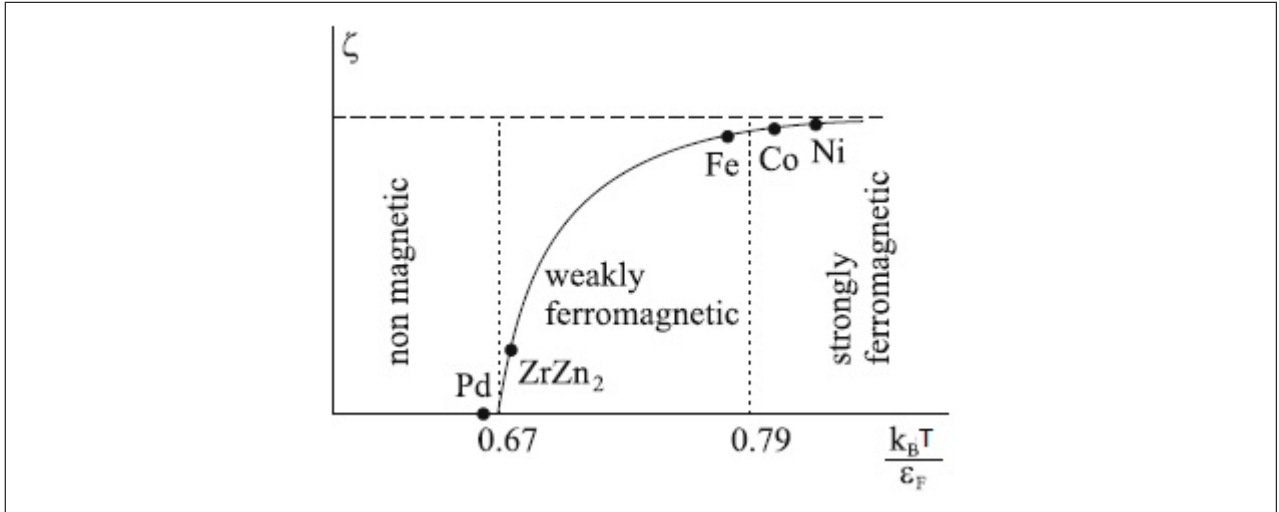


Figura 3.10: Faixas de ordenamento magnético descritas com o modelo de Stoner para uma banda parabólica. Embora metais de transição não tenham bandas parabólicas suas posições hipotéticas nos três regimes são dadas. Pd está no limiar de tornar-se magnético, $ZrZn_2$ é um ferromagneto muito fraco, Fe está no limite para o regime de ferromagnetismo forte, ambos Co e Ni são ferromagnetos fortes.

1. Existe um limiar abaixo de $\frac{\kappa_B T_C}{\varepsilon_F} < \frac{2}{3}$ tal que nenhum magnetismo é observado;
2. Na região $\frac{2}{3} < \frac{\kappa_B T_C}{\varepsilon_F} < 1/\sqrt[3]{2}$ o campo molecular não é forte o bastante para induzir os spins em uma direção preferencial \rightarrow o sistema é fracamente ferromagnético;
3. Para $\frac{\kappa_B T_C}{\varepsilon_F} \geq 1/\sqrt[3]{2}$ todos os spins são direcionados pelo campo molecular \rightarrow o sistema é fortemente ferromagnético.

Calculando-se a susceptibilidade inversa χ^{-1} de (3.57) e (3.59) pela segunda derivada de $E(\zeta)$ obtém-se

$$\frac{n^2 \mu_B^2}{\chi} = \frac{d^2 E(\zeta)}{d\zeta^2} = \frac{n^2}{4} \left(\frac{1}{D(\varepsilon^+)} + \frac{1}{D(\varepsilon^-)} \right) - n \kappa_B T_C. \quad (3.63)$$

Desde que para um mínimo da energia livre a segunda derivada tem que ser maior do que zero (susceptibilidade positiva), a equação 3.63 provê um critério para este caso. No limite não-magnético tem-se $\zeta = 0$ e obviamente $D(\varepsilon^+) = D(\varepsilon^-) = D(\varepsilon_F)$. Se a energia livre deve tornar-se menor para valores de ζ finitos, significando que há um ordenamento magnético, $E(\zeta)$ precisa ter um máximo em $\zeta = 0$. Esta condição leva ao chamado critério de

Stoner para um ordenamento magnético espontâneo de um sistema de elétrons itinerantes

$$\frac{2}{n}D(\varepsilon_F)\kappa_B T_C \geq 1. \quad (3.64)$$

O critério de Stoner é obedecido se ou o termo do campo molecular $\kappa_B T_C$, ou a densidade de estados no nível de Fermi é grande. A transição de fase contínua (segunda ordem) do estado não-magnético para o estado ferromagnético é deste modo causado por um grande valor da densidade de estados (DOS) no nível de Fermi. Deve ser notado que estes grande valores não podem ser alcançados por uma densidade eletrônica com comportamento de gás eletrônico. Somente se a largura de banda é consideravelmente pequena, como elétrons $3d$, a DOS é grande o suficiente para cumprir o critério de Stoner.

3.9.1 Susceptibilidade de Pauli para Elétrons Itinerantes

Utilizando agora uma densidade de estados de uma forma mais geral que não depende da consideração de banda parabólica, pode-se determinar a energia livre em função desta densidade de estados.

O desdobramento da energia de Fermi devido a um campo magnético aplicado externamente é dado por $\varepsilon^\pm = \varepsilon_0 \pm \mu_B H_{ext}$. A energia de banda é então

$$E_b = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon D(\varepsilon) d\varepsilon - \int_{\varepsilon^-}^{\varepsilon_F} \varepsilon D(\varepsilon) d\varepsilon + \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon D(\varepsilon) d\varepsilon + \int_{\varepsilon_F}^{\varepsilon^+} \varepsilon D(\varepsilon) d\varepsilon \quad (3.65)$$

Integrando com a consideração de uma DOS retângular ($D(\varepsilon)$ constante próxima ao nível de Fermi) tem-se

$$\begin{aligned} E &= E_p - \frac{D(\varepsilon_F)}{2} \left(\varepsilon_F^2 - (\varepsilon_F - \mu_B H_{ext})^2 \right) \\ &\quad + \frac{D(\varepsilon_F)}{2} \left((\varepsilon_F - \mu_B H_{ext})^2 - \varepsilon_F^2 \right) \\ &= E_p + D(\varepsilon_F) \mu_B^2 H_{ext}^2, \end{aligned} \quad (3.66)$$

onde E_p é a contribuição da densidade de estados de spins não desdobrados. A susceptibili-

dade de Pauli para o gás de elétrons não-interagentes fica:

$$\chi_P = 2\mu_B^2 D(\varepsilon_F). \quad (3.67)$$

3.9.2 Susceptibilidade dos elétrons intinerantes e interagentes

A energia livre para os elétrons interagentes podem ser obtidas de maneira análoga ao caso anterior, mas agora deve-se incluir a energia do campo molecular $I_S M^2/2$. I_S é um parâmetro de interação efetivo (como T_C), chamado integral de troca de Stoner.

$$E_b = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon D(\varepsilon) d\varepsilon - \int_{\varepsilon^-}^{\varepsilon_F} \varepsilon D(\varepsilon) d\varepsilon + \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon D(\varepsilon) d\varepsilon + \int_{\varepsilon_F}^{\varepsilon^+} \varepsilon D(\varepsilon) d\varepsilon - \frac{I_S M^2}{2}. \quad (3.68)$$

Realizando o mesmo procedimento de integração como na seção anterior temos

$$E = E_p - \frac{D(\varepsilon_F)}{2} \left(\varepsilon_F^2 - (\varepsilon_F - \mu_B H_{ext})^2 \right) + \frac{D(\varepsilon_F)}{2} \left((\varepsilon_F - \mu_B H_{ext})^2 - \varepsilon_F^2 \right) - \frac{I_S M^2}{2}. \quad (3.69)$$

Da susceptibilidade de Pauli obtem-se

$$\mu_B^2 H_{ext}^2 D(\varepsilon_F) = \frac{M^2}{4\mu_B D(\varepsilon_F)} \quad (3.70)$$

a qual permite escrever a energia livre como

$$E = E_P + \frac{M^2}{4\mu_B D(\varepsilon_F)} - \frac{I_S M^2}{2}, \quad (3.71)$$

e isto leva novamente a uma expressão de susceptibilidade. A susceptibilidade dos elétrons intinerantes e interagentes é

$$\chi = \frac{\chi_P}{1 - 2\mu_B^2 I_S D(\varepsilon_F)} = \chi_P S. \quad (3.72)$$

Para um sistema de elétrons interagentes a susceptibilidade não é dada mais pelo

termo de Pauli, mas este termo é aprimorado por um fator $S = 1/(1 - 2\mu_B^2 I_S D(\varepsilon_F))$; o termo de aprimoramento de Stoner. Algumas discrepâncias entre os resultados experimentais e os resultados do gás de elétrons não-interagentes podem ser explicadas pelo aprimoramento.

O valor de I_S pode ser calculado da interação de troca, desde que o desdobramento de spin é dado pelo valor esperado da diferença dos potenciais de troca de *spin up* e *spin down*.

Semicondutores Magnéticos Diluídos

Como já foi visto no capítulo 1, o “design” de materiais combinando propriedades semicondutoras e ferromagnéticas torna-se crucial no desenvolvimento de dispositivos spintrônicos e apresentam um grande desafio na física de materiais. É neste contexto que o conceito de semicondutor magnético diluído (DMS da sigla em inglês) emergiu.

DMS's são semicondutores não-magnéticos dopados com uma pouca porcentagem de elementos magnéticos, geralmente metais de transição (MT) (veja Figura 4.1[12]).

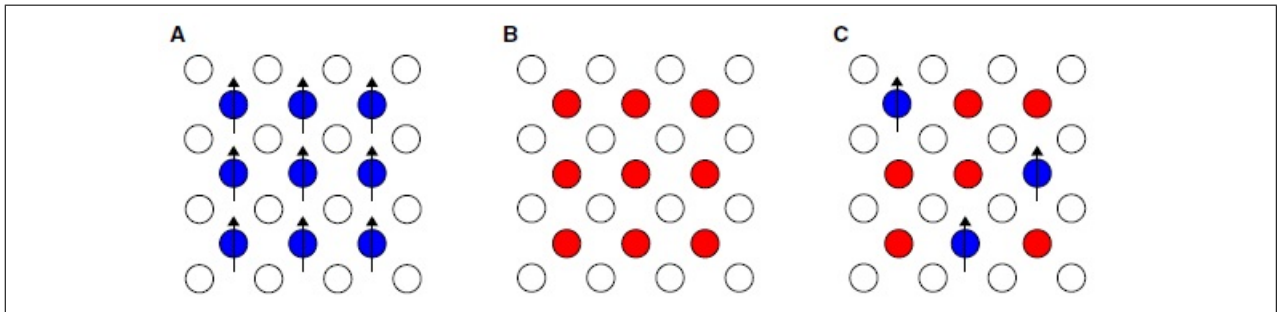


Figura 4.1: Representação esquemática de (A) um semicondutor magnético, (B) um semicondutor não-magnético, e (C) um semicondutor magnético diluído

4.1 Considerações Gerais

Os primeiros DMS's a serem identificados foram as ligas semicondutoras II-VI como $Zn_{1-x}Mn_xTe$ e $Cd_{1-x}Mn_xTe$ [13]. Estes materiais foram estudados nos anos 80, e apresentam temperatura de Curie de somente alguns K e, deste modo, completamente inadequados para aplicações em materiais ferromagnéticos à temperatura ambiente.

O que tem sido alvo de muito estudo nesta área, é a dopagem de elementos magnéticos em semicondutores III-V ou II-VI, tais como Mn, Co, Fe e Ni. No geral, os átomos magnéticos ($3d$) em materiais DMS são localizados em sítios substitucionais e/ou intersticiais dos semicondutores hospedeiros. Um fato importante é que para semicondutores II-VI uma grande concentração de elementos $3d$ pode ser substituída na rede semicondutora: até $\sim 35\%$ átomos magnéticos podem ser absorvidos, enquanto para semicondutores III-V até $\sim 8\%$.

Muitos materiais DMS tem sido previstos tendo temperaturas de ordenamento (temperatura de Curie) acima da temperatura ambiente, por exemplo, GaN dopado com Mn[14] e TiO_2 dopado com Co assim como ZnO dopado com Mn[15]. Grupos experimentais encontram grandes diferenças na temperatura de Curie para um mesmo material, onde isto é atribuído às dificuldades no manuseio das amostras. As diferenças podem também ser causadas por clusters dos elementos $3d$ dopados nos semicondutores, diferentes concentrações, vacâncias ou outros defeitos. É um dos maiores desafios sintetizar materiais que são bem caracterizados com respeito à distribuição dos átomos magnéticos na rede semicondutora hospedeira. Em adição requer-se um bom controle de outros defeitos no material.

Em todos estes materiais o ferromagnetismo é mediado por portadores, o que permite a modificação do comportamento magnético através da manipulação de carga. Isto motivou uma busca contínua para materiais com alta T_C e ferromagnetismo mediado por portadores, e levou-se a crer que DMS's baseados em óxidos devem ser os materiais chaves no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos. De fato, a capacidade da alta dopagem eletrônica e a elevada massa eletrônica efetiva dos óxidos semicondutores podem ser bastante eficientes para obter-se altas temperaturas de Curie[16] nestes materiais.

Neste contexto a descoberta inovadora foi o ferromagnetismo à temperatura ambiente no sistema Co:TiO₂ por Matsumoto *et al.*[17, 18], o qual serviu de motivação para um número considerável de investigações em outros óxidos DMS tais como ZnO dopado com metais de transição[19], SnO₂[20], Cu₂O[21] e In_{1.8}Sn_{0.2}O₃[22].

4.2 Estrutura Eletrônica dos níveis 3d das impurezas dos metais de transição em semicondutores

Nesta seção considera-se a estrutura eletrônica nos níveis $3d$ para impurezas substitucionais e também intersticiais. No sítio substitucional T_d (com um meio de simetria

tetraédrica), um orbital $3d\epsilon$ (t_{2g}) hibridiza fortemente com os orbitais ligantes s e p (hibridização p-d) e forma o estado ligante (t_b) na banda de valência enquanto que o estado antiligante (t_a) é deslocada para cima na região do gap da banda. Todavia, um orbital $3d\gamma$ (e_g) forma um estado não-ligante (e) muito localizado devido a pequena hibridização p-d. Isto usualmente leva ao um estado fundamental de alto spin, onde o desdobramento de troca é maior do que o desdobramento do campo cristalino.

Ao contrário da impureza $3d$ do metal de transição no sítio substitucional, ambos de e $d\gamma$ no sítio intersticial podem hibridizar fortemente com os orbitais ligantes s e p . No sítio intersticial, a hibridização p-d do orbital $3d\gamma$ com um orbital p octaedricamente coordenado, com os primeiros e segundos vizinhos mais próximos, é muito mais forte do que a hibridização do orbital $3d\epsilon$ com o orbital p tetraedricamente coordenado, por causa do maior número de coordenação. Deste modo o ordenamento dos níveis t_a e e_a no sítio substitucional tetraédrico é invertido em relação ao ordenamento devido ao sítio intersticial tetraédrico (veja Figura 4.2[4]), levando a uma sequência de níveis completamente diferente.

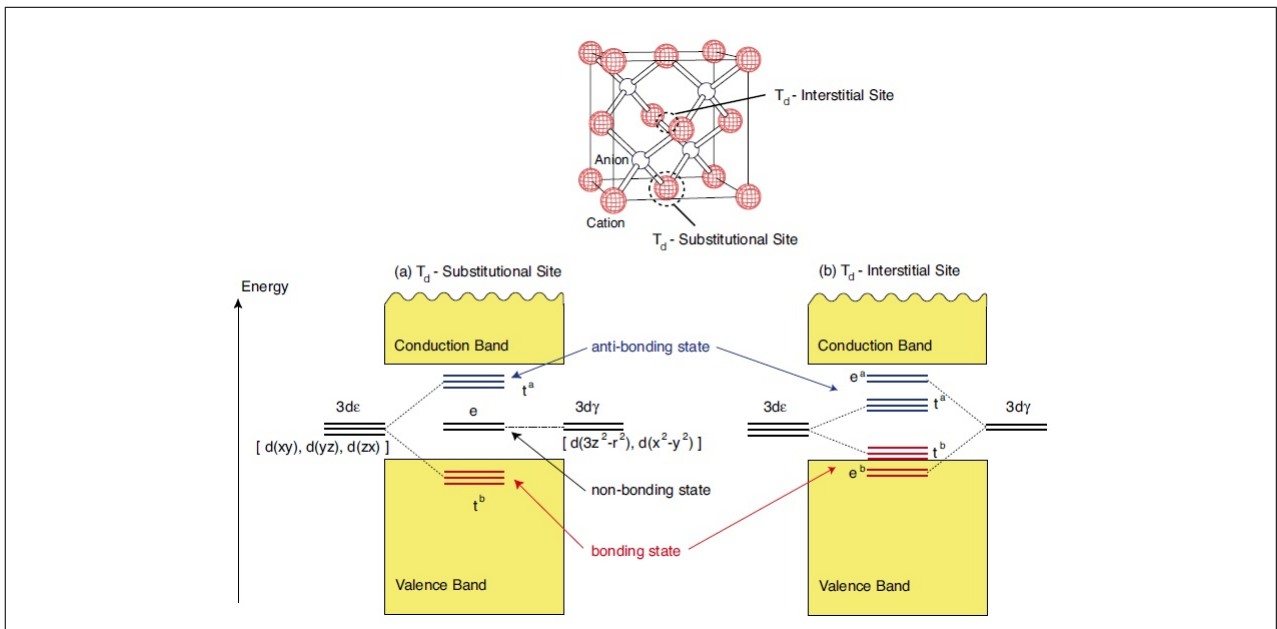


Figura 4.2: Esquema da estrutura eletrônica das impurezas $3d$ do MT no (a) sítio substitucional e no (b) sítio intersticial

Fundamentação Teórica - A Teoria do Funcional da Densidade

Os sistemas estudados em física do estado sólido, abrangem muitos corpos (núcleos e elétrons) e suas interações. O que torna tais sistemas tão complicados são as interações entre os elétrons, pois ocorre um acoplamento entre as coordenadas dos mesmos.

Para superar estas dificuldades, métodos foram e são desenvolvidos, e com isso obtêm-se soluções para estes problemas, com precisão aceitável.

5.1 A equação de Schrödinger

Na representação das coordenadas, o operador hamiltoniano do sistema, com M núcleos e N elétrons é representado por:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{k=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_k} \nabla_{\vec{R}_k}^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{k_1 \neq k_2=1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_{k_1} Z_{k_2} e^2}{|\vec{R}_{k_1} - \vec{R}_{k_2}|} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i_1 \neq i_2=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_{i_1} - \vec{r}_{i_2}|} - \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_k e^2}{|\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \end{aligned} \quad (5.1)$$

onde na nossa notação em coordenadas cartesianas:

$$\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} = \left(\frac{\partial}{\partial x_i}, \frac{\partial}{\partial y_i}, \frac{\partial}{\partial z_i} \right) \quad (5.2)$$

onde

$$\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i) \quad (5.3)$$

é a posição do i -ésimo elétron.

Similarmente,

$$\vec{\nabla}_{\vec{R}_k} = \left(\frac{\partial}{\partial X_k}, \frac{\partial}{\partial Y_k}, \frac{\partial}{\partial Z_k} \right) \quad (5.4)$$

onde

$$\vec{R}_k = (X_k, Y_k, Z_k) \quad (5.5)$$

é a posição do k -ésimo núcleo.

Os cinco termos do operador hamiltoniano da Eq. (5.1) são, respectivamente: o operador energia cinética para os núcleos, o operador energia cinética para os elétrons, o operador energia potencial para interações núcleo-núcleo, o operador energia potencial para interações elétron-elétron, e por último o operador energia potencial para as interações núcleo-elétron. Escrevemos estes operadores na seguinte notação, respeitando a ordem

$$\hat{H} = \hat{H}_{k,n} + \hat{H}_{k,e} + \hat{H}_{p,n-n} + \hat{H}_{p,e-e} + \hat{H}_{p,n-e} \quad (5.6)$$

Em um sistema físico real, este hamiltoniano é impossível de se resolver de forma analítica, de modo que usam-se métodos e aproximações para então chegar-se a soluções aproximadas.

5.2 A Aproximação de Born-Oppenheimer

A equação de Schrödinger independente do tempo é

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (5.7)$$

e a solução Ψ depende das coordenadas das posições e spins de todos os elétrons, i.e

$$(\vec{r}_1, \sigma_1, \vec{r}_2, \sigma_2, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N,) \equiv (\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \equiv \vec{x}, \quad (5.8)$$

e das coordenadas das posições e spins de todos os núcleos,

$$(\vec{R}_1, \Sigma_1, \vec{R}_2, \Sigma_2, \dots, \vec{R}_M, \Sigma_M,) \equiv (\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_M) \equiv \vec{X}. \quad (5.9)$$

Nesta notação, a solução é escrita como

$$\Psi = \Psi(\vec{X}, \vec{x}) \quad (5.10)$$

e a equação de Schrödinger toma a forma

$$\hat{H}\Psi = (\hat{H}_{k,n} + \hat{H}_{k,e} + \hat{H}_{p,n-n} + \hat{H}_{p,e-e} + \hat{H}_{p,n-e})\Psi(\vec{X}, \vec{x}) = E.\Psi(\vec{X}, \vec{x}). \quad (5.11)$$

Podemos agrupar os operadores em duas partes, tal que a Eq. (5.11) torna-se

$$[(\hat{H}_{k,n} + \hat{H}_{p,n-n}) + (\hat{H}_{k,e} + \hat{H}_{p,e-e} + \hat{H}_{p,n-e})]\Psi(\vec{X}, \vec{x}) = E.\Psi(\vec{X}, \vec{x}). \quad (5.12)$$

A primeira parte depende somente das coordenadas nucleares, enquanto a segunda parte também depende das coordenadas eletrônicas.

Podemos agora introduzir a aproximação de Born-Oppenheimer. A idéia física por trás disto é que os elétrons se movem muito mais rápido do que os núcleos, tal que para um dado conjunto de posições dos núcleos os elétrons ajustam as suas posições “imediatamente” a este conjunto, antes dos núcleos se moverem.

Escrevendo a solução da Eq. (5.12) como um produto de duas funções das quais uma é a função de onda para somente as coordenadas nucleares e a outra é uma função de onda que depende diretamente das coordenadas eletrônicas e parametricamente nas coordenadas nucleares (isto significa que, para diferentes posições dos núcleos, a função de onda eletrônica muda, porém será a única dependência desta função nas coordenadas nucleares). Daqui, escrevemos

$$\Psi(\vec{X}, \vec{x}) = \Psi_n(\vec{X}).\Psi_e(\vec{X}; \vec{x}). \quad (5.13)$$

Inserindo isto na Eq. (5.12), temos

$$\begin{aligned} & [(\hat{H}_{k,n} + \hat{H}_{p,n-n}) + (\hat{H}_{k,e} + \hat{H}_{p,e-e} + \hat{H}_{p,n-e})]\Psi_n(\vec{X}).\Psi_e(\vec{X}; \vec{x}) \\ & = (\hat{H}_{k,n} + \hat{H}_{p,n-n})\Psi_n(\vec{X}).\Psi_e(\vec{X}; \vec{x}) + (\hat{H}_{k,e} + \hat{H}_{p,e-e} + \\ & \quad \hat{H}_{p,n-e})\Psi_n(\vec{X}).\Psi_e(\vec{X}; \vec{x}) \simeq \Psi_e(\vec{X}; \vec{x})(\hat{H}_{k,n} + \hat{H}_{p,n-n})\Psi_n(\vec{X}) \\ & + \Psi_n(\vec{X})(\hat{H}_{k,e} + \hat{H}_{p,e-e} + \hat{H}_{p,n-e})\Psi_e(\vec{X}; \vec{x}) \equiv E.\Psi_n(\vec{X}).\Psi_e(\vec{X}; \vec{x}). \end{aligned} \quad (5.14)$$

Dividindo ambos os lados da equação por $\Psi_n(\vec{X})\Psi_e(\vec{X};\vec{x})$, temos

$$\frac{(\hat{H}_{k,n} + \hat{H}_{p,n-n})\Psi_n(\vec{X})}{\Psi_n(\vec{X})} + \frac{(\hat{H}_{k,e} + \hat{H}_{p,e-e} + \hat{H}_{p,n-e})\Psi_e(\vec{X};\vec{x})}{\Psi_e(\vec{X};\vec{x})} = E \quad (5.15)$$

ou

$$\frac{(\hat{H}_{k,e} + \hat{H}_{p,e-e} + \hat{H}_{p,n-e})\Psi_e(\vec{X};\vec{x})}{\Psi_e(\vec{X};\vec{x})} = E - \frac{(\hat{H}_{k,n} + \hat{H}_{p,n-n})\Psi_n(\vec{X})}{\Psi_n(\vec{X})} \quad (5.16)$$

O lado direito não depende das coordenadas eletrônicas \vec{x} e deste modo que ambos os lados precisam ser independentes, i.e.,

$$\frac{(\hat{H}_{k,e} + \hat{H}_{p,e-e} + \hat{H}_{p,n-e})\Psi_e(\vec{X};\vec{x})}{\Psi_e(\vec{X};\vec{x})} = E_e(\vec{X}). \quad (5.17)$$

Isto leva à equação de Schrödinger para os elétrons,

$$(\hat{H}_{k,e} + \hat{H}_{p,e-e} + \hat{H}_{p,n-e})\Psi_e(\vec{X};\vec{x}) = E_e(\vec{X})\Psi_e(\vec{X};\vec{x}), \quad (5.18)$$

na qual é explicitamente escrita como

$$\left[-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i_1 \neq i_2=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_{i_1} - \vec{r}_{i_2}|} - \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_k e^2}{|\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \right] \Psi_e(\vec{X};\vec{x}) = E_e(\vec{X}) \cdot \Psi_e(\vec{X};\vec{x}). \quad (5.19)$$

A dependência da função de onda eletrônica nas coordenadas nucleares é somente devido às interações eletrostáticas entre os elétrons e os núcleos. Isto significa que o núcleo gera um potencial externo no qual os elétrons se movem. Esta dependência é dada pelo termo $\hat{H}_{p,n-e}$, que é escrito como

$$\hat{H}_{p,n-e} = V(\vec{r}) = - \sum_{k=1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_k e^2}{|\vec{R}_k - \vec{r}|} \quad (5.20)$$

E finalmente, a energia total é

$$E - \frac{(\hat{H}_{k,n} + \hat{H}_{p,n-n})\Psi_n(\vec{X})}{\Psi_n(\vec{X})} = E_e(\vec{X}). \quad (5.21)$$

E agora considerando que a energia cinética dos núcleos é muito pequena em com-

paração aos outro termos, terminamos com

$$E = \sum_{k_1 \neq k_2=1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_{k_1} Z_{k_2} e^2}{|\vec{R}_{k_1} - \vec{R}_{k_2}|} + E_e(\vec{X}). \quad (5.22)$$

As equações (5.18) e (5.13) abrangem a aproximação de Born-Oppenheimer (1927). Geralmente no problema são “escolhida” as posições dos núcleos. Feito isto, podemos resolver a equação de Schrödinger eletrônica e calcular para estas posições a energia total através da equação (5.22). Subseqüentemente, escolhendo outro conjunto de posições nucleares, no qual nos fornecerão outras funções de onda eletrônicas, encontramos uma nova energia total, e por último, determinamos a estrutura (i.e., o conjunto das posições nucleares) para a qual a energia total é a menor possível. Esta é a estrutura otimizada teoricamente.

5.3 Unidades Atômicas

A equação de Schrödinger eletrônica

$$\left[-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i_1 \neq i_2=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_{i_1} - \vec{r}_{i_2}|} - \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_k e^2}{|\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \right] \Psi_e(\vec{X}; \vec{x}) = E_e(\vec{X}) \cdot \Psi_e(\vec{X}; \vec{x}), \quad (5.23)$$

pode ser simplificada devido à uma prática padrão em que as constantes fundamentais \hbar , m_e , $4\pi\epsilon_0$ e $|e|$ são iguais a 1, então energias são medidas em hartrees (1 hartree = 27.21 eV) e comprimentos em bohr (1 bohr = 0.5292 Å). A velocidade da luz torna-se $c = 1/\alpha = 137.036$, com α sendo a constante de estrutura fina. Essas são as unidades atômicas de Hartree que diferem das unidades atômicas de Rydberg pelas constantes $|e| = \sqrt{2}$ e $m_e = \frac{1}{2}$. Neste caso, energias são dadas em rydberg (1 rydberg = 13.605 eV) e comprimentos em bohr.

Utilizando o sistema de unidades atômicas de Hartree, e omitindo a dependência paramétrica da função de onda eletrônica nas coordenadas nucleares, teremos:

$$\left[-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i_1 \neq i_2=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_{i_1} - \vec{r}_{i_2}|} - \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_k}{|\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \right] \Psi_e(\vec{x}) = E_e \cdot \Psi_e(\vec{x}). \quad (5.24)$$

Lembrando que a função de onda eletrônica irá mudar quando os núcleos são movidos e que a energia total é obtida de E_e adicionando a energia eletrostática devido à interação

núcleo-núcleo. Pode-se simplificar ainda mais esta equação observando que

$$\begin{aligned}
 -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_k}{|\vec{R}_k - \vec{r}_i|} &= \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \right] = \\
 &= \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + V(\vec{r}_i) \right] \equiv \sum_{i=1}^N \hat{h}_1(\vec{r}_i)
 \end{aligned} \tag{5.25}$$

onde introduzimos o potencial eletrostático dos núcleos no ponto r

$$V(\vec{r}) = -\sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|\vec{R}_k - \vec{r}|}, \tag{5.26}$$

e onde na última identidade, Eq. 5.25, é uma soma de operadores idênticos \hat{h}_1 de cada partícula

$$\hat{h}_1(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\vec{r}). \tag{5.27}$$

Similarmente,

$$\frac{1}{2} \sum_{i_1 \neq i_2=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_{i_1} - \vec{r}_{i_2}|} \equiv \frac{1}{2} \sum_{i_1 \neq i_2=1}^N \hat{h}_2(\vec{r}_{i_1}, \vec{r}_{i_2}) \tag{5.28}$$

com

$$\hat{h}_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \tag{5.29}$$

Então a equação eletrônica de Schrödinger fica na forma aparentemente mais simples,

$$\left[\sum_{i=1}^N \hat{h}_1(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \hat{h}_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right] \Psi_e(\vec{x}) = E_e \cdot \Psi_e(\vec{x}). \tag{5.30}$$

Esta é a equação que usaremos para resolver nosso problema de muitos corpos, utilizando a Teoria do Funcional da Densidade, e algumas outras aproximações, que serão descritas na seções seguintes.

5.4 Os teoremas de Hohenberg-Kohn

O quadro teórico predominante em sistemas de estado sólido e/ou moleculares envolve o gás eletrônico não-homogêneo: um conjunto de elétrons interagentes movendo-se

em um campo potencial de um conjunto de núcleos atômicos, nos quais são considerados estáticos (a aproximação de Born-Oppenheimer). Soluções para tais modelos geralmente requerem o uso de métodos aproximativos como a aproximação do elétron independente, a teoria Hartree[23] e a teoria Hartree-Fock. Entretanto, há uma outra aproximação - Teoria do Funcional da Densidade (DFT - sigla em inglês) - a qual tem se tornado o método escolhido para a solução de tais problemas. Este método é hábil para tratar muitos problemas com uma boa precisão, além de ser computacionalmente mais simples do que o método Hartree. Na DFT a densidade eletrônica tem um papel central, em que ela é primeiramente determinada e dela toda a informação de interesse é obtida.

Com a DFT, a densidade eletrônica, e não a função de onda completa, é o observável de interesse e com isso as equações resultantes são mais fáceis de resolver do que as equações de Schrödinger ou de Hartree-Fock. Devido ao advento dos teoremas de Hohenberg e Kohn[24], foi mostrado que é possível calcular qualquer propriedade no estado fundamental através do conhecimento somente da densidade eletrônica. Estes teoremas mostram que é possível calcular qualquer propriedade no estado fundamental, mas não como.

Considera-se um sistema de N elétrons que se movem em um potencial externo gerado pelos núcleos, dado por

$$V_{ext}(\vec{r}) = - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|\vec{R}_k - \vec{r}|}, \quad (5.31)$$

mas também para outros casos (quando o sistema é exposto a um campo eletrostático ou gravitacional externo), assim pode-se escrever a energia de interação entre os elétrons e o potencial externo como

$$\sum_{i=1}^N V_{ext}(\vec{r}_i). \quad (5.32)$$

Supondo que se mediu a densidade eletrônica em um experimento, sem conhecer para qual sistema esta densidade pertence, consideramos esta como sendo a densidade do estado fundamental.

Conhecendo N , dado por

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (5.33)$$

pode-se então especificar parte da energia cinética do operador hamiltoniano N -eletrônico.

Desde que se é conhecido o número de elétrons N , esta energia é

$$\sum_{i=1}^N -\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}_i}^2. \quad (5.34)$$

Em adição, a parte do operador hamiltoniano que origina-se das interações entre os elétrons é

$$\sum_{i>j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \equiv V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N). \quad (5.35)$$

O hamiltoniano total é deste modo

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}_i}^2 + \sum_{i=1}^N V_{ext}(\vec{r}_i) + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N). \quad (5.36)$$

O potencial V_{ext} não é conhecido, mas a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ sim. Hohenberg e Kohn provaram que para um dado $\rho(\vec{r})$, que é a densidade do estado fundamental para algum sistema, não podemos ter dois potenciais externos diferentes, isto é, esta parte do operador de Hamilton é também unicamente especificada. Sua prova procede assumindo que o oposto é verdade e então mostrando que isto leva a uma auto-contradição. Assumindo daqui que se tem dois operadores hamiltonianos diferentes,

$$\hat{H}_1 = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}_i}^2 + \sum_{i=1}^N V_{ext,1}(\vec{r}_i) + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N). \quad (5.37)$$

e

$$\hat{H}_2 = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}_i}^2 + \sum_{i=1}^N V_{ext,2}(\vec{r}_i) + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N). \quad (5.38)$$

Os potenciais externos $V_{ext,1}$ e $V_{ext,2}$ diferem por mais que uma constante aditiva. Então, têm-se duas funções de onda *diferentes* para os estados fundamentais,

$$\begin{aligned} \hat{H}_1\Psi_1 &= E_1\Psi_1 \\ \hat{H}_2\Psi_2 &= E_2\Psi_2 \end{aligned} \quad (5.39)$$

onde

$$\Psi_1 \neq \Psi_2. \quad (5.40)$$

Note que não há necessidade de especificá-los; precisamos somente saber que eles existem. Entretanto, ambos Ψ_1 e Ψ_2 fornecem a *mesma* densidade eletrônica (esta é a consideração básica),

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \sum_{i=1}^N \int \int \dots \int \Psi_1^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \Psi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \\ &\quad \times d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \\ &= \sum_{i=1}^N \int \int \dots \int \Psi_2^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \Psi_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \\ &\quad \times d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N. \end{aligned} \quad (5.41)$$

O princípio variacional nos diz que

$$\langle \Psi | \hat{H}_1 | \Psi \rangle > \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle = E_1. \quad (5.42)$$

onde Ψ é uma função de onda *diferente* de Ψ_1 . Agora escolhemos

$$\Psi = \Psi_2 \quad (5.43)$$

e então obtemos

$$\begin{aligned} E_1 &< \langle \Psi_2 | \hat{H}_1 | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_2 | \hat{H}_1 - \hat{H}_2 + \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle \\ &= \langle \Psi_2 | \hat{H}_1 - \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_2 | \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle \\ &= \langle \Psi_2 | \sum_{i=1}^N V_{ext,1}(\vec{r}_i) - \sum_{i=1}^N V_{ext,2}(\vec{r}_i) | \Psi_2 \rangle + E_2 \\ &= \int \rho(\vec{r}) [V_{ext,1}(\vec{r}) - V_{ext,2}(\vec{r})] d\vec{r} + E_2. \end{aligned} \quad (5.44)$$

Vamos repetir o mesmo procedimento para o caso onde Ψ_1 e Ψ_2 são trocados,

$$\langle \Psi | \hat{H}_2 | \Psi \rangle > \langle \Psi_2 | \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle = E_2. \quad (5.45)$$

onde Ψ é uma função de onda *diferente* de Ψ_2 . Agora escolhemos

$$\Psi = \Psi_1 \quad (5.46)$$

e então obtemos

$$\begin{aligned}
E_2 &< \langle \Psi_1 | \hat{H}_2 | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_1 | \hat{H}_2 - \hat{H}_1 + \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle \\
&= \langle \Psi_1 | \hat{H}_2 - \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle + \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle \\
&= \langle \Psi_1 | \sum_{i=1}^N V_{ext,2}(\vec{r}_i) - \sum_{i=1}^N V_{ext,1}(\vec{r}_i) | \Psi_1 \rangle + E_1 \\
&= \int \rho(\vec{r}) [V_{ext,2}(\vec{r}) - V_{ext,1}(\vec{r})] d\vec{r} + E_1.
\end{aligned} \tag{5.47}$$

A Eq. (5.44) (multiplicada por -1) nos dá

$$E_2 - E_1 > \int \rho(\vec{r}) [V_{ext,2}(\vec{r}) - V_{ext,1}(\vec{r})] d\vec{r}. \tag{5.48}$$

Por outro lado, Eq (5.47) nos fornece

$$E_2 - E_1 < \int \rho(\vec{r}) [V_{ext,2}(\vec{r}) - V_{ext,1}(\vec{r})] d\vec{r}. \tag{5.49}$$

As Eq. (5.47) e (5.48) nos levam a uma contradição, e então algo em nossas considerações está errado. Buscando o problema, vemos que não podemos ter dois potenciais externos diferentes que produzam a mesma densidade eletrônica. Isto significa que a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ define todos os termos do operador hamiltoniano e podemos em princípio determinar a função de onda eletrônica completa para o estado fundamental, somente conhecendo a densidade eletrônica e uma vez conhecida esta função, qualquer propriedade no estado fundamental pode ser calculada.

Este é o primeiro teorema de Hohenberg - Kohn. Ele estabelece que uma vez conhecida a densidade eletrônica do estado fundamental, *qualquer* propriedade do estado fundamental é unicamente definida. Isto é, qualquer propriedade do estado fundamental é um funcional da densidade eletrônica no espaço.

Assume-se que é conhecido o funcional de ρ o qual fornece a energia eletrônica total E_e para o estado fundamental. Sabemos também que esta densidade pode - em princípio - ser calculada de alguma função de onda eletrônica, isto é, da função de onda do estado fundamental para o sistema de nosso interesse, Ψ_0 . Deste modo,

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle. \tag{5.50}$$

Desde que Ψ_0 é o estado fundamental, E_e precisa ser o menor valor possível de

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle, \quad (5.51)$$

isto é,

$$E_e = \min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle, \quad (5.52)$$

onde especificamos que variamos Ψ .

Além disso, sabe-se que Ψ leva à densidade eletrônica correta ρ . Portanto escreve-se explicitamente

$$E_e = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (5.53)$$

Assim temos formalmente escrito E_e como um funcional de ρ ,

$$E_e = E_e[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (5.54)$$

Se agora tomarmos este funcional, mas com uma densidade ρ' , desde que $\rho \neq \rho'$, as duas densidades não podem ser construídas da mesma função de onda. Portanto, esta função de onda Ψ' que leva ao mínimo de

$$E_e[\rho'] = \min_{\Psi' \rightarrow \rho'} \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle. \quad (5.55)$$

não é a do estado fundamental do sistema. Então, qualquer valor esperado $\langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle$ da Eq. (5.25) é maior que o da Eq. (5.24), isto é, temos um princípio variacional para os funcionais da densidade,

$$E_e[\rho'] \geq E_e[\rho]. \quad (5.56)$$

Este é o segundo teorema de Hohenberg-Kohn. Nele afirma-se que a densidade do sistema no estado fundamental é aquela que minimiza a energia total.

5.5 O Método de Kohn-Sham

Os teoremas de Hohenberg-Kohn não fornecem um esquema prático para calcular as propriedades de estado fundamental da densidade eletrônica. Por outro lado, isto é providenciado pelo método de Kohn e Sham[25].

O segundo teorema de Hohenberg e Kohn diz que $E_e[\rho']$ tem um mínimo para a densidade do estado fundamental ρ . Isto significa que

$$\delta E_e[\rho] \equiv E_e[\rho + \delta\rho] - E_e[\rho] = 0, \quad (5.57)$$

onde só é permitido as variações $\delta\rho$ que não mudem o número total de elétrons, ou seja,

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N. \quad (5.58)$$

Estas duas equações podem ser combinadas usando um multiplicador de Lagrange (μ) para

$$\delta \left\{ E_e[\rho(\vec{r})] - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right\} = 0. \quad (5.59)$$

Isto precisa ser verdade para *qualquer* variação em ρ . Podemos escrever esta equação como

$$\frac{\delta}{\delta\rho(\vec{r})} \left\{ E_e[\rho(\vec{r})] - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right\} = 0. \quad (5.60)$$

Infelizmente, não conhecemos E_e como um funcional de $\rho(\vec{r})$. Entretanto, esta energia contém, como um termo, a energia cinética T , que é um observável e como tal *precisa* ser um funcional da densidade eletrônica no espaço das posições,

$$T = T[\rho(\vec{r})]. \quad (5.61)$$

Outro termo é aquele devido ao potencial externo,

$$\int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (5.62)$$

no qual é escrito como um funcional de $\rho(\vec{r})$. Um terceiro termo é a energia de interação de Coulomb entre elétrons clássica,

$$\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \frac{1}{2} \int V_C(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = \frac{1}{2} \int V_C(\vec{r})\rho(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (5.63)$$

onde

$$V_C(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_2 - \vec{r}|} d\vec{r}_2. \quad (5.64)$$

e o fator 1/2 é incluído para evitar contagem dupla.

Porém, podem existir mais termos devido a efeitos de troca e devido a correlação eletrônica. Vamos simplesmente chamar estas contribuições de E'_{xc} ('xc' para exchange correlation, em inglês), e desde que E_e e todos os outros termos são funcionais de ρ , então E'_{xc} precisa ser também. No total devemos ter

$$E_e = T[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \int V_C(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + E'_{xc}[\rho(\vec{r})]. \quad (5.65)$$

Então,

$$\frac{\delta E_e}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta T}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r})} \left[\int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \int V_C(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \right] + \frac{\delta E'_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (5.66)$$

Para calcular as derivações dos argumentos dentro dos colchetes, nós mudamos

$$\rho(\vec{r}) \rightarrow \rho(\vec{r}) + \delta \rho(\vec{r}), \quad (5.67)$$

calculamos as mudanças de primeira ordem, negligenciando os termos de segunda ordem e superiores em $\delta \rho(\vec{r})$, e então obtemos da Eq. (5.66)

$$\frac{\delta T}{\delta \rho} + V_{ext}(\vec{r}) + V_C(\vec{r}) + \frac{\delta E'_{xc}}{\delta \rho} = \frac{\delta T}{\delta \rho} + V_{eff}(\vec{r}) = \mu. \quad (5.68)$$

O que Kohn e Sham propuseram foi considerar um sistema fictício de partículas não-interagentes. Eles assumiram que este sistema tem a mesma densidade e a mesma energia do sistema real. Para garantir que estes dois sistemas possuam a mesma densidade e energia, tais partículas são consideradas movendo-se em algum potencial $V_{eff}(\vec{r})$. Entretanto, desde que as partículas sejam não-interagentes, sua expressão da energia total é considerada simplesmente,

$$E_e = T_0[\rho(\vec{r})] + \int V_{eff}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (5.69)$$

A energia cinética deste sistema é diferente da energia cinética do sistema real, pois as partículas são diferentes. Analogamente a Eq. (5.68) obtemos

$$\frac{\delta T_0}{\delta \rho} + V_{eff}(\vec{r}) = \mu. \quad (5.70)$$

Comparando Eqs. (5.58) e (5.70)

$$V_{eff}(\vec{r}) = \frac{\delta T}{\delta \rho} - \frac{\delta T_0}{\delta \rho} + V_{ext}(\vec{r}) + V_C(\vec{r}) + \frac{\delta E'_{xc}}{\delta \rho}. \quad (5.71)$$

Para este sistema o operador de Hamilton é particularmente simples,

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + V_{eff}(\vec{r}_i) \right] = \sum_{i=1}^N \hat{h}_{eff}(i). \quad (5.72)$$

Portanto, há somente operadores de uma única partícula. Assim um problema de N partículas interagentes, se transforma em N problemas de uma partícula cada, e não-interagentes. A solução para a equação de Schrödinger para este sistema

$$\hat{H}\Psi = E_e\Psi \quad (5.73)$$

pode deste modo ser escrita como um determinante de Slater único,

$$\Psi = |\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N|, \quad (5.74)$$

onde

$$\hat{h}_{eff}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (5.75)$$

é a equação de uma única partícula que determina os orbitais de uma única partícula.

Além disso,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2, \quad (5.76)$$

onde a soma é sobre os N orbitais com os menores autovalores ε_i .

O principal problema é que não sabemos a forma exata do potencial efetivo V_{eff} , isto é, não conhecemos os termos

$$\frac{\delta T}{\delta \rho} - \frac{\delta T_0}{\delta \rho} + \frac{\delta E'_{xc}}{\delta \rho} \equiv \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \equiv V_{xc}(\vec{r}) \quad (5.77)$$

da Eq. (5.71), a então chamada energia de correlação e troca. Entretanto, existem aproximações para ela que são boas em muitos casos. Por outro lado, introduzindo uma aproximação na equação de Schrödinger para as partículas do modelo, não sabemos se cálculos melhorados

também levam a resultados melhorados (comparados com o experimento ou outros cálculos).

Por último, o multiplicado de Lagrange μ é o potencial químico para os elétrons,

$$\mu = \frac{\partial E_e}{\partial N} = \frac{\delta E_e[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (5.78)$$

isto é, μ fornece a variação do energia eletrônica total sobre a variação do número de elétrons.

5.6 Aproximações para Energia de Correlação e Troca

5.6.1 Aproximação de Densidade Local - LDA

Com a aproximação de Khon-Sham resolve-se as equações de uma única partícula

$$[\hat{h}_1 + V_C(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})]\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (5.79)$$

A única conexão com o sistema de muitos corpos interagentes é que estes dois sistemas tem a mesma densidade,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2, \quad (5.80)$$

e a mesma energia

$$E_e = \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i | \hat{h}_1 | \Psi_i \rangle + \frac{1}{2} \int V_C(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + E_{xc}[\rho(\vec{r})], \quad (5.81)$$

onde

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i | \hat{h}_1 | \Psi_i \rangle &= \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \Psi_i \rangle - \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i | \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|\vec{r} - \vec{R}_k|} | \Psi_i \rangle = \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \Psi_i \rangle - \sum_{k=1}^M \int \frac{Z_k}{|\vec{r} - \vec{R}_k|} \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \end{aligned} \quad (5.82)$$

O termo relacionado com a correlação e troca ($E_{xc}[\rho(\vec{r})]$) ainda permanece desconhecido. Neste ponto se faz uso de aproximações para este termo, dentre as quais uma amplamente utilizada é a Aproximação de Densidade Local (LDA - sigla em inglês), onde o termo de

correlação e troca é então escrito como:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) \cdot \rho(\vec{r}) \cdot d\vec{r}. \quad (5.83)$$

Deste modo

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \rho(\vec{r}) \cdot \frac{\delta \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))}{\delta \rho(\vec{r})} + \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})). \quad (5.84)$$

Sendo ε_{xc} uma função (não um funcional) da densidade eletrônica no ponto de interesse. A função $\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$ é dividida em dois termos:

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_x(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c(\rho(\vec{r})) \quad (5.85)$$

onde função ε_x corresponde ao termo de troca, enquanto a função ε_c é o termo de correlação. A função ε_x , de acordo com a referência[26], é dada por

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}}, \quad (5.86)$$

e o termo de correlação não tem uma expressão analítica, com exceção para os casos limites de alta ou baixa densidade.

Considerando esta aproximação em sistemas onde as distribuições eletrônicas não são homogêneas, a interpretação física por trás da LDA é a seguinte: a energia de correlação e troca, devido a uma densidade particular $\rho(\vec{r})$, poder ser encontrada dividindo-se o material em volumes infinitesimais com densidades constantes. Cada um destes volumes contribuem para a energia de correlação e troca total com uma quantidade igual a energia de correlação e troca de um idêntico volume preenchido com um gás eletrônico homogêneo, que tem a mesma densidade absoluta do material original, neste volume.

Pode-se incluir o efeito do spin à energia de correlação e troca, e deste modo a aproximação é renomeada para LSDA (Local Spin Density Approximation). Com isto a Equação (6.53) é escrita como

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})) \cdot \rho_{\uparrow}(\vec{r}) \cdot \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \cdot d\vec{r}, \quad (5.87)$$

onde $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$ é a densidade eletrônica para elétrons com *spin up* e $\rho_{\downarrow}(\vec{r})$ para *spin down*.

Assim como no caso não polarizado, pode-se separar a função de correlação e troca

em dois termos. O primeiro é o funcional de troca:

$$\varepsilon_x[\rho_\uparrow(\vec{r}), \rho_\downarrow(\vec{r})] = -\frac{3e^2}{4\pi}(3\pi^2)^{1/3} \left[\frac{\rho_\uparrow(\vec{r})^{4/3} + \rho_\downarrow(\vec{r})^{4/3}}{\rho(\vec{r})} \right], \quad (5.88)$$

e o segundo é o funcional de correlação $\varepsilon_c[\rho_\uparrow(\vec{r}), \rho_\downarrow(\vec{r})]$, que é “fitado” à energia do estado fundamental de um gás eletrônico homogêneo usando simulações quânticas de Monte Carlo e interpolações de spin similares.

Por construção, espera-se que a LDA funcione bem para sistemas com uma lenta variação de densidade de cargas. Mas surpreendentemente, em muitos outros casos mais realísticos os resultados são bem precisos.

5.6.2 Aproximação do Gradiente Generalizado - GGA

Para melhorar a LDA, pode-se considerar que a contribuição de correlação e troca de cada volume infinitesimal dependa também das densidades nos volumes vizinhos. Em outras palavras, a energia de correlação e troca vai ser um funcional da densidade eletrônica e também do gradiente desta densidade. A expressão para a energia de correlação e troca então fica

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int F(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) \cdot \rho(\vec{r}) \cdot d\vec{r}. \quad (5.89)$$

Embora a GGA pareça um pouco melhor do que a LDA, há alguns inconvenientes. Existe somente um funcional de correlação e troca para a LDA, porque existe uma única definição para ε_{xc} , enquanto para a GGA existe uma certa liberdade para incorporar o gradiente da densidade, e portanto a função $F(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$ pode ser expressa de diferentes maneiras, existindo assim muitas versões de GGA. Além disso, na prática, muitas vezes se encaixa um candidato funcional-GGA com parâmetros livres para um grande conjunto de dados experimentais de átomos e moléculas. Os melhores valores para estes parâmetros são fixados em seguida, e o funcional está pronto para ser usado rotineiramente em sólidos. Portanto, esse cálculo não é um *cálculo de primeiros princípios*, pois algumas informações experimentais são usadas. No entanto, existem aproximações que são livres de parâmetros.

5.6.3 Modelo de Hubbard

As aproximações LDA e GGA não descrevem de forma satisfatória o efeito de correlação das bandas d e f . Em 1963 J. Hubbard[27] desenvolveu um modelo aproximado para a interação de elétrons nas bandas de energia estreitas.

A adoção do modelo de Hubbard para estudar semicondutores foi feita pioneiramente por O. Gunnarsson e K.Schönhammer[28, 29]. De acordo com eles, trabalhos anteriores baseados na LDA falhavam ao descrever o gap dos semicondutores, que era subestimado, devido a presença de uma descontinuidade no potencial de correlação e troca exato, ou mesmo à própria LDA, que não era apropriada para descrever tais sistemas.

O tratamento quantitativo do termo de Hubbard não faz parte do escopo deste trabalho. Com isso, temos que

$$H_{Hubbard} = - \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (5.90)$$

é o hamiltoniano de Hubbard. Para mais detalhes pode-se consultar a referência [27][30]. O primeiro termo do lado direito na equação (5.90) é chamado de *hamiltoniano de salto*, que é a soma sobre todos os processos de saltos dos elétrons entre sítios. $t_{ij}(=t_{ji})$ é a probabilidade de um elétron no sítio i "tunelar" para o sítio j , enquanto $c_{i\sigma}^\dagger$ e $c_{j\sigma}$ são os operadores *criação* e *aniquilação*, respectivamente. Neste processo, um elétron no sítio j é destruído e depois criado no sítio i . O segundo termo da equação representa a soma de todas as interações eletrônicas no mesmo sítio, tomadas duas a duas para os elétrons (princípio de exclusão de Pauli).

5.7 Funções Base de Ondas Planas

Até aqui utilizamos, para o problema de muitos corpos, algumas aproximações para que o gasto de tempo computacional seja mínimo e, também, que gerem resultados para as propriedades físicas com boa precisão relativa. Porém estas aproximações levam a um conjunto infinito de equações de uma partícula:

$$[\hat{h}_1 + V_C(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})]\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}). \quad (5.91)$$

As soluções são expandidas em um conjunto infinito de funções base

$$\phi_i = \sum_k c_{ki} \varphi_k. \quad (5.92)$$

Na prática trabalha-se com um conjunto *limitado* de funções base, e tal conjunto não é capaz de descrever exatamente ϕ_i . O objetivo é então tentar encontrar uma base finita que possa gerar uma função que é próxima a ϕ_i . Quanto mais as funções base forem parecidas das funções ϕ_i , somente algumas delas serão necessárias para descrever precisamente a função de onda, e então o número de funções base do conjunto será pequeno, diminuindo assim o tempo computacional gasto. Entretanto assume-se com isto que é conhecido a solução do problema antes de resolvê-lo. Um conjunto assim para problemas específicos pode gerar uma rápida solução, mas para a maioria dos casos não irá descrever bem as autofunções. Então seria necessário aumentar o número de funções bases, mas de modo que não aumente muito o tempo computacional gasto para a realização dos cálculos.

Uma base que certamente obedece estas condições é o conjunto de funções base de ondas planas. Como o sistema alvo é um sólido cristalino, é de se esperar o uso da autofunção ϕ_k^n de um hamiltoniano periódico expandida nesta base de funções de ondas planas, dada por

$$\phi_k^n = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}}, \quad (5.93)$$

onde o índice i é relacionado com (n, \vec{k}) , \vec{k} é um vetor de onda qualquer no espaço recíproco e \vec{K} é um vetor de translação da rede recíproca. Funções deste tipo são denominadas funções de onda (ou estados) de Bloch.

Uma função base para ϕ_k^n é deste modo:

$$\varphi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}}. \quad (5.94)$$

Note que este conjunto de funções base é dependente em \vec{k} : todos os autoestados ϕ_k^n que têm o mesmo \vec{k} mas diferentes "n" serão expressos no conjunto de base com o mesmo valor de \vec{k} . Para autoestados com outro \vec{k} , uma novo conjunto base é usado.

Na prática não podemos trabalhar com um conjunto infinito de bases, e portanto é necessário impor um limite de alguma maneira. Para ondas planas isto pode ser feito facilmente, limitando o conjunto para todo \vec{K} com $\vec{K} \leq \vec{K}_{max}$. Isto corresponde a uma esfera com raio \vec{K}_{max} centrada na origem do espaço recíproco. Todo vetor da rede recíproca que

está dentro desta esfera é tomado para o conjunto base. Ao invés de \vec{K}_{max} , muitas vezes a energia do elétron livre correspondendo ao \vec{K}_{max} é especificada, e é chamada de *energia de corte* (ou em inglês: cut-off energy):

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 K_{max}^2}{2m_e} \quad (5.95)$$

O implemento desta energia de corte gera erros na determinação da energia total do sistema. Porém pode-se aumentar a energia, até que a convergência desejada seja alcançada.

5.8 Métodos Aproximativos Para Funções Base

5.8.1 O Método do Pseudopotencial

Ao se passar de átomos isolados para os seus compostos (moléculas, sólidos, etc.) de interesse, alguns orbitais dificilmente mudam de comportamento. Geralmente são os orbitais do caroço atômico que são inalterados ao evoluir-se o sistema do átomo isolado para o cristal do mesmo, então é uma boa aproximação assumir que para um dado sistema, tais orbitais são idênticos, ou seja, as funções de onda dos elétrons do caroço possuem a mesma forma tanto ao tratar-se com átomos isolados quanto átomos formando um cristal. Esta aproximação foi desenvolvida inicialmente por H. Hellmann[31].

Somente as funções de onda dos elétrons de valência serão otimizadas ao se resolver as equações de Kohn-Sham. Elas irão contribuir para os elementos de matriz, mas considere-se, aplicando o princípio variacional, somente variações nos orbitais de valência e não dos orbitais do caroço atômico.

Para o método da DFT mais uma simplificação surge. A expressão da energia eletrônica total é um funcional da densidade eletrônica e deste modo, em princípio, independente dos orbitais. Além disto, não é necessário expressões explícitas para as funções de onda do elétrons do caroço, mas somente sua densidade total. Então,

$$E_e[\rho(\vec{r})] = E_e[\rho_c(\vec{r}) + \rho_v(\vec{r})], \quad (5.96)$$

onde ρ_c e ρ_v é a densidade dos elétrons do caroço e valência, respectivamente. ρ_c é

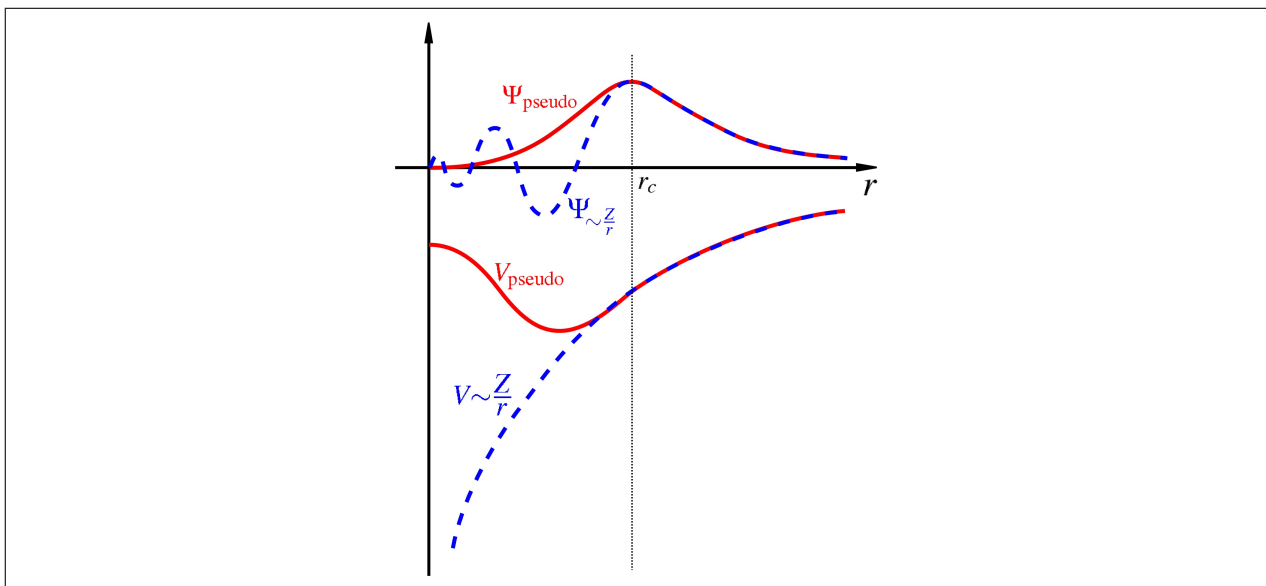


Figura 5.1: Comparação da função de onda no potencial Coulombiano do núcleo (azul) com a função de onda no pseudopotencial (vermelho). As funções de onda e potenciais para os casos real e pseudo coincidem acima de um certo raio de corte r_c , que tem o valor do raio atômico dos átomos no sistema em questão

tomada para átomos isolados e somente ρ_v é calculada. Assim, ao invés de um cálculo *all-electron*, é realizado um outro cálculo conservando os elétrons de valência e substituindo os elétrons do caroço, e então usar um potencial fictício que é suave na região do caroço atômico, mas idêntico ao original na região externa deste caroço. Com isso, o número de funções base para se realizar o cálculo é reduzido e gerando assim um ganho no tempo computacional. Isto tudo com uma perda muito pequena de informação. Este potencial fictício é chamado de *pseudopotencial*. Existem diversos tipos de pseudopotenciais, os quais diferem entre si de acordo com os critérios adotados para a geração dos mesmos. Dentre esses vários tipos destacam-se os de norma conservada[32] e ultrasoft[33]. A Figura 5.1 ilustra a forma da pseudofunção de onda e do pseudopotencial, assim como a função de onda e potencial reais.

5.8.2 O Método APW (Augmented Plane Wave)

Embora o método do pseudopotencial seja extremamente útil, ele não descreve corretamente os elétrons do caroço atômico. Caso o interesse seja em descrever todos os elétrons do sistema, seria preciso um número maior de funções base, aumentando bastante o tempo computacional, o que não é desejado.

O que se deseja então, é uma descrição envolvendo também os elétrons do caroço, e

que não aumente muito tempo computacional gasto. Uma das saídas para este problema é o método APW (Augmented Plane Wave)[34]. Neste método, o espaço é dividido em duas regiões distintas: em volta de cada átomo uma esfera com raio R_α é construída (denominada esfera S_α). Desde que uma destas esferas é conhecida como *esfera muffin tin*, a parte do espaço ocupada pelas esferas é a *região muffin tin*. O espaço restante fora das esferas é chamado *região intersticial* (região I). Na região intersticial os elétrons interagem tão fracamente com os núcleos, que são considerados como elétrons livres. Já na região *muffin tin* os elétrons interagem mais fortemente com os núcleos aos quais pertencem e quase não interagem com outros núcleos, de modo que são descritos como elétrons de um átomo livre. Uma onda plana aumentada (APW) usada na expansão de $\phi_{\vec{k}}^n$ é então escrita como:

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

V é o volume da célula unitária. As posições dentro das esferas *muffin tin* são dadas com respeito ao centro de cada esfera por $\vec{r}-\vec{r}_\alpha$, como pode ser visto na Figura 5.2[35]. Os Y_m^l são harmônicos esféricos, enquanto os $A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$ são parâmetros não determinados, assim como E que tem dimensão de energia. As funções u_l^α são soluções da parte radial da equação de Schrödinger para um átomo livre α , que está na energia E .

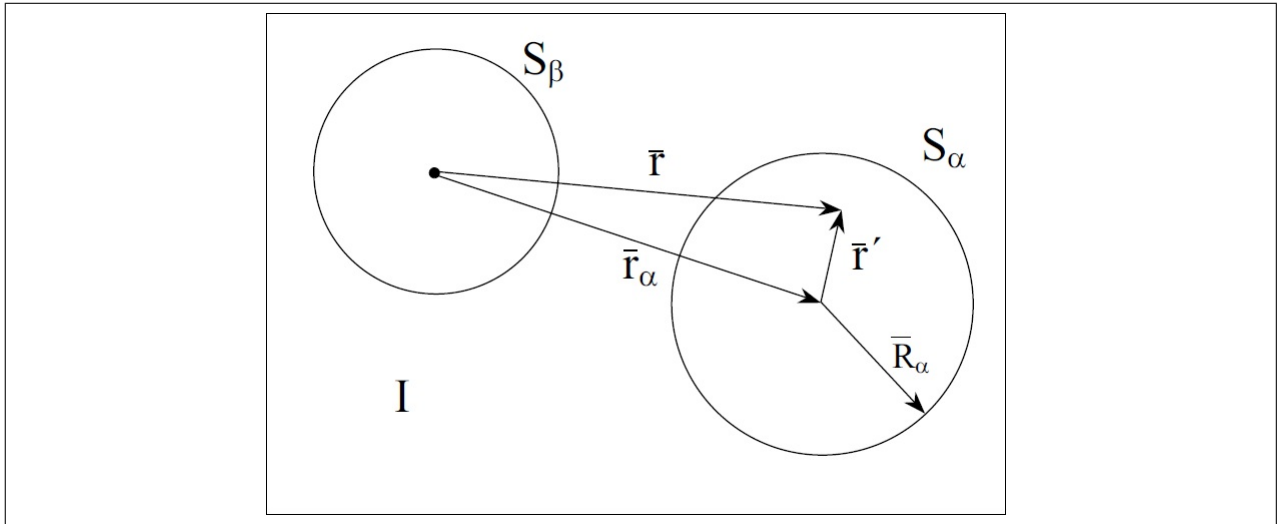


Figura 5.2: Divisão de uma célula unitária em regiões *muffin tin* e intersticial, para um caso com dois átomos. O ponto preto é a origem dos eixos do sistema

5.8.3 O Método LAPW (Linearized Augmented Plane Wave)

O problema com o método APW é que $u_l^\alpha(\vec{r} - \vec{r}_\alpha, E)$ precisa ser construída a partir da ainda desconhecida autoenergia $E = \epsilon_k^n$ do autoestado procurado. Seria de grande ajuda se $u_l^\alpha(\vec{r} - \vec{r}_\alpha, \epsilon_k^n)$ fosse determinada a partir de quantidades conhecidas. É exatamente isto que o método LAPW (Linearized Augmented Plane Wave)[36] permite fazer.

Neste método, as funções base são descritas como

$$\varphi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} \left(A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^\alpha(\vec{r} - \vec{r}_\alpha, E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^\alpha(\vec{r} - \vec{r}_\alpha, E_{1,l}^\alpha) Y_m^l(\vec{r} - \vec{r}_\alpha) \right) & \vec{r} \in S_\alpha, \end{cases}$$

Com $E_{1,l}^\alpha$ sendo fixada, as funções base podem ser calculadas de uma vez por todas.

5.8.4 O Método PAW (Projector Augmented Wave)

O método PAW foi proposto em 1994 por Blöchl[37] inspirado nos métodos de ondas planas aumentadas (APW). Ele propõe uma transformação linear dos orbitais de Kohn-Sham, que apresentam fortes oscilações tornando o tratamento numérico difícil, em uma função de onda mais suave que seja computacionalmente mais eficiente. É uma generalização do método pseudopotencial e dos métodos de ondas planas aumentadas linearizadas, e permite que os cálculos utilizando a DFT sejam realizados com grande eficiência computacional.

Considerando a função de onda total de todos os elétrons de valência $|\Psi\rangle$ (*All-electron*) e a sua transformação $|\tilde{\Psi}\rangle$ (definida por Blöchl como *pseudo-função de onda*), tem-se a seguinte transformação:

$$|\Psi\rangle = \hat{T}|\tilde{\Psi}\rangle, \quad (5.97)$$

onde $|\Psi\rangle$ é a função de onda total de todos os elétrons (*all-electron*) e $|\tilde{\Psi}\rangle$ é a transformação de $|\Psi\rangle$ (pseudo-função de onda total).

O objetivo da pseudo-função de onda é de evitar as rápidas oscilações que ocorrem ao redor do núcleo. Por isto, a transformação linear T foi construída de forma que a função de onda $|\Psi\rangle$ seja modificada próxima a região atômica, e que permaneça a mesma na região

intersticial. Com isto, escreve-se

$$\hat{T} = 1 + \sum_R \hat{T}_R, \quad (5.98)$$

onde cada contribuição local \hat{T}_R atua somente na região Ω_R envolvendo o átomo R. Além do mais, estes operadores locais são definidos para cada região individualmente por um conjunto de funções $|\phi\rangle$ da transformação \hat{T} de um conjunto inicial de funções $|\tilde{\phi}_i\rangle$ que são ortogonais aos estados do caroço atômico. Então

$$|\phi_i\rangle = \left(1 + \sum_R \hat{T}_R\right) |\tilde{\phi}_i\rangle \quad (5.99)$$

dentro da região Ω_R . Os estados iniciais $|\tilde{\phi}_i\rangle$ são chamados de pseudo-funções de onda parciais e as correspondentes funções alvo $|\phi_i\rangle$ de funções parciais de todos os elétrons (AE). Dentro da região Ω , toda pseudo-função de onda pode ser expandida em pseudo-funções de onda parciais:

$$|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle c_i. \quad (5.100)$$

E a função de onda total *all-electron* correspondente é da forma

$$|\Psi\rangle = \hat{T}|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_i |\phi_i\rangle c_i, \quad (5.101)$$

com coeficientes c_i idênticos em ambas as expansões. Daqui podemos expressar a função de onda AE como

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle - \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle c_i + \sum_i |\phi_i\rangle c_i, \quad (5.102)$$

onde os coeficientes da expansão precisam ser determinados.

Desde que a transformação \hat{H} é linear, os coeficientes precisam ser funcionais lineares das pseudo-funções de onda. Daqui os coeficientes são produtos escalares

$$c_i = \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle \quad (5.103)$$

das pseudo-funções de onda com funções projetoras $\langle \tilde{p}_i |$. Existe exatamente uma função projetora para cada pseudo-função de onda parcial. Este projetor é um vetor do espaço dual

da pseudo-função de onda parcial e satisfaz

$$\sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle\langle\tilde{p}_i| = 1 \quad (5.104)$$

e

$$\langle\tilde{p}_i|\tilde{\phi}_j\rangle = \delta_{ij}, \quad (5.105)$$

dentro da região Ω_R . Em resumo, uma transformação linear

$$\hat{T} = 1 - \sum_i (|\tilde{\phi}_i\rangle - |\phi_i\rangle)\langle\tilde{p}_i| \quad (5.106)$$

entre as funções de onda dos elétrons de valência e as fictícias pseudo-funções de onda é estabelecida, e usando esta transformação, a função de onda AE pode ser obtida da pseudo-função de onda:

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle - \sum_i (|\tilde{\phi}_i\rangle - |\phi_i\rangle)\langle\tilde{p}_i|\tilde{\Psi}\rangle. \quad (5.107)$$

O primeiro termo do lado direito é a pseudo-função de onda que fora da região Ω_R iguala-se a função de onda AE. O segundo corresponde às funções de onda parciais escolhidas como soluções da equação de Schrödinger do átomo isolado e $|\tilde{p}_i\rangle$ são as funções projetoras dentro da esfera, e diferem para sítios atômicos distintos. O terceiro e último termo tem a finalidade de cancelar a contribuição da pseudo-função dentro da região esférica e cancelar a contribuição das ondas parciais na região intersticial. A figura 5.3 adaptada da referência[38] explica de maneira gráfica os três termos da equação anterior.

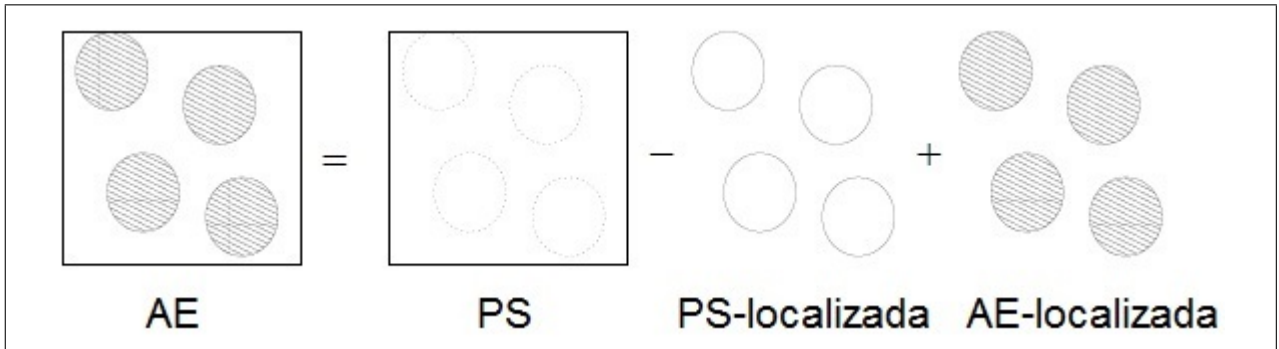


Figura 5.3: Representação gráfica da função de onda total para todos os elétrons em termos de suas parcelas definidas pelo método PAW. A siglas PS e AE indicam pseudo-funções de onda e funções de onda para todos os elétrons, respectivamente

As quantidades físicas de interesse podem ser obtidas através do valor esperado do seus correspondente operador. Assim, um operador qualquer \hat{A} pode ser transformado para

atuar na pseudo-função de onda da seguinte forma:

$$\tilde{A} = \hat{T}^\dagger A \hat{T} = \hat{A} - \sum_{i,j} |\tilde{p}_i\rangle (\langle \tilde{\phi}_i | \hat{A} | \tilde{\phi}_j \rangle - \langle \phi_i | \hat{A} | \phi_j \rangle) \langle \tilde{p}_j|. \quad (5.108)$$

Pode-se então, por exemplo, obter a densidade de carga através desta equação. A densidade de carga no ponto r no espaço é o valor esperado do operador projeção no espaço real $|r\rangle\langle r|$. Daqui, a densidade de carga é dada por

$$n(r) = \tilde{n}(r) + n^1(r) - \tilde{n}^1(r), \quad (5.109)$$

onde

$$\tilde{n}(r) = \sum_n \langle \tilde{\Psi}_n | r \rangle \langle r | \tilde{\Psi}_n \rangle, \quad (5.110)$$

$$n^1(r) = \sum_{n,(i,j)} \langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{p}_i \rangle \langle \phi_i | r \rangle \langle r | \phi_j \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi}_n \rangle \quad (5.111)$$

e

$$\tilde{n}^1(r) = \sum_{n,(i,j)} \langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{p}_i \rangle \langle \tilde{\phi}_i | r \rangle \langle r | \tilde{\phi}_j \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi}_n \rangle. \quad (5.112)$$

Pode-se utilizar esta decomposição também para a energia total, e outros observáveis físicos.

Parâmetros Computacionais

Todos os resultados neste trabalho foram obtidos através da Teoria do Funcional da Densidade[24], utilizando o método de Kohn-Sham[25]. O código computacional utilizado foi o VASP (Vienna *Ab-initio* Simulation Package)[39, 40, 41, 42]. Os orbitais foram tomados como ondas planas, baseados no método PAW (Projector Augmented Wave)[37, 43] e a aproximação para o potencial de correlação usada foi a GGA (Generalized Gradient Approximation) com o tratamento proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof[44]. O valor da energia de corte das ondas planas que compõem os orbitais de Kohn-Sham foi de 500 eV para todos os cálculos.

Nos cálculos envolvendo a dopagem substitucional dos átomos de Ni, que contém elétrons d fortemente correlacionados, de forma que foi adicionado o termo de Hubbard no Hamiltoniano de Kohn-Sham proposto por *Dudarev et al.*[45]. O termo é controlado pelo parâmetro U , no qual foi utilizado neste trabalho o valor de 3.4 eV[46] para o nível d do Ni. Então foram realizados cálculos tanto com o parâmetro U , chamado aqui de GGA+ U , e sem o parâmetro U , denominado GGA.

Os parâmetros de rede foram relaxados até que as forças nos íons estivessem abaixo de 0,05 eV/Å, e a auto-consistência foi obtida quando a diferença entre as energias obtidas em dois ciclos consecutivos apresentou valores menores do que 10^{-4} eV.

Resultados

7.1 Dióxido de estanho - SnO_2

O dióxido de estanho, também conhecido como o minério cassiterita, é um óxido semicondutor com gap de energia largo (valores experimentais entre 3,5 e 4,2 eV), possuindo excelente transparência ótica (na faixa do visível), boa condutividade e alta estabilidade química.

Segundo Kiliç e Zunger[47], foi encontrado via cálculos de primeiros princípios, que estanhos intersticiais e vacâncias de oxigênios possuem *surpreendentemente* baixas energias de formação e uma forte atração mútua. Estes defeitos doam elétrons para a banda de condução sem aumentar a absorção ótica interbandas, explicando a coexistência de condutividade com transparência.

Com tais características, este material é aplicado no desenvolvimento de células solares fotovoltaicas, dispositivos optoeletrônicos, sensores de gás, dentre outras. Estas aplicações são dependentes do tipo de processo de deposição, sendo os mais comuns: sputtering, evaporação, pirólise e cvd (chemical vapor deposition).

No processo de crescimento das camadas de SnO_2 sobre substratos, pode existir algum grau de condução, devido à dopagem não intencional com Cl^- ou, mais frequentemente, por vacâncias de oxigênio na rede. Tais vacâncias contêm elétrons dos átomos de oxigênio removidos, os quais podem ser excitados para a banda de condução.

Em sua forma cristalina, a célula unitária do dióxido de estanho é Sn_2O_4 , esquematizada na Figura 7.1. Utilizou-se o software VESTA (Visualization for Electronic and

Structural Analysis) para a criação da célula, e então visualizar a localização espacial de cada átomo e facilitar tanto o entendimento quanto o manuseio de vacâncias e localização dos átomos de Ni.

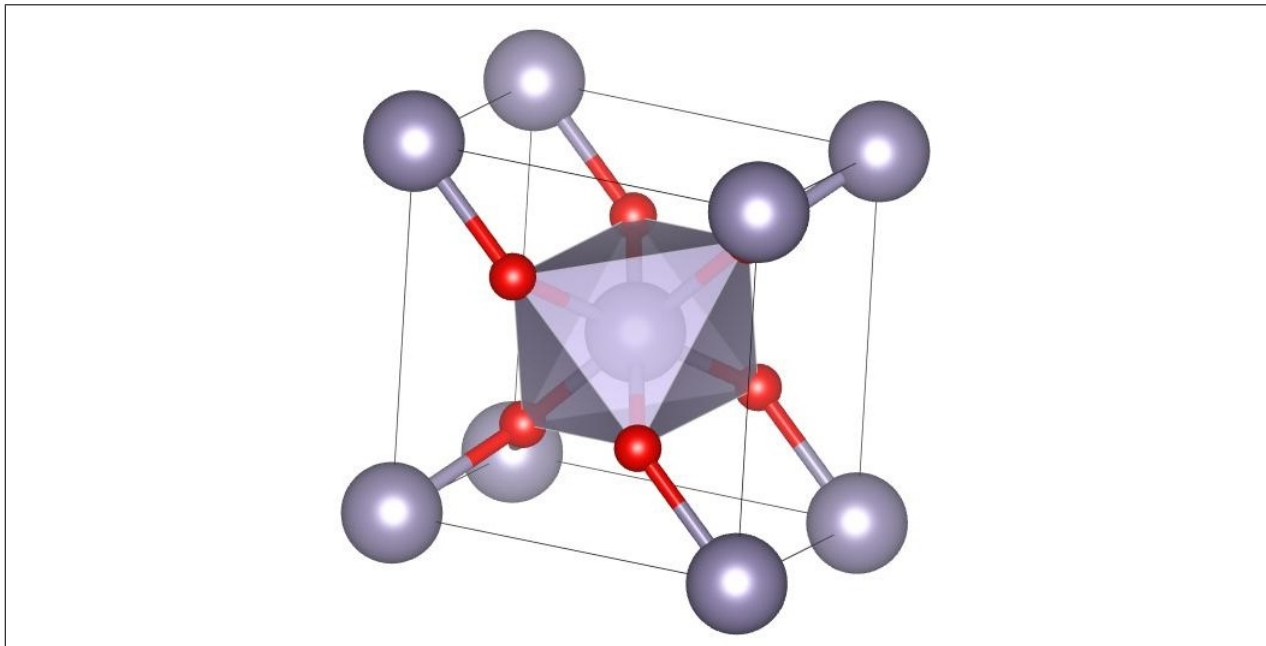


Figura 7.1: Célula unitária de SnO_2 . As bolas vermelhas representam os átomos de oxigênio e as bolas cinzas os átomos de estanho.

Como pode ser visto, cada átomo de estanho está no centro geométrico de um pseudo-octaedro, com os átomos de oxigênio localizados nos vértices. O sólido pertence ao grupo de simetria tetragonal com estrutura do tipo rutilo com $a = 4,83674 \text{ \AA}$ e $c = 3,24217 \text{ \AA}$ [48]. É possível notar os planos de simetria $(1\ 1\ 0)$ e $(1\ -1\ 0)$ na Figura 7.2. Estes planos são normais entre si. Também é possível notar ligações Sn-O e O-Sn-O de comprimentos iguais a 2.09288 \AA e 4.19274 \AA , respectivamente.

No plano $(1\ 1\ 0)$ quatro ligações entre um átomo de estanho e quatro átomos de oxigênio são evidenciadas. Estas ligações podem ser atribuídas ao elétrons $4d$ do estanho formando orbitais híbridos com elétrons $2p$ do oxigênio. Já no plano $(1\ -1\ 0)$ podem-se ver duas ligações entre o mesmo átomo de estanho no plano $(1\ 1\ 0)$ e dois outros átomos de oxigênio. Estas ligações podem ser formadas pela captura dos elétrons $5p$ do estanho pelo oxigênio.

Obteve-se a densidade de estados (DOS) para o SnO_2 puro (bulk), mostrada na Figura 7.3. Nela podemos ver as contribuições de cada orbital tanto dos átomos de Sn quanto dos átomos de O. Percebe-se também que o nível de Fermi (linha tracejada), ajustada para o valor 0 eV , corta justamente o topo da banda de valência e além disto o gap de energia

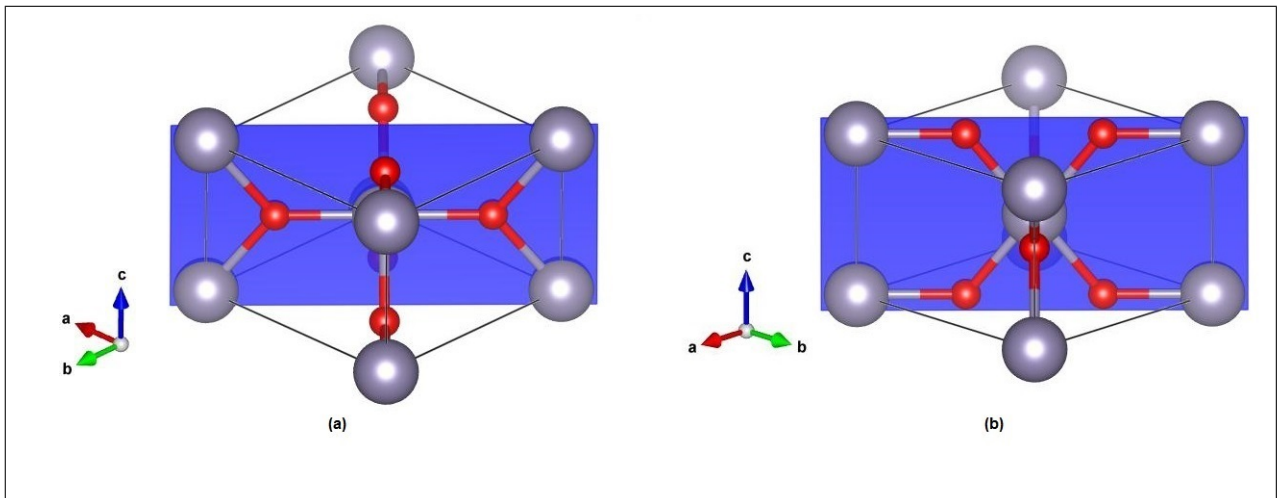


Figura 7.2: Planos de simetria da célula unitária do cristal SnO₂. (a) plano de simetria (1 -1 0). (b) plano de simetria (1 1 0).

é pequeno (~ 0.6 eV), de modo que se trata de um semiconductor. A banda de valência é formada principalmente pelos orbitais 2p do oxigênio e é completa, enquanto a banda de condução é formada principalmente por orbitais 5s do estanho e é vazia. Também foi observado que não há magnetismo líquido no dióxido de estanho puro ($0 \mu_B$). Neste cálculo não consideramos defeitos na célula (dopagem e/ou vacâncias de Sn ou O).

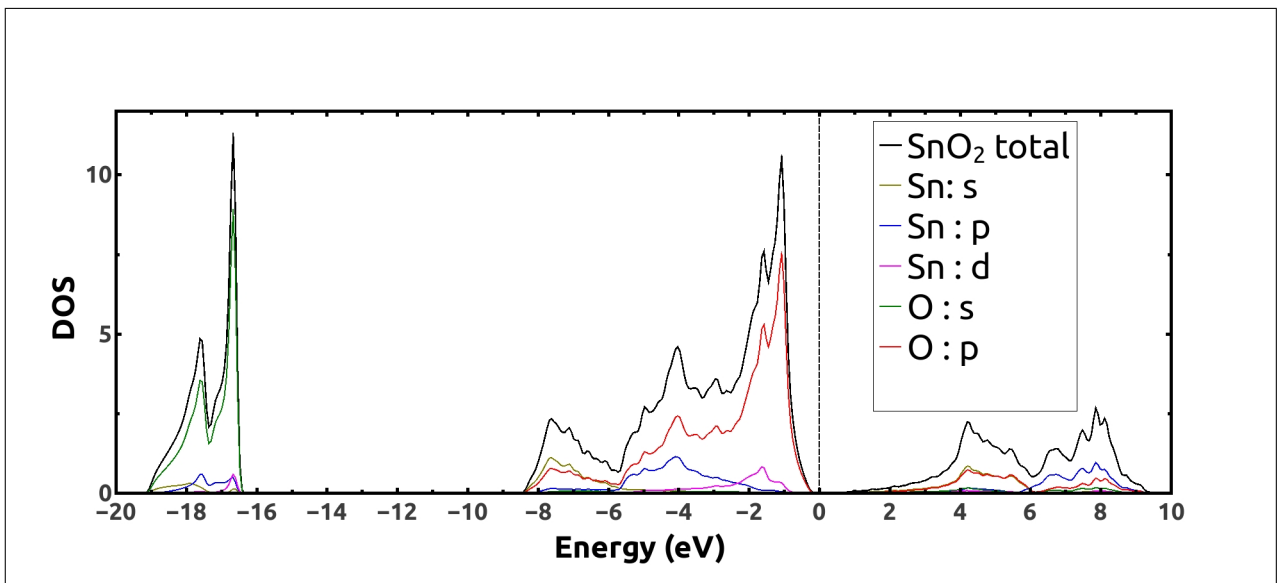


Figura 7.3: DOS para o SnO₂ puro. As contribuições dos orbitais devido a cada átomo estão discriminadas de acordo com a legenda da figura.

Uma das fontes para momentos magnéticos seria a vacância do átomo de estanho na rede, porém esta vacância possui uma energia de formação grande e não é fácil produzi-la experimentalmente. *Rahman, G., et al.*[49] encontraram uma maneira de estabilizar estes

defeitos no SnO_2 , reduzindo a sua dimensionalidade. Deste modo seria possível induzir magnetismo (valores até $4 \mu_B$) neste material, sem a necessidade da dopagem.

7.2 Dióxido de estanho dopado com átomos de níquel

Semicondutores magnéticos diluídos tem recebido muita atenção devido às suas potenciais aplicações na spintrônica. Muitos tipos de metais de transição dopados em óxidos semicondutores e nitretos foram reportados como sendo ferromagnetos à temperatura ambiente. Ogale *et al.*[20] encontraram que SnO_2 dopado com cobalto não somente exibe ferromagnetismo acima da temperatura ambiente mas também possui um momento magnético gigante de $(7.5 \pm 0.5) \mu_B/\text{Co}$. Ferromagnetismo com alta temperatura crítica foi também observado com dopagens de Fe,[50] Cr,[51] V,[52] e Ni [53]. O ferromagnetismo nas dopagens de V, Cr e Ni depende da natureza do substrato na qual as amostras foram depositadas. Também, mais recentemente [54], foi encontrado que SnO_2 dopado com Mn mostrou um momento magnético muito grande, na faixa de $20 \mu_B$ em baixas concentrações, no qual é muito superior ao momento magnético de spin do Mn.

O foco deste trabalho foi a dopagem substitucional do metal de transição níquel (Ni) no óxido semicondutor dióxido de estanho (SnO_2). Archer *et al.*[55] concluíram que átomos de Ni ocupam preferencialmente posições dos átomos de Sn em SnO_2 dopado com Ni. Existem muitos trabalhos experimentais de preparo de filmes e nanopartículas onde estudam-se suas propriedades estruturais e magnéticas. Fez-se um estudo no comportamento magnético do $\text{Sn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$, ao variar a concentração dos defeitos (Ni e buracos). O número x representa a fração de átomos de Ni no material.

Primeiramente analisou-se o comportamento do momento magnético ao se variar as concentrações de Ni no material. Foi utilizado os valores (em porcentagem) $x = 25, 12,5, 6,25$ e $3,125$. Hong *et al.*[53] reportaram que os valores dos momentos magnéticos de filmes de dióxido de estanho dopado com níquel depositados sob uma alta pressão de oxigênio (P_{O_2}) são muitos menores do que aqueles filmes depositados sob uma baixa P_{O_2} (10^{-4} Torr). Estes resultados sugerem que vacâncias de oxigênio possuem um papel crítico na ativação do ferromagnetismo no sistema $\text{SnO}_2:\text{Ni}$, por isso, para cada porcentagem, também considerou-se neste trabalho sistemas com nenhuma, uma e duas vacâncias de átomos de oxigênio, observando assim a influência no magnetismo líquido, tanto da concentração, quanto da quantidade de átomos de oxigênio removidos da célula.

Para impor estas concentrações foi necessário utilizar o método de supercélulas. Como pretendeu-se estudar concentrações abaixo de 25%, para dois átomos de níquel por supercélula, o aumento da célula (e do número de átomos) foi inevitável. Então teremos a tabela 7.1 mostrando as configurações para as dadas concentrações:

Tabela 7.1: Relação entre as fórmulas químicas, tamanho das supercélulas, concentrações do $\text{Sn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ e distância entre os dois átomos de Ni para diferentes valores de x (fração de átomos de Ni na supercélula). Os fatores multiplicativos de a e b foram mantidos iguais, para não haver quebra de simetria.

Fórmula Química	Supercélula (a x b x c)	Concentração	Distância (relaxada) Ni - Ni (Å)
$\text{Sn}_6\text{Ni}_2\text{O}_{16}$	(2 x 2 x 1)	25%	4,84
$\text{Sn}_{14}\text{Ni}_2\text{O}_{32}$	(2 x 2 x 2)	12,5%	3,69
$\text{Sn}_{30}\text{Ni}_2\text{O}_{64}$	(2 x 2 x 4)	6,25%	3,14
$\text{Sn}_{62}\text{Ni}_2\text{O}_{128}$	(4 x 4 x 2)	3,125%	4,83

Utilizado novamente o software VESTA construimos as supercélulas para cada concentração. As figuras a seguir mostram estas supercélulas. As posições dos átomos de níquel foram mantidas fixas (figuras 7.4 e 7.5) para cada supercélula. Estas figuras mostram as supercélulas sem vacâncias nos átomos de oxigênio. O potencial de correlação e troca foi tratado com o GGA e também com GGA+U considerando o estado ferromagnético no sistema (FM), onde os elétrons de ambos os átomos de Ni tem as suas projeções de spin total na mesma direção.

Aos sistemas foram impostas relaxações de sua estrutura cristalina. Neste procedimento as posições atômicas sofrem pequenas variações até que o equilíbrio energético seja alcançado. Comumente o equilíbrio é considerado alcançado quando as coordenadas internas são relaxadas até que as forças nos íons estejam abaixo de $0,05 \text{ eV}/\text{Å}$. A tabela abaixo mostra os valores da magnetização para diferentes concentrações, considerando as três configurações distintas.

Os valores nulos dos momentos magnéticos encontrados quando nenhuma vacância é considerada está de acordo com o trabalho teórico de Wang *et al*[56]. Surpreendentemente encontramos que todos os orbitais dos átomos destes sistemas possuem momento magnético

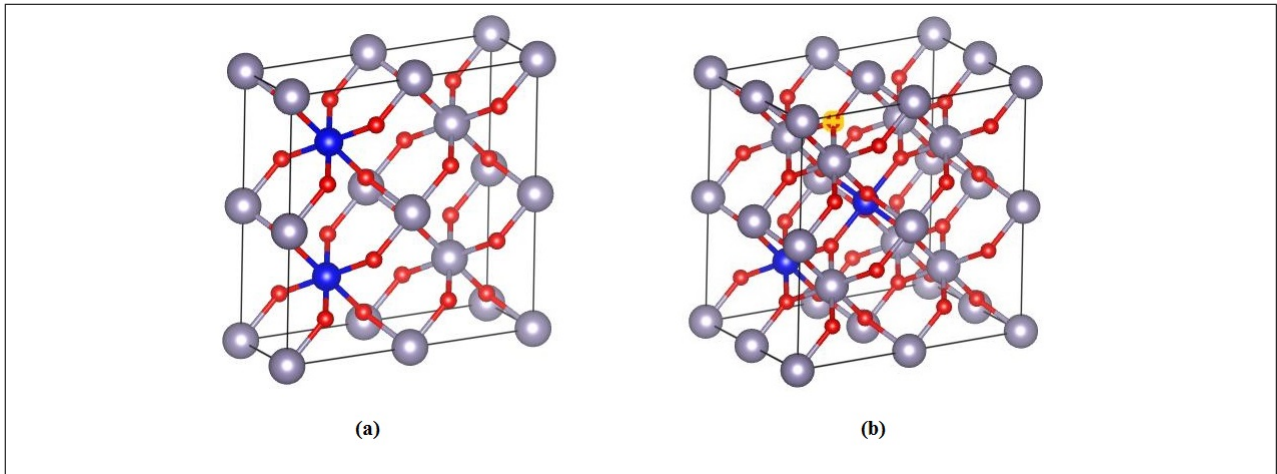


Figura 7.4: Supercélulas de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$. (a) Supercélula para $x = 25\%$. (b) Supercélula para $x = 12,5\%$. As esferas azuis representam os átomos de níquel, as cinzas os átomos de estanho e as vermelhas os átomos de oxigênio.

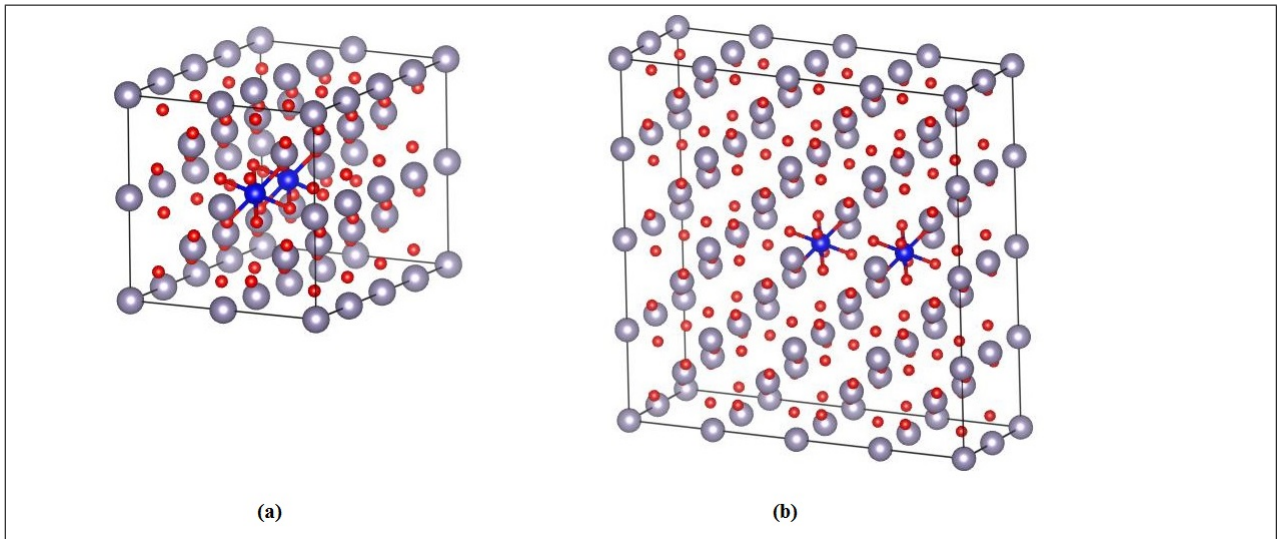


Figura 7.5: Supercélulas de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$. (a) Supercélula para $x = 6,25\%$. (b) Supercélula para $x = 3,125\%$. As esferas azuis representam os átomos de níquel, as cinzas os átomos de estanho e as vermelhas os átomos de oxigênio. As ligações entre os átomos de Sn e O foram omitidas, para uma melhor visualização.

Tabela 7.2: Valores do momento magnético por supercélula para diferentes concentrações e quantidade de vacâncias (V_O) de átomos de oxigênio vizinhos à átomos de níquel. Aqui usa-se a aproximação GGA.

Concentração (%)	Sem V_O (μ_B)	Uma V_O (μ_B)	Duas V_O (μ_B)
25.000	0,00	2,98	3,42
12,500	0,00	2,01	4,52
6,250	0,00	1,76	3,22
3,125	0,00	1,72	3,25

nulo cada, inclusive os orbitais d dos átomos de Ni. Isto indica que somente a introdução dos átomos de níquel não é suficiente para que o sistema apresente magnetismo no estado fundamental, permanecendo portanto no estado paramagnético ($\mathbf{S} = \mathbf{L} = 0$). O momento magnético não-nulo só é alcançado quando se introduz vacâncias de átomos de oxigênio. Encontra-se que os valores dos momentos magnético são maiores considerando duas vacâncias em comparação com as mesmas supercélulas considerando somente uma vacância. Os valores do momento magnético por supercélula em função da concentração dos átomos de níquel foram plotados e mostrados na figura 7.6.

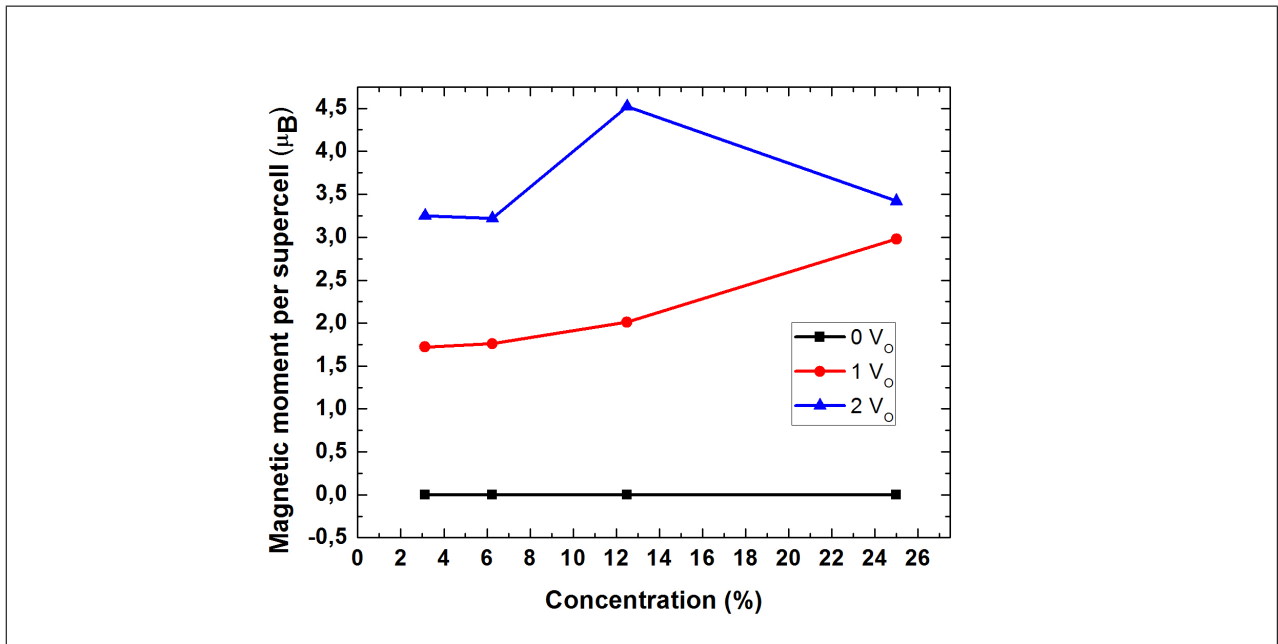


Figura 7.6: Momento magnético em função da concentração de átomos de níquel para sistemas relaxados, considerando nenhuma, uma e duas vacâncias de átomos de oxigênio. Aproximação usada aqui foi a GGA

Observa-se, considerando vacâncias de oxigênio, um aumento na magnetização à medida que a concentração cresce (chegando a um máximo somente na concentração de 12%). As densidades de estados para cada concentração considerando as configurações sem vacâncias de oxigênio foram expostas na Figura 7.7, onde pode-se comprovar que não existe diferença entre as densidade de estados de *spin up* e *spin down*, e assim momento magnético é nulo.

A adição do Ni na rede cristalina do SnO₂ gera estados de impureza na região do gap. Predominantemente estes estados são dos orbitais $3d$ do Ni. Também é possível observar que para concentrações de 25% e 12,5% o comportamento do material é metálico (nível de Fermi cortando a banda de valência) enquanto para concentrações mais baixas, o sistema é

semicondutor, levando a crer que existe um limiar semicondutor-metal à medida que aumenta-se a concentração, e este limiar está entre 6,25% e 12,5%. A causa é que ao aumentar-se a concentração, mais estados eletrônicos do átomo níquel vão ocupando a região do gap para diferentes energias (devido ao princípio de exclusão de Pauli) aproximando-se do nível de Fermi. Então, no limiar semicondutor-metal, os estados $3d$ do Ni hibridizam com os estados presentes no topo da banda de valência, implicando num comportamento metálico.

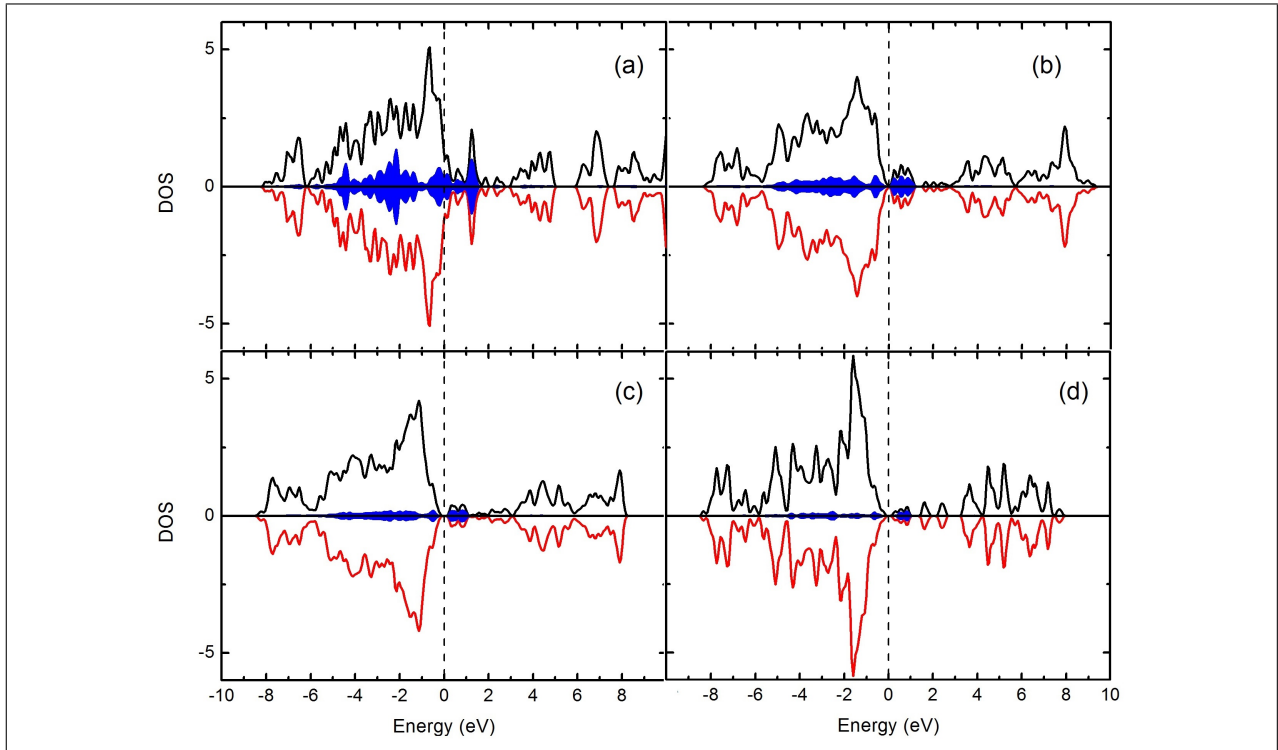


Figura 7.7: Densidade de estados, utilizando GGA, para concentração de átomos de níquel de (a)25%, (b)12,5%, (c)6,25% e (d)3,125%. As linhas pretas e vermelhas representam a DOS total para *spin up* e *down*, respectivamente. A área azul é a DOS parcial dos níveis $3d$ dos átomos de níquel. O nível de Fermi é colocado para 0 eV (linha tracejada)

É conhecido que LDA ou GGA tem uma descrição imprópria dos elétrons fortemente localizados ocupando os estados $3d$ dos metais de transição em óxidos. Com o objetivo de melhorar os resultados foram realizados cálculos com a aproximação GGA+U, adotando o valor teórico do parâmetro U igual a 3.4 eV[46] para o níquel, onde o parâmetro de troca usado é o valor típico de $J = 1$ eV. Foram obtidas em seguida a densidade de estados para o bulk do dióxido de estanho (Fig 7.8) utilizando GGA+U, e a densidade de estados para o dióxido de estanho dopado (sem vacâncias de oxigênio) com níquel em diferentes concentrações (Fig. 7.9).

A tabela 7.3 mostra os valores para o momento magnético por supercélula para

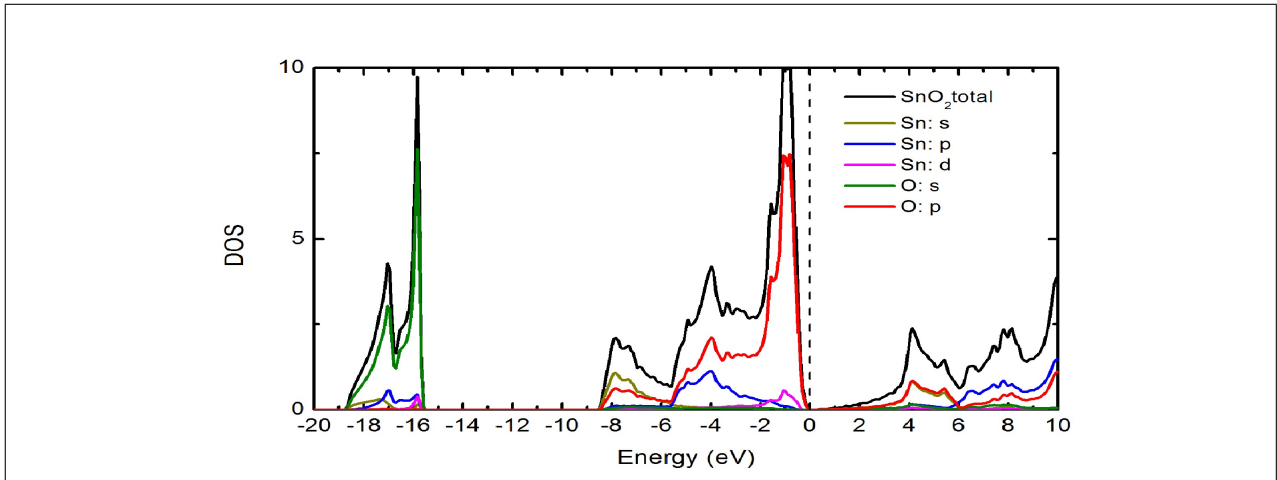


Figura 7.8: DOS para o SnO₂ puro, utilizando GGA+U. As contribuições dos orbitais devido a cada átomo estão discriminadas de acordo com a legenda da figura.)

as diferentes concentrações de átomos de Ni e número de vacâncias dos átomos de O, na aproximação GGA+U. De posse deste valores foi possível obter, como no caso utilizando GGA, a relação entre os momentos magnéticos e a concentração dos átomos de níquel, como poder ser visto na figura 7.10.

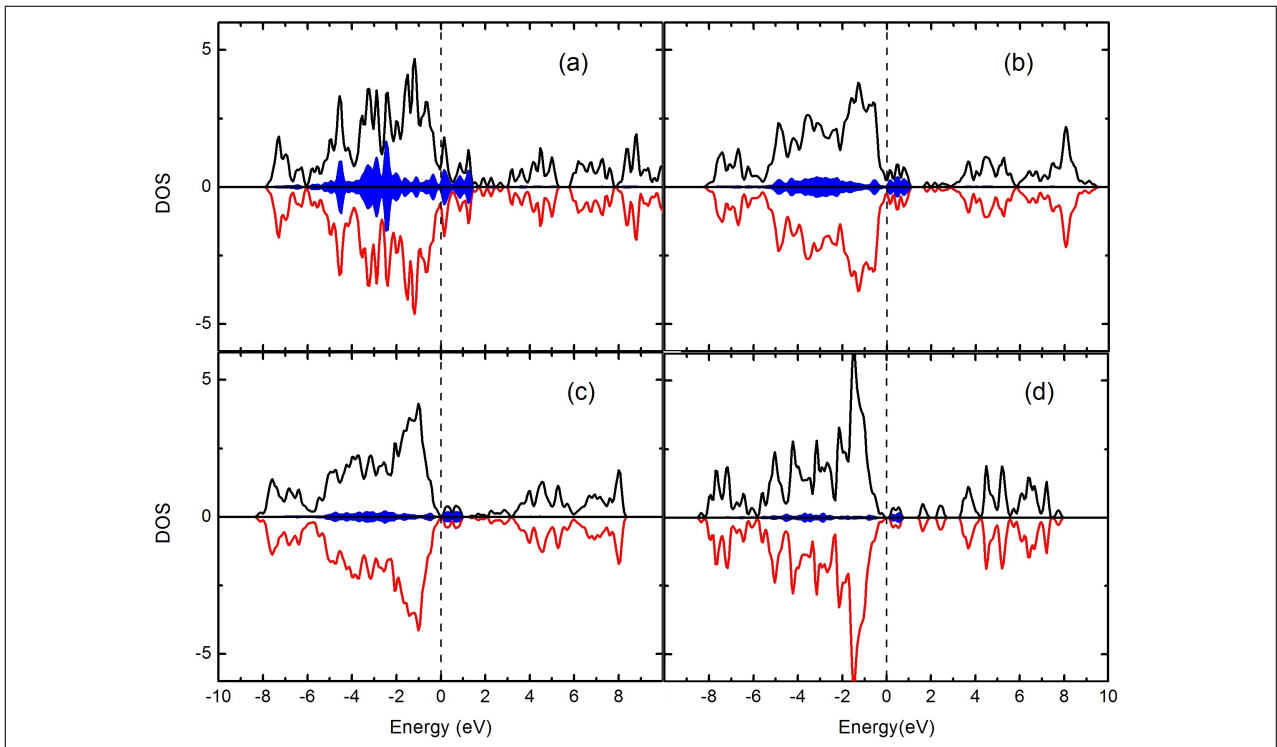


Figura 7.9: Densidade de estados, utilizando GGA+U, para concentração de átomos de níquel de (a)25%, (b)12,5%, (c)6,25% e (d)3,125%. As linhas pretas e vermelhas representam a DOS total para *spin up* e *down*, respectivamente. A área azul é a DOS parcial dos níveis 3d dos átomos de níquel. O nível de Fermi é setado para 0 eV (linha tracejada)

Tabela 7.3: Valores do momento magnético por supercélula para diferentes concentrações e quantidade de vacâncias (V_O) de átomos de oxigênio vizinhos à átomos de níquel. Aqui usa-se a aproximação GGA+U

Concentração (%)	Sem V_O (μ_B)	Uma V_O (μ_B)	Duas V_O (μ_B)
25,000	0,00	3,02	3,01
12,500	0,00	2,00	4,23
6,250	0,00	4,00	3,22
3,125	0,00	1,97	3,78

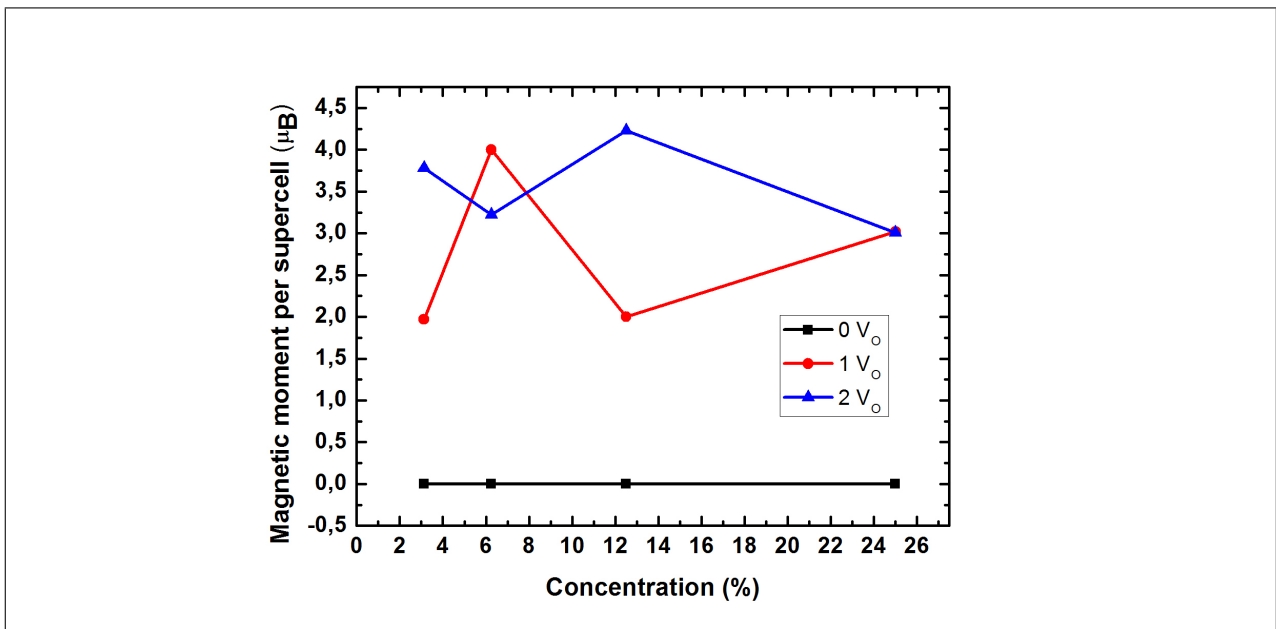


Figura 7.10: Momento magnético em função da concentração de átomos de níquel para sistemas relaxados, considerando nenhuma, uma e duas vacâncias de átomos de oxigênio. Aproximação usada aqui foi a GGA+U

Como na aproximação GGA, aqui os momentos magnéticos para supercélulas com duas vacâncias são maiores do que para as mesmas supercélulas considerando somente uma vacância (exceto para a concentração de 6,25%). Além do mais, o limite de percolação é aproximadamente 6,25% considerando uma vacância e 12,5% considerando duas vacâncias.

A adição do termo U na GGA também corrige o valor do gap de energia (~ 1.7 eV), aproximando-o da faixa dos valores experimentais. Utilizou-se como exemplo a concentração de 12,5%, para mostrar a densidade de spin (*spin up* - *spin down*) na figura 7.11 para as duas aproximações (GGA e GGA+U) quando nenhuma vacância é considerada. É possível observar densidades de spin positivas (cor amarela) e negativas (cor azul). Ao somar-se estas densidades, a resultante total na supercélula é nula, gerando a magnetização total nula.

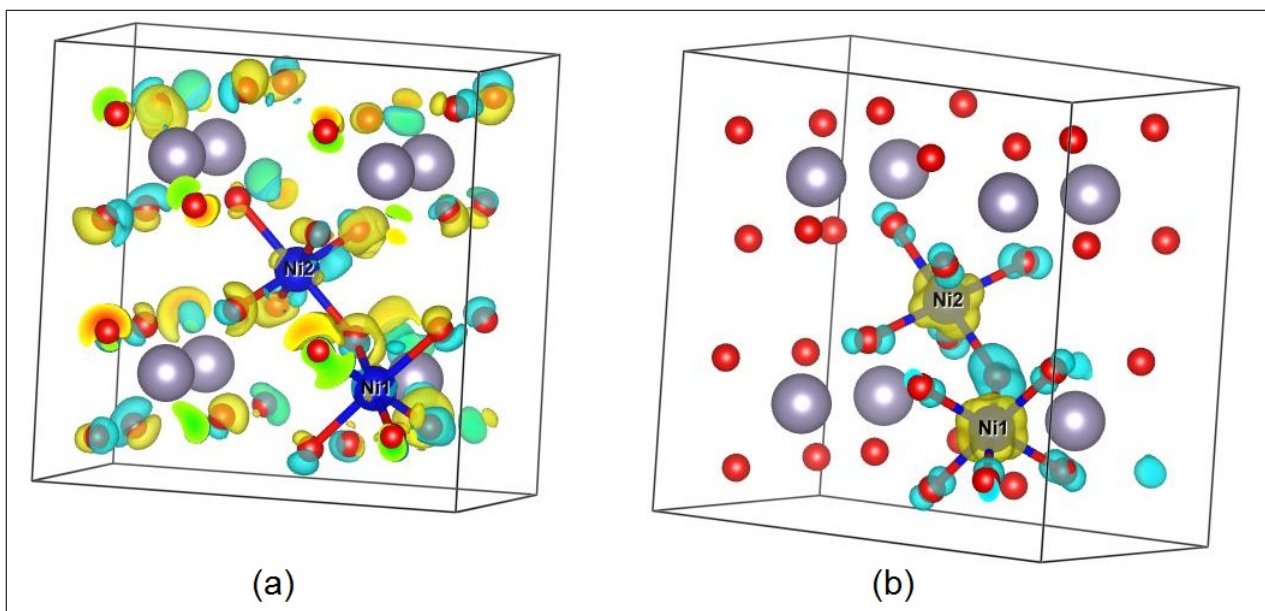


Figura 7.11: Densidade de spin para (a)GGA e (b)GGA+U. A cor amarela representa densidade de magnetização positiva e azuis densidade de magnetização negativa. Em ambas as figuras as densidades positivas e negativas anulam-se, resultando numa magnetização total nula.

Uma vacância do átomo de oxigênio tende a se localizar próximo a átomos de níquel[56], e portanto, neste trabalho foram impostas vacâncias próximas ao átomos de Ni. Como dito anteriormente, considerou-se uma vacância (oxigênio retirado próximo a um dos átomos de níquel) e duas vacâncias (um átomo de oxigênio retirado para cada átomo de níquel) e os resultados são expostos nas seções a seguir.

7.2.1 $\text{SnO}_2\text{:Ni}$ com uma vacância de oxigênio

Considerando uma vacância do átomo de oxigênio próximo a um dos átomos de níquel, foi encontrado a existência de magnetismo para estes sistemas. Isto mostra que as vacâncias dos átomos de O têm um papel fundamental para a ativação do ferromagnetismo no SnO_2 . Como exemplo, as figuras a seguir mostram a DOS total e parciais para $\text{SnO}_2\text{:Ni}$ com 12,5% de Ni, utilizando GGA e GGA+U (Fig. 7.12).

Claramente observa-se uma diferença entre as densidade de estados de *spin up* e *down*, para os orbitais $3d$ dos átomos de Ni e os orbitais $2p$ dos átomos de O próximos aos átomos de Ni. A vacância induz magnetismo tanto no átomo de Ni, como nos átomos de O próximos ao mesmo. Este desdobramento acontece com mais intensidade nas regiões próximas da banda de valência.

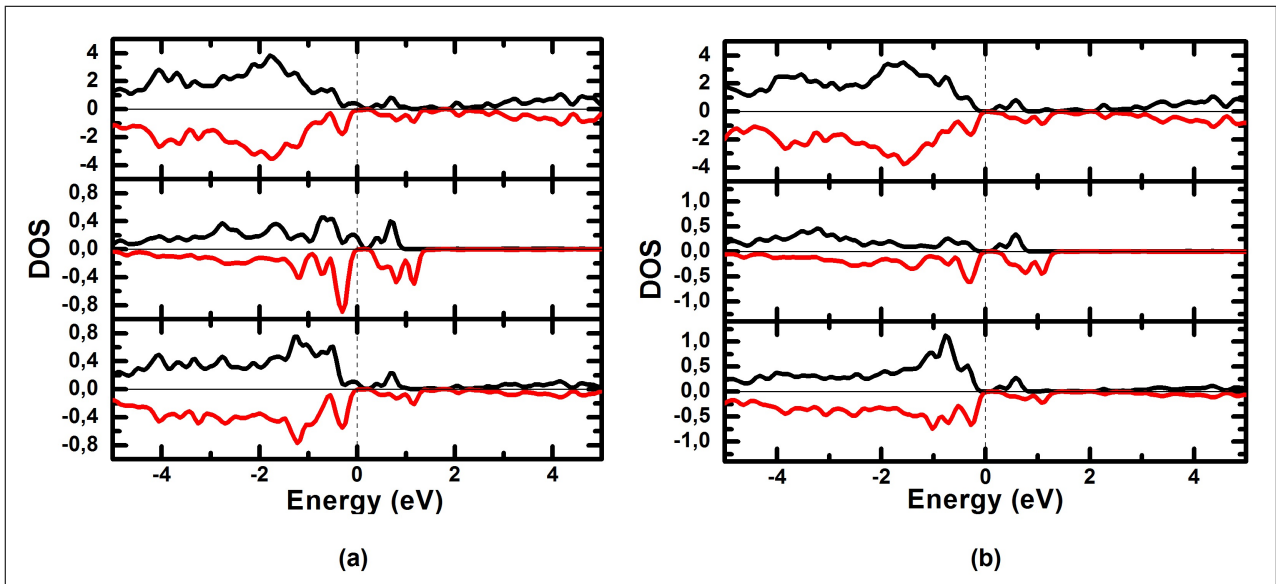


Figura 7.12: Densidade de estados (a)total e parciais dos níveis (b) $3d$ do Ni e dos níveis (c) $2p$ dos átomos de O vizinhos aos átomos de Ni para o estado fundamental ferromagnético utilizando GGA (lado esquerdo) e GGA+U (lado direito). A energia de Fermi é colocada na posição 0 eV

A tabela 7.4 mostra as contribuições dos momentos magnéticos dos átomos de Ni, dos átomos de O vizinhos aos átomos de Ni e da região intersticial. O efeito do termo U fica claro também ao analisar o que acontece com a contribuição da região intersticial. O modelo de Hubbard descreve melhor localmente os elétrons d, reduzindo assim a contribuição intersticial.

Tabela 7.4: Contribuições de momento magnético de cada átomo de Ni, O próximos aos átomos de Ni e região intersticial considerando uma vacância de oxigênio.

Aproximação	M^{Ni_1} (μ_B)	M^{Ni_2} (μ_B)	M^O (μ_B)	M^{int} (μ_B)
GGA	0,76	0,67	0,29	0,22
GGA+U	0,75	0,76	0,31	0,08

Para visualizar melhor o efeito que vacância exerce na célula, pode-se estudar a densidade de spin (Figura 7.13) utilizando GGA e GGA+U para esta mesma concentração. A superfície de cor amarela representa densidade de spin positiva ($up > down$) enquanto no restante da região a densidade de spin é nula ($up = down$).

Observa-se que a vacância em um átomo de oxigênio vizinho ao Ni1 (Fig. 7.13) induz uma densidade de spin não nula nos átomos de Ni e nos átomos de O vizinhos aos

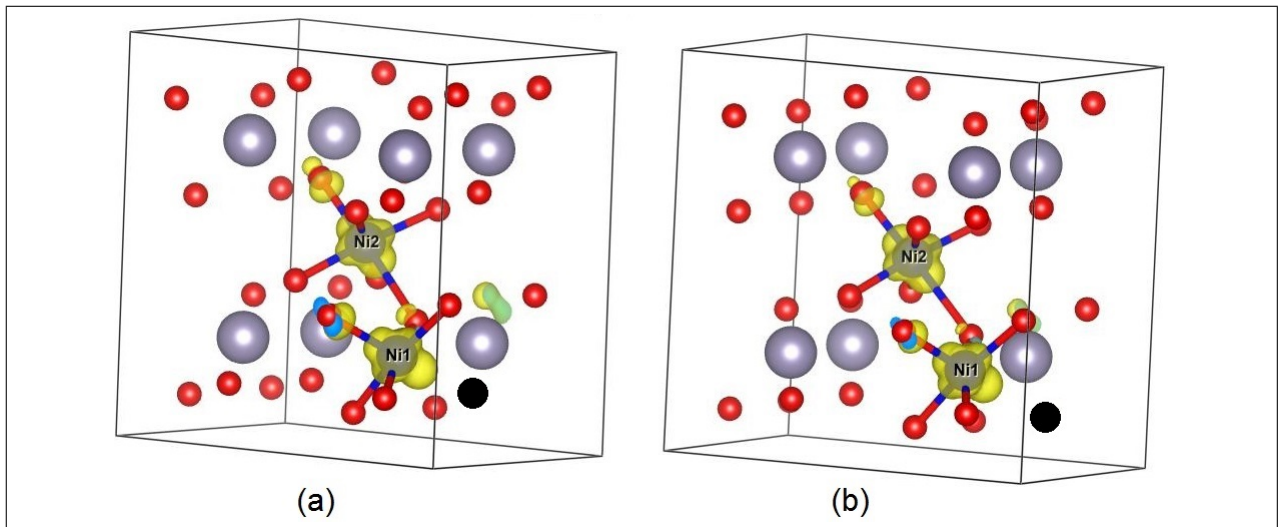


Figura 7.13: Densidade de spin para concentração de 12,5%, considerando (a)GGA e (b)GGA+U. Vacância de oxigênio induz ferromagnetismo no material. Os círculos pretos representam as posições das vacâncias dos átomos de O.

mesmos (representado pela superfície amarela), resultando num momento magnético total por *supercélula* de aproximadamente $2 \mu_B$. A superfície da densidade de spin tende a crescer na direção da vacância, pois quando o átomo de oxigênio é retirado, o elétron que o níquel compartilhava com ele fica mais livre, e tende a afastar-se dos outros elétrons envolvidos nas ligações em direção à região da vacância.

A seguir, considerando-se todas as concentrações obtemos as densidades de estados para aproximação GGA (figura 7.14) e GGA+U (figura 7.15).

Observa-se a existência do magnetismo através de todas as DOS. Para observar em quais níveis energéticos a polarização de spin é mais intensa, calculou-se a densidade de polarização de spin absoluta P

$$P = \frac{[DOS(up) - DOS(down)]}{[DOS(up) + DOS(down)]} \quad (7.1)$$

em função dos níveis energéticos, como mostrado na Fig. 7.16. Esta densidade mede a fração dos elétrons com *spin up* (ou *down*) nos níveis energéticos. A região da banda de valência é onde apresenta uma maior densidade de polarização de spin, pois é nesta região que tem as maiores contribuições para as interações magnéticas. Em vista disto, buscou-se entender como a polarização de spin comporta-se no nível de Fermi. O gráfico a seguir (Fig. 7.17) mostra a densidade de polarização de spin no nível de Fermi em função das

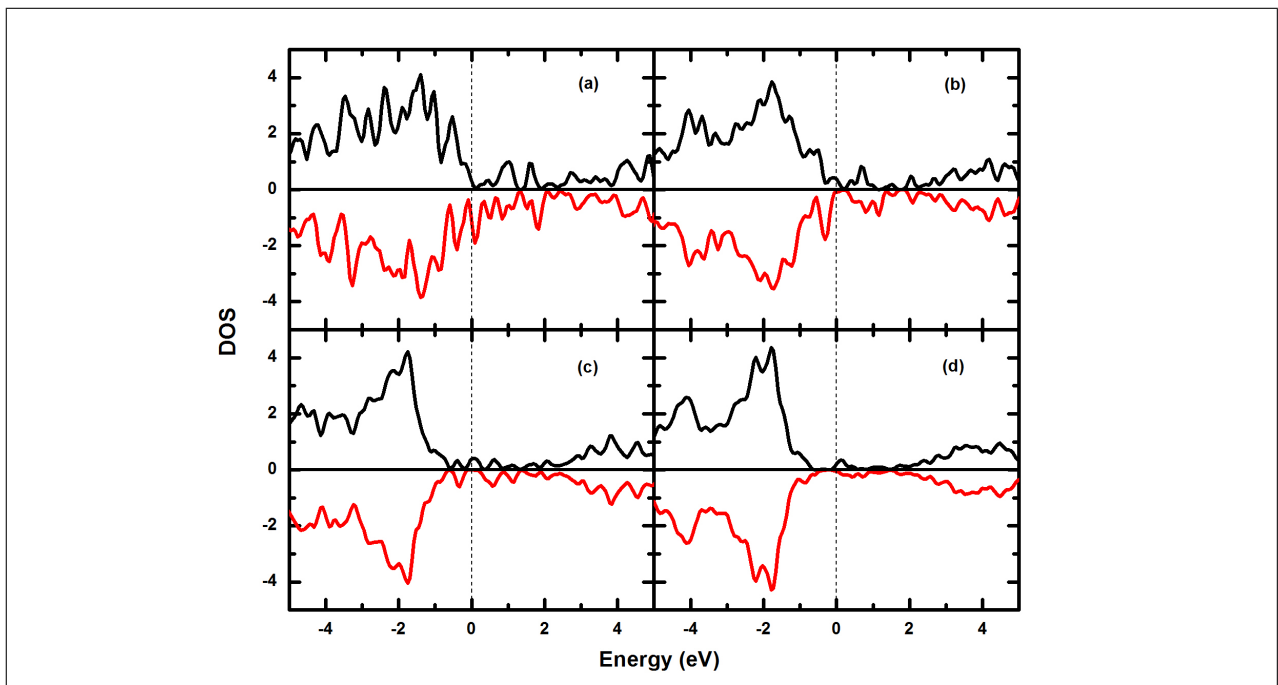


Figura 7.14: Densidade de estados, utilizando GGA, para concentração de átomos de níquel de (a)25%, (b)12,5%, (c)6,25% e (d)3,125%

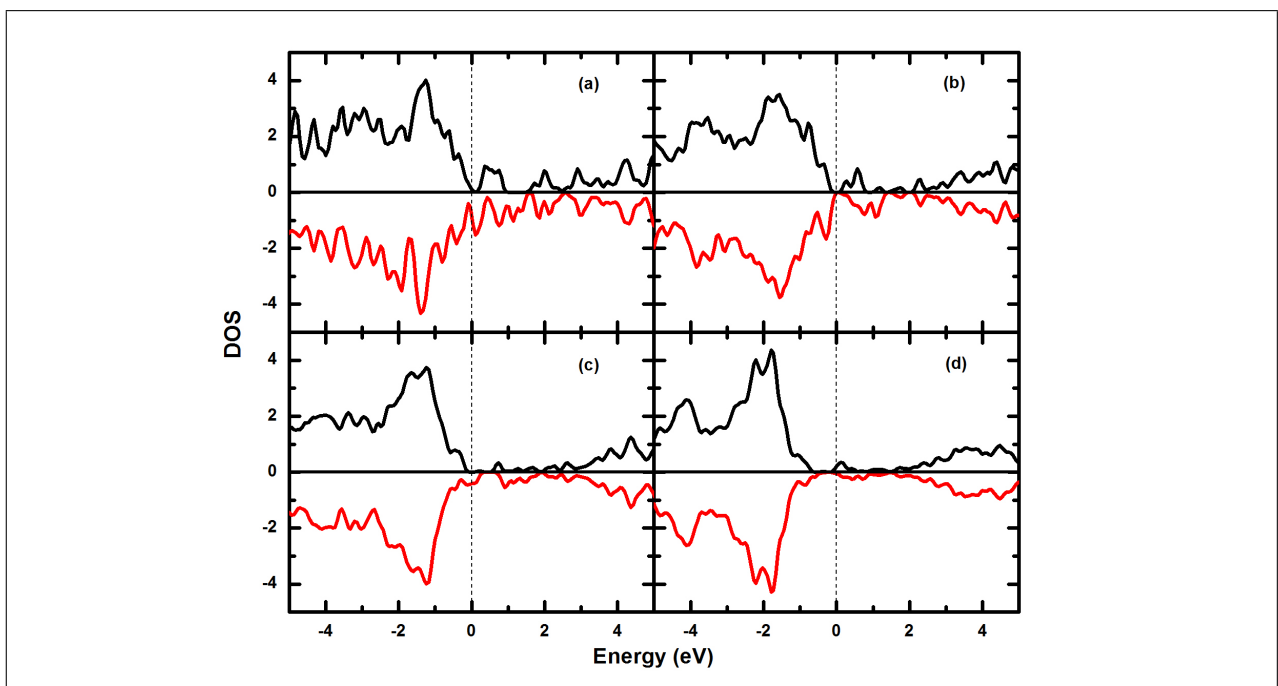


Figura 7.15: Densidade de estados, utilizando GGA+U, para concentração de átomos de níquel de (a)25%, (b)12,5%, (c)6,25% e (d)3,125%

concentrações aqui estudadas.

Pela figura observa-se que a densidade atinge o valor máximo para concentrações de

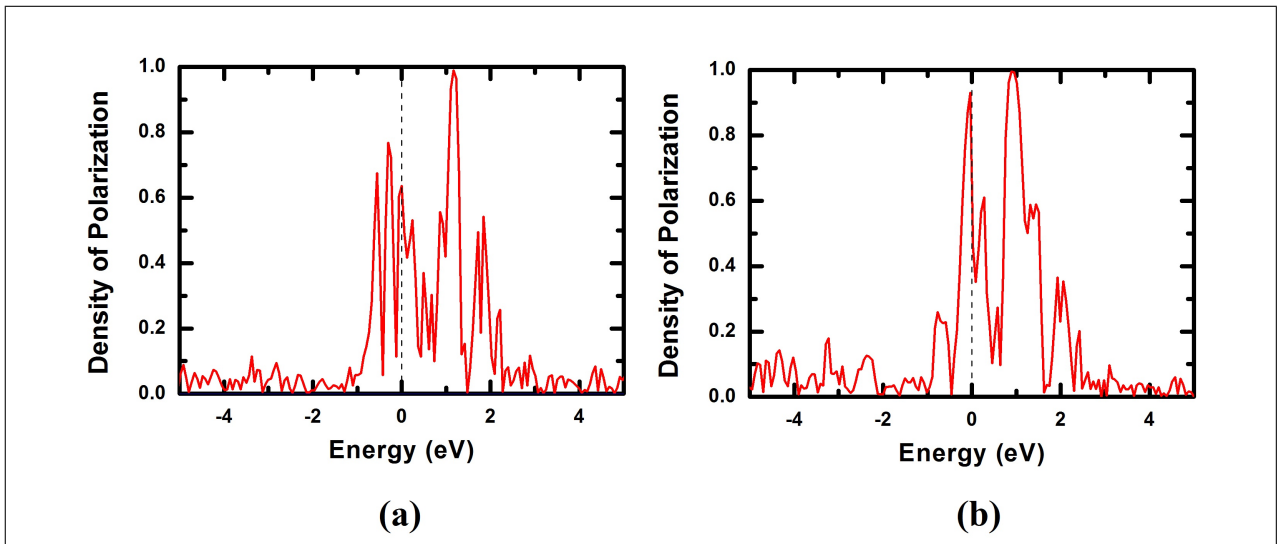


Figura 7.16: Densidade de polarização de spin para concentração de 12,5%, considerando (a)GGA e (b)GGA+U. Observa-se densidades próximas a 1 (100%) na região do gap.

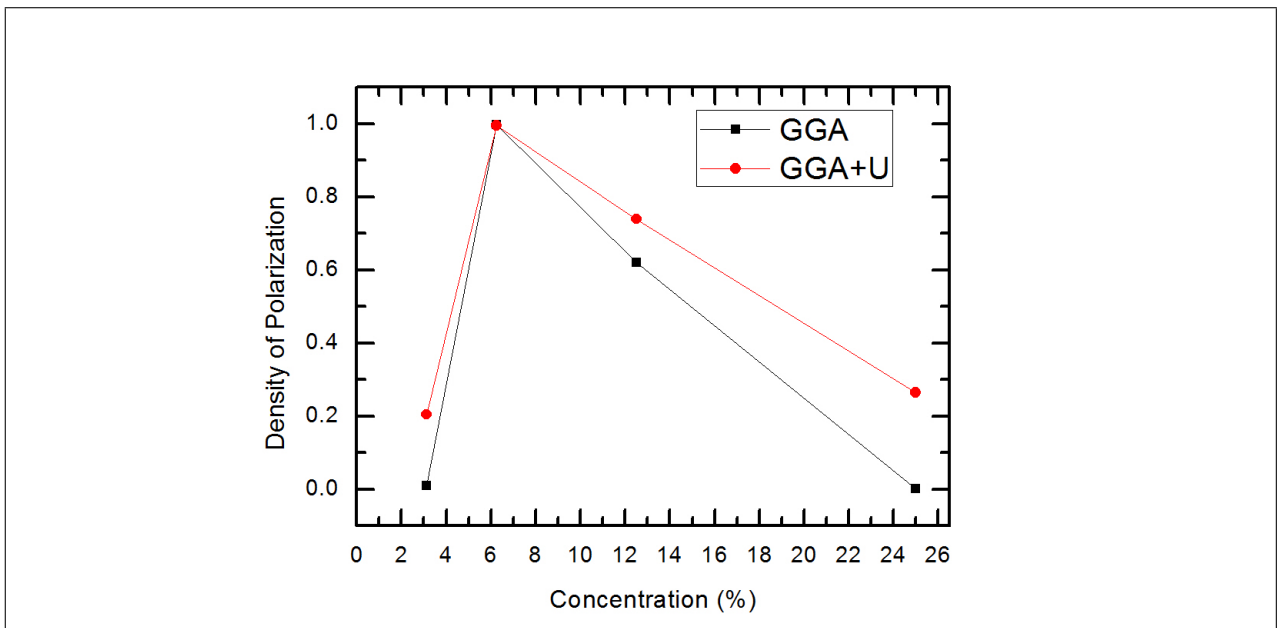


Figura 7.17: Densidade de polarização de spin no nível de Fermi em função da concentração.

6,25%, e que os valores considerando o termo de Hubbard são ligeiramente maiores do que os valores para $U = 0$.

7.2.2 $\text{SnO}_2\text{:Ni}$ com duas vacâncias de oxigênio

Considera-se agora, duas vacâncias de átomos de oxigênio por supercélula. Como na seção anterior, estas vacâncias são localizadas nos átomos de oxigênio próximos aos átomos

de níquel. Utilizou-se como exemplo a mesma concentração de 12,5% utilizada para sistemas com uma vacância. Com isto pode-se comparar e analisar o que acontece ao aumentar o número de vacâncias. A figura 7.18 ilustra as DOS considerando GGA e GGA+U.

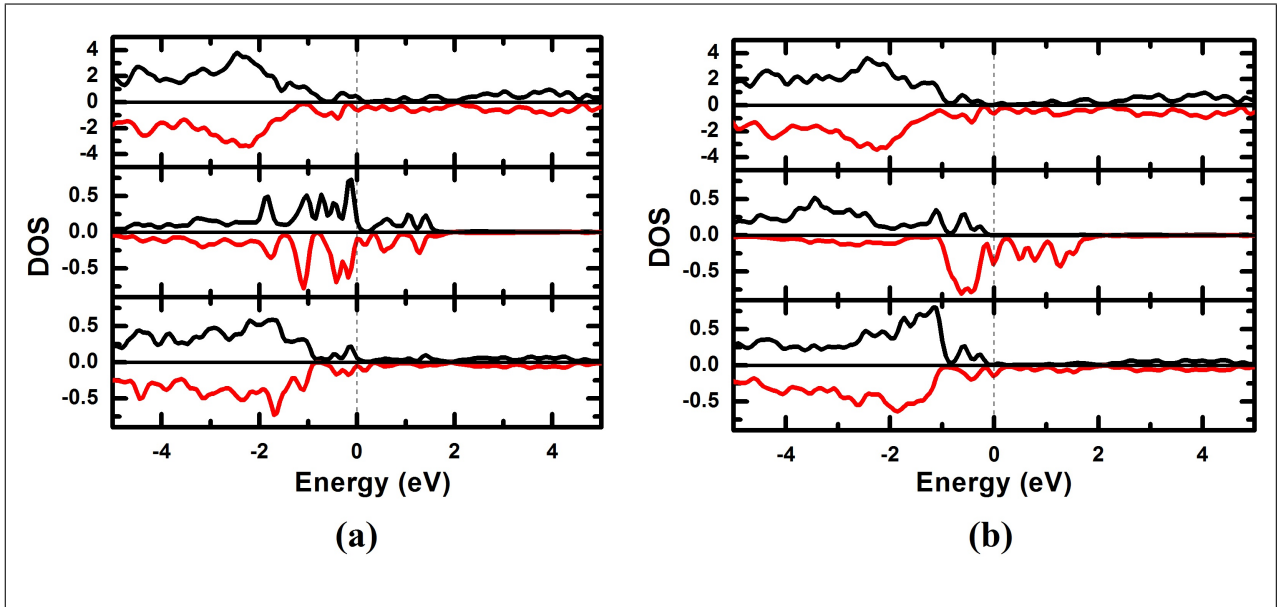


Figura 7.18: Densidade de estados (a)total e parciais dos níveis (b) $3d$ do Ni e dos níveis (c) $2p$ dos átomos de O vizinhos aos átomos de Ni para o estado fundamental ferromagnético utilizando GGA (lado esquerdo) e GGA+U (lado direito). A energia de Fermi é colocada na posição 0 eV

A tabela 7.5 mostra as contribuições de cada átomo de Ni, dos átomos de O ligados aos átomos de Ni e da região intersticial para o momento magnético da supercélula considerando agora que tem-se duas vacâncias.

Tabela 7.5: Contribuições de momento magnético de cada átomo de Ni, O próximos ao átomos de Ni e região intersticial.

Aproximação	$M^{Ni_1} (\mu_B)$	$M^{Ni_2} (\mu_B)$	$M^O (\mu_B)$	$M^{int} (\mu_B)$
GGA	1,585	1,579	0,801	0,329
GGA+U	1,614	1,634	0,729	0,098

Observa-se novamente a correção do termo de Hubbard sobre a contribuição da região intersticial.

Assim como no caso de uma vacância, observa-se um magnetismo líquido devido aos estados $3d$ dos átomos de Ni e nos estados $2p$ dos átomos de O próximos aos átomos de

Ni. Neste caso, o valor do momento magnético por supercélula é aproximadamente $4,52 \mu_B$ ($4,23 \mu_B$ usando GGA+U) por supercélula. As duas vacâncias induzem momento magnético diretamente nos átomos de Ni e indiretamente nos átomos de O próximos aos átomos de Ni, de modo que o efeito é aproximadamente o dobro em relação aos momentos para uma vacância. Também, com duas vacâncias, obteve-se a densidade de spin (densidade *up* - densidade *down*) (Fig. 7.19) tanto para GGA quanto para GGA+U.

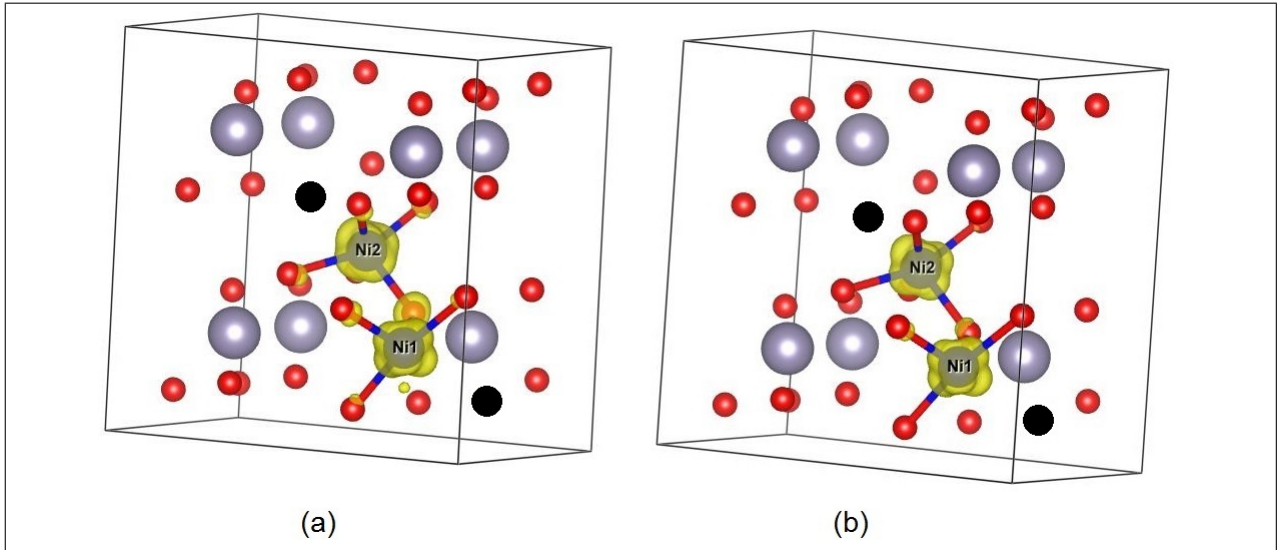


Figura 7.19: Densidade de spin para concentração de 12,5%, considerando (a)GGA e (b)GGA+U. Vacâncias de oxigênio induzem ferromagnetismo no material. Os círculos pretos representam as posições das vacâncias dos átomos de O.

Observa-se agora duas vacâncias de átomos de oxigênio vizinhos aos Ni1 e Ni2 (Círculos pretos na Fig. 7.19) que induzem densidade de spin não nula nos átomos de Ni e nos átomos de O vizinhos aos mesmos (representado pela superfície amarela). A tendência no crescimento da superfície da densidade de spin neste caso é menos evidenciada, pois agora existem dois pontos onde foram retirados os átomos. Estes pontos atraem a superfície para si, em sentidos aproximadamente opostos, compensando o crescimento individual.

A seguir, considerando-se todas as concentrações obtemos as densidades de estados para aproximação GGA (figura 7.20) e GGA+U (figura 7.21). Novamente é possível perceber a diferença entre as bandas que representam os estados *spin up* e *spin down*.

Também para duas vacâncias calculou-se a densidade de polarização de spin P utilizando GGA e GGA+U, como mostrado na Fig. 7.22. A região da banda de valência é onde apresenta uma maior densidade de polarização. Comparando com sistemas de uma vacância, pode-se enxergar aqui uma maior concentração de níveis polarizados nas regiões próximas às bandas de valência.

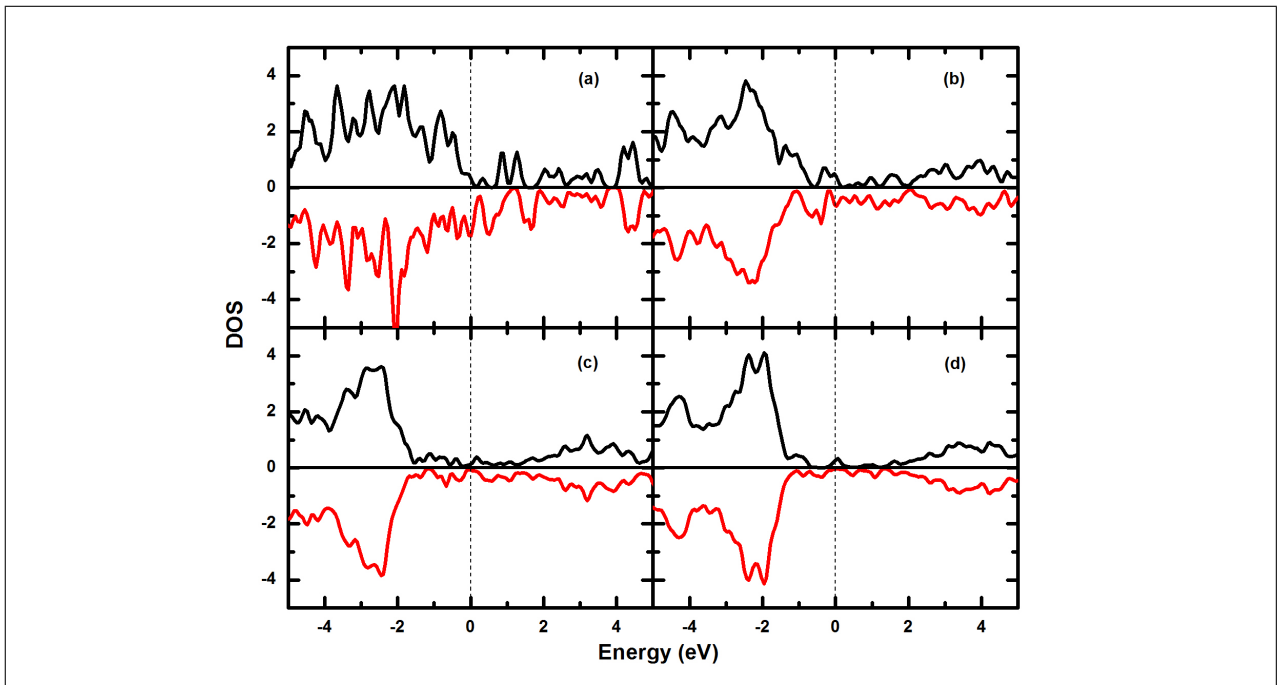


Figura 7.20: Densidade de estados, utilizando GGA, para concentração de átomos de níquel de (a)25%, (b)12,5%, (c)6,25% e (d)3,125%

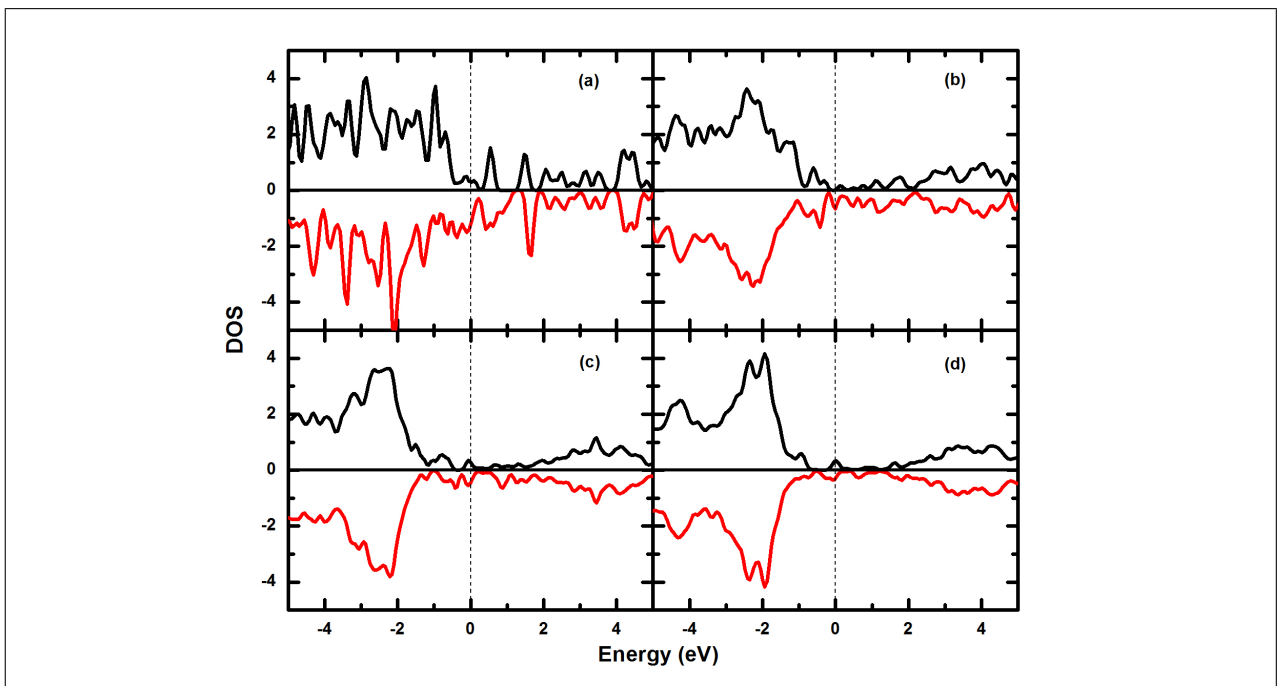


Figura 7.21: Densidade de estados, utilizando GGA+U, para concentração de átomos de níquel de (a)25%, (b)12,5%, (c)6,25% e (d)3,125%

Como no caso considerando uma vacância, Fez-se o gráfico da densidade de polarização de spin no nível de Fermi em função das concentrações aqui estudadas, como pode ser visto na Fig. 7.23.

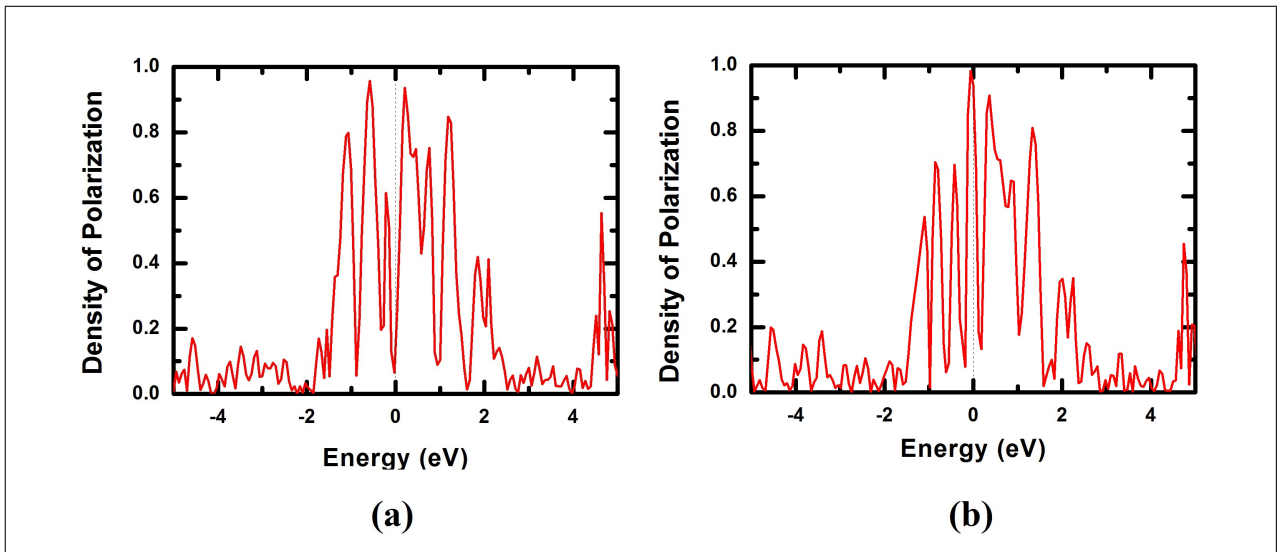


Figura 7.22: Densidade de polarização para concentração de 12,5%, considerando (a)GGA e (b)GGA+U. Observa-se densidades próximas a 1 (100%) na região do gap.

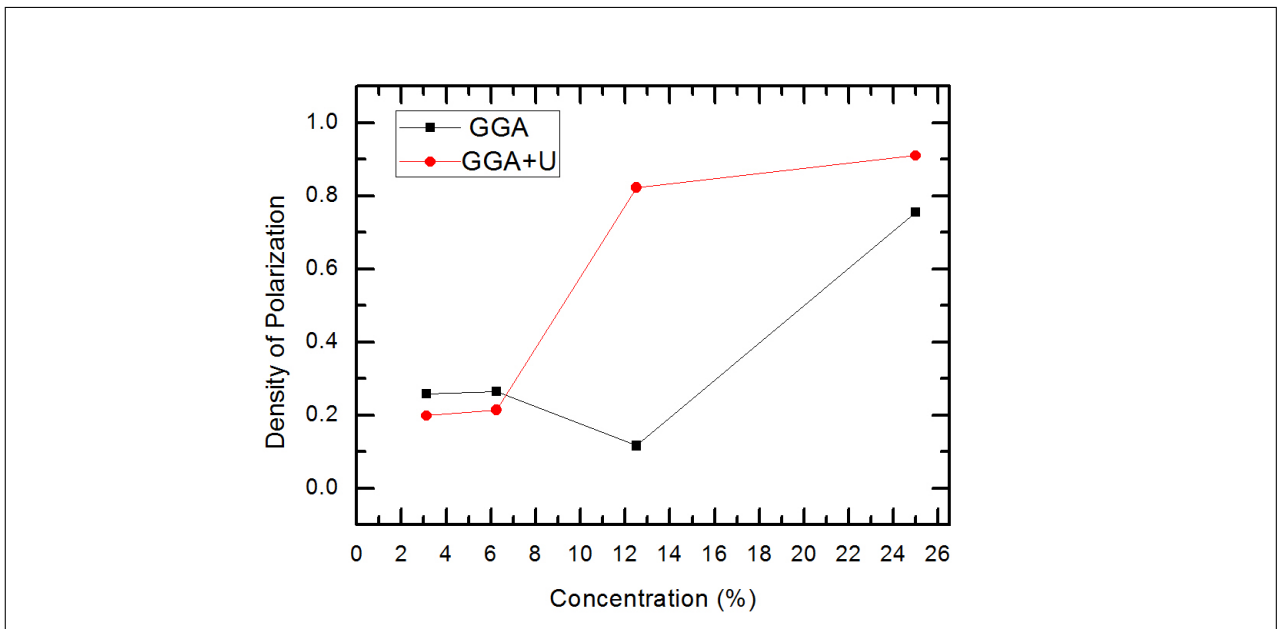


Figura 7.23: Densidade de polarização de spin no nível de Fermi em função da concentração.

Pode-se ver pelo gráfico que para concentrações abaixo de 6,25% os valores considerando GGA são maiores do que aqueles considerando GGA+U. Acima desta concentração há uma inversão, e assim os valores são maiores considerando GGA+U do que GGA. Nota-se também uma grande diferença para a concentração de 12,5%. Esta concentração mostrou-se próxima do limite metal-semicondutor como visto anteriormente, então o efeito devido ao níveis d tornam-se mais influentes na magnetização no nível de Fermi para concentrações maiores ou iguais a 12,5%.

7.2.3 Antiferromagnetismo

Cálculos considerando estados antiferromagnéticos (AFM) também foram executados. A intenção era analisar a diferença da energia total ΔE entre os estados AFM e FM, respectivamente, e com isso obter qual o estado mais estável, considerando todas as concentrações e número de vacâncias. Estes resultados estão expostos na tabela 7.6 e 7.7 para GGA e GGA+U, respectivamente.

Tabela 7.6: Diferenças energéticas entre os estados AFM e FM para as 4 concentrações diferentes. Os valores são para GGA

Concentração (%)	ΔE (meV) sem V_O	ΔE (meV) uma V_O	ΔE (meV) duas V_O
25,000	-339.95	-327.09	-8.91
12,500	-0.54	-1.20	-341.08
6,250	-1.22	83.07	-216.49
3,125	42.20	49.45	1.32

Tabela 7.7: Diferenças energéticas entre os estados AFM e FM para as 4 concentrações diferentes. Os valores são para GGA+U

Concentração (%)	ΔE (meV) sem V_O	ΔE (meV) uma V_O	ΔE (meV) duas V_O
25,000	322.03	368.89	-606.03
12,500	-11.28	-30.28	-491.92
6,250	5.09	69.70	-268.27
3,125	0.15	-316.68	-349.27

Valores positivos indicam que o estado FM é mais estável do que o estado AFM. Nestes sistemas a interação de troca *dupla* é mais eficiente do que a interação de *supertroca*, enquanto para os sistemas mais estáveis antiferromagneticamente as interações de *supertroca* apresentam maior economia de energia.

Considerando agora a aproximação GGA+U representada na tabela 7.7, calculou-se também a diferença das energias totais dos estados AFM com os estados FM.

Comparando as duas tabelas, observa-se que a implementação de U no potencial de correlação e troca muda o estado magnético mais estável para alguns casos.

Conclusões

Os semicondutores magnéticos diluídos (DMS) têm sido alvos de intensa investigação pelos pesquisadores. O design de materiais combinando propriedades semicondutoras e ferromagnéticas torna-se crucial no desenvolvimento de dispositivos spintrônicos e apresentam um grande desafio na física de materiais. Estes materiais, em particular os óxidos semicondutores, têm apresentado uma estrutura eletrônica ideal para existência de ferromagnetismo à temperatura ambiente, condição necessária para aplicação em dispositivos spintrônicos.

Com este ponto de vista foi proposto, através deste trabalho, o estudo do comportamento magnético no dióxido de estanho dopado com níquel (SnO_2). Para isto utilizou-se concentrações de átomos de Ni distintas; são elas: 25%, 12.5%, 6.25% e 3.125%. Além disto, estudou-se os casos em que foram consideradas uma vacância de um átomo de O próximo a um átomo de Ni e duas vacâncias de átomos de O, também próximas aos átomos de Ni.

Para cada concentração obteve-se valores dos momentos magnéticos por supercélula para cada número de vacâncias dos átomos de O (0, 1 e 2) na supercélula. Observou-se que:

1. Quando a vacância não é considerada, todas as concentrações usadas nos cálculos apresentaram momento magnético por supercélula nulo, indicando um estado paramagnético. Com isto conclui-se que somente a adição de átomos de níquel na rede não ativa o magnetismo. O que está em comum acordo com Wang *et al.*[56]. Estes resultados podem ser comprovados analisando a simetria entre as densidades de estados (DOS) devido ao elétrons com spin-up e com spin-down.
2. O magnetismo surge quando, além da adição dos átomos de Ni na rede, vacâncias dos átomos de oxigênio são impostas próximas aos átomos de Ni. Com uma vacância, o valor

máximo do momento magnético por supercélula foi de $2,98 \mu_B$ para uma concentração de 25%, enquanto para duas vacâncias o máximo foi de $4,52 \mu_B$ para uma concentração de 12,5%. Em geral o momento magnético é maior para sistemas com duas vacâncias do que sistemas com uma vacância.

3. As densidades de estados obtidas para os sistemas apresentando estados magnéticos mostram um desdobramento de spin, que pode ser visto pela quebra de simetria entre as DOS devido aos elétrons com spin-up e com spin-down. Quanto maior for o momento magnético, maior será este desdobramento.
4. As densidades de spins mostram que as vacâncias dos átomos de oxigênio deixam para trás elétrons na região, que induzem magnetismo no átomo de níquel e também nos átomos de oxigênio ligados a este átomo de níquel, de forma indireta. Para os átomos de oxigênio opostos à vacância em relação ao átomo de Ni, o efeito da indução é maior.

É conhecido que LDA ou GGA tem uma descrição imprópria dos elétrons fortemente localizados ocupando os estados $3d$ dos metais de transição em óxidos. Com isto foram realizados cálculos com a aproximação GGA+U, adotando o valor teórico do parâmetro U igual a 3,4 eV[46] para o níquel, onde o parâmetro de troca usado é o valor típico de $J = 1$ eV. Com a adição do termo U no termo de correlação e troca no hamiltoniano, foi observado que:

1. A energia de gap ($\sim 1,7$ eV) aproxima-se mais do valor experimental em relação ao valor sem considerar o parâmetro de Hubbard ($\sim 0,6$ eV). O valor de U pode ser ajustado até que a discrepância torne-se aceitável, o que torna o valor de U arbitrário para cada sistema estudado.
2. Novamente o magnetismo só é ativado quando além da adição de átomos de Ni na rede, considera-se vacâncias de átomos de O. O valor máximo do momento magnético considerando uma vacância foi de $4 \mu_B$ para uma concentração de 6,25%, enquanto para duas vacâncias o valor máximo obtido foi de $4,23 \mu_B$ para uma concentração de 12,5%.
3. Como na aproximação GGA, as densidades de estados mostram também desdobramento de spin e as densidades de spins indicam momento magnético induzido nos átomos de Ni e o seus átomos vizinhos de O devido à vacância.

Com estes resultados percebe-se a complexidade do mecanismo de magnetismo nos semicondutores diluídos magnéticos. Neste trabalho foi possível concluir que as vacâncias dos átomos de oxigênio têm papel fundamental na ativação do magnetismo no dióxido de estanho. Estas vacâncias induzem magnetismo diretamente nos átomos de níquel, e indiretamente nos átomos de oxigênio. Também o número de vacâncias influenciam na intensidade do magnetismo na supercélula.

Muito trabalho ainda precisa ser feito para melhorar o entendimento dos DMS, assim como controlar e estabilizar o magnetismo à temperatura ambiente para estes materiais.

Referências Bibliográficas

Referências Bibliográficas

- [1] M. N. Baibich and *et al.* Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, 61:2472–2475, Nov 1988.
- [2] G. Binasch and *et al.* Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Phys. Rev. B*, 39:4828–4830, Mar 1989.
- [3] S. Yuasa and *et al.* Giant tunneling magnetoresistance up to 410% at room temperature in fully epitaxial Co/MgO/Co magnetic tunnel junctions with bcc Co (001) electrodes. *Appl. Phys. Lett.*, 89:042505 – 042507, July 2006.
- [4] K. Sato and *et al.* First-principles theory of dilute magnetic semiconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 82:1633–1690, May 2010.
- [5] S. Datta and B. Das. Electronic analog of the electro-optic modulator. *Appl. Phys. Lett.*, 56:102730 – 102732, jan 1990.
- [6] C. Dunleavy and *et al.* Introduction to semiconductors, nov 2007.
- [7] S. Das Sarma. Spintronics. *Amer.Scienc.*, 89:516, dec 2001.
- [8] I. Zutic. New moves of the spintronics tango. *Nat.Mater.*, 11:368 – 371, may 2012.
- [9] N.W. Ashcroft and Mermin N.D. *Solid State Physics*. Harcourt College Publishers, Orlando - FL, 1st edition, 1976.
- [10] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 8th edition, 2004.

-
- [11] Stephen Blundell. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press, Oxford - NY, 1st edition, 2001.
- [12] Gopal P. Janisch, R. and N. A. Spaldin. Transition metal-doped TiO₂ and ZnO - present status of the field. *J.Phys.Cond.Matt.*, 17:R657, Jun 2005.
- [13] J. K. Furdyna. Diluted magnetic semiconductors. *J.Appl.Phys.*, 64:1341700, Mar 1988.
- [14] A. Bonanni. Ferromagnetic nitride-based semiconductors doped with transition metals and rare earths. *Semi.Scie.Tech.*, 22:R41, Aug 2007.
- [15] S.J. Pearton and *et al.* Diluted magnetic semiconducting oxides. *Semi.Scie.Tech.*, 19:R59, Aug 2004.
- [16] T. Fukumura and *et al.* An oxide-diluted magnetic semiconductor: Mn-doped ZnO. *Appl. Phys. Lett.*, 75:3366, Sep 1999.
- [17] Y. Matsumoto and *et al.* Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide. *Science*, 291:854, Feb 2001.
- [18] Y. Matsumoto and *et al.* Ferromagnetism in Co-doped TiO₂ rutile thin films grown by laser molecular beam epitaxy. *Jpn.J.Appl.Phys*, 40:L1204, Oct 2001.
- [19] K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films. *Appl. Phys. Lett.*, 79:988, May 2001.
- [20] S.B. Ogale and *et al.* High temperature ferromagnetism with a giant magnetic moment in transparent Co-doped SnO_(2-δ). *Phys. Rev. Lett.*, 91:077205, Aug 2003.
- [21] S.N. Kale and *et al.* Magnetism in cobalt-doped Cu₂O thin film without and with Al, V, of Zn codopants. *Appl. Phys. Lett.*, 82:2100, Feb 2003.
- [22] J. Philip and *et al.* High-temperature ferromagnetism in manganese-doped indium-tin oxide films. *Appl. Phys. Lett.*, 85:777, May 2004.
- [23] D.R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. *Math.Proc.Camb.Phi.Soci.*, 24:89 – 110, jan 1928.
- [24] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.

- [25] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [26] R.G. Parr and W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, Oxford - NY, 1st edition, 1989.
- [27] J. Hubbard. Electron correlations in narrow energy bands. *Proceedings of the Royal Society A*, 26:238–257, Nov 1963.
- [28] O. Gunnarsson and K. Schönhammer. Density-functional treatment of an exactly solvable semiconductor model. *Phys. Rev. Lett.*, 56:1968–1971, May 1986.
- [29] K. Schönhammer and O. Gunnarsson. Discontinuity of the exchange-correlation potential in density functional theory. *J. Phys. C*, 20:3675, Aug 1987.
- [30] S. Barueri. Some introductory notes on the hubbard model. disponível em http://www.huebeli.net/samuel/files/notes_on_hubbard.pdf.
- [31] H. Hellmann. A new approximation method in the problem of many electrons. *J.Chem.Phys*, 3:A1133–A1138, Nov 1935.
- [32] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43:1494–1497, Nov 1979.
- [33] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41:7892–7895, Apr 1990.
- [34] J. C. Slater. Wave functions in a periodic potential. *Phys. Rev.*, 51:846–851, May 1937.
- [35] S. Cottenier. *Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*. instituut voor Kern-en Stralingsfysica, K.U. Leuven, Belgium, 2nd edition, 2013.
- [36] O. Krogh Andersen. Linear methods in band theory. *Phys. Rev. B*, 12:3060–3083, Oct 1975.
- [37] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50:17953–17979, Dec 1994.
- [38] G. Kresse. Pseudopotentials (PART II) and PAW, 2003.

- [39] G. Kresse and J. Hafner. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*, 47:558–561, Jan 1993.
- [40] G. Kresse and J. Hafner. *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys. Rev. B*, 49:14251–14269, May 1994.
- [41] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set.
- [42] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54:11169–11186, Oct 1996.
- [43] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59:1758–1775, Jan 1999.
- [44] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996.
- [45] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+ U study. *Phys. Rev. B*, 57:1505–1509, Jan 1998.
- [46] S. Lany, Raebiger, H., and A. Zunger. Magnetic interactions of Cr-Cr and Co-Co impurity pairs in ZnO within a band-gap corrected density functional approach. *Phys. Rev. B*, 77:241201, Jun 2008.
- [47] Ç. Kiliç and A. Zunger. Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO₂. *Phys. Rev. Lett.*, 88:095501, Feb 2002.
- [48] R.W.G. Wyckoff. *Crystal Structures*. Interscience, New York - NY, 2nd edition, 1963.
- [49] Gul Rahman, Víctor M. García-Suárez, and J.M. Morbec. Intrinsic magnetism in nanosheets of SnO₂: A first-principles study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 328:104 – 108, Feb 2013.
- [50] J.M.D. Coey and *et al.* Ferromagnetism in Fe-doped SnO₂ thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 84:1332, Dec 2004.

-
- [51] N.H. Hong, J. Sakai, and A. Hassini. Transparent Cr-doped SnO₂ thin films: ferromagnetism beyond room temperature with a giant magnetic moment. *J.Phys.Cond.Matt.*, 17:1697, Feb 2005.
- [52] N.H. Hong and J. Sakai. Ferromagnetic V-doped SnO₂ thin films. *Physica B: Condensed Matter*, 358:265, April 2005.
- [53] N.H. Hong and *et al.* Magnetism in Ni-doped SnO₂ thin films. *J.Phys.: Cond.Matt.*, 17:6533, Sep 2005.
- [54] C. B. Fitzgerald and *et al.* Magnetism in dilute magnetic oxide thin films based on SnO₂. *Phys. Rev. B*, 74:115307, Sep 2006.
- [55] P.I. Archer and *et al.* Low-temperature activation and deactivation of high-curie-temperature ferromagnetism in a new diluted magnetic semiconductor: Ni⁽²⁺⁾-doped SnO₂. *Journal of The American Society*, 127:14479, Sep 2005.
- [56] H. Wang and *et al.* Origin of ferromagnetism in Ni doped SnO₂: First-principles calculation. *J.Appl.Phys.*, 107:103923, May 2010.