

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

SAMUEL DOMENECH DE CÂNDIDO

CÁLCULO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE ÓXIDOS DE VANÁDIO ATRAVÉS  
DE TRANSIÇÕES METAL-ISOLANTE

CURITIBA

2019

SAMUEL DOMENECH DE CÂNDIDO

CÁLCULO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE ÓXIDOS DE VANÁDIO ATRAVÉS  
DE TRANSIÇÕES METAL-ISOLANTE

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências Exatas, da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Miguel Abbate

Curitiba

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

C217c

Cândido, Samuel Domenech de  
Cálculo das propriedades ópticas de óxidos de vanádio através de  
transições metal-isolante [recurso eletrônico] / Samuel Domenech de  
Cândido. – Curitiba, 2019.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas,  
Programa de Pós-Graduação em Física, 2019.

Orientador: Miguel Abbate .

1. Vanádio. 2. Transições metal-isolante. 3. Óptica física. 4. Funcionais de  
densidade. I. Universidade Federal do Paraná. II. Abbate, Miguel. III. Título.

CDD: 546.522

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO FÍSICA - 40001016020P4

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **SAMUEL DOMENECH DE CÂNDIDO** intitulada: "**Cálculo das propriedades ópticas de óxidos de vanádio através de transições metal-isolante**", após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 23 de Abril de 2019.

MIGUEL ABBATE

MIGUEL ABBATE

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

JONDER MORAIS

Avaliador Externo (UFRGS)

JULIO CRIGINSKI CÉZAR

Avaliador Externo (LNLS)

CRISTIANO FRANCISCO WOLLNER

Avaliador Interno (UFPR)

Dedico esta tese à minha mãe, Esméria Domenech, mulher guerreira e de fibra, que me criou nos caminhos corretos e me ensinou a sorrir e ter fé mesmo nos momentos difíceis.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, o meu salvador, por ser essencial na minha vida, autor do meu destino, meu guia, socorro presente na hora da angústia.

A minha amada esposa, Helen L. M. Domenech, por ser meu porto seguro da felicidade e por não medir esforços para que este sonho se tornasse possível, pelo amor, carinho e consolo dado em todo o caminho árduo que percorremos para chegar até aqui.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Miguel Abbate, pela oportunidade de trabalhar com ele, pela confiança e pelos valiosos ensinamentos que me foi dado, os quais carregarei por toda minha vida.

Aos meus amigos de doutorado, Edjan A. da Silva, Alfredo Enrique M. Medri, Carlos Fábio O. Mendes, pelas conversas, risadas, “discussões filosóficas” e conselhos.

Aos parceiros de grupo, Prof. Dr. Rodrigo José O. Mossanek, Eduardo B. Guedes e Henrique P. Martins, pelos ensinamentos e colaborações.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Paraná, pela grande colaboração na minha formação, com uma ótima infraestrutura e docentes altamente capacitados.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pelo suporte financeiro.

“Faith is taking the first step even when you can’t see the whole staircase.”

*Martin Luther King Jr.*

## RESUMO

Nesta tese são apresentados os estudos, via cálculos da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com a aproximação de Becke-Johnson modificada (mBJ), das estruturas eletrônicas e propriedades ópticas, através das transições de fase metal-isolante, para os compostos  $RVO_3$  ( $R=\text{Sr, Ca, La, Y}$ ),  $Y_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$ ,  $\text{Sr}_{n+1}\text{V}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1$  e  $n \rightarrow \infty$ ), e  $\text{VO}_2$ . Estes compostos são óxidos de metal de transição, tendo o vanádio como o metal de transição. A transição de fase metal-isolante tem suas origens microscópicas, e estão intimamente relacionadas com a estrutura eletrônica dos sistemas, as quais apresentam uma forte correlação dos elétrons  $3d$  do vanádio e do campo cristalino. Observou-se que os estados  $V 3d$  são desdobrados por campo cristalino em sub-bandas  $t_{2g}$  e  $e_g$ , de spins majoritário e minoritário, para os compostos que obtiveram resultados com estados fundamentais isolantes-antiferromagnéticos:  $\text{LaVO}_3$ ,  $\text{YVO}_3$ ,  $\text{Y}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{VO}_3$ ,  $\text{Y}_{0,50}\text{Ca}_{0,50}\text{VO}_3$ ,  $\text{Sr}_2\text{VO}_4$ . Para estes compostos, e  $\text{VO}_2$ -monoclínico (sem caracterização magnética), também foi observado um *gap* óptico, validando seus estados fundamentais isolantes. O desdobramento entre os spins majoritário e minoritário em  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$  e  $\text{VO}_2$ -tetragonal foi zero, e com ausência de *gap* de banda, indicando que o composto possui estado fundamental metálico-paramagnético. Para esses compostos, através das propriedades ópticas, foi observada a contribuição de Drude, que reflete o caráter metálico dos estados fundamentais. Os cálculos de estrutura de bandas foram realizados utilizando o pacote computacional *WIEN2k*, que é baseado na *DFT-(L)APW+lo*. Os resultados obtidos foram comparados com medidas experimentais de bibliografias de relevância, mostrando boa concordância. Desta forma, valida-se o método usado, baseado na aproximação mBJ, fornecendo bons resultados com baixo custo computacional. Também mostrando que a condutividade óptica é uma ferramenta poderosa para estudar as transições metal-isolante em óxidos de vanádio. Em particular, o peso de Drude pode ser usado para caracterizar o estado metálico, e o valor do *gap* de banda pode ser estimado na fase isolante.

**Palavras-chave:** Óxidos de vanádio. Transição de fase metal-isolante. Condutividade óptica. Cálculo de estrutura de banda. DFT. mBJ.



## ABSTRACT

In this thesis studies are presented, by DFT calculations using mBJ approximation, about the electronic structures and optical properties, via metal-insulating phase transitions, for the compounds  $RVO_3$  ( $R=\text{Sr, Ca, La, Y}$ ),  $Y_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$ ,  $\text{Sr}_{n+1}\text{V}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1$  and  $n \rightarrow \infty$ ), and  $\text{VO}_2$ . These compounds are metal oxide transitions, with vanadium being the transition metal. The metal-insulating phase transition has its microscopic origins, and are closely related to the electronic structure of the systems, which have a strong correlation from  $3d$  electrons of vanadium and crystal field. It has been observed that the V  $3d$  states are splitted by crystalline field in sub-bands  $t_{2g}$  and  $e_g$ , of major and minor spins, for those compounds which have obtained results with insulating-antiferromagnetic ground states:  $\text{LaVO}_3$ ,  $\text{YVO}_3$ ,  $\text{Y}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{VO}_3$ ,  $\text{Y}_{0,50}\text{Ca}_{0,50}\text{VO}_3$ ,  $\text{Sr}_2\text{VO}_4$ . For these compounds, and  $\text{VO}_2$ -monoclinic (no magnetic characterization), an optical gap was also observed, validating its insulating ground state. The splitting between the major and minor spins in  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$  and  $\text{VO}_2$ -tetragonal was zero, with absence of band gap, indicating that the compound has a metallic-paramagnetic ground state. For these compounds, through the optical properties, the contribution of Drude was observed, which reflects the metallic character of the ground states. Band structure calculations were performed using the *WIEN2k* computational package, which is based on *DFT-(L)APW+lo*. The results were compared with experimental measurements of relevant bibliographies, showing good agreement. Therefore, they validate that the method used, based on the mBJ approach, provides good results with low computational cost. It also shows that optical conductivity is a powerful tool to study the metal-insulating transitions in vanadium oxides. In particular, the Drude weight can be used to characterize the metallic state, and the band gap value can be estimated in the insulating phase.

**Keywords:** Vanadium oxides. Metal-insulator phase transition. Optical conductivity. Band structure calculations. DFT. mBJ.

# Lista de Figuras

2.1	Estrutura ideal de uma perovskita $AMO_3$ . Com cátion $A$ no centro da célula unitária e o metal de transição $M$ no centro de um octaedro, cujos vértices são ânions de oxigênios. . . . .	21
2.2	Esquema do desdobramento por campo cristalino. O esquema (1) descreve o cátion $M$ livre, de valência nominal $n^+$ , com orbitais $d$ degenerados. O esquema (2) representa a aproximação dos ligantes aumenta todas as energias degeneradas juntas (considerando uma distribuição esférica). Em (3), o octaedro $MO_6$ com o metal de transição $M$ no centro do octaedro, cujos vértices são ânions (oxigênios), mostrando a quebra da degenerência $\Delta_0$ em $e_g = d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ e $t_{2g} = d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ causada pela repulsão dos elétrons. Em (4) está representado a minimização da energia ao também considerar atrações eletrostáticas positivas. . . . .	23
2.3	Representação dos orbitais $d$ separados por $\Delta_o$ em $e_g = d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ e $t_{2g} = d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ . Considerando a energia do $M$ livre como referência, os orbitais $e_g$ se deslocam $+(3/5)\Delta_o$ de energia e os orbitais $t_{2g}$ de deslocam $(-2/5)\Delta_o$ . . . . .	24
2.4	Bandas de valência e de condução para compostos isolantes, semicondutores e condutores . . . . .	25
2.5	Bandas de densidade de estados para um modelo de elétrons correlacionados. . . . .	26
2.6	Regimes de caracterização de densidade de estados: quando $\Delta > U$ o regime é o Mott-Hubbard, e quando $\Delta < U$ temos o regime de transferência de carga. Figura com base na referência [1]. . . . .	27

2.7	Mudança na largura de banda, a qual controla o caráter do sistema. À esquerda, a razão $U/W$ é grande e o composto apresenta caráter isolante. À direita, a razão $U/W$ é diminuída e o composto apresenta caráter metálico.	28
2.8	Diagrama de fase de $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ no plano de temperatura e $x$ [2, 3]. Figura retirada da bibliografia [4].	29
2.9	Estrutura do tipo perovskita ortorrômbica distorcida (tipo $\text{GdFeO}_3$ ). Figura retirada da bibliografia [4].	29
2.10	Ângulos de ligação $M\text{--O--}M$ em uma perovskita ortorrômbica distorcida em função do fator de tolerância $t$ . Figura retirada da bibliografia [4].	30
2.11	Diagrama de fase eletrônico de $R\text{NiO}_3$ . Figura retirada da bibliografia [4].	31
2.12	Um mapa-guia para a síntese de óxidos de metais de transição $3d$ controlados por preenchimento com perovskitas e perovskita em camadas. Figura retirada da bibliografia [4].	33
2.13	Diagrama esquemático metal-isolante de controle de preenchimento ( <i>filling-control</i> ) e de controle de largura de banda ( <i>bandwidth-control</i> ) para óxidos de metais de transição $3d$ com estrutura do tipo perovskita. Figura de Fujimori (1992) [5].	34
2.14	Série de Ruddlesden-Popper. Estruturas de perovskitas em camadas $(R,A)_{n+1}M_nO_{3n+1}$ ( $n = 1, 2, 3, \infty$ ), porém, representadas pela série estudada no capítulo 7, $\text{Sr}_{n+1}\text{V}_n\text{O}_{3n+1}$ .	35
2.15	Estruturas esquemáticas de sistemas de cadeia de escada de spin ( <i>spin-ladder chain</i> ), $\text{Sr}_{n-1}\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n}$ ( $n = 3$ e $5$ ). De Azuma <i>et al.</i> (1994) [6].	37
2.16	Curvas de resistividade e susceptibilidade em função da temperatura para os compostos $R\text{VO}_3$ ( $R = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{La}$ e $\text{Y}$ ). Figura retirada da referência [7].	39
3.1	Figura retirada de Ashcroft e Mermin [8]. A carga livre move-se enquanto o campo atua, mas a carga limitada (ou ligada) é restrita por forças de restauração e pode ser deslocada (“polarizada”) apenas para uma nova posição de equilíbrio.	43
3.2	Gráfico esquemático de condutividade óptica para um composto de caráter metálico (em vermelho) e um composto de caráter isolante (em cinza).	46

4.1	Divisão da célula unitária em esferas atômicas (I) e uma região intersticial (II) [9]. . . . .	52
4.2	Valores dos <i>gaps</i> teóricos das aproximações LDA, mBJ, HSE, $G_0W_0$ (sem auto consistência) e GW (com auto consistência) versus <i>gaps</i> experimentais para vários compostos. Figura retirada da bibliografia [10]. . . . .	55
4.3	Fluxo do programa <i>WIEN2k</i> . Figura retirada do guia de usuário [9]. . . . .	57
5.1	Estrutura cristalina dos compostos $RVO_3$ . . . . .	63
5.2	Densidade de estados calculadas para $RVO_3$ ( $R = Sr, Ca, La, Y$ ). A DOS total é decomposta nas densidades de estados parciais dos diferentes elementos. Os resultados também estão separados em contribuições de spin majoritárias e minoritárias . . . . .	64
5.3	Partes reais $\varepsilon_1$ e imaginárias $\varepsilon_2$ calculadas das funções dielétricas da série $RVO_3$ ( $R = Sr, Ca, La, Y$ ). . . . .	66
5.4	Condutividade óptica de $RVO_3$ calculada (linhas sólidas) comparada com resultados experimentais obtidos por M. Kasuya et al. [11]; H. Makino et al. [12]; T. Arima e Y. Tokura [13] (linhas pontilhadas). Ao lado esquerdo está esquematizada a densidade de estados de $RVO_3$ em formato de bandas de energia, onde as transições eletrônicas destacadas estão relacionadas com o peso de Drude, <i>gap</i> de banda e o primeiro pico óptico aparente. . . . .	67
6.1	Estrutura cristalina da série $Y_{1-x}Ca_xVO_3$ , com $x = 0,00; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,00$ . . . . .	70
6.2	Densidades de estados calculadas da série $Y_{1-x}Ca_xVO_3$ . A DOS total é decomposta nas densidades de estados parciais dos diferentes elementos. Os resultados também estão separados em contribuições de spin majoritárias e minoritárias, simbolizadas pelas setas $\uparrow$ e $\downarrow$ , respectivamente. . . . .	72
6.3	Comparação qualitativa dos resultados calculados (linhas sólidas) com os resultados obtidos por Kasuya <i>et al.</i> [11] (linhas pontilhadas) da Condutividade Óptica da série $Y_{1-x}Ca_xVO_3$ . . . . .	74

6.4	Comparação direta dos resultados da condutividade óptica calculados (linhas sólidas), experimentais feito por Kasuya <i>et al.</i> [11] (linhas vermelhas pontilhadas) e representações das densidades de estados por meio de esquemas de bandas para $x = 0,00$ ( $YVO_3$ ) e $x = 1,00$ ( $CaVO_3$ ) da série $Y_{1-x}Ca_xVO_3$ . O $2p-V 3d$ se referem as transições eletrônicas entre as bandas O $2p$ e V $3d$ . As setas de duas vias descritas apenas como Drude na figura de bandas, se referem às transições eletrônicas intrabanda, que implicam no pico de Drude na condutividade óptica. . . . .	75
7.1	Estruturas de $SrVO_3$ e $Sr_2VO_4$ , com as fases de Ruddlesden-Popper descritas por: $n = 1$ para $Sr_2VO_4$ , e $n = \infty$ para $SrVO_3$ . . . . .	79
7.2	Densidade de estados (DOS) calculada de $SrVO_3$ e $Sr_2VO_4$ . Estão descritos as contribuições de spins majoritários e minoritários da DOS de Sr $d$ , V $d$ e O $p$ , os quais são os estados predominantes nesta região . . . . .	81
7.3	Função dielétrica calculada $\varepsilon$ separadas em partes real $\varepsilon_1$ e imaginária $\varepsilon_2$ de $SrVO_3$ e $Sr_2VO_4$ . Os resultados para o composto $SrVO_3$ são os mesmos em todas as direções (isotrópico). E para $Sr_2VO_4$ os resultados foram similares em $\mathbf{E}\ \mathbf{a}$ e $\mathbf{E}\ \mathbf{b}$ , mas diferentes para a direção $\mathbf{E}\ \mathbf{c}$ . . . . .	82
7.4	Condutividades ópticas $\sigma$ de $SrVO_3$ e $Sr_2VO_4$ calculadas (linhas sólidas) e medidas (linhas pontilhadas), retiradas de Makino <i>et al.</i> [12] para $SrVO_3$ , e Matsuno <i>et al.</i> [14, 15] para $Sr_2VO_4$ . Os resultados de $SrVO_3$ são os totais para todas as direções (isotrópico). E para $Sr_2VO_4$ , os resultados foram similares em $\mathbf{E}\ \mathbf{a}$ e $\mathbf{E}\ \mathbf{b}$ , mas diferente para a direção $\mathbf{E}\ \mathbf{c}$ . . . . .	83
8.1	Estruturas tetragonal (à esquerda) e monoclinica (à direita) para $VO_2$ . Figura retirada da bibliografia [16]. . . . .	86
8.2	Densidades de estados (DOS) calculadas para $VO_2$ com estruturas tetragonal e monoclinica. . . . .	88
8.3	Funções dielétricas calculadas para $VO_2$ tetragonal e monoclinico. . . . .	89
8.4	Condutividades ópticas calculadas para $VO_2$ tetragonal e monoclinico. O resultados experimentais fora retirados das bibliografias [17, 18, 19]. . . . .	90

# Lista de Tabelas

5.1	Parâmetros utilizados para o cálculo de estrutura de bandas de $RVO_3$ (estrutura cristalina, parâmetros de rede e posições dos átomos dentro da cela unitária). . . . .	62
7.1	Parâmetros usados para os cálculos de estrutura de banda da perovskita 3D- $SrVO_3$ e da perovskita em camadas 2D- $Sr_2VO_4$ : ordenamento magnético, onde PM descreve o caráter paramagnético e AFM o antiferromagnético; grupo espacial e parâmetros de rede. . . . .	79
7.2	Posições atômicas dentro da célula unitária em $SrVO_3$ e $Sr_2VO_4$ . . . . .	80
8.1	Parâmetros usados para os cálculos de estrutura de banda $VO_2$ tetragonal e monoclinico: grupo espacial, ângulos e parâmetros de rede. . . . .	87
8.2	Posições atômicas dentro da célula unitária em $VO_2$ tetragonal e monoclinico. . . . .	87

# Sumário

**Lista de Figuras**

**Lista de Tabelas**

**Sumário**

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>Propriedades Físicas</b>	<b>19</b>
2.1	Estrutura Cristalina . . . . .	20
2.1.1	Perovskitas . . . . .	20
2.1.2	Campo Cristalino . . . . .	22
2.2	Transição de Fase Metal-Isolante . . . . .	24
2.2.1	Controle de Largura de Banda . . . . .	27
2.2.2	Controle de Preenchimento . . . . .	32
2.2.3	Controle de Dimensionalidade . . . . .	34
2.3	Resistividade e Susceptibilidade . . . . .	38
<b>3</b>	<b>Condutividade Óptica</b>	<b>41</b>
<b>4</b>	<b>Métodos Teóricos</b>	<b>47</b>
4.1	Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	48
4.1.1	Aproximação Born-Oppenheimer . . . . .	48
4.1.2	Equação de Kohn-Sham . . . . .	49
4.1.3	Método (L)APW+lo para o conjunto de base . . . . .	51

4.2	Aproximação mBJ . . . . .	52
4.3	Pacote Computacional <i>WIEN2k</i> . . . . .	56
4.4	Critérios DFT utilizados . . . . .	58
<b>5</b>	<b>Resultados para <math>RVO_3</math> (<math>R=</math> Sr, Ca, La, Y)</b>	<b>60</b>
5.1	Parâmetros . . . . .	61
5.2	Densidade de Estados . . . . .	63
5.3	Condutividade Óptica . . . . .	65
5.4	Conclusão . . . . .	68
<b>6</b>	<b>Resultados para a série <math>Y_{1-x}Ca_xVO_3</math></b>	<b>69</b>
6.1	Parâmetros . . . . .	70
6.2	Densidade de Estados . . . . .	71
6.3	Condutividade Óptica . . . . .	73
6.4	Conclusão . . . . .	75
<b>7</b>	<b>Resultados para <math>Sr_{n+1}V_nO_{3n+1}</math> (<math>n = 1</math> e <math>n \rightarrow \infty</math>)</b>	<b>77</b>
7.1	Parâmetros . . . . .	78
7.2	Densidade de Estados . . . . .	79
7.3	Condutividade Óptica . . . . .	81
7.4	Conclusão . . . . .	84
<b>8</b>	<b>Resultados para <math>VO_2</math></b>	<b>85</b>
8.1	Parâmetros . . . . .	86
8.2	Densidade de Estados . . . . .	87
8.3	Condutividade Óptica . . . . .	89
8.4	Conclusão . . . . .	91
<b>9</b>	<b>Conclusões gerais</b>	<b>92</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>95</b>
<b>A</b>	<b>Definições Básicas</b>	<b>105</b>
<b>B</b>	<b>Produções</b>	<b>108</b>



## Introdução

O avanço tecnológico têm gerado novas possibilidades de medidas experimentais e produzido dados com mais informações e maior precisão. Com isso, a descrição teórica para esses resultados vem avançando ao longo dos anos. Para o caso de sistemas de óxidos de metais de transição, os quais são objetos de estudo desta tese, um dos principais modelos é o chamado “modelo de bandas”, baseado na existência de níveis de energia quantizados nos átomos e no fato dos elétrons apresentarem comportamento ondulatório. Juntamente com o modelo de bandas, os modelos clássicos de condução elétrica, como o de Drude, podem ser usados pois fornecem uma boa descrição qualitativa de diversos sistemas metálicos e isolantes em suas propriedades ópticas.

Em particular, os óxidos de metais de transição apresentam propriedades físicas muito interessantes, como a supercondutividade para altas temperaturas críticas ( $T_C$ ) [20], magneto-resistência colossal [21, 22], transições de fase metal-isolante [4], etc. A origem microscópica dessas propriedades está relacionada à natureza fortemente correlacionada dos elétrons  $3d$  do metal de transição [4, 23]. O grande desafio nessa área é descrever corretamente estes aspectos incomuns da estrutura eletrônica desses materiais. Com isso, existe um campo muito fértil para buscas e testes de novos modelos e aproximações. O melhor entendimento do comportamento destes sistemas poderá no futuro auxiliar o desenvolvimento de novos materiais com propriedades de interesse tecnológico, como isolantes com constantes dielétricas extremamente altas, ou condutores com propriedades de transporte térmico e elétrico ajustadas para o atendimento de uma determinada necessidade. Além disso, um melhor entendimento do estado metálico e isolante poderá

auxiliar muito no entendimento de fenômenos como a supercondutividade, que possui um inegável interesse tecnológico. Dentre as propriedades citadas acima, a interpretação da transição de fase metal-isolante, juntamente com o comportamento eletrônico e óptico em compostos de óxidos de metal de transição são de grande relevância para o entendimento de sistemas fortemente correlacionados (com forte correlação eletrônica).

**A motivação deste trabalho** vem com a necessidade de bons métodos teóricos de baixo custo computacional que descrevam satisfatoriamente resultados experimentais que apresentam transição de fase metal-isolante. Dentre os óxidos de metais de transição que apresentam essa propriedade, o estudo voltou-se para óxidos de vanádio, pois dentre os materiais fortemente correlacionados, são os de menor correlação,  $d^1$  ou  $d^2$ , o que facilita a modelagem teórica, buscando no futuro aplicá-la para os casos de correlações mais intensas, além de existir inúmeros resultados experimentais de óxidos de vanádio (talvez por causa do baixo custo e/ou facilidade de sintetização desses materiais) para comparação com os resultados calculados.

**O objetivo deste trabalho** é estudar as propriedades ópticas e estruturais das transições de fase metal-isolante em óxidos de vanádio via cálculos de estruturas de bandas (baseados na Teoria do Funcional da Densidade [24]) com baixo custo computacional. A aproximação escolhida para o potencial de troca e correlação foi a aproximação semi-local de Becke-Johnson modificado (mBJ, da língua inglesa, *modified Becke-Johnson*) [10], a qual, vem gerando bons resultados para os *gaps* de bandas em semicondutores e isolantes, em relação à aproximações mais utilizadas, de Densidade Local padrão (LSDA, da língua inglesa, *Local Spin-Density Approximation*) [24] e de Gradiente Generalizado (GGA, da língua inglesa, *Generalised Gradient Approximation*) [25] e suas variações PBEsol-GGA [26], EV-GGA [27], entre outros. Além de realizar cálculos com baixo custo computacional, como será discutido no trabalho, o objetivo de utilizar propriedades ópticas para analisar transições de fase metal-isolante vem pela presença da contribuição de Drude ou *gap* óptico em seus resultados, os quais são determinantes para descrever o caráter metálico ou isolante de um composto.

Em síntese, neste trabalho foi realizado um estudo teórico, calculando propriedades ópticas e densidades de estados relacionadas, utilizando o pacote computacional *WIEN2k*, que é baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT, da língua inglesa, *Density Functional Theory*) [9]. E os resultados calculados foram comparados com resultados

experimentais (de grande relevância), medidos por outros autores.

No decorrer do texto, algumas propriedades físicas de importância, relacionadas à estrutura cristalina, conceitos e controles da transição de fase metal-isolante, e condutividade óptica, serão discutidas nos capítulos 2 e 3. No capítulo 4, serão apresentados, resumidamente, os métodos teóricos com conceitos básicos do modelo de bandas, consistindo de: uma breve introdução à Teoria do Funcional da Densidade, na seção 4.1; o método APW, na seção 4.1; a aproximação mBJ, na seção 4.2; uma breve apresentação do software *WIEN2k* (que foi utilizado para cálculos e resultados apresentados nesse trabalho) na seção 4.3; e os critérios de convergência utilizados nos cálculos, na seção 4.4. Nos capítulos seguintes, são apresentados e discutidos os resultados obtidos para: a série  $RVO_3$  ( $R = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{La}, \text{Y}$ ), no capítulo 5; para a série  $Y_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$ , com  $0,00 \leq x \leq 1,00$ , no capítulo 6; para a série  $\text{Sr}_{n+1}\text{V}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1$  e  $n \rightarrow \infty$ ), no capítulo 7; e para o composto  $\text{VO}_2$ , no capítulo 8. As conclusões gerais são apresentadas no capítulo 9. Pensando em estudantes de iniciação científica, no apêndice A é exposto algumas definições básicas da teoria da matéria condensada para o entendimento deste trabalho. As produções geradas por este trabalho podem ser vistas no apêndice B.

## Propriedades Físicas

Neste capítulo serão definidas e explicadas resumidamente as características e propriedades físicas gerais dos compostos em estudo, tais como estrutura cristalina de perovskitas, bandas e *gap* de energia em transições de fase metal-isolante. Por fim são apresentados resultados obtidos por outros autores para resistividade e susceptibilidade dos compostos em questão deste trabalho.

## 2.1 Estrutura Cristalina

### 2.1.1 Perovskitas

A maioria dos compostos estudados neste trabalho apresentam estrutura cristalina do tipo perovskita (menos  $\text{VO}_2$ , o qual terá sua estrutura estudada no capítulo 8). Perovskita é nome dado ao mineral titanato de cálcio,  $\text{CaTiO}_3$ . A estrutura foi batizada com esse nome em homenagem ao mineralogista russo Count Lev Alekseyevich von Perovski (1792-1856) [23].

Desde então, o nome perovskita é usado para nomear uma classe de materiais que têm fórmula química do tipo  $AMC_3$ . Na estrutura,  $A$  são cátions metálicos nos interstícios dos octaedros formados por  $C$ ,  $M$  é um metal de transição (cátion) rodeado por um octaedro de ânions do sítio  $C$  [23]. No nosso caso vamos nos restringir a subclasse dessa família onde temos o sítio  $C$  sendo ânions de oxigênio e o cátion  $M$  um metal de transição.

A estrutura ideal do tipo perovskita para óxidos metálicos mistos é cúbica com o grupo espacial  $O_h^1, Pm3m$ . Na fórmula unitária  $AMO_3$ ,  $A$  é o cátion de maior raio atômico e  $M$  é o cátion menor raio atômico. Nesta estrutura, temos os cátions  $M$  no centro dos octaedros formados pelos oxigênios, ou seja, possuindo 6 oxigênios como primeiros vizinhos, e os cátions  $A$  possuindo 12 oxigênios como primeiros vizinhos [28]. Formalmente chamamos a quantidade de primeiros vizinhos de *número de coordenação*.

Na figura 2.1 a seguir é ilustrada a estrutura de perovskita ideal. Note que utilizaremos a cor verde para átomos do sítio  $A$ , vermelho para o sítio  $M$  e azul para o oxigênio.

Como será visto neste trabalho, para se acomodar em estados de menor energia, as estruturas do tipo perovskita podem sofrer vários tipos de distorções envolvendo os átomos que as compõem. As mais comuns são aquelas envolvendo os deslocamentos iônicos, no qual os íons dos sítios  $A$  e  $M$  se deslocam de sua posição de equilíbrio ideal (figura 2.1), rotações ou inclinações dos octaedros  $MO_3$ , e também alongamentos e/ou alargamentos dos octaedros.

Na estrutura ideal, onde os átomos estão se tocando, tomando  $a$  como o parâmetro da célula unitária cúbica, a distância  $M-O$  é dada por  $r_M + r_O = a/2$  enquanto que a distância  $A-O$  é  $r_A + r_O = a/\sqrt{2}$ , onde  $r_A$ ,  $r_M$  e  $r_O$  são os raios iônicos de  $A$ ,  $M$  e  $O$ , respectivamente, portanto temos a seguinte relação entre os raios iônicos :  $r_A + r_O = \sqrt{2}(r_M + r_O)$  [28]. No entanto, verificou-se que a estrutura cúbica ainda era retida em compostos  $AMO_3$ , embora

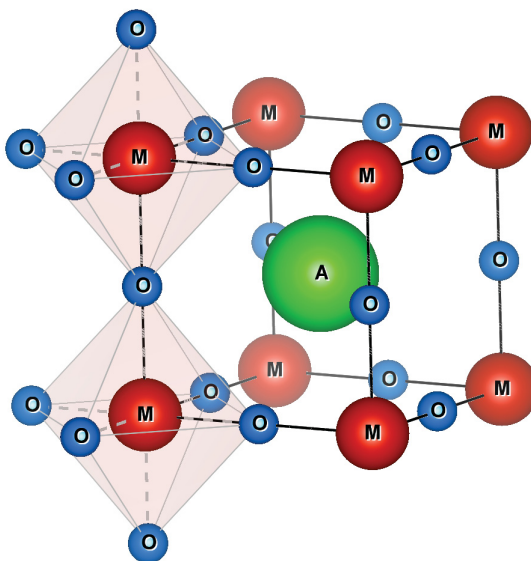


Figura 2.1: Estrutura ideal de uma perovskita  $AMO_3$ . Com cátion  $A$  no centro da célula unitária e o metal de transição  $M$  no centro de um octaedro, cujos vértices são ânions de oxigênios.

esta equação não seja obedecida exatamente. Como medida do desvio da situação ideal, Goldschmidt [29] definiu o fator de tolerância  $t$ , sendo

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_M + r_O)}, \quad (2.1)$$

com  $t$  dentro do intervalo  $0,75 < t \leq 1$ . Sendo que quando  $t$  se aproxima de 1, mais próxima é a estrutura de uma estrutura de perovskita cúbica ideal. Determinados materiais se aproximam desse valor em altas temperaturas. Quando o fator de tolerância  $t$  vai além desse intervalo, a estrutura deixa de ser a perovskita [28, 30]. Uma curiosidade interessante é que o composto natural  $CaTiO_3$  que foi originalmente pensado como sendo cúbico ( $t = 1$ ), mais tarde teve sua simetria verdadeira mostrada como ortorrômbica [31].

Assim como é feito neste trabalho para o composto  $Y_{1-x}Ca_xVO_3$ , a estrutura de uma perovskita  $AMO_3$  também pode ser encontrada modificada com a inclusão parcial de outros átomos no sítio  $A$ , passando a adquirir uma nova configuração com proporções de átomos  $A^I$  e  $A^{II}$ , e a estrutura é descrita por  $A_{1-x}^I A_x^{II} MO_3$ , no qual  $x$  representa o grau de substituição. É comum utilizar  $A^I = R$ , simbolizando que o elemento na primeira posição dentro do sítio é um terra-rara, e  $A^{II} = A$  simboliza que o elemento na segunda posição dentro do sítio é um alcalinoterroso. Porém, quando a substituição no primeiro sítio é total, e dentre os elementos a serem substituídos há terras raras e alcalinoterrosos, para não carregar demais a notação, é escolhido apenas uma das duas letras ( $R$  ou  $A$ )

para simbolizar o primeiro sítio. Um exemplo disto é a nomenclatura da série estudada no capítulo 5:  $RVO_3$ , com  $R = \text{Sr, Ca, La, Y}$  (mesmo com Sr e Ca sendo alcalinoterrosos, e Y e La sendo terras raras).

### 2.1.2 Campo Cristalino

A Teoria do Campo Cristalino (TCC) é um modelo que descreve a quebra de degenerescências de estados orbitais de elétrons, geralmente em orbitais  $d$  ou  $f$ , devida a um campo elétrico estático produzido por uma distribuição de carga ao seu redor. A teoria foi criada por Hans Albrecht Bethe (1929) [32], porém uma grande contribuição para o desenvolvimento foi dada por John Hasbrouck Van Vleck (1932) [33].

Na existência de um metal de transição que esteja rodeado de ligantes em um estado sólido cristalino, onde a posição destes ligantes estão bem determinadas dentro de uma clara simetria cristalina, é possível modelar o campo gerado pelos ligantes sobre os elétrons de valência do metal de transição (esse campo é praticamente constante). A teoria do campo cristalino foca na interação dos cinco orbitais  $(n - 1)d$  com ligantes dispostos em uma configuração geométrica regular em torno de um íon de metal de transição. Vamos nos concentrar na aplicação da teoria para octaedros, que são inerentes das estruturas do tipo perovskitas, base desta tese. De acordo com a TCC, um complexo metálico octaédrico se forma por causa da interação eletrostática de um íon metálico carregado positivamente com seis ligantes carregados negativamente, ou com as extremidades negativas dos dipolos associados aos seis ligantes, veja a figura 2.2. Além disso, os ligantes interagem uns com os outros eletrostaticamente. De acordo com o modelo de repulsão de pares de elétrons da camada de valência (VSEPR, da língua inglesa, *Valence Shell Electron Pair Repulsion*) [34], o arranjo de energia mais baixa de seis cargas negativas idênticas é um octaedro, que minimiza as interações repulsivas entre os ligantes.

Através da figura 2.2 é possível entender como as energias dos orbitais  $d$  de um íon de metal de transição são afetadas por um arranjo octaédrico de seis cargas negativas. Primeiramente, vale frisar que os cinco orbitais  $d$  são inicialmente degenerados (têm a mesma energia). Se distribuímos seis cargas negativas uniformemente sobre a superfície de uma esfera, os orbitais  $d$  permanecerão degenerados, mas sua energia será maior devido às interações eletrostáticas repulsivas entre a camada esférica de carga negativa e os elétrons nos orbitais  $d$ . Colocando as seis cargas negativas nos vértices de um octaedro

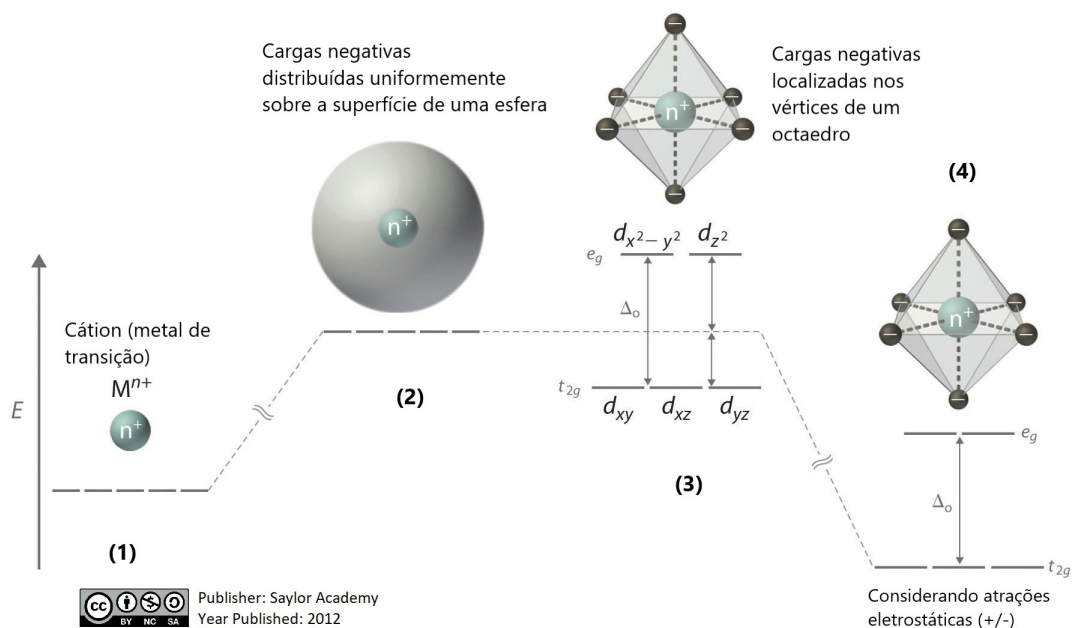


Figura 2.2: Esquema do desdobramento por campo cristalino. O esquema (1) descreve o cátion  $M$  livre, de valência nominal  $n^+$ , com orbitais  $d$  degenerados. O esquema (2) representa a aproximação dos ligantes aumenta todas as energias degeneradas juntas (considerando uma distribuição esférica). Em (3), o octaedro  $MO_6$  com o metal de transição  $M$  no centro do octaedro, cujos vértices são ânions (oxigênios), mostrando a quebra da degeneração  $\Delta_0$  em  $e_g = d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$  e  $t_{2g} = d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$  causada pela repulsão dos elétrons. Em (4) está representado a minimização da energia ao também considerar atrações eletrostáticas positivas.

não altera a energia média dos orbitais  $d$ , mas elimina parcialmente sua degenerescência: os cinco orbitais  $d$  se dividem em dois grupos cujas energias dependem de suas orientações.

Como é mostrado na figura 2.3, os orbitais  $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$  apontam diretamente para as seis cargas negativas localizadas nos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$ . Consequentemente, a energia de um elétron nesses dois orbitais, chamados coletivamente de orbitais  $e_g$ , será maior do que a de uma distribuição esférica de carga negativa devido ao aumento das repulsões eletrostáticas. Em contraste, os outros três orbitais  $d$  ( $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ ), chamados coletivamente de orbitais  $t_{2g}$ , são todos orientados em um ângulo de  $45^\circ$  em relação aos eixos, então eles apontam entre as seis cargas negativas. A energia de um elétron em qualquer um desses três orbitais é menor que a energia para uma distribuição esférica de carga negativa.

A diferença de energia entre os dois conjuntos de orbitais  $d$  é chamada de energia de desdobramento do campo cristalino  $\Delta_o$  (também chamada de  $10D_q$ ), onde o subscrito  $o$  representa octaédrico. A magnitude do desdobramento depende da carga no íon metálico, da posição do metal na tabela periódica e da natureza dos ligantes. É importante observar que o desdobramento dos orbitais  $d$  num campo cristalino não altera a energia total



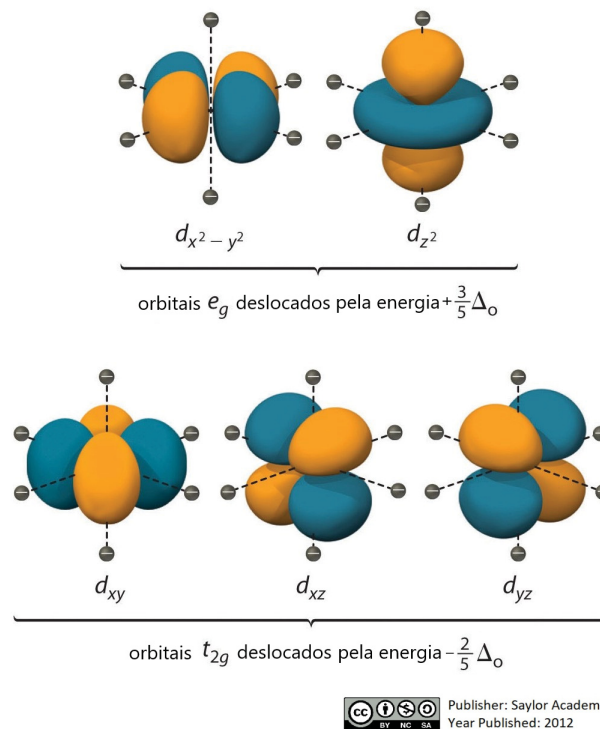


Figura 2.3: Representação dos orbitais  $d$  separados por  $\Delta_o$  em  $e_g = d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$  e  $t_{2g} = d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ . Considerando a energia do  $M$  livre como referência, os orbitais  $e_g$  se deslocam  $+(3/5)\Delta_o$  de energia e os orbitais  $t_{2g}$  de deslocam  $(-2/5)\Delta_o$ .

dos cinco orbitais: os dois orbitais  $e_g$ , por exemplo, se deslocam  $+0,6\Delta_o$  em energia, enquanto os três orbitais  $t_{2g}$  se deslocam  $-0,4\Delta_o$  em energia. Assim, a mudança total de energia é  $2(0,6\Delta_o) + 3(-0,4\Delta_o) = 0$ . As interações entre o íon metálico positivamente carregado e os ligantes resultam em uma estabilização líquida do sistema, o que diminui a energia de todos os 5 orbitais  $d$  sem afetar seu desdobramento. Com esta teoria é possível compreender os desdobramentos percebidos nos capítulos de resultados desta tese, considerando o metal de transição V e os ligantes O.

## 2.2 Transição de Fase Metal-Isolante

De uma maneira geral, as estruturas cristalinas estudadas aqui são semicondutores e se caracterizam por sua estrutura eletrônica em bandas de energia. As bandas de energia são densidades de estados (DOS, da língua inglesa, Density of States) de determinados orbitais. Podemos classificar de forma simples condutores, semicondutores e isolantes analisando as bandas de valência, nível de Fermi, *gap* de energia (intervalo vazio entre

bandas de energia) e banda de condução assim como é mostrado nas figuras 2.4(a), 2.4(b), 2.4(c).

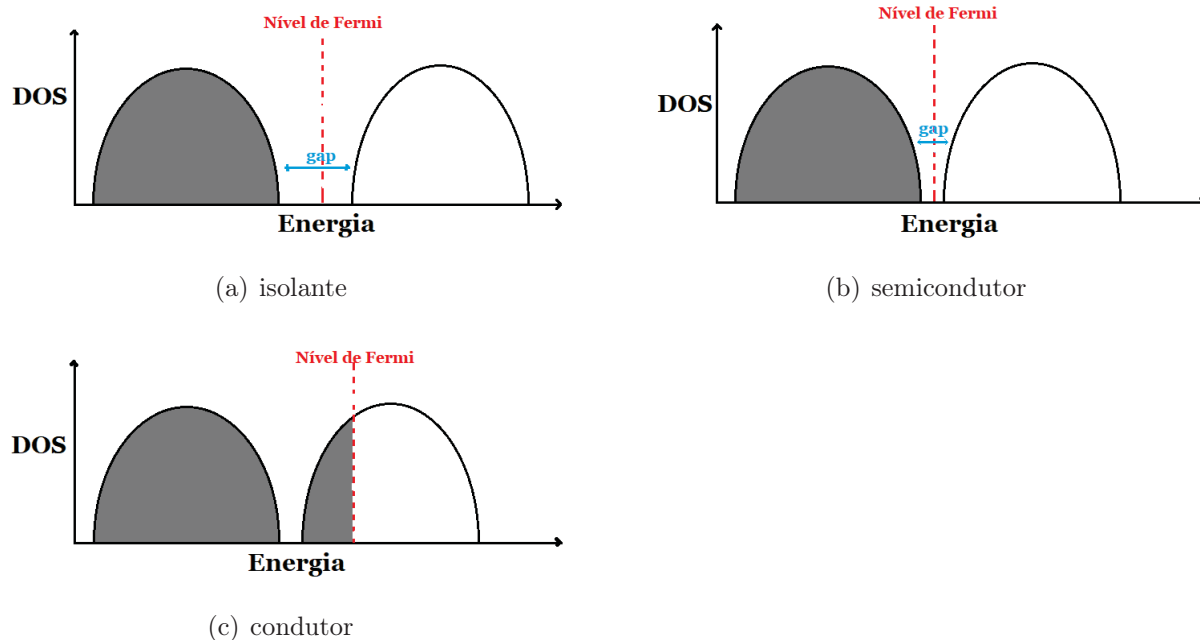


Figura 2.4: Bandas de valência e de condução para compostos isolantes, semicondutores e condutores

Podemos dizer que um semicondutor encontra-se na transição entre um material condutor (metal) e um isolante.

A figura 2.4 nos mostra um esquema para elétrons fracamente interagentes e para melhores análises se faz necessário considerar a interação entre os elétrons. Ao considerar as repulsões entre os elétrons de valência dos átomos da estrutura, novos níveis de energia são estabelecidos. Isso ocorre através do desdobramento da banda que estaria parcialmente ocupada no condutor (figura 2.4(c)) em duas sub-bandas de energia, uma ocupada e outra desocupada. Isso implica em um caráter isolante, assim como mostrado na figura 2.5. E essa característica é observada em alguns óxidos de metais de transição, que mesmo com uma banda  $d$  parcialmente ocupada, apresentam caráter isolante [7].

Essas interações são chamadas de *correlação eletrônica* e significa que as funções de distribuição eletrônicas dos átomos da estrutura não são independentes entre si [35].

Esse desdobramento em sub-bandas é explicada pelo modelo de Hubbard [36], onde a sub-banda ocupada é denominada como banda de Hubbard mais baixa (LHB, da língua inglesa, *lower Hubbard band*) e a sub-banda desocupada é denominada como banda de Hubbard mais alta (UHB, da língua inglesa, *upper Hubbard band*), os quais são separadas pela correlação eletrônica  $U$  (energia de repulsão eletrônica).

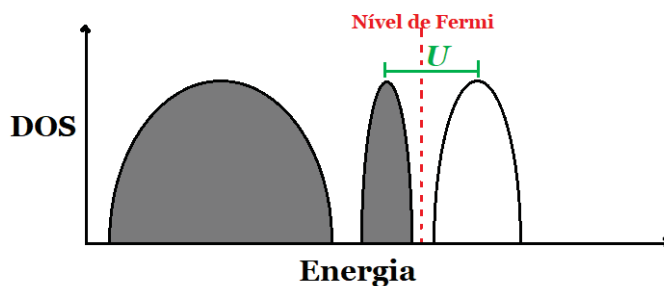


Figura 2.5: Bandas de densidade de estados para um modelo de elétrons correlacionados.

De certa modo, compostos semicondutores permitem controlar a passagem ou não de corrente elétrica, ou seja, possuir ora caráter metálico e outra ora caráter isolante. E quando um composto muda de caráter metálico para isolante, chamamos essa transição de *transição de fase metal-isolante*.

Segundo o *regime de Mott-Hubbard* a transição de fase metal-isolante pode acontecer através de substituições químicas, a qual pode implicar nos seguintes resultados: (1) Alteração das larguras das sub-bandas *lower Hubbard band* e *upper Hubbard band*, fazendo com que se superponham e conseqüentemente resultem em caráter metálico; ou (2) alterar o preenchimento da banda, que deslocando o nível de Fermi para uma banda parcialmente ocupada, resultando em um caráter metálico.

Ao analisar as bandas próximas ao nível de Fermi em óxidos de metais de transição, observa-se bandas desocupadas formadas pelo estado  $3d$  do metal de transição, e abaixo do nível de Fermi podem surgir bandas ocupadas por estados do oxigênio, O  $2p$ , presentes ali sobre influências que devem ser estudadas. Ainda existe um outro regime a ser considerado para análises de banda, o *regime de transferência de carga*. Nesse regime é considerada a energia necessária para transferir elétrons entre os níveis do metal de transição e do oxigênio, definida pela energia de transferência de carga  $\Delta$  [7].

Um artigo de grande relevância para o entendimento sobre regimes adotados é o de J. Zaanen *et al.* [37], o qual descreve diversos regimes adotados para representação de óxidos de metais de transição. O consenso sobre qual regime é utilizado para caracterizar um sistema é: quando  $\Delta > U$  o regime é o Mott-Hubbard, e quando  $\Delta < U$  temos o regime de transferência de carga. A figura 2.6 mostra os esquemas para os dois regimes [1]. Mais adiante, nos capítulos 5 e 6, será discutido particularmente sobre as densidades de estados, bandas e transição de fase metal-isolante para os compostos estudados aqui neste trabalho.

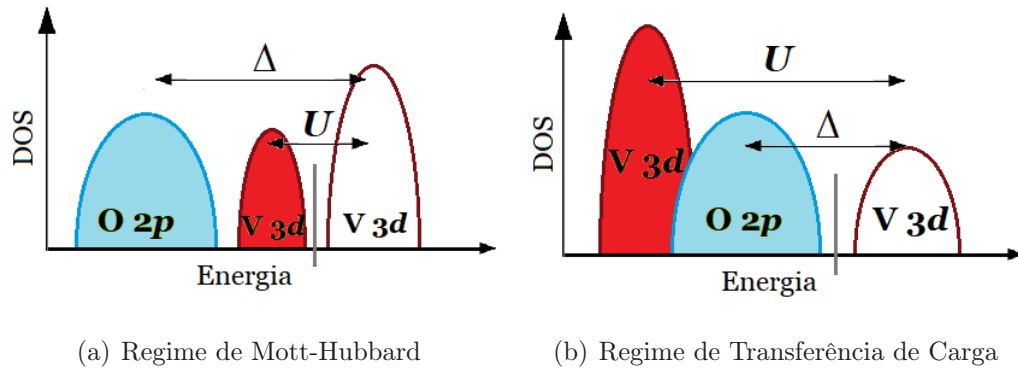


Figura 2.6: Regimes de caracterização de densidade de estados: quando  $\Delta > U$  o regime é o Mott-Hubbard, e quando  $\Delta < U$  temos o regime de transferência de carga. Figura com base na referência [1].

As transições de fase metal-isolante em compostos semicondutores podem ser estudadas através da análise da variação de alguns parâmetros. A largura de banda, preenchimento de banda e dimensionalidade da estrutura são os três principais parâmetros que determinam a transição metal-isolante, e serão discutidos a seguir. A partir do momento que se determina quais são os possíveis parâmetros a serem variados para influenciar tal transição, se faz necessário um estudo de controle de parâmetros. A seguir, nas subseções 2.2.1, 2.2.2 e 2.2.3, são apresentadas breves descrições sobre estes controles. Estas subseções são baseadas no relevante estudo bibliográfico levantado por Imada, *et al.* [4] referido a *Metal-insulator transitions* (Transições metal-isolante).

### 2.2.1 Controle de Largura de Banda

A força de correlação entre elétrons pode ser controlada modificando os parâmetros de rede ou a composição química, mantendo essencialmente a estrutura original da rede. O controle da força de correlação de elétrons é geralmente obtido pelo controle da interação de transferência ( $\Delta$ ) ou largura de banda, chamada de  $W$  (da língua inglesa, *bandwidth*). Como nosso estudo se enquadra no regime de Mott-Hubbard, onde  $\Delta > U$  (figura 2.6(a)), vamos desprezar o estudo do regime de transferência de carga, onde  $\Delta < U$  (figura 2.6(b)). Observe na figura 2.7 como a relação entre  $U/W$  pode influenciar na transição metal-isolante. **(I) Um método para controlar  $W$  é a aplicação de pressão (ou temperatura).** Em geral, uma aplicação de pressão hidrostática diminui a distância interatômica e, portanto, aumenta a interação de transferência  $\Delta$ . As transições metal-

isolante induzidas por pressão são observadas tipicamente para  $V_2O_3$  [38],  $RNiO_3$  ( $R=Pr, Nd$ ) [39] e  $VO_2$  [17]. A pressão hidrostática é uma perturbação ideal que modifica  $W$  e que é adequada para investigar o comportamento crítico da transição de fase. Para obter um quadro mais quantitativo da transição, no entanto, precisamos conhecer a mudança estrutural da rede sob uma pressão que geralmente não é tão fácil de determinar. Em particular, nos cristais anisotrópicos, tais como uma estrutura de perovskita em camadas, a compressibilidade anisotrópica afeta  $W$  de uma maneira complexa.

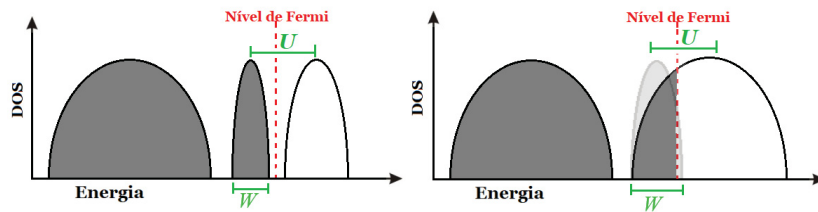


Figura 2.7: Mudança na largura de banda, a qual controla o caráter do sistema. À esquerda, a razão  $U/W$  é grande e o composto apresenta caráter isolante. À direita, a razão  $U/W$  é diminuída e o composto apresenta caráter metálico.

**(II) Outro método de controle de  $W$  é a modificação da composição química usando a solução sólida ou efeito mistura cristalina.** No caso de compostos de metais de transição, como vanádio, que é o metal de transição deste estudo, a correlação de elétrons surge de uma banda  $d$  estreita. Um exemplo típico deste tipo de controle  $W$  é o caso da série cristalina  $NiS_{2-x}Se_x$  [40], que a partir do isolante  $NiS_2$  que se enquadra no regime de transferência de carga com  $gap$   $Ni\ 3d - S_2\ 2p$ , fazendo-se a substituição parcial de  $Se$  no sítio  $S$ , amplia-se a banda  $2p$  ligada e aumenta a hibridação  $d - p$ . Em torno de  $x = 0,6$  o cristal misturado  $NiS_{2-x}Se_x$  sofre a transição metal-isolante à temperatura ambiente, como mostra a figura 2.8. Em baixas temperaturas, existe um estado metal antiferromagnético (AFM) entre o metal paramagnético de Pauli (PM) e a fase isolante antiferromagnética. Foi confirmado que uma aplicação de pressão hidrostática perto do limite de fase AFM-PM produz uma mudança nas propriedades de transporte como a observada no caso do controle de  $x$ , indicando um papel quase idêntico de pressão e controle de composição [40].

Para estruturas do tipo perovskita, **(III) outro método útil de controle de  $W$  é a modificação do raio iônico do sítio  $A$  de uma perovskita  $AMO_3$ .** A distorção de rede na perovskita é governada pelo fator de tolerância  $t$ , definido na equação 2.1. À medida que  $r_A$  ou equivalentemente  $t$  diminui, a estrutura da rede se transforma em

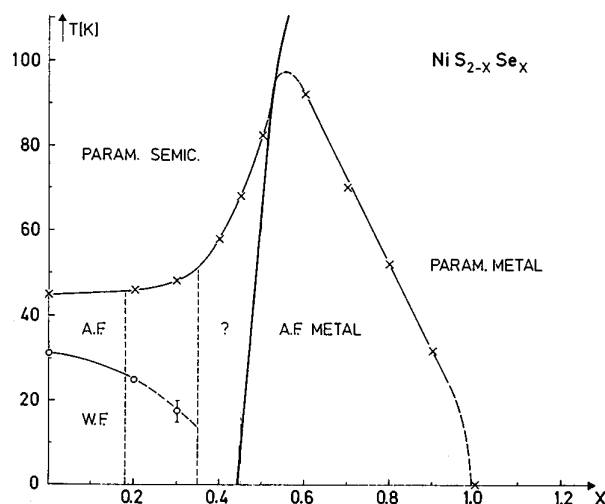


Figura 2.8: Diagrama de fase de  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  no plano de temperatura e  $x$  [2, 3]. Figura retirada da bibliografia [4].

estrutura romboédrica e depois ortorrômbica (chamada de rede tipo  $\text{GdFeO}_3$ ). A ligação  $M-O-M$  é torcida e o ângulo é desviado de  $180^\circ$ . Esta distorção pode ser vista na figura 2.9.

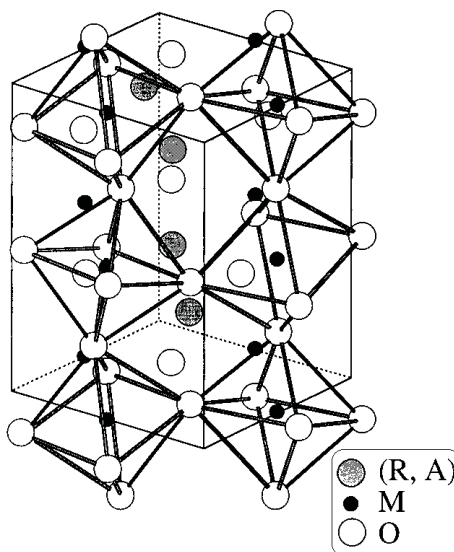


Figura 2.9: Estrutura do tipo perovskita ortorrômbica distorcida (tipo  $\text{GdFeO}_3$ ). Figura retirada da bibliografia [4].

Para estruturas ortorrômbicas, o ângulo de ligação varia continuamente com  $t$  [41, 42], como é mostrado na figura 2.10, e isso é quase independente dos elementos  $A$  e  $M$ . Este tipo de controle é estudado no capítulo 5, referente aos resultados para as perovskitas  $R\text{VO}_3$  (com  $R = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{La}, \text{Y}$ ), e também no capítulo 6, referente à série do tipo perovskita  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$  ( $x = 0,00.. 1,00$ ).

Ainda com ênfase no controle de largura de banda através da modificação do raio

iônico do sítio  $A$  de uma perovskita. A distorção do ângulo de ligação diminui a largura de banda  $W$ , já que a interação efetiva de transferência de elétrons entre os vizinhos do sítio  $M$  é governada pelo processo de supertransferência por meio do estado  $O\ 2p$ . Por exemplo, vamos considerar a hibridização entre o estado  $3d - e_g$  e o estado  $2p - \sigma$  em uma rede tipo  $GdFeO_3$  composta de octaedros  $MO_6$  em uma rede cúbica quase ideal se inclinando levemente (ver figura 2.9). Na aproximação de campo ligante forte, a interação de transferência  $p - d$ , chamada de  $t_{pd}$ , é escalonada como  $t_{pd}^0 \cos(\pi - \theta)$ , onde  $t_{pd}^0$  é o valor para a perovskita cúbica. Assim,  $W$  é aproximadamente proporcional ao  $\cos^2 \theta$ . Uma relação semelhante manterá aproximadamente a largura de banda de um elétron do estado de elétrons  $t_{2g}$ , embora seja necessário um cálculo mais complicado para a mistura induzida por distorção entre os orbitais  $t_{2g}$  e  $2p - \sigma$  [43].

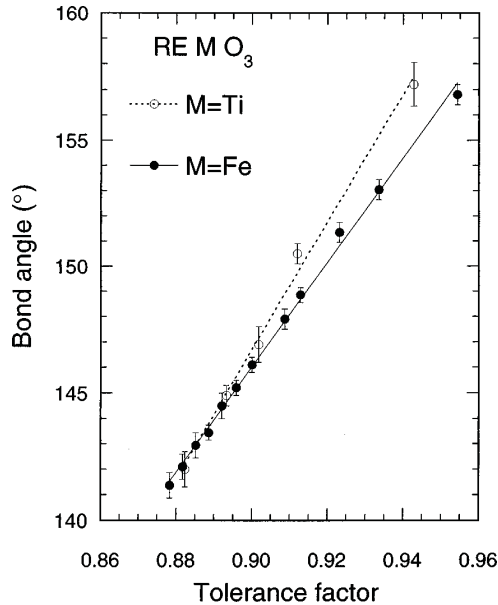


Figura 2.10: Ângulos de ligação  $M-O-M$  em uma perovskita ortorrômbica distorcida em função do fator de tolerância  $t$ . Figura retirada da bibliografia [4].

Uma vantagem de usar uma perovskita distorcida para o controle de  $W$  é que o sítio  $A$  não é diretamente relevante para as propriedades eletrônicas inerentes à rede  $MO$  e também que o valor  $W$  pode ser variado em uma extensão considerável (em 30–40%) através da escolha dos cátions terras raras ou alcalinoterrosos diferentes como o elemento do sítio  $A$ . O melhor exemplo de controle  $W$  bem-sucedido é a transição metal-isolante para  $RNiO_3$ , com  $R$  sendo íons terras raras trivalentes (La para Lu).

O diagrama de fase metal-isolante para  $RNiO_3$  descrito por Torrance *et al.* [39] é mostrado na figura 2.11. O fator de tolerância  $t$  como a abcissa representa a variação da largura de banda de um elétron ou o grau de hibridização  $p - d$  ( $t_{pd}$ ). A valência

efetiva de Ni em  $R\text{NiO}_3$  é  $3+$ , portanto, a configuração eletrônica de  $d$  é  $t_{2g}^6 e_g^1$ , com  $S = 1/2$ . O  $\text{LaNiO}_3$  com o máximo  $t_{pd}$  é metálico, enquanto os outros compostos  $R\text{NiO}_3$  com menor  $t$  ou  $t_{pd}$  são isolantes de transferência de carga com um estado fundamental antiferromagnético. O limite da fase MI (metal-isolante) é inclinado no plano  $T - t$  (temperatura – fator de tolerância), como mostrado na figura 2.11. Por exemplo,  $\text{PrNiO}_3$  mostra uma transição isolante-metal em torno de 100 K associada a uma mudança abrupta nos parâmetros de rede e o início súbito de ordenação antiferromagnética de spin. Para a região de menor  $t$ , no entanto, a fase isolante paramagnética está presente acima da fase isolante antiferromagnética, como na maioria dos isolantes correlacionados. Mais uma vez, uma aplicação de pressão aumenta  $t_{pd}$  e de fato impulsiona a transição IM (isolante-metal) para  $\text{PrNiO}_3$  e  $\text{NdNiO}_3$  porque esses dois compostos estão localizados na vizinhança do limite da fase MI. (Ver Seção IV.A.3 de Imada, *et al.* [4] para os detalhes.)

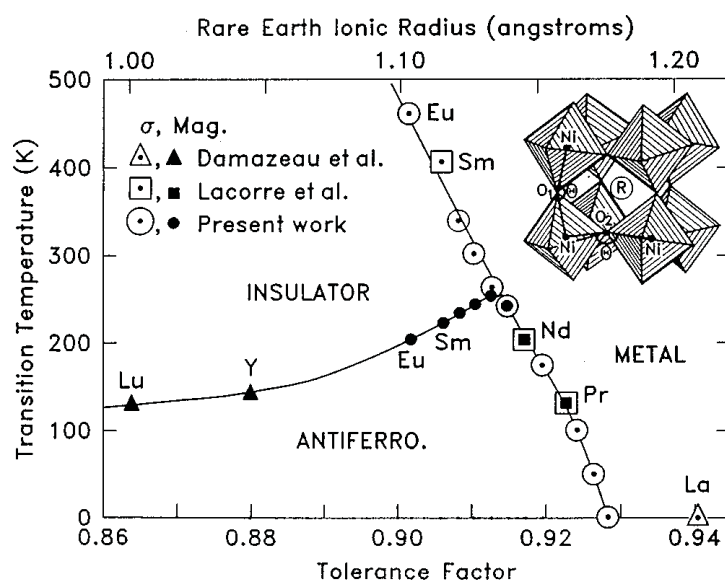


Figura 2.11: Diagrama de fase eletrônico de  $R\text{NiO}_3$ . Figura retirada da bibliografia [4].

Tal estratégia para o controle de  $W$  nos compostos do tipo perovskita tem sido amplamente utilizada. É importante frisar que controle de  $W$  não é apenas para os compostos que possuem apenas um elemento no sítio  $A$ , mas também para os compostos dopados ou com substituições parciais, como  $R_{1-x}A_x\text{MO}_3$  ( $M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}$  e  $\text{Co}$ ), onde a média do tamanho iônico dos íons terras raras  $R$  e alcalinoterrosos ( $A$ ) nos sítios  $A$  da perovskita pode ser sistematicamente modificada, como é mostrado no estudo da série  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$  no capítulo 6.



## 2.2.2 Controle de Preenchimento

O controle de preenchimento em metais correlacionados tem sido amplamente estudado desde a descoberta da supercondutividade de alta temperatura crítica em função do preenchimento dos compostos baseados em camadas de  $\text{CuO}_2$ .

O método padrão de controle de preenchimento consiste em utilizar compostos ternários ou múltiplos, nos quais sítios iônicos diferentes dos locais relacionados a elétrons  $3d$  ( $4d$ ) ou  $2p$  podem ser ocupados por íons de diferentes valências. Por exemplo, o preenchimento de banda ( $n$ ) de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  é controlado pela substituição de Sr bivalente nos sítios La trivalentes e é dado pela relação;  $n = 1 - x$ . Similarmente, um número de compostos controlados por preenchimento pode ser feito pela modificação do sítio  $A$  em cristais mistos de perovskitas, tal como  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ , sendo  $M$  o metal de transição  $3d$ . Tomando o isolante correlacionado (isolante de Mott com  $n =$  preenchimento inteiro) como o composto pai ( $x = 0$ ), usualmente usamos a nomenclatura “dopagem de buraco” quando o preenchimento da banda diminui, e “dopagem de elétron” quando ele é aumentado, embora as cargas não sejam necessariamente parecidas com buracos ou semelhantes a elétrons.

Entre vários compostos ternários e múltiplos, perovskita e compostos relacionados são bastante adequados para o controle de preenchimento, uma vez que sua estrutura é muito resistente para suportar a modificação química no sítio  $A$ . Na figura 2.12 é mostrado um mapa-guia para a síntese de óxidos de perovskitas quase-cúbicos e de camadas (tipo  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ ) de metais de transição 3D [44], por exemplo,  $(\text{La,Sr})\text{MO}_3$  e  $(\text{La,Sr})_2\text{MO}_4$ , com um número variável de elétrons  $3d$  (ou com um preenchimento variável de elétrons  $3d$  da banda relacionada). As barras pretas indicam a faixa dos compostos de solução sólida (cristal misto) que até a época do estudo de Imada, *et al.* [4] tinham sido sintetizados com sucesso. Pode ser visto imediatamente que uma ampla gama de preenchimentos de bandas podem ser obtidas pela substituição do sítio  $A$  de estruturas tipo perovskita.

Para as perovskitas pseudocúbicas de óxidos metálicos de transição  $3d$ , é mostrado na figura 2.13 um diagrama de fase metal-isolante esquemático [5] com a força de correlação de elétrons relativa representada por  $U/W$  como ordenada e o preenchimento da banda  $3d$  como abscissa. Conforme descrito na seção anterior, o  $\text{YMO}_3$  mostra correlação de elétrons mais forte do que o  $\text{LaMO}_3$ , devido à redução de  $W$  devido à torção  $M\text{--O--}M$  na

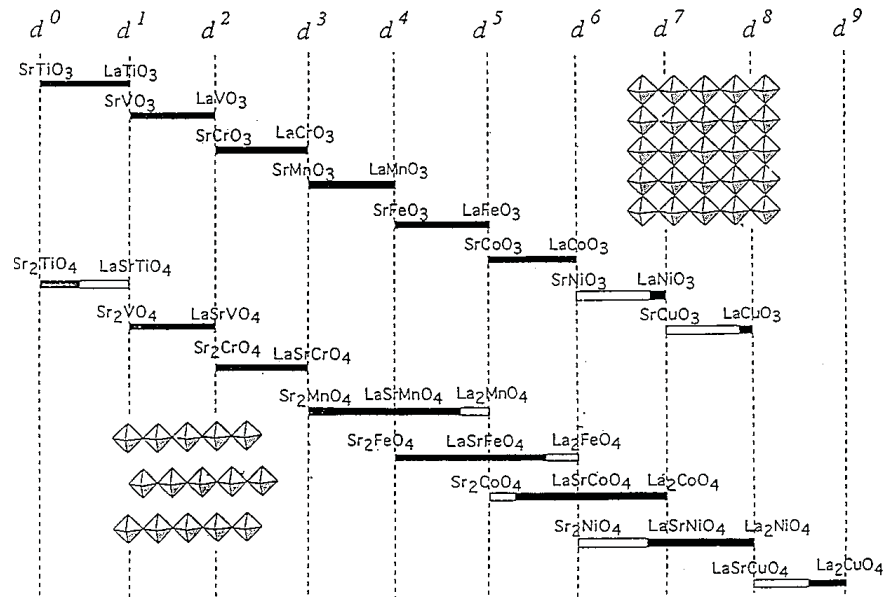


Figura 2.12: Um mapa-guia para a síntese de óxidos de metais de transição  $3d$  controlados por preenchimento com perovskitas e perovskita em camadas. Figura retirada da bibliografia [4]

estrutura de perovskita distorcida. Os óxidos de metais de transição  $3d$  preenchidos com  $n$  inteiros com estrutura do tipo perovskita são na sua maioria isolantes correlacionados, como pode ser visto na figura 2.13, além de  $\text{LaCuO}_3$  e  $\text{LaNiO}_3$ . Uma valência fracionada ou preenchimento aciona o sistema metálico, mas em alguns casos os compostos permanecem isolantes para grandes  $U/W$ .

A não estequiometria ou estequiometria alterada pela composição do elemento, às vezes, desempenha o papel de controle de preenchimento. Um exemplo bem conhecido disso é o caso de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$  com o teor de oxigênio variável. O composto com  $y = 1$  ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ) é composto de folhas (planos) de  $\text{CuO}_2$  e cadeias  $\text{CuO}$ . A valência nominal de  $\text{Cu}$  na folha e na cadeia é estimada em aproximadamente 2,25 e 2,50, respectivamente [45]. Em outras palavras, os buracos são quase perfeitamente dopados na folha para produzir supercondutividade neste composto estequiométrico. O teor de oxigênio no sítio da cadeia pode ser reduzido, parcialmente ( $0 < y < 1$ ) ou totalmente ( $y = 0$ ), o que resulta em uma diminuição na valência nominal de  $\text{Cu}$  na folha, diminuindo a temperatura de transição supercondutora  $T_c$  e finalmente ( $y < 0,4$ ) dirigindo o sistema para um isolante de Mott (ou mais rigorosamente, um isolante de transferência de carga). A valência nominal do  $\text{Cu}$  da cadeia no composto  $y = 0$  é  $1+$  devida à dupla coordenação, enquanto que para os compostos  $y = 1$  é aproximadamente  $2,5+$ . Assim, a concentração nominal de buraco ou a valência do  $\text{Cu}$  na folha podem aparentemente ser controladas pela não-

estequiometria do oxigênio no sítio da cadeia, embora tenha uma relação complicada com o teor de oxigênio ( $y$ ) e além disso dependa do padrão detalhado de ordenação do oxigênio nos sítios da cadeia.

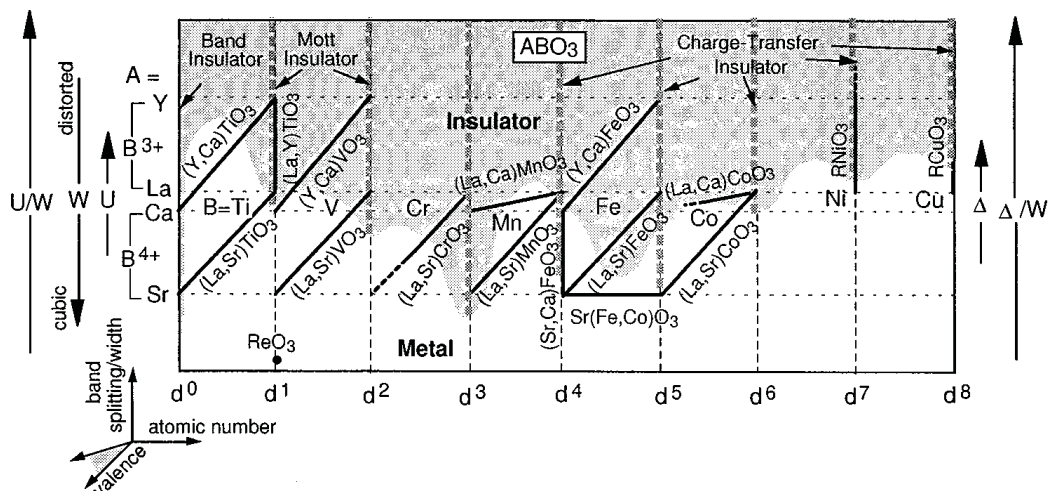


Figura 2.13: Diagrama esquemático metal-isolante de controle de preenchimento (*filling-control*) e de controle de largura de banda (*bandwidth-control*) para óxidos de metais de transição 3d com estrutura dp tipo perovskita. Figura de Fujimori (1992) [5].

Controle de preenchimento por uso de não-estequiometria (*offstoichiometry*) também foi realizado para outros sistemas, por exemplo,  $V_{2-y}O_3$  (ver seção IV.A.1 de Imada, *et al.* [4]) e  $LaTiO_{3-y}$  (seção IV.B.1 de Imada, *et al.* [4]), que mostram a transição de metal-isolante com uma ligeira *offstoichiometry* como  $y < 0,03$ .

### 2.2.3 Controle de Dimensionalidade

A estrutura eletrônica anisotrópica e a resultante anisotropia nas propriedades elétricas e magnéticas dos sistemas de elétrons  $d$  se originam em geral de padrões de redes anisotrópicas de ligações covalentes nos compostos. O abaixamento da dimensionalidade eletrônica provoca uma variedade de mudanças essenciais nas propriedades eletrônicas, bem como mudanças nas interações entre as dinâmicas de elétron, spin e rede. O controle sistemático da dimensionalidade eletrônica, mantendo os parâmetros eletrônicos fundamentais, geralmente não é tão fácil. Nos compostos de óxidos metálicos de transição ternários ou múltiplos (*multinary*), no entanto, às vezes pode-se encontrar uma série homóloga em que o controle de dimensionalidade é possível em extensão considerável, como mostrado nos exemplos a seguir.

Exemplos típicos de tal série homóloga são os compostos de óxido de metal de transição com estrutura de perovskita (chamada de fase de Ruddlesden-Popper [46]), que são representados pela fórmula química  $(R,A)_{n-1}M_nO_{3n+1-y}$ , onde  $R$  e  $A$  são íons terras raras trivalentes e alcalinoterrosos divalentes, respectivamente, e  $y$  é a vacância de oxigênio. A estrutura de perovskita em camadas,  $(R,A)_{n-1}M_nO_{3n+1-y}$ , inclui na célula unitária dois conjuntos de folhas (planos)  $n-MO_2$ , que são conectados via oxigênios apicais e separados por uma camada de intercrescimento  $(R,A)O$  de estrutura salinas, como representado para  $n = 1, 2, 3$  na figura 2.14. O  $n = \infty$  análogo de uma perovskita em camadas nada mais é do que a perovskita cúbica convencional. O controle de preenchimento pode ser executado através da ligação dos sítios  $(R,A)$ , como  $(R,A)_{n-1}M_nO_{3n+1-y}$ . A valência nominal do metal de transição  $M(v)$  é dada pela relação  $v = (3n + x + 2y - 1)/n$ . Assim, variando  $n$  nas estruturas de perovskitas em camadas corresponde ao controle de dimensionalidade de duas a três dimensões no que diz respeito à forma da rede  $M-O$ . No entanto, o levantamento da degeneração orbital dos elétrons  $d$  na estrutura (pseudo)tetragonal e/ou a distorção anisotrópica do octaedro  $MO_6$  (por exemplo, distorção de Jahn-Teller) devem ser levados em consideração quando se considera a natureza anisotrópica dos estados eletrônicos perto do nível de Fermi.

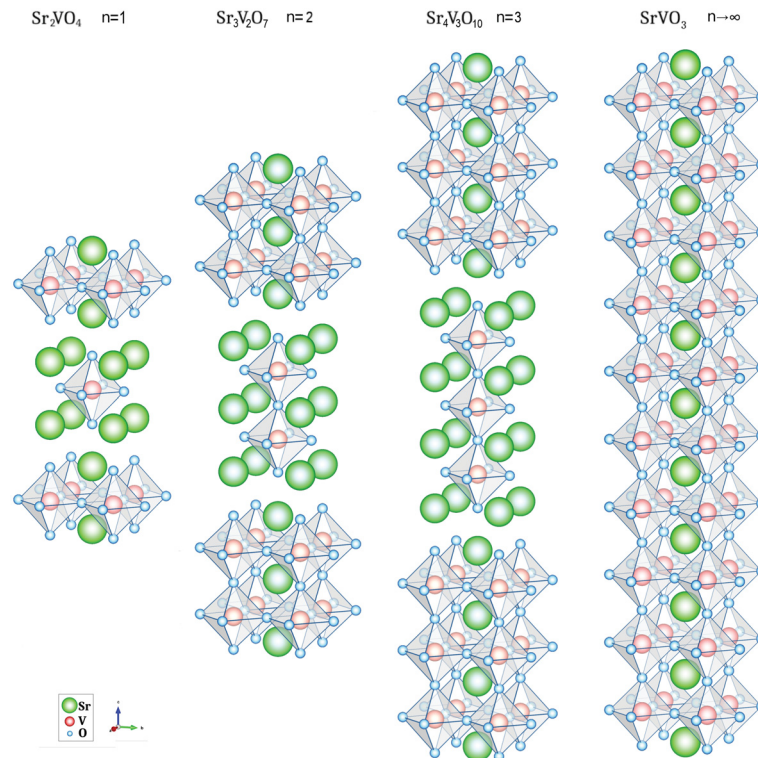


Figura 2.14: Série de Ruddlesden-Popper. Estruturas de perovskitas em camadas  $(R,A)_{n+1}M_nO_{3n+1}$  ( $n = 1, 2, 3, \infty$ ), porém, representadas pela série estudada no capítulo 7,  $Sr_{n+1}V_nO_{3n+1}$

Uma série prototípica de perovskitas em camadas são os titanatos,  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ . Eles têm a valência  $\text{Ti}^{+4}$  (sem elétrons  $3d$ ), independentemente de  $n$ , mostrando a diferença bastante ampla de  $2p-3d$  excedendo 3 eV. O exemplo mais conhecido de perovskita em camadas é  $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_4$  ( $A = \text{Ba}, \text{Sr}$  ou  $\text{Ca}$ ) com estrutura  $n = 1$  ou a chamada estrutura  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ . Este foi o primeiro composto dos cupratos supercondutores de alta temperatura crítica descobertos por Bednorz e Müller em 1986 [47]. Os análogos com  $n = 2$  dos cupratos são  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_6$  ou  $(\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x)\text{CaCuO}_6$ , que também são supercondutores para a faixa de dopagem apropriada, por exemplo, a  $x \approx 0,3$  [48]. Os compostos são regularmente deficientes em oxigênio ( $y = 1$ ) nas posições apicais entre um par de folhas  $\text{CuO}_2$  e formam assim uma folha de  $\text{Cu-O}$  quase isolada composta por unidades piramidais  $\text{CuO}_5$ , não octaédricas. Análogos semelhantes da estrutura do tipo perovskita em camadas são frequentemente vistos como blocos de construção essenciais dos cupratos supercondutores de alta temperatura, por exemplo, nos compostos contendo camadas  $\text{BiO}$ ,  $\text{TlO}$  ou  $\text{HgO}$ . Nesses casos, no entanto, cada folha de  $\text{CuO}_2$  é sempre quase isolada pela camada de oxigênio ou pela ausência dos oxigênios apicais e também retém essencialmente a sua estrutura de monocamada de  $\text{CuO}_2$ .

Em contraste, um cruzamento dimensional literalmente com  $n$  (o número de folhas de  $\text{MO}_2$ ) foi observado em alguns óxidos de metais de transição  $3d$  com estrutura de perovskita em camadas. Um exemplo é a série estudada no capítulo 7,  $\text{Sr}_{n+1}\text{V}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1$  e infinito), no qual a configuração eletrônica nominal do íon  $\text{V}$  é sempre  $3d^1$  ( $S = 1/2$ ). Na figura 2.14 está representada esta série para  $n = 1, 2, 3, \infty$ . O composto monocamada ( $n = 1$ ) mostra um comportamento de isolante em qualquer temperatura, enquanto o composto  $n \geq 2$  é metálico até a temperatura próxima de zero [49]. Outro exemplo de uma família de perovskitas em camadas mostrando a transição isolante-metal com  $n$  é o caso de  $(\text{La}, \text{Sr})_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$  (descrito em detalhes na seção IV.F de Imada, *et al.* [4]). Para estes, as perovskitas de manganitos sofrem uma mudança de fase de isolante antiferromagnético (isolante de Mott) para metal ferromagnético com dopagem por buracos, por exemplo, por substituição parcial de  $\text{Sr}$  nos sítios de  $\text{La}$ . Tal estado metálico ferromagnético é estabilizado para obter a energia cinética de portadores dopados sob a chamada interação de troca dupla. Os compostos de monocamadas ( $n = 1$ )  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  são isolantes com estados fundamentais antiferromagnéticos ou do tipo vidro de spins (*spin-glass-like*, onde os spins não estão alinhados em um padrão regular) sobre toda a concentração de

buraco nominal ( $x$ ). (O  $x = 0$  corresponde a um isolante de Mott pai com uma valência nominal de  $\text{Mn}^{+3}$ ). Por outro lado, o estado metálico ferromagnético aparece em torno de  $x=0,3-0,4$  nos compostos de dupla-camada ( $n = 2$ ),  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ , talvez devido a uma interação de troca dupla aumentada com aumento efetivo de dimensionalidade, no qual alta anisotropia em propriedades magnéticas e eletrônicas é observada (seção IV.F.2 de de Imada, *et al.* [4]). Um buraco dopado nos manganitos tem um grau de liberdade orbital no estado  $e_g$ , e portanto o levantamento da degeneração orbital assim como a diminuição efetiva de  $W$  devem ser levados em conta quando se considera a variação de propriedades eletrônicas com a variação de  $n$ .

Uma nova série homóloga dos sistemas de cadeias de escada (*ladder chain systems*) dos óxidos de cobre,  $\text{Sr}_{n-1}\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n}$ , pode ser vista como um exemplo bem-sucedido de controle de dimensionalidade entre 1D e 2D. As estruturas são representadas por  $n = 3$  e 5 na figura 2.15. O composto  $n = \infty$  corresponde ao composto de camada infinita chamado  $\text{SrCuO}_2$  (fase de pressão mais alta), que é composto por folhas alternadas de  $\text{CuO}_2$  e Sr. Uma forte interação de troca antiferromagnética (da ordem de 0,1 eV) funciona entre os spins  $S = 1/2$  nos sítios de  $\text{Cu}^{+2}$  conectados através dos oxigênios de canto (ou seja, nos sítios de compartilhamento de Cu), mas não nas bordas de compartilhamento dos sítios de Cu. Assim, as redes de Cu–O mostradas na figura 2.15 podem ser vistas como representando os sistemas de escada de spin (*spin-ladder*) de Heisenberg antiferromagnéticos de duas e três pernas. Foi teoricamente previsto [50, 51] que as cadeias de perna regulares mostrariam o estado fundamental do singlete com um gap de spin, enquanto as cadeias de pernas ímpares não teriam gap de spin.

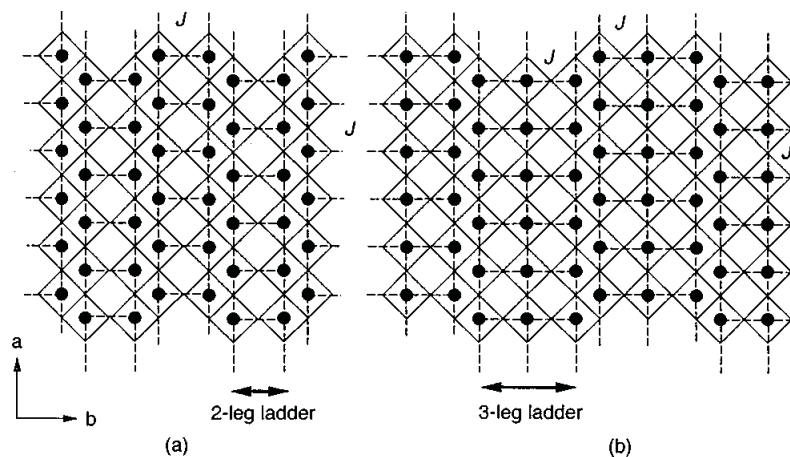


Figura 2.15: Estruturas esquemáticas de sistemas de cadeia de escada de spin (*spin-ladder chain*),  $\text{Sr}_{n-1}\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n}$  ( $n = 3$  e 5). De Azuma *et al.* (1994) [6].

Takano e colaboradores [52, 6, 53] conseguiram preparar uma série desses compostos de escada de spin,  $n = 3, 5$  e infinito, com o uso de um forno de altíssima pressão. De fato, eles observaram um comportamento de *gap* de spin na dependência da temperatura da susceptibilidade magnética e da taxa de relaxamento NMR ( $T_1$ ) para o composto  $n = 3$ , mas não para o composto  $n = 5$ . Dagotto, Riera e Scalapino (1992) [50] e Rice *et al.* (1993) [51] previram teoricamente que o *doping* em um sistema de escada de spin com um *gap* de spin poderia produzir o estado metálico com um pseudo *gap* de spin na região de baixa dopagem e dar origem a uma nova supercondutividade. Infelizmente, a dopagem por transporte ainda não foi bem sucedida para os sistemas de escada de spin (*spin-ladder*) mostrados na figura 2.15. Entretanto, é possível para sistemas de escada de spin um tanto modificados e, de fato, a supercondutividade foi descoberta [54].

## 2.3 Resistividade e Susceptibilidade

Os aspectos da resistividade e da susceptibilidade dos compostos cristalinos é de suma importância. Pois, ao analisar o comportamento da resistividade em função da temperatura é possível verificar o caráter metálico ou isolante de dado material. E ao analisar o comportamento da variação da susceptibilidade magnética com a temperatura, observamos o caráter magnético do material. Nesta seção são apresentados resultados obtidos por outros autores, que serviram como indícios dos resultados esperados para os caráter elétrico e magnéticos dos compostos chave estudados, que deram origem a 3 dos 4 resultados que serão apresentados nesta tese.

A susceptibilidade nos deu indícios do que esperar quanto ao caráter magnético, induzidos pela diferença entre spins majoritários e minoritários. Se fez necessário testar quais estados magnéticos cada um dos compostos estudados se encaixava melhor, levando em conta a minimização da energia total do sistema. E a resistividade nos deu indícios do que esperar para a condutividade óptica (propriedade abordada no capítulo 3).

As figuras 2.16(a) e 2.16(b), mostram respectivamente, a resistividade e susceptibilidade, que foram retiradas do estudo realizado por R. J. O. Mossaneck [7] com base nos estudos de M. Kasuya *et al.*, 1993 [11]; P. Bordet *et al.*, 1993 [55]; H. C. Nguyen e J. B. Goodenough, 1995 [56]; I. H. Inoue *et al.*, 1998 [57]; Y. Ren *et al.*, 1998 [58]. Os gráficos expostos

(figuras 2.16) são para os compostos  $RVO_3$  ( $R= Sr, Ca, La$  e  $Y$ ), que compreendem os compostos terminais da série  $Y_{1-x}Ca_xVO_3$  e também o composto inicial do estudo de controle de dimensionalidade  $SrVO_3$ – $Sr_2VO_4$ . Para a resistividade podemos observar que nos compostos  $YVO_3$  e  $LaVO_3$  há um aumento brusco com o decréscimo da temperatura, indicando comportamento isolante. Já em  $CaVO_3$  e  $SrVO_3$  nota-se um decréscimo quase linear da resistividade com o decréscimo da temperatura, característica de compostos metálicos. Chegando a assumirem valores praticamente iguais abaixo de 100 K e um salto de diferença para valores acima de 100 K, que é devido às diferentes massas efetivas entre os compostos, segundo I. H. Inoue *et al.*, 1998 [57] (que estudou a série  $Ca_{1-x}Sr_xVO_3$ ).

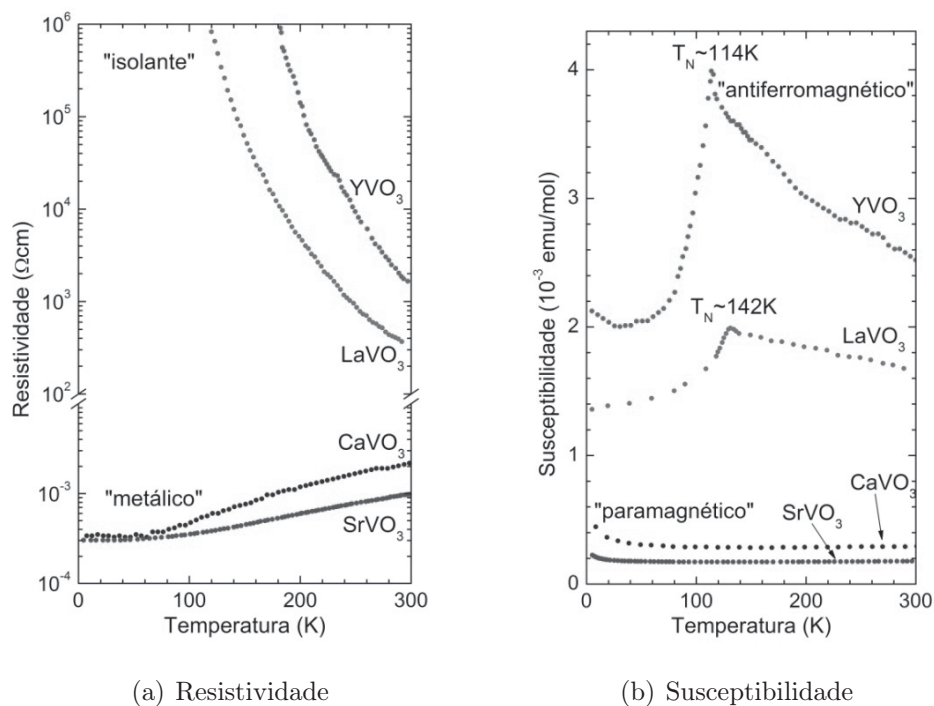


Figura 2.16: Curvas de resistividade e susceptibilidade em função da temperatura para os compostos  $RVO_3$  ( $R= Sr, Ca, La$  e  $Y$ ). Figura retirada da referência [7].

Os compostos  $CaVO_3$  e  $SrVO_3$  se caracterizam pelo comportamento paramagnético, sendo a susceptibilidade constante em quase todo o gráfico, mas se acentuando levemente para a temperatura tendendo a zero. Foi observado um caráter típico de antiferromagnetismo para os compostos  $LaVO_3$  e  $YVO_3$ . Onde os ordenamentos antiferromagnéticos de  $LaVO_3$  e  $YVO_3$ , apresentam temperaturas críticas de alinhamento máximo dos spins 142 K e 114 K, respectivamente, que são chamadas temperaturas de Néel. Os alinhamentos antiferromagnéticos começam a se destruir em altas temperaturas por efeito da



entropia dando lugar ao comportamento paramagnético. E abaixo da temperatura de Néel apresentam comportamento de descrição complicada, porém com fortes tendências antiferromagnéticas como é visto em diversos estudos que se baseiam nas leis Curie e Curie-Weiss (para melhor compreensão ver referência G. A. P. Ribeiro, 2000 [59]).

## Condutividade Óptica

Neste capítulo, continuaremos tratando de mais uma propriedade física de grande relevância para o trabalho. Por esta razão, é dedicado um capítulo específico para tal propriedade. A condutividade óptica, principalmente próxima ao nível de Fermi, determina o caráter metálico ou isolante de um composto, assim como veremos nos resultados apresentados nesta tese.

Sem dúvida, as propriedades ópticas dos compostos são uns dos temas mais estudados por pesquisadores e pela indústria, devido à variedade de aplicações e inovações tecnológicas que vêm surgindo por meio de descobertas e criações científicas dos últimos anos.

A propriedade óptica que temos interesse aqui é a condutividade óptica, que foi utilizada neste trabalho para caracterização elétrica das perovskitas de vanádio aqui estudadas.

Seguiremos a explicação dada no livro de N. W. Ashcroft e N. D. Mermin [8]. Para entendermos o que a condutividade óptica representa fisicamente e matematicamente partimos das equações de Maxwell. Definindo um campo elétrico  $\mathbf{E}(z, \omega)$ , deslocamento elétrico  $\mathbf{D}(z, \omega)$  e densidade de corrente  $\mathbf{j}(z, \omega)$ , dependendo de uma onda eletromagnética plana de frequência  $\omega$ , propagando-se ao longo de um eixo  $z$  qualquer, temos:

$$\mathbf{D}(z, \omega) = \varepsilon^0(\omega)\mathbf{E}(z, \omega) \quad (3.1)$$

$$\mathbf{j}(z, \omega) = \sigma(\omega)\mathbf{E}(z, \omega), \quad (3.2)$$

onde  $\varepsilon^0(\omega)$  é a permissividade elétrica do meio (diferente de  $\varepsilon_0$  que é a permissividade elétrica do espaço vazio) e  $\sigma(\omega)$  é a condutividade óptica do meio. Para simplificar admitamos que  $\mathbf{D}$  e  $\mathbf{j}$  sejam paralelos a  $\mathbf{E}$ .

A determinação das propriedades ópticas de um sólido é dada pela combinação de  $\varepsilon^0(\omega)$  e  $\sigma(\omega)$ :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon^0(\omega) + \frac{4\pi i\sigma(\omega)}{\omega} \quad (3.3)$$

$$\varepsilon(\omega) = \text{Re}\{\varepsilon\} + i\text{Im}\{\varepsilon\}, \quad (3.4)$$

onde  $\varepsilon(\omega)$  é a função dielétrica, que representa a resposta ao campo elétrico aplicado.  $\sigma$  é relacionado a cargas livres e  $\varepsilon^0$  relacionado a cargas limitadas. Como exemplo, veja a figura 3.1, onde na presença de um campo, uma carga livre com velocidade de Drude  $\mathbf{v} = e\mathbf{E}\tau/m$  ( $e$  sendo a carga elétrica,  $\mathbf{E}$  o campo elétrico externo,  $\tau$  o tempo de relaxação de um dado material e  $m$  a massa do elétron) e uma carga limitada se adequando à nova posição de equilíbrio. A velocidade de Drude é provinda do modelo de Drude, o qual descreve a condutividade óptica como

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (3.5)$$

onde  $\sigma_0$  é a corrente elétrica contínua.  $\sigma(\omega)$  não é necessariamente real, rigorosamente é descrito por  $\sigma = \text{Re}\{\sigma\} + i\text{Im}\{\sigma\}$ , porém a parte imaginária  $\text{Im}\{\sigma\}$  só tem relevância quando estamos trabalhando em um regime onde  $\omega \rightarrow \infty$ .

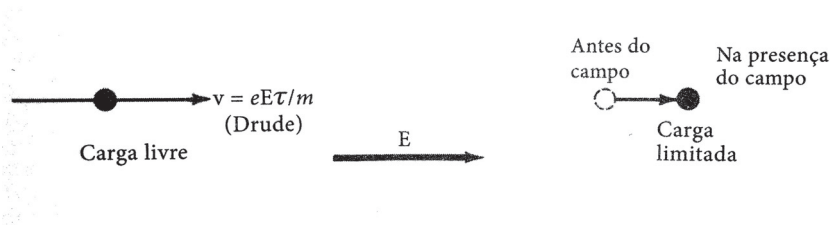


Figura 3.1: Figura retirada de Ashcroft e Mermin [8]. A carga livre move-se enquanto o campo atua, mas a carga limitada (ou ligada) é restrita por forças de restauração e pode ser deslocada (“polarizada”) apenas para uma nova posição de equilíbrio.

Para compostos metálicos são utilizadas ao menos duas convenções: **(I)** A condutividade óptica  $\sigma$  advém da resposta dos elétrons de condução e  $\varepsilon^0$  dos níveis mais internos. **(II)** A constante dielétrica individual  $\varepsilon$  é a resposta de todos os elétrons (níveis internos e de condução), onde agora inclui as contribuições de  $\sigma$  e  $\varepsilon^0$  para a corrente. Esta convenção possibilita que as teorias ópticas de metais utilizem a mesma notação usada para isolantes, nas quais, por convenção universal, toda carga é considerada limitada.

Quando uma onda plana incide em um meio de constante dielétrica  $\varepsilon$ , a fração  $r$  de potência refletida é dada por

$$r = \frac{|E^r|^2}{|E^i|^2}, \quad (3.6)$$

sendo melhor representada por

$$r = \frac{|1 - K|^2}{|1 + K|^2} = \frac{(1 - n)^2 + k^2}{(1 + n)^2 + k^2}, \quad (3.7)$$

com  $K = \sqrt{\varepsilon}$ ,  $n = \text{Re}\{K\}$  e  $k = \text{Im}\{K\}$ , onde  $n$  e  $k$  estão relacionadas pelas relações de Kramers-Kronig [60]:

$$n(\omega) = 1 + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\pi} \frac{k(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (3.8)$$

e

$$k(\omega) = - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\pi} \frac{n(\omega') - 1}{\omega' - \omega} d\omega'.. \quad (3.9)$$

Experimentalmente, pode-se medir a refletividade óptica  $r$  e a partir dela deduzir a função dielétrica  $\varepsilon$  ( $\varepsilon = (n + ik)^2$ ).

Em resumo, as propriedades ópticas são dadas pela resposta do sistema eletrônico a uma perturbação eletromagnética dependente do tempo, causada pela incidência de

luz. Parte dessa luz incidente é absorvida e portanto existe também uma relação entre  $\varepsilon$  e a absorção. O estudo da absorção é dividido em uma análise interbandas e outra análise intrabandas. **Na análise interbandas:** as cargas estão limitadas e podem se deslocar apenas para novas posições de equilíbrio, como mostra a figura 3.1. Desta forma, isto representará transições eletrônicas de uma banda para outra determinada banda. **Na análise intrabandas:** as cargas estão livres para se moverem dentro de uma determinada banda (figura 3.1), gerando assim, fluxo de elétrons no nível de Fermi. Estas análises determinam o caráter metálico ou isolante de um composto.

O que vimos até aqui nos dá o entendimento de como as grandezas estão relacionadas, e como, através da medida experimental de refletividade  $r$ , podemos obter a função dielétrica  $\varepsilon$ . Agora, veremos um pouco de como funciona a formulação teórica utilizada em nossos cálculos de estrutura de bandas. A primeira formulação, é a aproximação de fase randômica (RPA, da língua inglesa, *Random Phase Approximation*) para a função dielétrica, conhecida como fórmula de Lindhard [61], dada por

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \frac{2v(\mathbf{q})}{\Omega_c} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) - f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}})}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \omega}, \quad (3.10)$$

onde  $v$  é a interação de Coulomb,

$$v(\mathbf{q}) = \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q}|^2}, \quad (3.11)$$

sendo  $\mathbf{q}$  o vetor de onda,  $\Omega_c$  o volume da célula unitária,  $f_0$  a função distribuição de Fermi e  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  a energia de uma única partícula.

No pacote computacional *WIEN2k*, são utilizados os cálculos propostos por Ambrosch e Sofo, 2006 [60], nos quais as propriedades ópticas são obtidas utilizando a densidade conjunta de estados (da língua inglesa, *Joint density of states*) modificada, onde  $\varepsilon$  agora é descrito como um tensor, com seus respectivos elementos de uma matriz dipolar. Partindo da fórmula de Lindhard (equação 3.10) e utilizando o ferramental matemático de funções de Green, Ambrosch e Sofo [60] determinam a parte imaginária da função dielétrica total, ou seja, que contém as respostas intrabandas e interbandas, como:

$$\text{Im}\{\varepsilon_{\alpha\alpha}(\omega)\} = \frac{4\pi e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,f} \int_{\mathbf{k}} \frac{2d\mathbf{k}^3}{(2\pi)^3} M_{\alpha} f_i^{\mathbf{k}} (1 - f_f^{\mathbf{k}}) \delta(E_f^{\mathbf{k}} - E_i^{\mathbf{k}} - \hbar\omega), \quad (3.12)$$

com os elementos de matriz

$$M_{\alpha\alpha} = |\langle \alpha, i\mathbf{k} | \mathbf{p} \cdot \mathbf{e} | \alpha, f\mathbf{k} \rangle|^2, \quad (3.13)$$

onde  $i$  e  $f$  são os estados finais e iniciais,  $\mathbf{k}$  é o vetor de onda, com autoestados  $|i\mathbf{k}\rangle$  ( $|f\mathbf{k}\rangle$ ) e autovalores  $E_i^{\mathbf{k}}$  ( $E_f^{\mathbf{k}}$ ), com a distribuição de Fermi  $f_i^{\mathbf{k}}$  ( $f_f^{\mathbf{k}}$ ).  $M_\alpha$  são os quadrados dos elementos da matriz *momentum*, onde  $\mathbf{p}$  é o operador *momentum* e  $\mathbf{e}$  é o vetor campo elétrico do fóton incidente, onde  $\alpha$  é a polarização da luz com a frequência  $\omega$ . Observe que aqui estamos mostrando apenas os componentes da função dielétrica diagonais, correspondendo a  $M_{\alpha\alpha}$ , porém pode ser formulado de modo similar as componentes fora da diagonal,  $M_{\alpha\alpha'}$ , com  $\alpha \neq \alpha'$ .

Através das relações de Kramers-Kronig [62, 63] é possível analisar a resposta dos elétrons limitados, ou seja, a parte real correspondente de  $\varepsilon$ , a qual é obtida pela relação [60]:

$$\text{Re}\{\varepsilon_{\alpha\alpha}(\omega)\} = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \text{Im}\{\varepsilon_{\alpha\alpha}(\omega')\}}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (3.14)$$

Após calculado o  $\varepsilon$  se faz necessária uma relação para determinar a condutividade óptica. Na verdade a relação já foi mostrada pela equação 3.4. Desprezando a parte imaginária  $\text{Im}\{\sigma\}$ , como dito anteriormente (capítulo 13 do livro de N.W. Ashcroft e N.D. Mermin, *Solid State Physics* [61]), a condutividade  $\sigma$  está relacionada com o coeficiente imaginário de  $\varepsilon$ :

$$\text{Re}\{\sigma\} = \frac{\omega}{4\pi} \text{Im}\{\varepsilon\}, \quad (3.15)$$

mas usualmente  $\text{Re}\{\sigma\}$  é representado apenas por  $\sigma$ .

Após conhecer os valores da condutividade óptica, analisa-se o gráfico em função da energia. Se apresentar contribuição de Drude (também conhecida como pico ou peso de Drude), o caráter é metálico. Isto é, apresenta excitações eletrônicas intrabanda. Caso não apresente a contribuição de Drude, então seu caráter é determinado como isolante (existência de *gap* de energia no nível de Fermi). Isto é visto próximo ao ponto zero de energia. No gráfico de condutividade óptica também notamos picos que representam transições eletrônicas interbandas. Veja a figura 3.2.

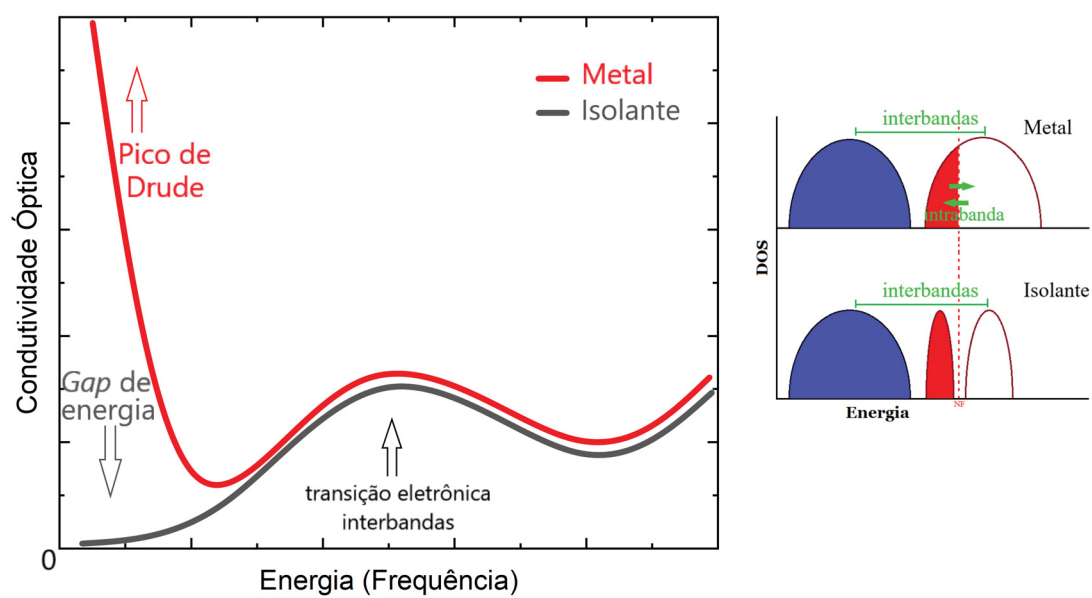


Figura 3.2: Gráfico esquemático de condutividade óptica para um composto de caráter metálico (em vermelho) e um composto de caráter isolante (em cinza).

## Métodos Teóricos

Nesse capítulo apresenta-se de forma resumida os métodos teóricos utilizados para os cálculos. Primeiramente, na seção 4.1 é apresentada a Teoria do Funcional da Densidade junto com o método (L)APW+lo. Na seção 4.2 é apresentada a aproximação utilizada nos cálculos, a aproximação mBJ. Por fim (seção 4.3), o fluxo do pacote computacional utilizado, *WIEN2k*.



## 4.1 Teoria do Funcional da Densidade

Um sólido cristalino pode ser definido como um conjunto de átomos arranjados de forma bem definida, com a menor unidade podendo ser expressa através de uma célula unitária, da qual a sua repetição nos descreve a porção total do sólido cristalino a ser estudado.

### 4.1.1 Aproximação Born-Oppenheimer

Inicialmente a proposta do hamiltoniano do sistema parte de um hamiltoniano para moléculas (apenas para mostrar a aproximação Born-Oppenheimer de uma maneira mais simples, mas posteriormente é estendido para sólidos). Assim, no âmbito da mecânica quântica podemos descrever, em unidades atômicas, onde a carga elétrica  $e = 1$  e a constante reduzida de Planck  $\hbar = 1$  (também chamada de constante de Dirac), o hamiltoniano em função dos núcleos e elétrons como:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i > j} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (4.1)$$

onde  $\alpha$  e  $\beta$  se referem aos núcleos (com  $m_{\alpha}$  sendo a massa de um núcleo), e  $i$  e  $j$  se referem aos elétrons. O primeiro termo desse operador hamiltoniano é o operador de energia cinética dos núcleos; o segundo termo é o operador de energia cinética dos elétrons; o terceiro termo representa as repulsões entre os núcleos, com  $r_{\alpha\beta}$  sendo a distância entre os núcleos  $\alpha$  e  $\beta$  de números atômicos  $Z_{\alpha}$  e  $Z_{\beta}$ ; o quarto termo representa as atrações entre os elétrons e os núcleos, sendo  $r_{i\alpha}$  a distância entre o elétron  $i$  e o núcleo  $\alpha$ ; o quinto e último termo representa a repulsão entre os elétrons, sendo  $r_{ij}$  a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$ .

Almejando o desacoplamento do movimento nuclear do eletrônico para utilizarmos apenas a parte eletrônica, aplicamos a aproximação Born-Oppenheimer, a qual considera a massa do elétron muito menor que a massa do núcleo (e de fato é). Sendo assim, os núcleos atômicos são tratados como estacionários, reduzindo nosso hamiltoniano eletrônico a

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i > j} \frac{1}{r_{ij}}. \quad (4.2)$$

Dessa forma podemos escrever a equação de autovalor  $\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$  como:

$$(\hat{T} + \hat{U}_{Ne} + \hat{U}_{ee})|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (4.3)$$

com o operador  $\hat{T}$  representando a contribuição da energia cinética,  $\hat{U}_{Ne}$  o potencial de interação elétron-núcleo e  $\hat{U}_{ee}$  a interação elétron-elétron. Para o estado fundamental:

$$(\hat{T} + \hat{U}_{Ne} + \hat{U}_{ee})|\Psi_0\rangle = E_0|\Psi_0\rangle. \quad (4.4)$$

Essa aproximação foi de grande relevância para o estudo do comportamento dos estados eletrônicos moleculares e se estendendo para os sólidos cristalinos, como é mostrado adiante com a equação de Kohn-Sham [24].

### 4.1.2 Equação de Kohn-Sham

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT, da língua inglesa, Density Functional Theory) foi desenvolvida centrando-se sobre a densidade de elétrons  $\rho(\vec{r})$ , onde P. Hohenberg e W. Kohn demonstraram em 1964 [64] que a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons  $\rho_0(\vec{r})$  é determinada de maneira unívoca, a menos de uma constante aditiva, a partir do potencial externo causado pelos núcleos  $U_{Ne}(\vec{r})$  (que na maioria das literaturas é denominado como potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$ ), onde a energia do estado fundamental  $E_0$  é calculada como um funcional da densidade eletrônica exata do estado fundamental  $\rho_0(\vec{r})$ :

$$E_0 = E_0[\rho_0(\vec{r})]. \quad (4.5)$$

Então, a princípio, a densidade eletrônica contém toda a informação que pode ser obtida da função de onda de muitos elétrons.

No ano seguinte, em 1965, W. Kohn e L.J. Sham [24] propuseram uma equação, mais tarde denominada de equação de Kohn-Sham, definida por um potencial externo efetivo  $V_{eff}(\vec{r})$  no qual as partículas não interagentes se movem [65]:

$$\hat{H}_{KS}\Psi_i(\vec{r}) = E_i\Psi_i(\vec{r}) \quad (4.6)$$

$$(\hat{T} + V_{eff}(\vec{r}))\Psi_i(\vec{r}) = E_i\Psi_i(\vec{r}), \quad (4.7)$$

sendo  $\Psi_i(\vec{r})$  autofunções, e  $E_i$ , autovalores da equação de Kohn-Sham, e o potencial efetivo  $V_{eff}(\vec{r})$  dado por:

$$V_{eff}(\vec{r}) = U_{Ne}(\vec{r}) + U_{ee}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}), \quad (4.8)$$

onde

$$U_{ee}(\vec{r}) = \int \frac{\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr'. \quad (4.9)$$

Em resumo, o primeiro termo  $U_{Ne}(\vec{r})$  descreve o potencial externo gerado pelos núcleos. O segundo termo  $U_{ee}(\vec{r})$  descreve a repulsão coulombiana entre elétrons, e o último termo,  $V_{xc}$ , é o potencial de troca e correlação, que varre a densidade eletrônica em todo o espaço, o qual não é um termo exato e depende de aproximações para ter bons resultados (que correspondam a realidade física) [24, 65, 66]. Na seção 4.2 será discutido mais a fundo sobre a aproximação utilizada para  $V_{xc}$  neste trabalho, a aproximação mBJ [67].

Por fim, a energia total é dada por

$$E_{tot}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = T[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] + E_{ee}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] + E_{Ne}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] + E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}], \quad (4.10)$$

e a solução proposta por W. Kohn e L.J. Sham [24] para representar a densidade eletrônica foi

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2. \quad (4.11)$$

Pela Aproximação da Densidade de Spin Local (*LSDA - Local Spin Density Approximation*) assume-se que a energia de troca e correlação  $E_{xc}$  pode ser escrita em termos de uma densidade de energia de troca e correlação local  $\mu_{xc}$  vezes a densidade eletrônica total (spin-up mais spin-down) [24, 9]:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \mu_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})[\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}] dr^3. \quad (4.12)$$

Porém, para se determinar todas as energias citadas e conseqüentemente a  $E_{tot}$  é preciso conhecer os orbitais de Kohn-Sham  $\Psi_i(\vec{r})$ . Isso não é uma tarefa simples, uma vez que encontrar os orbitais de Kohn-Sham requer o conhecimento dos potenciais, os quais dependem da densidade de spin  $\rho(\vec{r})$  e, portanto, dos orbitais  $\Psi_i(\vec{r})$  novamente. Então estas equações de Kohn-Sham devem ser resolvidas autoconsistentemente em um processo iterativo computacional [9]. Progressos recentes têm sido feitos além da Aproximação da Densidade de Spin Local (LSDA) adicionando termos de gradiente de densidade de elétrons para a energia troca e correlação ou no seu potencial correspondente. Isto conduziu à Aproximação de Gradiente Generalizada (*GGA - Generalized Gradient Approximation*) em várias parametrizações [25, 26, 27], a qual também depende dos gradientes das densidades  $\nabla\rho_{\uparrow}$  e  $\nabla\rho_{\downarrow}$ :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \mu_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow})[\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}] dr^3. \quad (4.13)$$

Perceba, portanto, que após determinar  $\rho(\vec{r})$ , é possível obter diversas propriedades, tais como densidade de estados, estrutura de bandas, momento magnético, propriedades ópticas, etc.

Pela tamanha relevância da teoria, em 1998, o físico Walter Kohn ganhou o prêmio nobel de química pelo seu desenvolvimento da Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

### 4.1.3 Método (L)APW+lo para o conjunto de base

Para solucionar a equação de Kohn-Sham (equação 4.6) se faz necessário ter uma boa descrição para o conjunto de base. Existem vários tipos de aproximações para o conjunto de bases descritas nos programas computacionais. Algumas, citadas por Schwarz [68] em seu trabalho que aborda metodologias de cálculos DFT são: Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO, da língua inglesa, *Linear Combination of Atomic Orbitals*); Orbitais Tipo Gaussiano (GTOs, da língua inglesa, *Gaussian Type Orbitals*) ou Orbitais Tipo Slater (STOs, da língua inglesa, *Slater Type Orbitals*); conjuntos de ondas planas (PW, da língua inglesa, *Plane Wave*); e alguns outros fazem uso de orbitais “forma de bolinho” (MTOs, da língua inglesa, *Muffin Tin Orbitals*), como na combinação linear de MTOs (LMTO, da língua inglesa, *Linear Combination Muffin Tin Orbitals*) ou onda esférica aumentada (ASW, da língua inglesa, *Augmented Spherical Wave*).

Neste trabalho, não foi desenvolvido o código para os cálculos, porém é de grande relevância entender o método utilizado pelo pacote *WIEN2k*. O método utilizado pelo pacote *WIEN2k* é uma união dos métodos de Ondas Planas Aumentadas Linearizadas (LAPW, da língua inglesa, *Linearized Augmented Plane Wave*) [69] e Ondas Planas Aumentadas mais orbitais locais (APW + lo, da língua inglesa, *Augmented Plane Wave plus local orbitals*) [70]. A união desses dois métodos é denominada (L)APW+lo [71].

Para um bom entendimento desse método, podemos recorrer ao entendimento do método base, que é o método de Ondas Planas Aumentadas (APW, da língua inglesa, *Augmented Plane Wave*) descrito por Slater em 1937 [72], o qual consiste na divisão da célula unitária em (I) esferas atômicas que não se sobrepõem (centradas nos sítios atômicos) e (II) uma região intersticial assim como mostra o esquema da figura 4.1.

No método LAPW são utilizados diferentes conjuntos de bases para os dois tipos de regiões: a região (I) é descrita por uma combinação linear de funções radiais multiplicadas

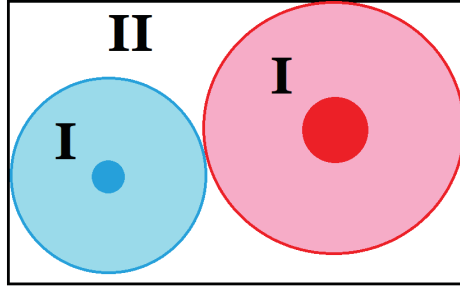


Figura 4.1: Divisão da célula unitária em esferas atômicas (I) e uma região intersticial (II) [9].

por harmônicos esféricos  $Y_{lm}(r)$ ,

$$\phi_{\mathbf{k}_n} = \sum_{lm} [A_{lm,\mathbf{k}_n} u_l(r, E_l) + B_{lm,\mathbf{k}_n} \dot{u}_l(r, E_l)] Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}). \quad (4.14)$$

Na região (II) é usada a expansão em ondas planas

$$\phi_{\mathbf{k}_n} = \frac{1}{\sqrt{\omega}} e^{i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}}. \quad (4.15)$$

E o método APW+lo contribui com uma melhor descrição para o orbital local, sendo ela

$$\phi_{lm}^{lo} = [A_{lm} u_l(r, E_{1,l}) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_{1,l})] Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (4.16)$$

onde o  $A_{lm}$  e  $B_{lm}$  não dependem de  $\mathbf{k}_n$  e são determinados pela exigência de que o orbital local seja zero na superfície da esfera e também normalizado, reduzindo drasticamente o tempo computacional [70] comparado ao método puramente LAPW. O método (L)APW+lo é de grande relevância pelos cálculos consistentes que usa uma otimizada descrição para os orbitais locais. Com isso, fornecendo mais flexibilidade para a base e sendo muito útil para descrever estados de difícil convergência, como estados  $d$  e  $f$ , ou átomos que possuem esferas atômicas menores.

## 4.2 Aproximação mBJ

A Teoria do Funcional da Densidade [64] tem como seu objetivo principal resolver a equação de Kohn-Sham [24]:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \int \frac{\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + U_{Ne}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (4.17)$$

Mas o potencial de troca e correlação  $V_{xc}(\mathbf{r})$  não é conhecido e depende de estimativas. A qualidade do cálculo de DFT é determinada, de fato, através da comparação com resultados experimentais. Essa qualidade é ligada à escolha do potencial  $V_{xc}(\mathbf{r})$ . Ele influencia nos resultados através de mudanças nas estruturas das bandas e nos *gaps* de energias nos semicondutores. Desde a formulação da Teoria do Funcional da Densidade na década de sessenta, aproximações vêm sendo desenvolvidas em busca de bons resultados, como algumas citadas anteriormente. As aproximações locais, como LSDA e GGA, necessitam de termos adicionais, como a repulsão coulombiana  $U$  e parâmetro de troca  $J$  para se obter resultados razoáveis [73, 74, 75] (quando essas constantes são adicionadas as siglas dadas para essas aproximações se tornam LSDA+U e GGA+U). Porém esses termos devem ser colocados à mão e nem sempre os valores para os melhores resultados são os mesmos que os dados experimentais revelam. Potenciais de troca e correlação híbridos [76, 77] que misturam resultados obtidos pelo método de Hartree-Fock [78] com resultados de outras fontes (*ab initio*, LSDA, GGA ou empíricas), apesar de obterem resultados melhores que GGA ou LDA, apresentam custos computacionais mais elevados que mBJ (Becke-Johnson modificado, da língua inglesa, *modified Becke-Johnson*), além divergir muito dos *gaps* experimentais quando se trata de *gaps* de energia mais altos (assim como é mostrado na figura 4.2, onde também é apresentado resultados para potencial híbrido HSE).

Por outro lado, potenciais funcionais  $V_{xc}(\mathbf{r})$  não-locais vêm sendo desenvolvidos através de métodos baseados em funções de Green, dentre esses o mais conhecido é o funcional GW [79], o qual é bastante robusto e geram ótimos resultados, porém o custo computacional envolvido é enorme.

As alternativas que oferecem um baixo custo computacional e bons resultados são as aproximações semi-locais. Estas usam partes dos cálculos LSDA (ou GGA) como base inicial e misturam com funcionais de troca baseados no funcional exato  $V_x^{BR}(\mathbf{r})$  [80]. Na prática, considere uma entre as partes de troca e correlação no potencial:

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = V_x(\mathbf{r}) + V_c(\mathbf{r}), \quad (4.18)$$

com

$$E_{xc}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = E_x[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] + E_c[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]. \quad (4.19)$$

São utilizados os resultados de  $V_c(\mathbf{r})$ ,  $E_x[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]$  e  $E_c[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]$  gerados pelas aproximações locais LSDA ou GGA. E o potencial de troca  $V_x(\mathbf{r})$  recebe uma formulação independente

dos resultados locais. Os potenciais mais utilizados são o potencial de Becke e Johnson (BJ) original [81] e o modificado [10]. O potencial originalmente proposto por Becke e Johnson [81] foi desenvolvido usando o potencial de troca exato  $V_x^{BR}(\mathbf{r})$  (proposto por Becke e Roussel) [80] e vem gerando bons resultados, como mostra o trabalho de F. Tran *et al* [67]. Os cálculos em sólidos mostram que o potencial de Becke-Johnson  $V_x^{BJ}(\mathbf{r})$  [81] leva a uma melhor descrição dos *gaps* de bandas de semicondutores e isolantes em relação às aproximações mais utilizadas de Densidade Local padrão (LSDA) [24] e de Gradiente Generalizado (GGA [25], PBEsol-GGA [26], EV-GGA [27], entre outros) para o potencial de troca e correlação. O potencial é descrito por

$$V_x^{BJ}(\mathbf{r}) = V_x^{BR}(\mathbf{r}) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})}}, \quad (4.20)$$

onde  $t(\mathbf{r})$  é a densidade de energia cinética.

Contudo, poucos anos depois o potencial original de Becke-Johnson [81] foi modificado por F. Tran e P. Blaha [10], gerando assim resultados ainda melhores e mais próximos aos resultados experimentais. O potencial de troca de Becke-Johnson modificado (chamado de mBJ ou TB-mBJ) tem a seguinte expressão

$$V_x^{mBJ}(\mathbf{r}) = c V_x^{BR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})}}, \quad (4.21)$$

onde  $\rho(\mathbf{r})$  é a densidade de elétrons,  $c$  é a dependência linear da raiz quadrada da média de  $|\nabla\rho|/\rho$  ( $c = 1$  para a aproximação original BJ [81]) e  $V_x^{BR}(\mathbf{r})$  é o potencial de Becke-Roussel (BR) [80], o qual foi proposto para modelar o potencial de Coulomb criado por buracos (veja mais em Tran e Blaha [10]). A proposta de Tran e Blaha [10] para determinar  $c$  segue a relaxação empírica em função do volume da célula unitária  $V_{cel}$ :

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cel}} \int_{V_{cel}} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4.22)$$

com  $\alpha = -0.012$  e  $\beta = 1.023 \text{ bohrs}^{\frac{1}{2}}$ . A aproximação mBJ providencia somente o potencial de troca  $V_x^{mBJ}$  [67], os demais termos, como a parte do potencial referente à correlação e energia de troca e correlação  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ , são extraídos do cálculo LSDA ou GGA, assim como já foi dito. Nesse trabalho foi usado como base inicial a aproximação PBEsol-GGA [26].

Por fim a decisão de optar por essa aproximação veio pelo fato de que a aproximação mBJ [10] vem gerando *gaps* de energia com uma precisão similar aos cálculos com

aproximação GW [79], como mostra a figura 4.2 (retirada da bibliografia [10]). Outro fator de grande relevância já foi mencionado, que é a vantagem de rodar os cálculos com baixo custo computacional: para esse trabalho foi utilizado um computador *DELL Server PowerEdge T420* que possui 2 processadores *Intel Xeon CPU E5-2407 v2 2.40GHz* (com 4 núcleos cada), 16 GB de memória RAM ECC e 1,5 TB de HD. Além disso, não é preciso adicionar constantes à mão (U e J) como em LSDA+U ou GGA+U, diminuindo a quantidade de variáveis nos cálculos. Para as estruturas mais simples (paramagnéticas) os resultados foram obtidos no mesmo dia que os cálculos foram iniciados. Para ortorrômicas antiferromagnéticas foram em média 3 dias, e para  $\text{Sr}_2\text{VO}_4$  levou um pouco mais de 2 semanas, devido à complexidade da estrutura. Como esperado, a aproximação mBJ mostrou resultados mais consistentes em relação às aproximações locais LSDA(+U) [24] e GGA(+U) [25, 26, 27].

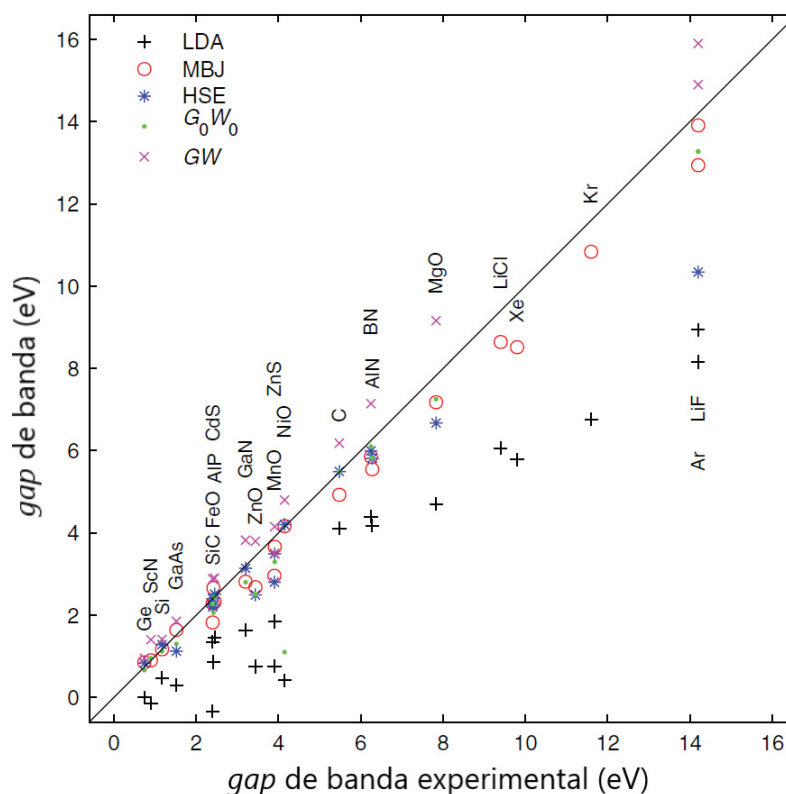


Figura 4.2: Valores dos *gaps* teóricos das aproximações LDA, mBJ, HSE,  $G_0W_0$  (sem auto consistência) e GW (com auto consistência) versus *gaps* experimentais para vários compostos. Figura retirada da bibliografia [10].



### 4.3 Pacote Computacional *WIEN2k*

O *WIEN2k* é um conjunto de programas que foi desenvolvido por P. Blaha *et al.* em 2001 [9] para o cálculo de propriedades eletrônicas de cristais usando o método (L)APW+lo, baseado na teoria do funcional da densidade (DFT).

Nos anos seguintes foram desenvolvidas versões UNIX significativamente melhoradas e segundo um comentário no artigo de K. Schwarz em 2003 [68] e um breve histórico contido no manual de usuário do *WIEN2k* [9], o código WIEN original foi ganhando novas atualizações por cerca de duas décadas, que foram denominadas WIEN93, WIEN95 e WIEN97. A última versão disponível é o *WIEN2k*, que é baseado em um conjunto de base alternativa. Isto permite uma melhoria significativa, especialmente em termos de velocidade, universalidade, facilidade de utilização e novas funcionalidades.

O pacote *WIEN2k* nos permite otimizar estruturas, realizar cálculos de densidades eletrônicas, densidades de estados, espectro de raio-X, propriedades ópticas, de estrutura de banda e várias outras tarefas.

O pacote *WIEN2k* consiste de vários programas independentes que são ligados através de *C-SHELL SCRIPTS* [9], o fluxo e o uso dos diferentes programas é ilustrado no diagrama a seguir (figura 4.3):

Os SCRIPTS iniciais são:

**SETRMT**, que está oculto no fluxo (figura 4.3), é um programa que ajuda a selecionar valores RMT adequados.

**NN** é um programa que lista as distâncias do vizinho mais próximo até um limite especificado (definido por um fator de distância  $f$ ) e assim ajuda a determinar os raios da esfera atômica.

**SGROUP** determina o grupo espacial da estrutura definida pelos dados de parâmetros de rede, posições atômicas e átomos da estrutura estudada (arquivo *input* de estrutura).

**SYMMETRY** gera a partir do arquivo *input* de estrutura, ainda não tratado, as operações de simetria do grupo espacial, determina o grupo de pontos dos locais atômicos individuais, gera a expansão  $LM$  para os harmônicos da rede e determina as matrizes de rotação local.

**LSTART** gera densidades atômicas livres e determina como os diferentes orbitais são tratados nos cálculos de estrutura de banda (como estados de núcleo ou banda, com ou

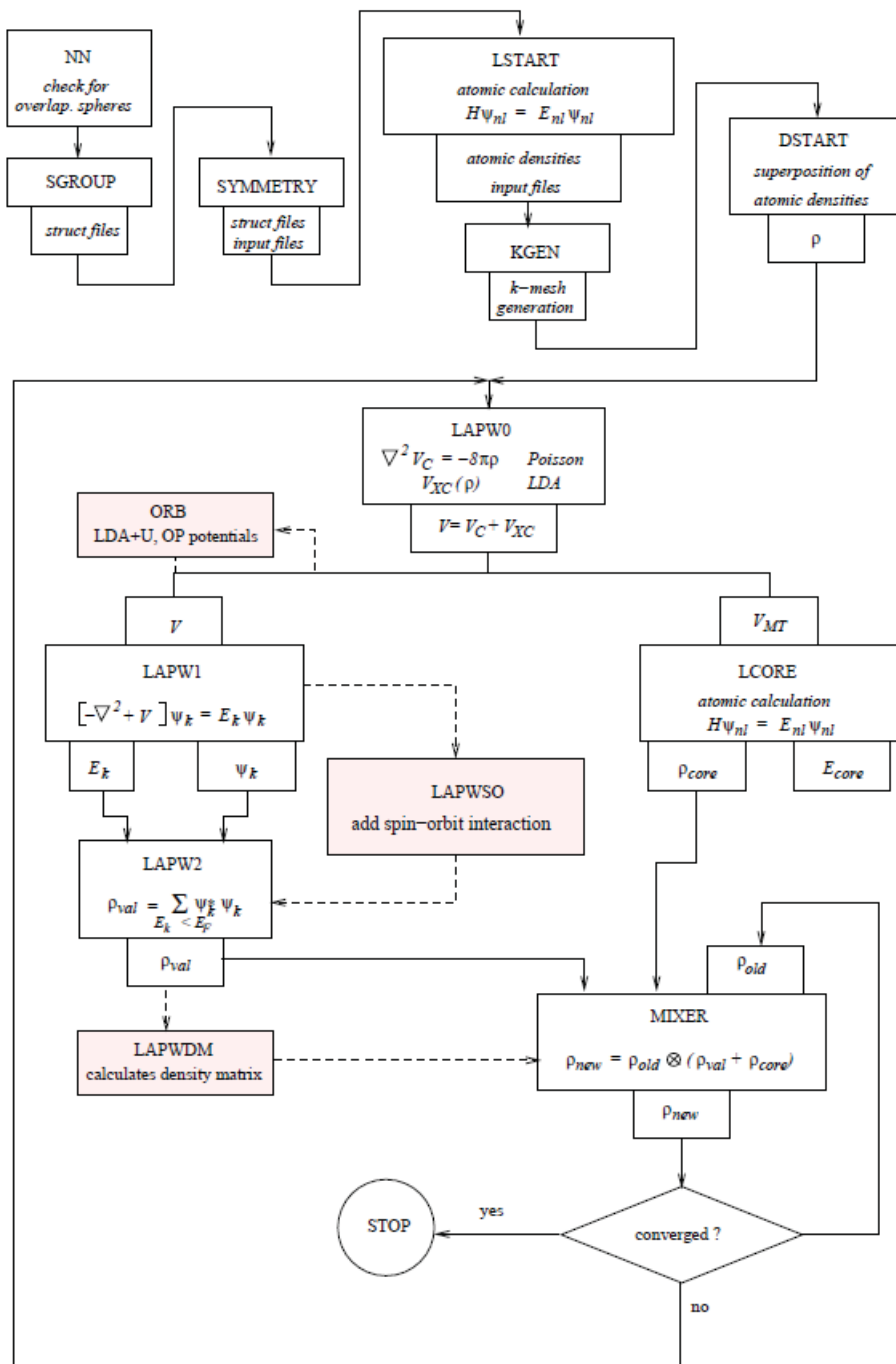


Figura 4.3: Fluxo do programa *WIEN2k*. Figura retirada do guia de usuário [9].

sem orbitais locais, etc).

**KGEN** gera um *k-mesh* na parte irreduzível da zona de Brillouin.

**DSTART** gera uma densidade de partida para o ciclo auto-consistente por uma superposição de densidades atômicas geradas em **LSTART**.

Em seguida, é iniciado e repetido um ciclo de auto-coerência até que os critérios de convergência sejam cumpridos. E consiste nas seguintes etapas:

**LAPW0** (POTENCIAL) gera potencial a partir da densidade.

**LAPW1** (BANDS) calcula bandas de valência (autovalores e autovetores).

**LAPW2** (RHO) calcula densidades de valência a partir de autovetores.

**LCORE** calcula os estados de caroço e as densidades.

**MIXER** mistura densidades de entrada e saída.

Para sistemas magnéticos executamos alguns passos para elétrons de spin-up e spin-down, onde o LAPW1 será constituído por LAPW1-up e LAPW1-down, LAPW2 constituído por LAPW2-up e LAPW2-down e LCORE constituído por LCORE-up e LCORE-down.

Após convergência se escolhe a propriedade de interesse para o estudo, no nosso caso estudamos a condutividade óptica dos compostos, calculada pelo programa OPTIC incluído no pacote *WIEN2k*.

## 4.4 Critérios DFT utilizados

Os critérios de convergências DFT para todos os cálculos foram:  $1 \times 10^{-5}$  Ry (no mínimo) no ciclo de auto-consistência, com o tamanho da base de ondas planas controlado pelo parâmetro de corte  $R_{MT}K_{max} = 7.0$ , onde  $R_{MT}$  é o menor raio da esfera atômica na célula unitária e  $K_{max}$  é a magnitude do maior vetor  $\mathbf{K}$  para a solução na base de Kohn-Sham  $\psi_{\mathbf{K}} = \sum_n c_n \phi_{\mathbf{K}n}$ . Na malha  $\mathbf{k}$  na zona de Brillouin irreduzível, foram usados 1000 pontos  $\mathbf{k}$  para todas as estruturas, com exceção da super-célula  $2 \times 2 \times 1$   $\text{Sr}_2\text{VO}_4$ , que foram 400 pontos  $\mathbf{k}$ . Quanto aos parâmetros dos ordenamentos magnéticos, estruturas e posições atômicas, estão listados nas discussões de cada resultado (capítulos seguintes). Foram realizadas também as individualizações das posições atômicas nas celas para realização dos cálculos, que deram estimativa da contribuição spin-órbita sem a necessidade de utilizar super-células, e conseqüentemente, gerando cálculos com baixos custos computacionais.

As propriedades ópticas foram calculadas com um pacote desenvolvido por C. Ambrosch-Draxl e J. O. Sofo [82, 60], inserido no pacote computacional *WIEN2k* [9]. Ele gera os elementos da matriz de momento quadrado simetrizado  $M$ :

$$M = |\langle i\mathbf{k} | \mathbf{p} \cdot \mathbf{e} | f\mathbf{k} \rangle|^2, \quad (4.23)$$

onde  $|i\mathbf{k}\rangle$  ( $|f\mathbf{k}\rangle$ ) são os autovetores iniciais (finais),  $\mathbf{p}$  é o operador momento e  $\mathbf{e}$  é o vetor

polarização do fóton incidente.

Depois de calcular a parte imaginária ( $\varepsilon_2$ ) do tensor complexo dielétrico, a parte real ( $\varepsilon_1$ ) foi obtida usando a relação Kramers-Kronig [82, 60], e a condutividade óptica ( $\sigma(\omega)$ ) foi obtida através da relação  $\sigma(\omega) = \omega\varepsilon_2(\omega)/4\pi$  [8].

Quanto aos gráficos e ilustrações, foram utilizados os programas *VESTA* [83] para gerar as figuras de estruturas, e *Origin* para os gráficos.

## Resultados para $RVO_3$ ( $R = \text{Sr, Ca, La, Y}$ )

Neste capítulo são apresentados resultados obtidos através do cálculo de estrutura de bandas via aproximação mBJ para os compostos  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{CaVO}_3$ ,  $\text{LaVO}_3$  e  $\text{YVO}_3$ . São apresentados os parâmetros de *input* para cada estrutura. Depois são expostos e discutidos os gráficos obtidos para a densidade de estados e condutividade óptica. Assim como também são realizadas comparações com resultados experimentais de outros autores.

## 5.1 Parâmetros

A estrutura eletrônica desses materiais ( $RVO_3$ ) já foi estudada usando diferentes técnicas espectroscópicas. Em particular, a condutividade óptica  $\sigma$  é uma excelente ferramenta para estudar as transições metal-isolante: a contribuição (pico) de Drude pode ser usada para caracterizar o estado metálico, e a magnitude do *gap* pode ser obtida na fase isolante [4]. Medidas experimentais da condutividade óptica foram reportados para  $Ca_{1-x}Sr_xVO_3$  [12], para  $LaVO_3$ – $YVO_3$  [13], para  $La_{1-x}Sr_xVO_3$  [84], e para  $Y_{1-x}Ca_xVO_3$  [11, 85], para as quais foram calculadas a estrutura eletrônica e as propriedades ópticas usando diferentes aproximações [86, 87, 88, 89, 90]. Porém como dito no capítulo 4.2, métodos usando LDA/GGA (+U) [24, 91], tendem a subestimar a magnitude dos *gaps* de banda em sistemas isolantes [86], além da necessidade de variáveis extras nos cálculos. E métodos usando GW [89] ou DMFT [90] requerem um grande custo computacional, ao passo que a aproximação mBJ [10] gera soluções sem essas desvantagens.

Os parâmetros para  $RVO_3$  foram inicialmente os mesmos parâmetros utilizados por Mossaneck [7, 88] baseados em medidas de Makino *et al.* [12] e Arima and Tokura [13], com os grupos espaciais  $Pm\bar{3}m^{221}$  para a estrutura cúbica e  $Pbnm^{62}$  para a ortorrômbica. Porém, as posições acopladas dentro das estruturas ortorrômbicas foram todas desacopladas e descritas individualmente com o propósito de dar maior liberdade spin-órbita para cada posição, além da melhora na minimização da energia total.

Na tabela 5.1 temos a descrição desses parâmetros. Para cada composto estão descritos a estrutura cristalina, parâmetros de rede e posições atômicas principais (desprezando as posições múltiplas). Na figura 5.1 estão expostas as estruturas cristalinas para  $RVO_3$ .

Através da figura 5.1 podemos perceber que as estruturas para os compostos são estruturas do tipo perovskitas, com diferentes arranjos angulares. Há mudanças nos ângulos de ligação V–O–V de acordo com a substituição dos elementos no sítio  $R$ , por metais alcalino-terrosos Sr ( $Z=38$ ) e Ca ( $Z=20$ ), e os metais de transição La ( $Z=57$ ) e Y ( $Z=39$ ).

Os ângulos de ligação V–O–V observados para  $SrVO_3$  foi de  $180^\circ$  nos eixos vertical e horizontal, ou seja, possuindo uma estrutura de perovskita ideal (cúbica), mudado para  $168.8^\circ$  ( $156.4^\circ$ ) no eixo vertical (horizontal) em  $CaVO_3$ , com uma estrutura ortorrômbica, assim como as demais. Para  $LaVO_3$ , o ângulo de ligação V–O–V foi de aproximadamente

Tabela 5.1: Parâmetros utilizados para o cálculo de estrutura de bandas de  $RVO_3$  (estrutura cristalina, parâmetros de rede e posições dos átomos dentro da cela unitária).

Composto	Estrutura cristalina	Parâmetros de rede [Å]	Posições atômicas
$SrVO_3$	Cúbica	a = 3,842 b = 3,842 c = 3,842	Sr (0,500; 0,500; 0,500) V (0,000; 0,000; 0,000) O (0,500; 0,000; 0,000)
$CaVO_3$	Ortorrômbica	a = 5,318 b = 5,343 c = 7,544	Ca (0,000; 0,000; 0,250) V (0,000; 0,500; 0,000) O1 (0,986; 0,467; 0,250) O2 (0,710; 0,285; 0,040)
$LaVO_3$	Ortorrômbica	a = 5,547 b = 5,547 c = 7,840	La (0,986; 0,030; 0,250) V (0,000; 0,500 ; 0,000) O1 (0,070; 0,497; 0,250) O2 (0,716; 0,280; 0,038)
$YVO_3$	Ortorrômbica	a = 5,272 b = 5,620 c = 7,542	Y (0,977; 0,070; 0,250) V (0,000; 0,500 ; 0,000) O1 (0,109; 0,461; 0,250) O2 (0,688; 0,300; 0,053)

155,3° (158,8°) no plano vertical (horizontal), enquanto que para  $YVO_3$  foi de aproximadamente 144,1° (145,3°) no plano vertical (horizontal). O valor do ângulo V–O–V está intimamente relacionado com o tamanho iônico de  $R$  [13]. A diminuição do ângulo V–O–V diminui a interação covalente entre V  $3d$  – O  $2p$  e, conseqüentemente, reduz a largura de banda das bandas V  $3d$  (efeito visto na densidade de estados).

Quanto ao caráter magnético:  $SrVO_3$  e  $CaVO_3$  possuem caráter paramagnético em temperatura ambiente, já que os spins do vanádio são os mesmos em toda a estrutura. E em  $LaVO_3$  e  $YVO_3$  mostram os spins do vanádio se alternando, conduzindo a um caráter antiferromagnético. As suposições foram feitas através da minimização da energia total, e baseadas em medidas experimentais [4, 12, 13]. Caracteres também observados por Mossaneck [7] em seus resultados para a susceptibilidade magnética, apresentados na seção 2.3.

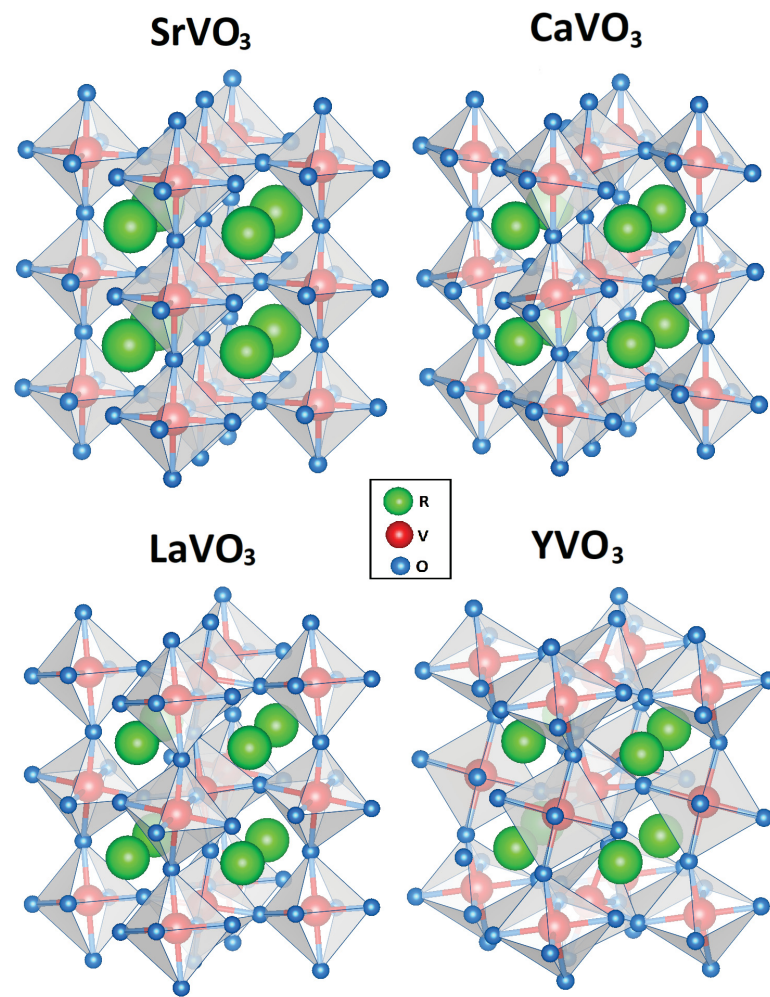


Figura 5.1: Estrutura cristalina dos compostos  $RVO_3$ .

## 5.2 Densidade de Estados

Os resultados para a densidade de estados (DOS, da língua inglesa, Density of States) são mostrados na figura 5.2. O interesse foi o de analisar bandas próximas ao nível de Fermi, já que a transição de fase metal-isolante é observada nesta região (vide seção 2.2). Na figura 5.2 o nível de Fermi é dado como energia igual a zero, à esquerda (energias negativas) estão os estados ocupados, e à direita (energias positivas) estão os estados desocupados. A parte de baixo de cada banda representa a densidade de estados com *spin* minoritário (também chamado *spin down*) e a parte de cima representa a densidade de estados com *spin* majoritário (também chamado *spin up*).

Analisando de forma geral as bandas da densidade de estados (figura 5.2), observamos em  $SrVO_3$  uma banda de valência formada por bandas O  $2p$ , entre aproximadamente  $-7,4$



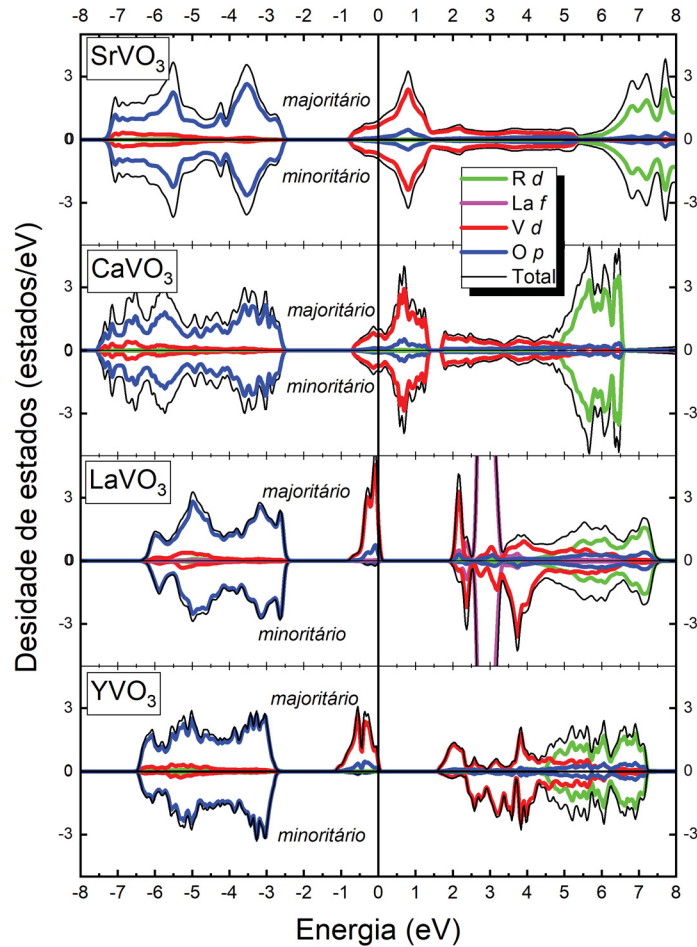


Figura 5.2: Densidade de estados calculadas para  $RVO_3$  ( $R= Sr, Ca, La, Y$ ). A DOS total é decomposta nas densidades de estados parciais dos diferentes elementos. Os resultados também estão separados em contribuições de spin majoritárias e minoritárias

a  $-2,5$  eV, as bandas V  $3d$  cruzam o nível de Fermi, de  $-0,8$  a  $+5,3$  eV, e as bandas Sr  $4d$  aparecem na banda de condução, de  $+5,5$  a  $+8,7$  eV. As bandas V  $3d$  são divididas por efeitos de campo cristalino nas sub-bandas  $t_{2g}$ , de  $-0,8$  a  $+1,4$  eV, e as largas bandas  $e_g$ , de  $+1,4$  até  $+5,3$  eV. O campo cristalino que divide em  $\Delta_o$  ( $10Dq$ ) as bandas  $t_{2g}$  e  $e_g$  pode ser descrito como: começando na parte do meio da banda  $t_{2g}$  até o meio das sub-bandas  $e_g$ , com cerca de  $2,5$  eV. As densidades de estados de  $CaVO_3$  são similares às de  $SrVO_3$ , a principal diferença é a substituição das bandas Sr  $4d$  pelas bandas Ca  $3d$ , que agora aparecem de  $+4,5$  a  $+6,5$  eV. O campo cristalino ( $10Dq$ ) do composto  $CaVO_3$  também é de  $2,5$  eV. Os resultados para  $SrVO_3$  e  $CaVO_3$  correspondem a um estado paramagnético, porque apresentam simetria entre os spins majoritários e minoritários, e apresentam um caráter metálico, uma vez que as bandas V  $3d$  cruzam o nível de Fermi.

Por outro lado, a banda de valência de  $LaVO_3$  é formada principalmente pelas bandas

O  $2p$ , de  $-6,4$  a  $-2,5$  eV, as bandas  $V 3d$  estão espalhadas cruzando nível de Fermi de  $-0,8$  a  $+7,3$  eV, e as bandas  $La 5d$  ( $La 4f$ ) aparecem na banda de condução de  $+4,8$  a  $+7,4$  eV ( $+2,6$  a  $+3,3$  eV). O desdobramento a partir do topo majoritário até o topo das bandas minoritárias  $V 3d$  é de cerca de  $3,0$  eV. O *gap* de banda entre o topo da banda de valência e a parte inferior da banda de condução é de aproximadamente  $2,0$  eV. A DOS do  $YVO_3$  é similar à do  $LaVO_3$ , e a principal diferença é a ausência da banda  $La 4f$ , e a substituição das bandas  $La 5d$  pelas bandas  $Y 4d$ , que aparecem de  $+4,5$  a  $+7,3$  eV. O desdobramento em  $YVO_3$  também está em torno de  $3,0$  eV, e o *gap* de banda está em torno de  $2,0$  eV. Nota-se que os *gaps* de banda calculados estão de acordo com os dados experimentais [13]. Os cálculos de  $LaVO_3$  e  $YVO_3$  resultam em estados fundamentais antiferromagnéticos, já que os momentos magnéticos por íon calculados nestes compostos foram em torno de  $\pm 1,6 \mu_B$ , os quais estão de acordo com resultados experimentais anteriores [92, 93]. Eles apresentam um caráter isolante, devido à presença de *gaps* de bandas nas bandas  $V 3d$ .

O uso do potencial de troca mBJ [10] produziu resultados que estão de acordo com as propriedades físicas observadas: ou seja, os compostos  $SrVO_3$  e  $CaVO_3$  são metais paramagnéticos, enquanto os óxidos  $LaVO_3$  e  $YVO_3$  são isolantes antiferromagnéticos. Observamos nos estudos preliminares que as abordagens tradicionais LSDA [24] e GGA [91] produziriam uma solução metálica para os materiais isolantes  $LaVO_3$  e  $YVO_3$ . A abertura do *gap* de banda em  $LaVO_3$  e  $YVO_3$  é atribuída ao aumento eletrônico em  $V 3d$ , de  $3d^1$  em  $SrVO_3$  e  $CaVO_3$  para  $3d^2$  em  $LaVO_3$  e  $YVO_3$ , definido como controle de preenchimento de banda. No entanto, o estreitamento da banda, devido ao aumento da distorção ortorrômbica (definido como controle da largura da banda) e o desdobramento, devido ao ordenamento antiferromagnético, também pode desempenhar um papel na transição metal-isolante.

### 5.3 Condutividade Óptica

A figura 5.3 mostra as partes reais  $\varepsilon_1$  e imaginárias  $\varepsilon_2$  calculadas das funções dielétricas da série  $RVO_3$  (it  $R = Sr, Ca, La, Y$ ). As partes imaginárias  $\varepsilon_2$  das funções dielétricas estão diretamente relacionadas ao processo de absorção óptica. As partes reais  $\varepsilon_1$  são

dadas pela transformação correspondente de Kramers-Kronig (vide capítulo 3). Os  $\varepsilon_2$  dos compostos metálicos  $SrVO_3$  e  $CaVO_3$  são similares e apresentam um pico de Drude distinto abaixo de 1,0 eV. A contribuição de Drude vem de transições intra-banda através do nível de Fermi, e é uma clara assinatura do caráter metálico destes compostos. Os  $\varepsilon_2$  das estruturas isolantes  $LaVO_3$  e  $YVO_3$  também são bastante semelhantes e exibem um *gap* de banda de cerca de 2,0 eV em ambos os casos. O *gap* é devido à ausência de transições ópticas de baixa energia em torno do nível de Fermi, e é uma clara indicação do caráter isolante destes materiais. Finalmente, os primeiros picos de absorção acima de 2,0 eV na série são atribuídas a diferentes transições inter-bandas a partir de O 2*p* até os estados desocupados V 3*d*. Sendo que os picos mais distantes, representam transições ópticas causadas por excitações entre as bandas O 2*p* e os finais das bandas  $e_g$  superpostas por estados *d* (e também *f*, no caso de La) do íon *R*.

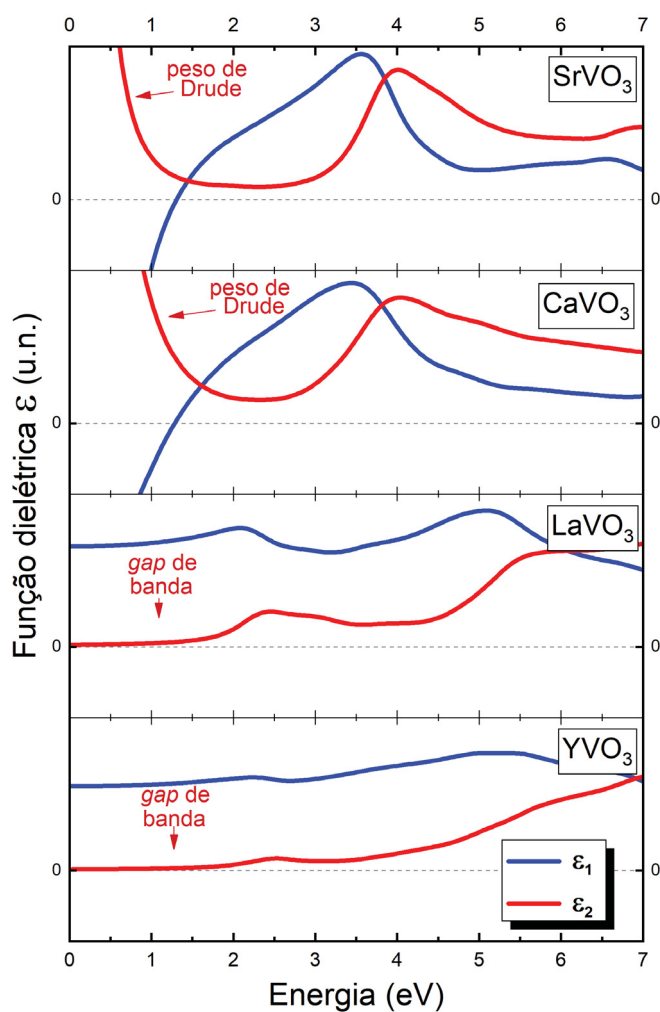


Figura 5.3: Partes reais  $\varepsilon_1$  e imaginárias  $\varepsilon_2$  calculadas das funções dielétricas da série  $RVO_3$  ( $R = Sr, Ca, La, Y$ ).

A figura 5.4 compara a condutividade óptica experimental e calculada  $\sigma$  da série  $RVO_3$  ( $R = Sr, Ca, La, Y$ ). Os resultados teóricos para  $\sigma$  (linhas sólidas) foram obtidos diretamente da função dielétrica calculada  $\epsilon$ . Os dados experimentais para  $\sigma$  (linha pontilhada) foram adaptados de trabalhos anteriores; para  $SrVO_3$ – $CaVO_3$  foram retirados de Makino *et al.* [12], e para  $LaVO_3$ – $YVO_3$  foram tirados de Arima e Tokura [13]. A condutividade óptica calculada  $\sigma$  está de acordo com os resultados experimentais (medidos na em torno da temperatura ambiente); Isso mostra que o potencial de troca de mBJ é muito adequado para estudar a estrutura eletrônica desses compostos.

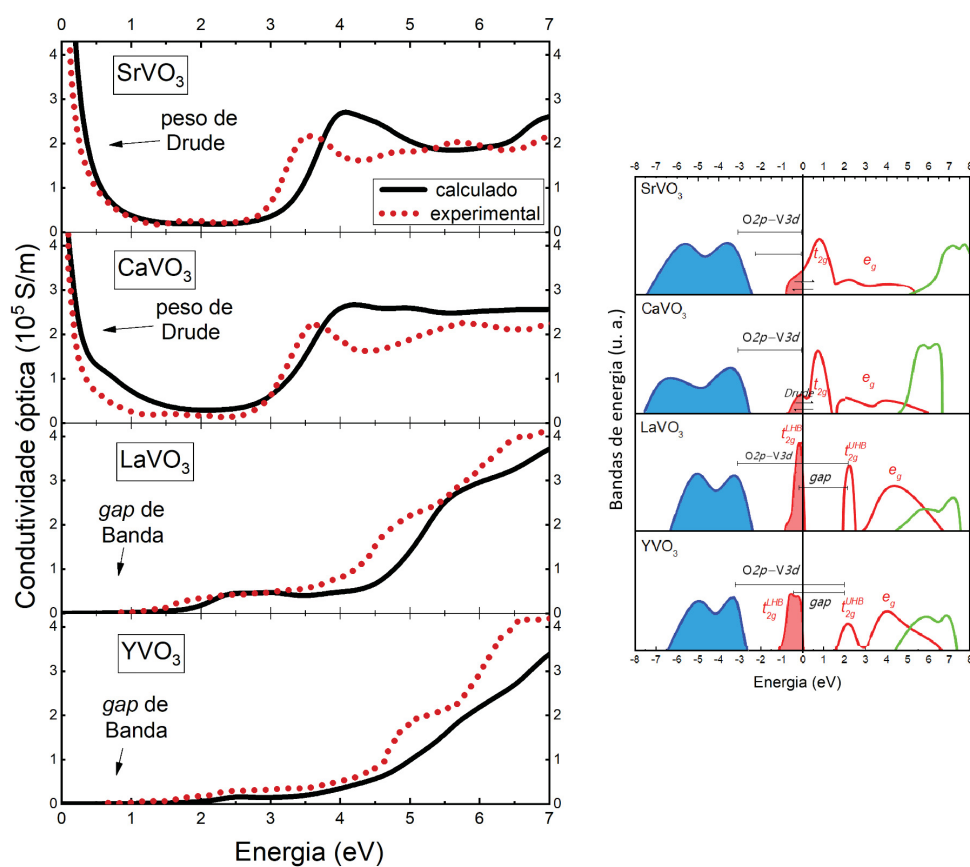


Figura 5.4: Condutividade óptica de  $RVO_3$  calculada (linhas sólidas) comparada com resultados experimentais obtidos por M. Kasuya et al. [11]; H. Makino et al. [12]; T. Arima e Y. Tokura [13] (linhas pontilhadas). Ao lado esquerdo está esquematizada a densidade de estados de  $RVO_3$  em formato de bandas de energia, onde as transições eletrônicas destacadas estão relacionadas com o peso de Drude, *gap* de banda e o primeiro pico óptico aparente.

Nota-se aqui que a parte real da condutividade óptica  $\sigma$  está relacionada com a parte imaginária da função dielétrica  $\epsilon$  (conforme a equação 3.14), veja acima; assim, as características da condutividade óptica  $\sigma$  seguem de perto os processos de absorção descritos acima. Em particular, nas estruturas metálicas  $SrVO_3$ – $CaVO_3$ ,  $\sigma$  apresenta o pico de Drude abaixo de 1,0 eV, que é devido a transições intrabanda em torno do nível de

Fermi, e a forte absorção a partir de 3,5 eV, que é atribuído à transição entre bandas do topo das bandas O  $2p$  para estados desocupados V  $3d$ . Por outro lado, nos compostos isolantes  $LaVO_3$ – $YVO_3$ , a condutividade óptica  $\sigma$  é caracterizada por um *gap* de até cerca de 2,0 eV, e o início das transições entre bandas começa em torno de 5,5 eV. A atribuição do peso de Drude e as transições entre bandas está de acordo com trabalhos anteriores [12, 13, 88]. Este estudo mostra que a comparação da condutividade óptica experimental e calculada é uma poderosa ferramenta para o estudo de transições metal–isolante.

## 5.4 Conclusão

Em resumo, foi estudado a estrutura eletrônica e a resposta óptica da série  $RVO_3$  ( $R = Sr, Ca, La, Y$ ). Estes compostos apresentam uma transição metal–isolante em função de  $R$ . A estrutura da banda foi calculada usando o potencial de troca de Becke-Johnson modificado (mBJ). Os resultados estão de acordo com as propriedades físicas observadas. Em particular, a DOS de  $SrVO_3$ – $CaVO_3$  corresponde a um metal paramagnético, enquanto que para  $LaVO_3$ – $YVO_3$  produz um resultado isolante antiferromagnética. O principal mecanismo da transição metal–isolante na série é o preenchimento de bandas, de  $3d^1$  em  $SrVO_3$ – $CaVO_3$ , para  $3d^2$  em  $LaVO_3$ – $YVO_3$ . No entanto, o estreitamento da banda, devido à distorção ortorrômbica e o desdobramento dos spins, devido ao ordenamento magnético, também pode desempenhar um papel. A condutividade óptica calculada  $\sigma$  está de acordo com os resultados experimentais. Os resultados exibem o pico Drude em  $SrVO_3$ – $CaVO_3$  e reproduzem a abertura do *gap* de banda em  $LaVO_3$ – $YVO_3$ .

Para concluir, o potencial de troca de Becke-Johnson modificado é bem adequado para estudar estes compostos. Este método fornece bons resultados com baixo custo computacional. A condutividade óptica é uma ferramenta poderosa para estudar as transições metal–isolante em óxidos de vanádio. Em particular, o peso de Drude pode ser usado para caracterizar o estado metálico, e o valor do *gap* de banda pode ser estimado na fase isolante. O estudo de transições metal–isolante induzidas por outros meios, por exemplo: substituições parciais no sítio  $A$ , temperatura, pressão, dimensionalidade e mudanças no grupo espacial são desejáveis para avaliar a validade desta abordagem (estudos avaliando substituição parcial, dimensionalidade e mudanças no grupo espacial são feitos nos próximos capítulos).

## Resultados para a série $Y_{1-x}Ca_xVO_3$

Neste capítulo são apresentados resultados obtidos através de cálculo de estrutura de bandas, usando a aproximação mBJ, para a série  $Y_{1-x}Ca_xVO_3$ , com  $0,00 \leq x \leq 1,00$ . Onde seus compostos inicial e final foram estudados no capítulo 5, e como visto, um apresenta caráter metálico e outro, caráter isolante. O principal objetivo foi estudar a transição metal–isolante através da substituição química, acontecendo de modo gradual. São apresentadas as estrutura estudadas, depois são expostos e discutidos os gráficos obtidos para a densidade de estados e a condutividade óptica, a qual é também comparada com resultados experimentais obtidos por Kasuya *et al.* [11] e H. F. Pen *et al.* [86].

## 6.1 Parâmetros

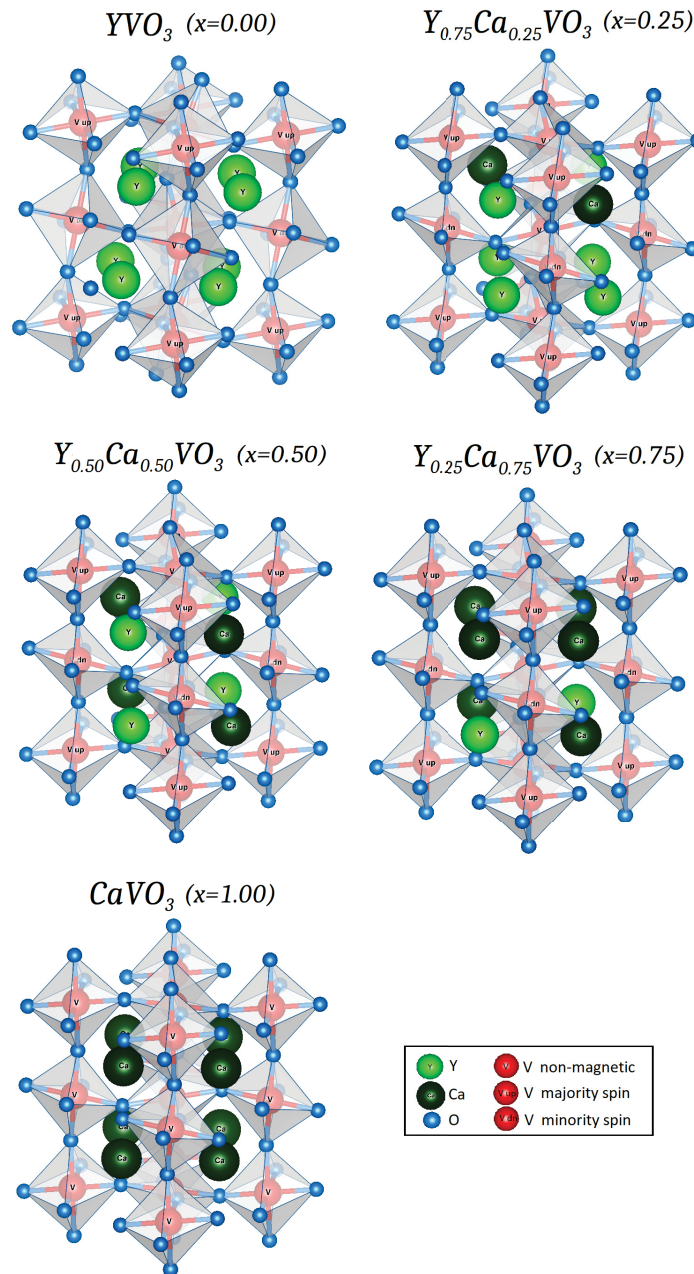


Figura 6.1: Estrutura cristalina da série  $Y_{1-x}Ca_xVO_3$ , com  $x = 0, 00; 0, 25; 0, 50; 0, 75$  e  $1, 00$ .

Os parâmetros utilizados na série  $Y_{1-x}Ca_xVO_3$  partiram das interpolações dos parâmetros dos compostos extremos da série,  $YVO_3$  e  $CaVO_3$ . Neste estudo a série é descrita em cinco interpolações: para  $x = 0, 00; x = 0, 25; x = 0, 50; x = 0, 75$  e  $x = 1, 00$ , ou seja, substituições químicas graduais com passos de 25% no sítio  $R$ . As interpolações foram realizadas nos parâmetros de redes, e nas posições atômicas para cada coordenada atômica das estruturas, e calculadas através de médias aritméticas ponderadas.

Além dos compostos finais da série ( $x = 0,00$  e  $x = 1,00$ ) terem as estruturas do tipo perovskita, as estruturas cristalinas intermediárias da série também seguem o formato de perovskitas, assim como mostra a figura 6.1, onde as esferas verde-claras simbolizam os átomos de cálcio e as verde-escuras, os átomos de ítrio, e as demais cores seguem a mesma classificação utilizada anteriormente no capítulo 5.

Os ângulos de ligação V–O–V observados para  $x = 0,0$  ( $YVO_3$ ) foram de aproximadamente  $144,1^\circ$  no eixo vertical ( $145,3^\circ$  no eixo horizontal). Para  $x = 0,25$  ( $Y_{0,75}Ca_{0,25}VO_3$ ), foi  $147,9^\circ$  no eixo vertical ( $151,1^\circ$  no eixo horizontal). Para  $x = 0,50$  ( $Y_{0,50}Ca_{0,50}VO_3$ ),  $158,1^\circ$  no eixo vertical ( $150,7^\circ$  no eixo horizontal). Para  $x = 0,75$  ( $Y_{0,25}Ca_{0,75}VO_3$ ),  $164,6^\circ$  no eixo vertical ( $153,5^\circ$  no eixo horizontal). E por fim, para  $x = 1,00$  ( $CaVO_3$ ), foi obtido  $168,8^\circ$  no eixo vertical ( $156,6^\circ$  no eixo horizontal).

É perceptível a diminuição das distorções angulares dos octaedros com o aumento de  $x$ , onde os ângulos de ligações V–O–V verticais (horizontais) passam de  $144,1^\circ$  ( $145,3^\circ$ ) para  $168,8^\circ$  ( $156,6^\circ$ ).

## 6.2 Densidade de Estados

Utilizando o mesmo método de cálculo de estrutura de banda que foi utilizado no capítulo 5, foi calculada a densidade de estados para a série  $Y_{1-x}Ca_xVO_3$ . Os resultados são mostrados na figura 6.2. Porém é apresentada com linhas mais suaves (menos ruído) para ser possível observar melhor as mudanças no expandimento da banda V  $3d$  no decorrer da série.

Na figura 6.2, o nível de Fermi é representado pela energia igual a zero. À esquerda (energias negativas) estão os estados ocupados, e à direita (energias positivas) estão os estados desocupados. A parte de baixo de cada banda representa a densidade de estados com *spin* minoritário (também chamado *spin down*) e a parte de cima representa a densidade de estados com *spin* majoritário (também chamado *spin up*). É possível observar (figura 6.2) que no intervalo entre  $x = 0,00$  a  $x = 0,75$ , as perovskitas permaneceram com caráter antiferromagnético, e para  $x = 1,00$ , paramagnético. Estes são os resultados considerando a melhor minimização da energia total.

Recapitulando os resultados para os compostos de início e fim da série  $Y_{1-x}Ca_xVO_3$



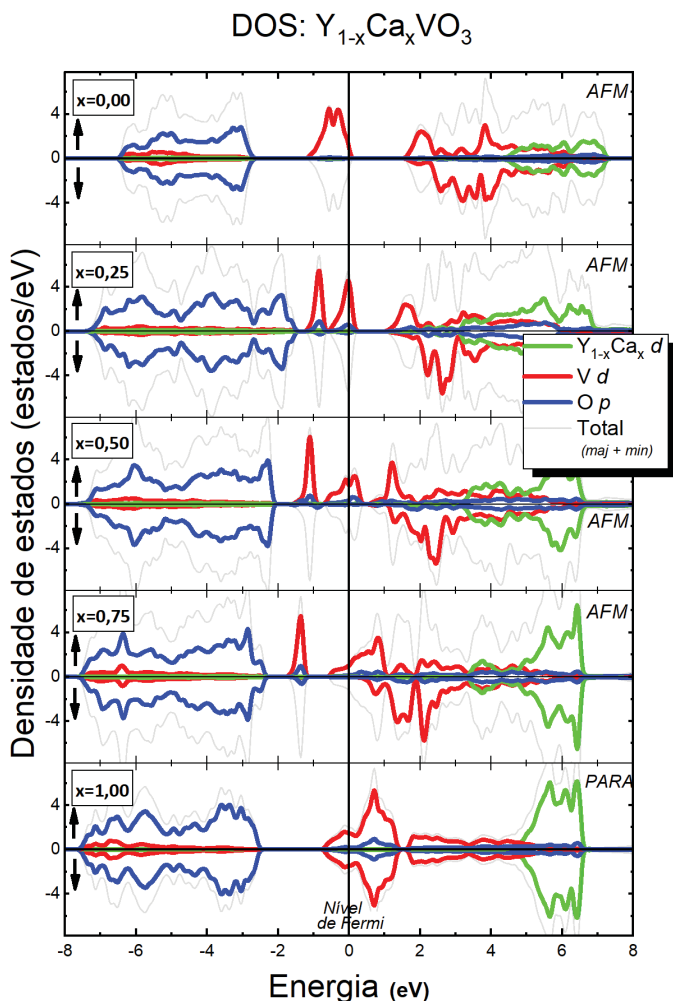


Figura 6.2: Densidades de estados calculadas da série  $Y_{1-x}Ca_xVO_3$ . A DOS total é decomposta nas densidades de estados parciais dos diferentes elementos. Os resultados também estão separados em contribuições de spin majoritárias e minoritárias, simbolizadas pelas setas  $\uparrow$  e  $\downarrow$ , respectivamente.

( $x = 0,00.. 1,00$ ), que já foram descritos na capítulo anterior: A banda de valência do composto inicial  $YVO_3$  ( $x = 0,00$ ) é formada principalmente pelas bandas O  $2p$ , ao redor  $-6,4$  a  $-2,5$  eV, as bandas V  $3d$  que estão espalhadas cruzando nível de Fermi de  $-0,8$  a  $+7,3$  eV, a banda Y  $4d$  aparece na banda de condução por volta de  $+4,5$  a  $+7,3$  eV. O desdobramento a partir do topo majoritário até o topo das bandas minoritárias V  $3d$  é de cerca de  $3,0$  eV. O *gap* de banda entre o topo da banda de valência e a parte inferior da banda de condução é de aproximadamente  $2,0$  eV. Nota-se que os intervalos de banda calculados estão de acordo com os dados experimentais [13]. Os cálculos de  $YVO_3$  resultaram em estados fundamentais antiferromagnéticos com um desdobramento considerável, e apresentam um caráter isolante, devido à presença de intervalos de bandas nas bandas V  $3d$ . Os momentos magnéticos por íon calculados nestes compostos são

em torno de  $\pm 1,6 \mu_B$ , os quais estão de acordo com resultados experimentais anteriores [92, 93]. Já para o composto final  $CaVO_3$  ( $x = 1,00$ ), a banda de valência é formada por bandas O  $2p$ , entre aproximadamente  $-7,4$  to  $-2,5$  eV, as bandas V  $3d$  cruzam o nível de Fermi, de  $-0,8$  a  $+5,3$  eV, e a banda Ca  $3d$  aparece na banda de condução, de  $+4,5$  a  $+6,5$  eV. As bandas V  $3d$  são divididas por efeitos de campo cristalino nas sub-bandas  $t_{2g}$ , de  $-0,8$  a  $+1,4$  eV, e as bandas largas  $e_g$ , de  $+1,4$  até  $+5,3$  eV. O campo cristalino que divide em  $\Delta_o$  ( $10Dq$ ) as bandas  $t_{2g}$  e  $e_g$  pode ser descrito como: começando parte do meio da banda  $t_{2g}$  até o meio das sub-bandas  $e_g$ , com cerca de  $2,5$  eV.

Analisando de maneira geral, é importante ser observada na DOS a diminuição do *gap* até chegar na ausência de *gap*, presente na banda de condução com o decorrer da substituição química na série. Isto ocorre possivelmente causado pelo controle de largura de banda. Onde é modificado gradualmente a média dos raios atômico no sítio  $R$  com as combinações: Y,  $Y_{0,75}Ca_{0,25}$ ,  $Y_{0,50}Ca_{0,50}$ ,  $Y_{0,25}Ca_{0,75}$ , Ca. Equivalentemente, esta mudança altera os ângulos de ligação V–O–V (isto é proporcional a alteração do fator de tolerância  $t$ ). Também pode-se entender como um controle de preenchimento de banda, onde há uma mudança de  $3d^2$  em  $YVO_3$ , até chegar em  $3d^1$ , para  $CaVO_3$ .

### 6.3 Condutividade Óptica

A importância da análise da condutividade óptica já foi discutida anteriormente. Como visto, ela é uma excelente ferramenta para descrever o caráter eletrônico do sistema.

Na figura 6.3 são mostrados lado a lado os resultados obtidos neste trabalho (à esquerda) e os resultados experimentais (à direita) de Kasuya *et al.* [11]. Mas como os intervalos do valor de  $x$  no trabalho experimental [11] foram de 20%, a comparação é qualitativa para os compostos do meio da série e direta para os compostos no extremo da série, já que o intervalo calculado possui passos de 25%. Contudo, observando a evolução do perfil dos gráficos é possível perceber uma grande concordância entre os resultados. Na figura é possível observar uma transição de fase metal-isolante para a série. Perceba que com o aumento de  $x$  (aumento do percentual de Ca e diminuição do percentual de Y) a série tende a formar um pico de Drude, o qual descreve o caráter metálico de um composto, com uma contribuição de Drude mais clara a partir de  $x = 0,75$  ( $x = 0,60$ )

para os resultados calculados (experimentais de Kasuya *et al.* [11]).

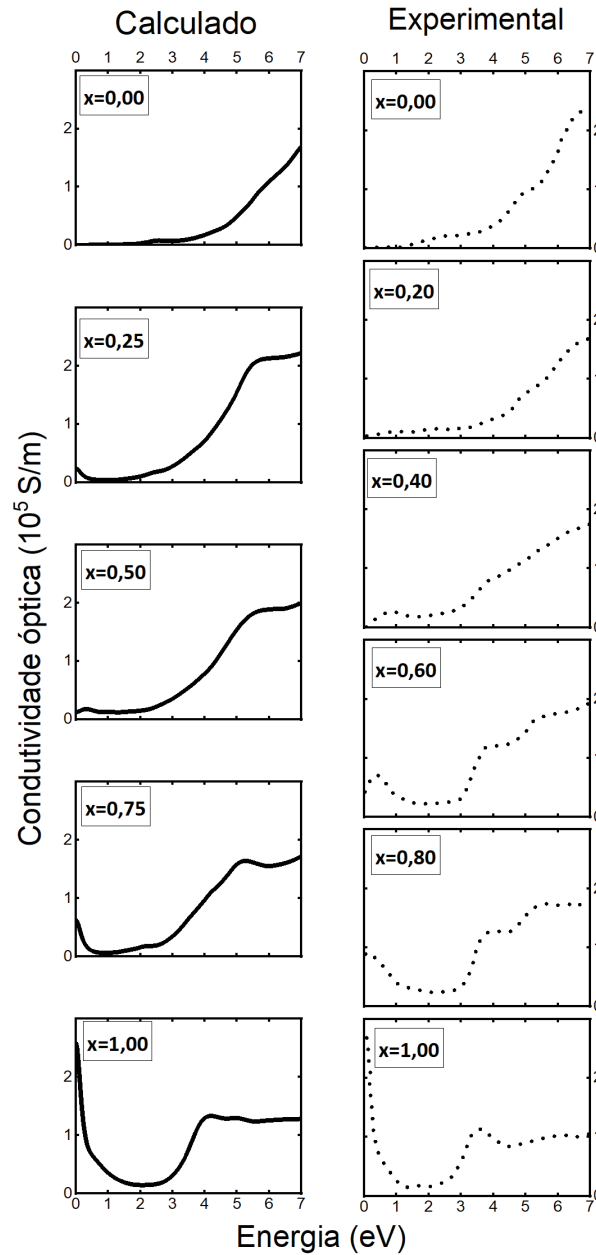


Figura 6.3: Comparação qualitativa dos resultados calculados (linhas sólidas) com os resultados obtidos por Kasuya *et al.* [11] (linhas pontilhadas) da Condutividade Óptica da série  $Y_{1-x}Ca_xVO_3$ .

Na figura 6.4 são analisados os resultados calculados (linhas sólidas) e experimentais (linhas pontilhadas) que podem ser comparados diretamente,  $YVO_3$  e  $CaVO_3$ . O *gap* de banda e os picos ópticos estão aparentes no gráfico da condutividade óptica, e há uma clara conexão com os resultados das densidades de estados, que estão esquematizadas em bandas.

Em  $YVO_3$ , o *gap* de banda e o decaimento da condutividade óptica, podem ser descritos pelo desdobramento da banda  $V 3d$  em  $V 3d-t_{2g}^{LHB}$  e  $V 3d-t_{2g}^{UHB}$  com um valor próximo

de 3,0 eV. O pico óptico O  $2p-V 3d$  pode ser interpretado como transições/excitações eletrônicas entre as bandas O  $2p$  e V  $3d-t_{2g}^{UHB}$ , com valor em torno de 5,0 eV. Já no outro extremo da série, em  $CaVO_3$ , o pico de Drude, assim como, nas medidas de Kasuya *et al.* [11] e H. F. Pen *et al.* [86], só é observado quando  $x = 1,00$ . Mas é interessante ressaltar que o pico é formado gradualmente, a partir de  $x = 0,25$ , até tender de fato ao infinito quando  $x = 1,00$ . Isto pode ser entendido como um aumento de transições eletrônicas intrabanda V  $3d$ .

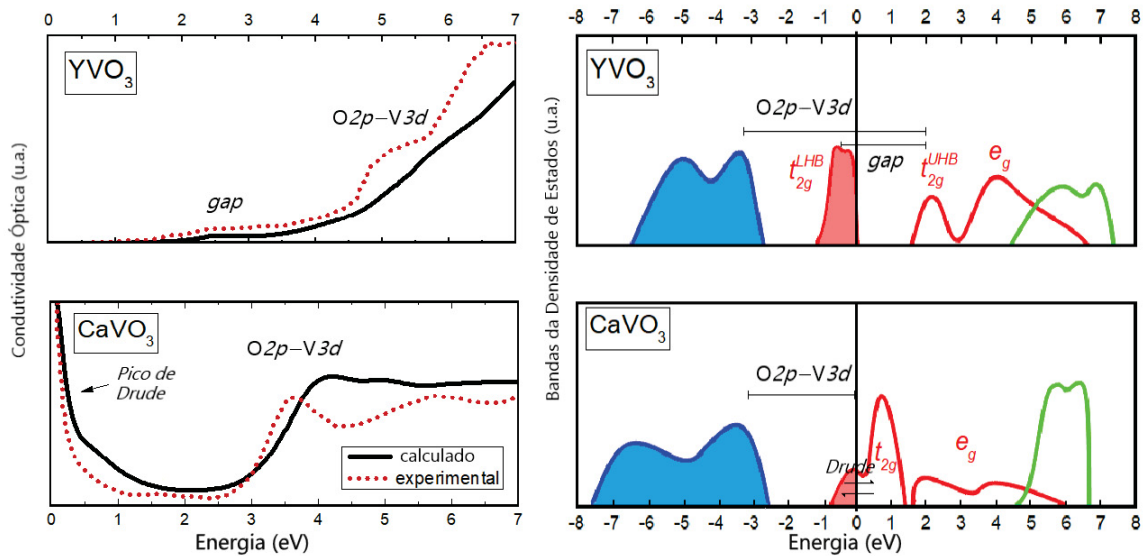


Figura 6.4: Comparação direta dos resultados da condutividade óptica calculados (linhas sólidas), experimentais feito por Kasuya *et al.* [11] (linhas vermelhas pontilhadas) e representações das densidades de estados por meio de esquemas de bandas para  $x = 0,00$  ( $YVO_3$ ) e  $x = 1,00$  ( $CaVO_3$ ) da série  $Y_{1-x}Ca_xVO_3$ . O  $2p-V 3d$  se referem as transições eletrônicas entre as bandas O  $2p$  e V  $3d$ . As setas de duas vias descritas apenas como Drude na figura de bandas, se referem às transições eletrônicas intrabanda, que implicam no pico de Drude na condutividade óptica.

Nota-se também (figuras 6.3 e 6.4) que o pico óptico O  $2p-V 3d$  se move para esquerda no decorrer da série. Isto pode ser decorrente do controle de largura de banda causado pela substituição química, que leva a uma aproximação da banda de condução com o nível de Fermi.

## 6.4 Conclusão

Foram estudadas a estrutura eletrônica e a condutividade óptica da série  $Y_{1-x}Ca_xVO_3$  ( $x = 0,00.. 1,00$ ). Esta série apresenta uma transição metal–isolante (ou isolante–metal)

em função da substituição (troca) parcial entre os sítios  $R$  e  $A$ , levando em consideração a configuração  $R_{1-x}A_xVO_3$ , com  $R = Y$  e  $A = Ca$ . Em particular, a DOS de  $YVO_3$  apresenta caráter isolante antiferromagnético, enquanto que no outro extremo da série, para  $CaVO_3$  ( $x = 1$ ), corresponde a um metal paramagnético. As densidades de estados dos compostos intermediários ( $x = 0,25; 0,50; 0,75$ ) apresentam caráter antiferromagnético e uma diminuição do *gap* com o aumento de  $x$ , tendendo de uma fase isolante para uma fase metálica.

O principal mecanismo da transição metal–isolante na série é o controle de largura de banda através da modificação da média do raio iônico no primeiro sítio. O fato de  $CaVO_3$  apresentar resultados metálicos, e no decorrer da série, gradualmente mudar para isolante em  $YVO_3$ , provavelmente se deve a uma menor correlação de elétrons, ou seja, menor relação  $U/W$ . Existem vários fatores que podem desempenhar papel na diminuição da largura da banda  $W$ . A covalência V–O aumentará devido a uma distância menor de V–O e uma diminuição da distorção ortorrômbica ao ir de  $YVO_3$  para  $CaVO_3$ .

As condutividades ópticas refletiram a contribuição de Drude em  $CaVO_3$  e um *gap* óptico em  $YVO_3$ . Para as estruturas intermediárias, a contribuição de Drude fica mais clara a partir de  $x = 0,75$  (o passo sucessor de 0,50), que mostra um bom acordo com as medidas experimentais de condutividade de Kasuya *et al.* [11] e absorção de raio-x de oxigênio  $1s$  de H. F. Pen *et al.* [86], as quais mostram pico de Drude a partir de  $x = 0,60$  (o passo sucessor de 0,50). O pico óptico O  $2p$ –V  $3d$  se move para esquerda no decorrer da série. Isto pode ser decorrente do controle de largura de banda, causado pela substituição química, que leva a uma aproximação da banda de condução com o nível de Fermi. A condutividade óptica é uma ferramenta poderosa para estudar as transições metal–isolante em óxidos de vanádio. Em particular, o peso de Drude pode ser usado para caracterizar o estado metálico, e o valor do *gap* de banda pode ser estimado na fase isolante.

Para concluir, o potencial de troca de Becke-Johnson modificado é bem adequado para estudar estes compostos, fornecendo bons resultados com baixo custo computacional. Os resultados estão de acordo com experimentos.

## Resultados para $\text{Sr}_{n+1}\text{V}_n\text{O}_{3n+1}$ ( $n = 1$ e $n \rightarrow \infty$ )

Neste capítulo são apresentados resultados obtidos através do cálculo de estrutura de bandas, via o potencial de troca mBJ, para os compostos  $\text{SrVO}_3$  and  $\text{Sr}_2\text{VO}_4$ . Estes materiais apresentam uma transição controlada por dimensionalidade de um estado metálico paramagnético em 3D- $\text{SrVO}_3$  para uma fase isolante antiferromagnética em 2D- $\text{Sr}_2\text{VO}_4$ . A condutividade óptica calculada reflete a contribuição de Drude em  $\text{SrVO}_3$  metálico, bem como o *gap* de banda no isolante  $\text{Sr}_2\text{VO}_4$ . Os resultados calculados estão de acordo com os resultados experimentais anteriores e reproduzem não apenas as mudanças na transição metal-isolante, mas também a dependência angular dos espectros no sistema 2D- $\text{Sr}_2\text{VO}_4$ .

## 7.1 Parâmetros

Os controles de preenchimento de banda, largura de banda e dimensionalidade são as chaves para controlar a transição metal-isolante [4]. Os compostos  $SrVO_3$  e  $Sr_2VO_4$  exibem transição de fase metal-isolante devido à dimensionalidade. Análises qualitativas dessa dependência podem ser observadas através das investigações de condutividade óptica já relatadas pelo preenchimento e/ou mudança dependente da largura de banda para  $Sr_{2-x}La_xVO_4$  [14], para  $Sr_2MO_4$  ( $M = Ti, V, Cr, Mn, Co$ ) [15], para  $Ca_{1-x}Sr_xVO_3$  [12], e para  $La_{1-x}Sr_xVO_3$  [84]. Cálculos de primeiros princípios usando GW [94, 89] ou métodos baseados em DMFT [90, 95] mostram bons resultados porém requerem um alto custo computacional, como já foi mencionado em capítulos anteriores.

Neste trabalho, foi estudada quantitativamente a transição de Mott (transição metal-isolante) controlada por dimensionalidade  $SrVO_3$ - $Sr_2VO_4$ , usando cálculos de estrutura de banda com aproximação mBJ [10], de baixo custo computacional e quem vem gerando bons resultados (mais na seção 4.2). A investigação da contribuição de Drude, do *gap* óptico e da densidade de estados calculadas mostraram boa concordância com as medidas experimentais de condutividade óptica [12, 14, 15] e a presença da transição de metal-isolante.

À temperatura ambiente,  $SrVO_3$  tem caráter metálico, estrutura cúbica com classe octaédrica  $O_h$  de perovskita tipo  $KNiF_3$  em suas fases paramagnéticas. O composto  $Sr_2VO_4$  tem caráter isolante, estrutura tetragonal com classe bipiramidal ditetragonal  $D_{4h}$  de perovskita tipo  $K_2NiF_4$  em suas fases antiferromagnéticas. Essas duas estruturas se enquadram no primeiro e último termo da série Ruddlesden-Popper [46, 96]. Esta série descreve a mudança na dimensionalidade estrutural através da fórmula 7.1:

$$R_{n+1-x}A_xM_nO_{3n+1-y}, \quad (7.1)$$

onde  $n$  pode variar de  $n = 1$  a  $n = \infty$ . O número  $x$  rege a porcentagem de íons terra-raras trivalentes  $R$  e alcalino-terrosos divalentes  $A$  no primeiro sítio para o caso de dois elementos diferentes, porém aqui neste estudo existe apenas um elemento no primeiro sítio ( $Sr$ ).  $M$  é um metal de transição que ocupa o centro dos octaedros formados pelos oxigênios, neste estudo  $M=V$  (vanádio). O fator  $y$  corresponde às vacâncias de oxigênio. A figura 7.1 mostra as diferentes dimensões estruturais dos óxidos  $SrVO_3$  ( $n = \infty$ ), com valência

nominal  $d^1$ , e  $Sr_2VO_4$  ( $n = 1$ ), com valência nominal  $d^2$ . Os caracteres magnéticos, grupos espaciais e parâmetros de rede estão listados na tabela 7.1, e as posições atômicas relativas para as estruturas são apresentados na tabela 7.2.

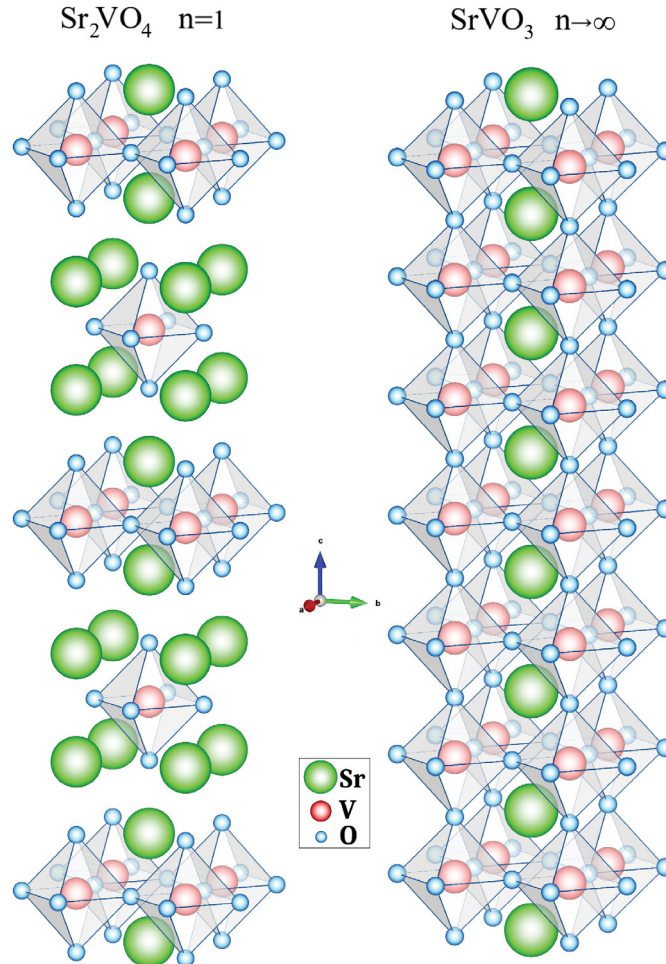


Figura 7.1: Estruturas de  $SrVO_3$  e  $Sr_2VO_4$ , com as fases de Ruddlesden-Popper descritas por:  $n = 1$  para  $Sr_2VO_4$ , e  $n = \infty$  para  $SrVO_3$ .

Tabela 7.1: Parâmetros usados para os cálculos de estrutura de banda da perovskita 3D- $SrVO_3$  e da perovskita em camadas 2D- $Sr_2VO_4$ : ordenamento magnético, onde PM descreve o caráter paramagnético e AFM o antiferromagnético; grupo espacial e parâmetros de rede.

Composto	Magnético	Grupo espacial	a; b; c [Å]
$SrVO_3$	PM	$Pm\bar{3}m^{221}$	3,84; 3,84; 3,84
$Sr_2VO_4$	AFM	$I4/mmm^{139}$	3,84; 3,84; 12,58

## 7.2 Densidade de Estados



Tabela 7.2: Posições atômicas dentro da célula unitária em  $SrVO_3$  e  $Sr_2VO_4$ .

Composto	Posições atômicas (x; y; z)
$SrVO_3$	Sr (0,50; 0,50; 0,50)
	V (0,00; 0,00; 0,00)
	O (0,50; 0,00; 0,00)
$Sr_2VO_4$	Sr (0,00; 0,00; 0,64)
	V (0,00; 0,00; 0,00)
	O1 (0,50; 0,00; 0,00)
	O2 (0,00; 0,00; 0,84)

Os resultados para a densidade dos estados de  $SrVO_3$  e  $Sr_2VO_4$  próximos ao nível de Fermi são mostrados na figura 7.2. A figura descreve a densidade dos estados principais nesta região para ambas as estruturas: Sr  $d$ , V  $d$  e O  $p$ . As energias negativas representam os estados ocupados e os estados desocupados são representados pelas energias positivas. O nível de Fermi na energia zero (linha tracejada) separa a banda de valência e a banda de condução. Os painéis superiores ( $\uparrow$ ) descrevem estados com spins majoritários e os painéis inferiores ( $\downarrow$ ) descrevem estados com spins minoritários para cada composto. Os ordenamentos magnéticos mais estáveis para  $SrVO_3$  foram paramagnéticos e antiferromagnéticos para  $Sr_2VO_4$ .

Em  $SrVO_3$  a banda de valência é formada principalmente pelas bandas O  $2p$ , de  $-7,4$  a  $-2,5$  eV, as bandas V  $3d$  cruzam o nível Fermi, de  $-0,8$  até  $+5,3$  eV, e as bandas Sr  $4d$  aparecem na banda de condução, de  $+5,5$  a  $+8,7$  eV. As bandas V  $3d$  são divididas por efeitos de campo cristalino nas sub-bandas  $t_{2g}$ , de  $-0,8$  a  $+1,4$  eV, e as largas bandas  $e_g$ , de  $+1,4$  a  $+5,3$  eV. O campo cristalino que desdobra a banda V $3d$  em  $10Dq$ , que parte do meio de  $t_{2g}$  até o meio das sub-bandas  $e_g$  tem cerca de  $2,5$  eV. Sua DOS corresponde a um estado paramagnético, porque não há desdobramentos entre os spins majoritários e minoritários, e apresenta um caráter metálico, uma vez que as bandas V  $3d$  cruzam o nível de Fermi.

A densidade de estados de  $Sr_2VO_4$  é formada principalmente pelas bandas O  $2p$ , de  $-6,5$  a  $-1,4$  eV, e as bandas V  $3d$  que estão espalhadas, cruzam o nível Fermi de  $-0,7$  a  $+6,5$  eV. Já as bandas Sr  $3d$  aparecem na banda de condução a partir de  $+6,5$  a  $+10,3$  eV. O desdobramento, que é anti simétrico, se inicia no topo da banda majoritária até o topo

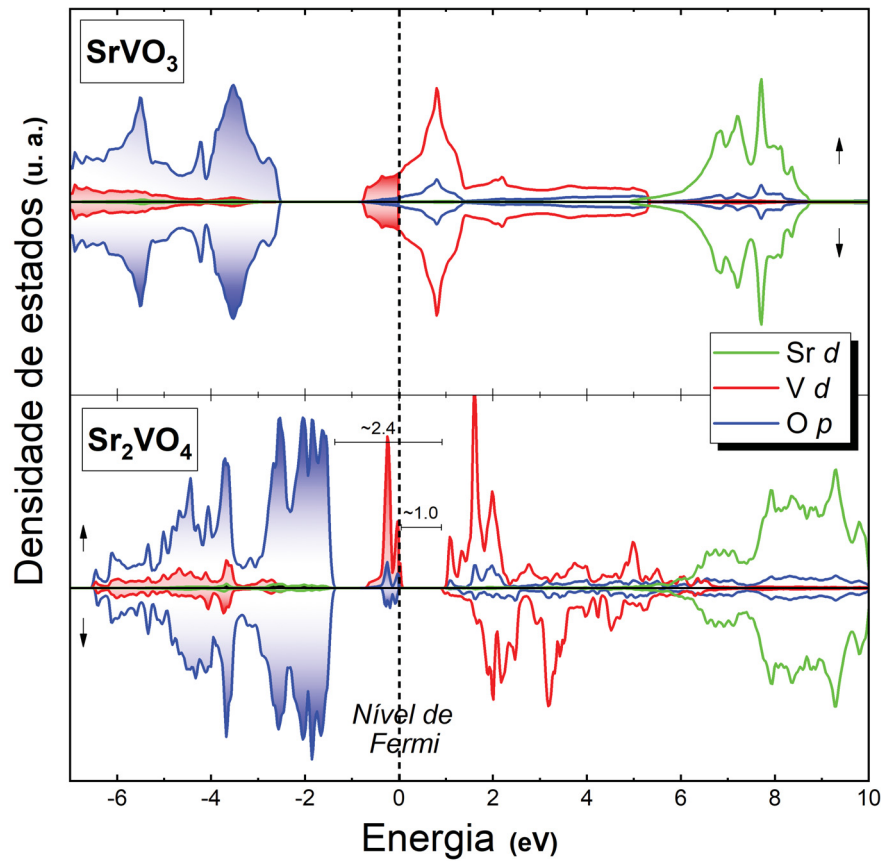


Figura 7.2: Densidade de estados (DOS) calculada de  $SrVO_3$  e  $Sr_2VO_4$ . Estão descritos as contribuições de spins majoritários e minoritários da DOS de Sr  $d$ , V  $d$  e O  $p$ , os quais são os estados predominantes nesta região

da banda minoritária V  $3d$  é de cerca de 2,2 eV, e gera um estado antiferromagnético. A mudança de dimensionalidade, de  $n = \infty$  em  $SrVO_3$  para  $n = 1$  em  $Sr_2VO_4$ , mesmo sem alterar a configuração eletrônica nominal do íon V ( $3d^1$ ), influencia o deslocamento dos planos de  $VO_2$  e isso implica no desdobramento que ocorre nas bandas de V  $3d$ . Conseqüentemente, provoca uma transição de fase metal–isolante, com um *gap* de banda notável, com cerca de 1,0 eV.

### 7.3 Condutividade Óptica

As partes real  $\epsilon_1$  e imaginária  $\epsilon_2$  calculadas da função dielétrica ( $\epsilon$ ) de  $SrVO_3$  e  $Sr_2VO_4$  são mostradas na figura 7.3. Enquanto a parte real  $\epsilon_1$  está relacionada com a refração dos compostos, a parte imaginária  $\epsilon_2$  está relacionada ao processo de absorção e conseqüentemente está diretamente relacionada à condutividade óptica  $\sigma$  (como dito

anteriormente no capítulo 3). A parte imaginária  $\varepsilon_2$  do  $SrVO_3$  apresenta um pico Drude distinto em torno de 1,0 eV. A contribuição de Drude vem de transições intra-banda cruzando o nível de Fermi, e é uma impressão digital do caráter metálico deste composto. A parte imaginária  $\varepsilon_2$  de  $Sr_2VO_4$  mostra o caráter isolante em todas as direções. E o *gap* de banda neste composto é claramente identificado pelo decaimento de  $\varepsilon_2$  em torno de 1,0 eV em  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$  e  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$  e ao redor de 3,0 eV para  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ . Através da função dielétrica também nota-se a anisotropia de  $Sr_2VO_4$  [14, 15], com perfis diferentes para  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  e  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$  ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$  e  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ ).

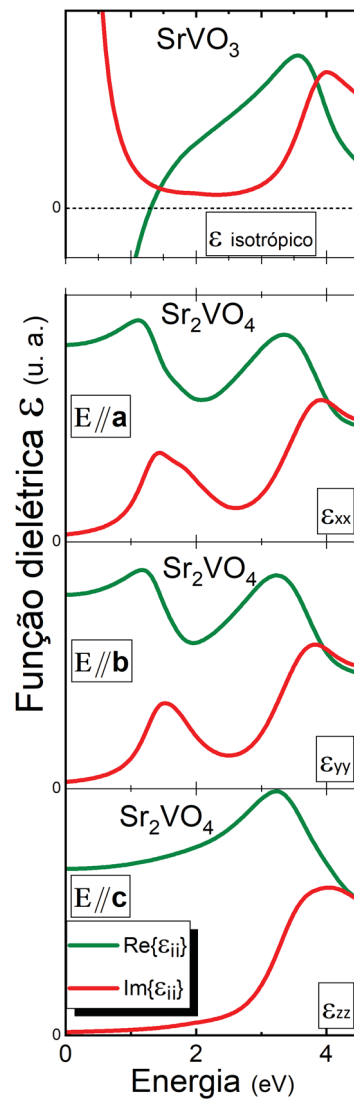


Figura 7.3: Função dielétrica calculada  $\varepsilon$  separadas em partes real  $\varepsilon_1$  e imaginária  $\varepsilon_2$  de  $SrVO_3$  e  $Sr_2VO_4$ . Os resultados para o composto  $SrVO_3$  são os mesmos em todas as direções (isotrópico). E para  $Sr_2VO_4$  os resultados foram similares em  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$  e  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ , mas diferentes para a direção  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ .

A figura 7.4 compara as condutividades ópticas experimentais e calculadas  $\sigma$  de  $SrVO_3$  e  $Sr_2VO_4$ . As condutividades ópticas calculadas (linhas sólidas) foram obtidas a partir

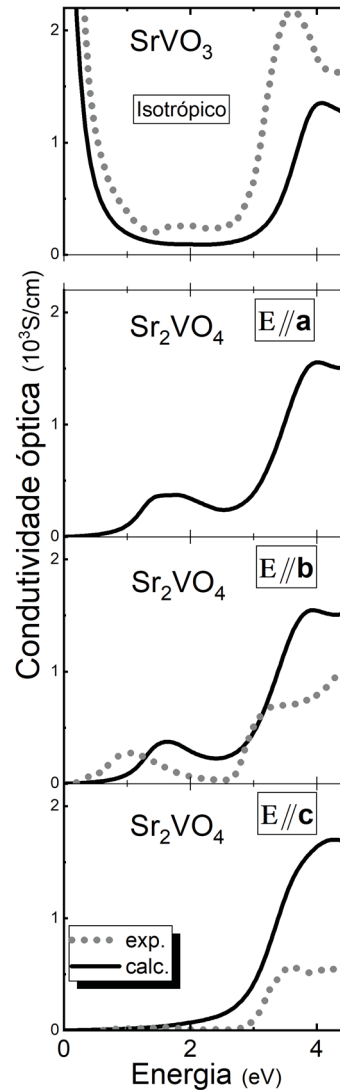


Figura 7.4: Condutividades ópticas  $\sigma$  de  $SrVO_3$  e  $Sr_2VO_4$  calculadas (linhas sólidas) e medidas (linhas pontilhadas), retiradas de Makino *et al.* [12] para  $SrVO_3$ , e Matsuno *et al.* [14, 15] para  $Sr_2VO_4$ . Os resultados de  $SrVO_3$  são os totais para todas as direções (isotrópico). E para  $Sr_2VO_4$ , os resultados foram similares em  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$  e  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ , mas diferente para a direção  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ .

das funções dielétricas calculadas. As condutividades ópticas medidas (linhas pontilhadas) foram retiradas de Makino *et al.* [12] para  $SrVO_3$ , e Matsuno *et al.* [14, 15] para  $Sr_2VO_4$ . O resultado calculado para o  $SrVO_3$  é o total para todas as direções (incluindo  $\sigma_{xy}$ ,  $\sigma_{xz}$  e  $\sigma_{yz}$ ), e está em boa concordância com os resultados experimentais que mostram o peso de Drude e as transições eletrônicas intra-banda com pico em torno de 3,6 eV (4,0 eV para o cálculo). Por outro lado, o  $\sigma$  calculado para  $Sr_2VO_4$  é caracterizado por um *gap* de banda, identificado pelo decaimento de  $\sigma$  (como em  $\epsilon_2$ ) em torno de 1,0 eV em  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$  e  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$  e cerca de 3,0 eV para  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ . O primeiro pico (cerca de 1,0 eV para o experimental e 1,6 eV para o calculado) para  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$  identifica as excitações eletrônicas entre as bandas mais baixas (LHB, da língua inglesa, *lower Hubbard band*) e mais altas (UHB, da língua

inglesa, *upper Hubbard band*) de Hubbard, e o segundo pico (em cerca de 3,3 eV para o experimental e 3,9 eV para o calculado) está associado a excitações eletrônicas entre O  $2p$  e a banda UHB. No resultado para  $\mathbf{E}||\mathbf{c}$  aparece apenas o último pico (em torno de 3,6 eV para experimental e 4,1 eV para o calculado). Os resultados calculados para  $\text{Sr}_2\text{VO}_4$  também estão de acordo com as medidas experimentais.

## 7.4 Conclusão

Em resumo, foram estudados os efeitos da mudança de dimensionalidade na estrutura eletrônica e propriedades ópticas para 3D- $\text{SrVO}_3$  ( $n \rightarrow \infty$ ) e 2D- $\text{Sr}_2\text{VO}_4$  ( $n = 1$ ) através de cálculos de DFT, usando o potencial de troca de Becke-Johnson modificado. Estes compostos apresentam uma transição de Mott controlada por dimensionalidade de  $n \rightarrow \infty$  para  $n = 1$  e isso pode ser mostrado através deste estudo. As condutividades ópticas e as funções dielétricas calculadas refletem a contribuição de Drude em  $\text{SrVO}_3$  metálico, bem como o *gap* de banda no isolante  $\text{Sr}_2\text{VO}_4$ . Os resultados calculados estão de acordo com os resultados experimentais anteriores e reproduzem a transição metal-isolante no sistema, além de mostrar o desdobramento assimétrico entre os spins majoritários e minoritários em 2D- $\text{Sr}_2\text{VO}_4$ .

Pelo bom acordo teórico-experimental, o método proposto mostra-se poderoso, gerando respostas ópticas para a caracterização eletrônica de sistemas que apresentam transição de fase metal-isolante via mudança de dimensionalidade.

## Resultados para VO<sub>2</sub>

Neste capítulo seguem os resultados que foram obtidos para o composto VO<sub>2</sub>. A importância deste estudo vem por trazer um outro meio de transição de fase metal-isolante em óxidos de vanádios, controlada pela mudança na estrutura cristalina, que passa de VO<sub>2</sub> com estrutura tetragonal e metálico para uma estrutura VO<sub>2</sub> monoclinica e isolante.

## 8.1 Parâmetros

Neste estudo foram realizados os mesmo passos que os demais resultados apresentados anteriormente, porém a grande diferença está nas estruturas abordadas para este composto. O  $VO_2$ , diferente das demais estruturas estudadas anteriormente, não apresenta estrutura do tipo perovskita, sendo assim, apresenta uma boa oportunidade para verificar a validade da metodologia para outros tipos de estruturas. A uma temperatura crítica próxima de 340 K (medidas feita por Qazilbash *et al.* [17] apresenta  $T_c$  entre 342 e 343 K), o  $VO_2$  sofre uma transição metal-isolante, que é acompanhada por uma transição estrutural de uma fase tetragonal (do tipo rutilica  $TiO_2$ , chamada de fase R) acima da temperatura crítica, para uma fase monoclinica (chamada de fase M1) abaixo da temperatura crítica [97, 98]. Desde a sua descoberta, no final da década de cinquenta, esta transição tem atraído considerável interesse por razões fundamentais e possíveis aplicações em revestimentos, sensores e dispositivos inovadores [98].

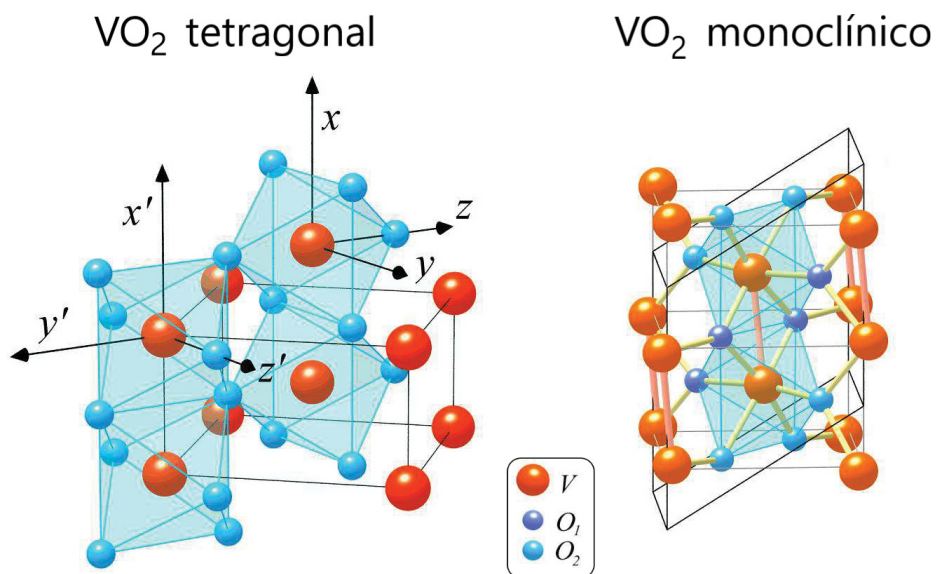


Figura 8.1: Estruturas tetragonal (à esquerda) e monoclinica (à direita) para  $VO_2$ . Figura retirada da bibliografia [16].

A modificação estrutural ocorrida através da variação da temperatura corresponde ao controle de largura de banda do tipo I (seção 2.2.1), porém, como conseqüentemente também há uma mudança de grupo espacial da estrutura, podemos chamar este controle de transição metal-isolante de controle estrutural. A figura 8.1 apresenta as estruturas tetragonal (à esquerda) e monoclinica (à direita) para  $VO_2$ . Perceba que assim como nas

perovskitas, os íons de vanádio (V<sup>4+</sup>) também estão posicionados no centro de octaedros formados por oxigênio (O<sup>2-</sup>), mas agora ligados pelas bordas e não pelos vértices dos octaedros.

O caráter magnético de VO<sub>2</sub> metálico é paramagnético [99], e o isolante tem caráter mais complexo, descrito como diamagnético [100]. A tabela 8.1 apresenta os grupos espaciais e parâmetros de rede de VO<sub>2</sub> tetragonal e monoclinico usados nos cálculos. A tabela 8.2 apresenta as posições atômicas de VO<sub>2</sub> tetragonal e monoclinico usados nos cálculos. Os dados foram os mesmos utilizados por Mossanek e Abbate [99].

Tabela 8.1: Parâmetros usados para os cálculos de estrutura de banda VO<sub>2</sub> tetragonal e monoclinico: grupo espacial, ângulos e parâmetros de rede.

Composto	Grupo espacial	$\alpha; \beta; \gamma$	a; b; c [Å]
VO <sub>2</sub> tetragonal	P4 <sub>2</sub> /mmm	90°; 90° ; 90°	4,53; 4,53; 2,87
VO <sub>2</sub> monoclinico	P2 <sub>1</sub> /c	90°; 122,56° ; 90°	5,74; 4,52; 5,37

Tabela 8.2: Posições atômicas dentro da célula unitária em VO<sub>2</sub> tetragonal e monoclinico.

Composto	Posições atômicas (x; y; z)
VO <sub>2</sub> tetragonal	V1 (0,000; 0,000; 0,000)
	V2 (0,500; 0,500; 0,500)
	O1 (0,305; 0,305; 0,000)
	O2 (0,695; 0,695; 0,000)
	O3 (0,805; 0,195; 0,500)
	O4 (0,195; 0,805; 0,500)
VO <sub>2</sub> monoclinico	V (0,233; 0,024; 0,021)
	O1 (0,882; 0,288; 0,272)
	O2 (0,601; 0,315; 0,293)

## 8.2 Densidade de Estados

Os resultados para a densidade dos estados de VO<sub>2</sub> tetragonal e VO<sub>2</sub> monoclinico próximos ao nível de Fermi são apresentados na figura 8.2. A figura descreve a densidade



dos estados  $Vd$  e  $Op$ . As energias negativas representam os estados ocupados e os estados desocupados são representados pelas energias positivas. O nível de Fermi na energia zero (linha tracejada) separa a banda de valência e a banda de condução. Os painéis superiores ( $\uparrow$ ) descrevem estados com spins majoritários e os painéis inferiores ( $\downarrow$ ) descrevem estados com spins minoritários para cada composto.

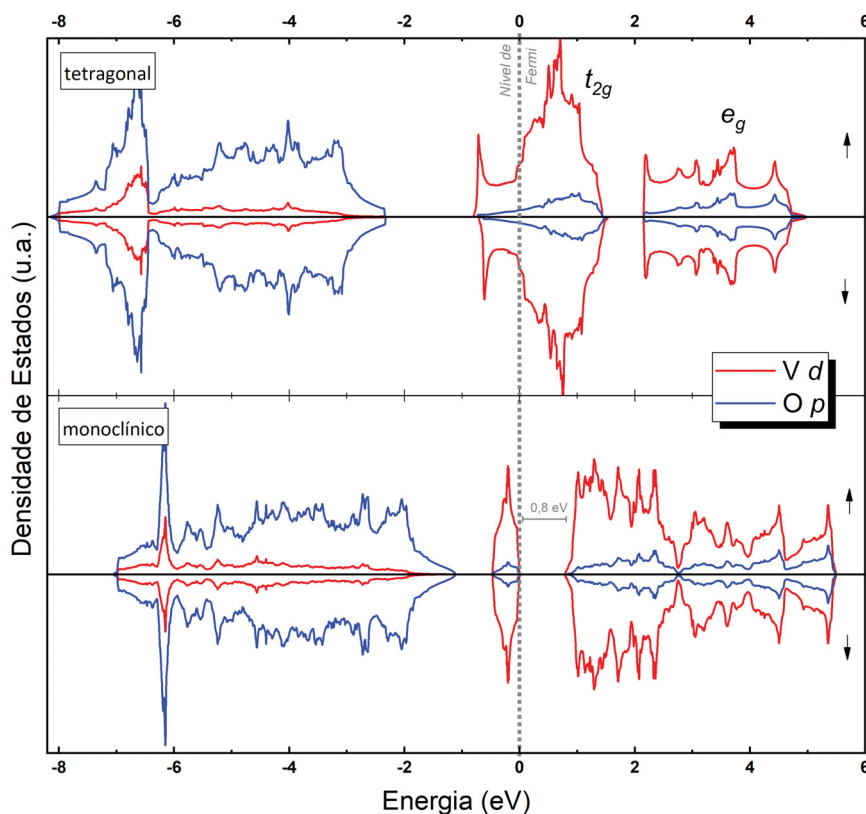


Figura 8.2: Densidades de estados (DOS) calculadas para VO<sub>2</sub> com estruturas tetragonal e monoclínica.

Em VO<sub>2</sub> tetragonal a banda de valência é formada principalmente pelas bandas O  $2p$ , de  $-8,0$  a  $-2,3$  eV, a primeira banda de V  $3d$  é a sub-banda  $t_{2g}$ , a qual cruza o nível Fermi, de  $-0,7$  até  $+1,4$  eV, e a segunda banda de V  $3d$  é a sub-banda  $e_g$ , que aparece na banda de condução, de  $+2,1$  a  $+4,8$  eV. Como explicado anteriormente, o desdobramento de V  $3d$  em sub-bandas  $t_{2g}$  e  $e_g$  é causado pelo campo cristalino. Sua DOS corresponde a um estado metálico, uma vez que a banda V  $3d$  cruza o nível de Fermi.

A densidade de estados de VO<sub>2</sub> monoclínica é formada pelas bandas O  $2p$ , de  $-7,0$  a  $-1,2$  eV, e as bandas V  $3d$  estão espalhadas de  $-0,5$  a  $+5,4$  eV. Estas bandas de V  $3d$  ( $t_{2g}$

e  $e_g$ ) não estão cortadas pelo nível de Fermi, e apresentam um *gap* de banda com cerca de 0,8 eV, e conseqüentemente resultando em um caráter isolante. Com isso, é possível notar a transição de fase metal–isolante causada pelo controle estrutural deste composto.

### 8.3 Condutividade Óptica

As medidas experimentais, assim como os cálculos da condutividade óptica (e função dielétrica) para VO<sub>2</sub> tetragonal e monoclinico, mostraram a anisotropia de VO<sub>2</sub> [17, 18, 19]. Levando em consideração que o eixo c tetragonal ( $c_t$ ) é paralelo ao eixo a monoclinico ( $a_m$ ), há uma analogia em estudar  $E \parallel c_t$  para VO<sub>2</sub> tetragonal e  $E \parallel a_m$  para VO<sub>2</sub> monoclinico. Os resultados para E perpendiculares à estes eixos não foram abordados pela falta de resultados experimentais para comparação, mas vale ressaltar que estes não apresentaram grandes diferenças.

A figura 8.3 apresenta os resultados para as funções dielétricas calculadas para cada estrutura, onde o grande interesse está na parte imaginária  $\varepsilon_2$ , que está relacionada ao processo de absorção, e conseqüentemente está diretamente relacionada à condutividade óptica  $\sigma$ . A parte imaginária  $\varepsilon_2$  apresentou os perfis esperados, com surgimento da contribuição de Drude para VO<sub>2</sub> tetragonal e sua ausência em VO<sub>2</sub> monoclinico.

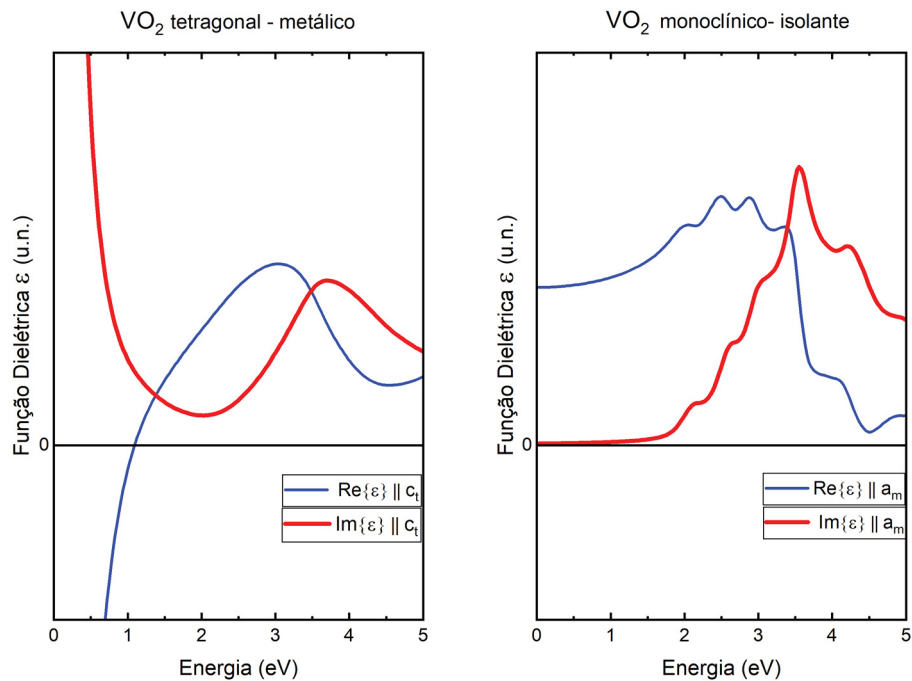


Figura 8.3: Funções dielétricas calculadas para VO<sub>2</sub> tetragonal e monoclinico.

A figura 8.4 compara as condutividades ópticas calculadas para VO<sub>2</sub> tetragonal e monoclinico com resultados experimentais obtidos através medidas em filmes de VO<sub>2</sub> de: Qazilbash *et al.*, 2007 [17], onde as medidas retiradas deste trabalho foram aquelas que estão no limiar da temperatura de transição, 342,6 K e 343 K (linhas vermelhas pontilhadas ); Qazilbash *et al.*, 2006 [18], à 295 K e 360 K (linhas verdes pontilhadas); e Okazaki *et al.* [19], à 280 K e 350 K (linhas azuis pontilhadas). As condutividades ópticas calculadas (linhas sólidas) foram obtidas a partir das funções dielétricas calculadas.

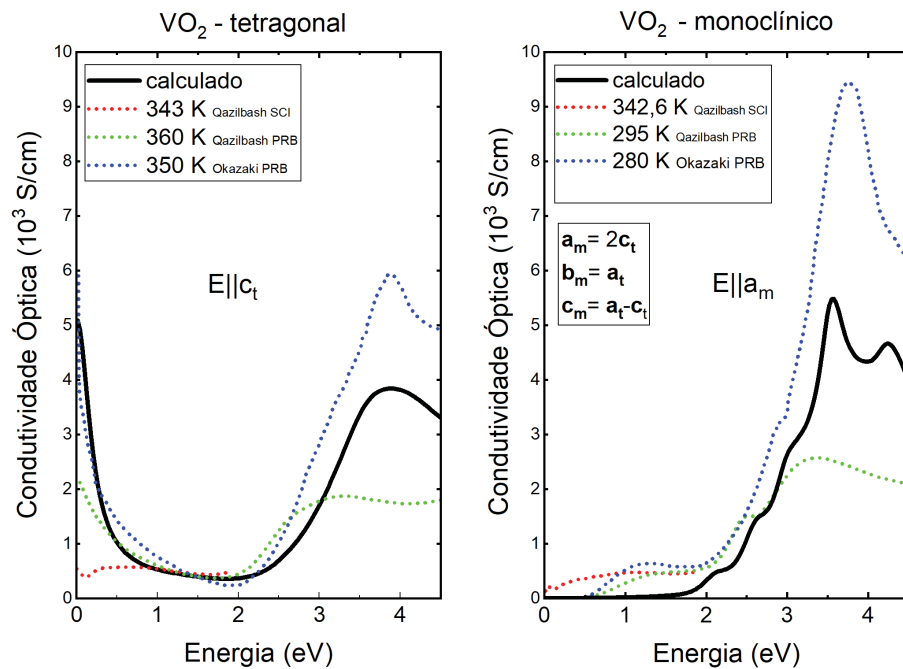


Figura 8.4: Condutividades ópticas calculadas para VO<sub>2</sub> tetragonal e monoclinico. O resultados experimetais fora retirados das bibliografias [17, 18, 19].

Analisando a figura 8.4, o resultado calculado para VO<sub>2</sub> tetragonal mostra a contribuição de Drude, que em comparação com as medidas experimentais, onde surge a partir de 343 K, mostrou-se em bom acordo. O pico aparente em torno de 4 eV pode ser caracterizado pelas transições eletrônicas  $Op-Vd$ , o qual também se mostrou em bom acordo com as medidas experimentais. No geral, o resultado calculado apresentou o caráter metálico devido a presença do pico de Drude e com bom acordo experimental. Para VO<sub>2</sub> monoclinico, o resultado calculado não apresentou a contribuição de Drude, onde tendeu à zero próximo de 1,7 eV, e os resultados experimentais por volta de 0,7 eV. O pico óptico em torno de 3,5 e 4,0 eV pode ser caracterizado pelas transições eletrônicas  $Op-Vd$  ( $Op$  ocupados –  $Vd$  desocupados). Em suma, o resultado para VO<sub>2</sub> monoclinico apresentou caráter isolante, devido a ausência do pico de Drude.

## 8.4 Conclusão

Em resumo, foram estudados os efeitos da mudança estrutural tetragonal–monoclínica na estrutura eletrônica e propriedades ópticas para VO<sub>2</sub> através de cálculos de DFT, usando o potencial de troca de Becke-Johnson modificado. Estes compostos apresentam transição metal-isolante via controle de largura de banda, ocorrido pela variação da temperatura. As condutividades ópticas e as funções dielétricas calculadas refletem a contribuição de Drude em VO<sub>2</sub> tetragonal, descrevendo o caráter metálico deste composto, bem como o *gap* de banda no VO<sub>2</sub> monoclínico, descrevendo seu caráter isolante. Mesmo sem realizar comparação direta entre medidas experimentais e calculadas, já que a metodologia de DFT utilizada não engloba temperatura, os resultados calculados se mostraram qualitativamente em bom acordo com os resultados experimentais de relevância.

## Conclusões gerais

Nesta tese foram apresentados estudos de propriedades ópticas e estrutura eletrônica em transições de fase metal-isolante em óxidos de vanádio do tipo perovskita e  $\text{VO}_2$ . Todas as estruturas estudadas se encaixam perfeitamente no regime de Mott-Hubbard ( $\Delta > U$ ). Os cálculos de estrutura de bandas, baseados na teoria do funcional da densidade, foram feitos com o pacote computacional *WIEN2k*. A aproximação utilizada para o potencial de troca foi a de Becke-Johnson modificada. Juntamente com metodologia computacional utilizada, foram realizadas também as individualizações das posições atômicas nas celas para realização dos cálculos. Tanto o uso do potencial mBJ quanto as individualizações das posições atômicas, fizeram com que a necessidade de utilizar super-células e conseqüentemente, altos custos computacionais, fossem afastadas.

O cálculo das propriedades ópticas de óxidos de vanádio para a visualização de transições metal-isolante foi o principal objetivo. Dentre os compostos estudados, foi observado para  $R\text{VO}_3$  ( $R = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{La}$  e  $\text{Y}$ ) uma transição metal-isolante em função da substituição química total no sítio  $R$ . Em particular, a DOS de  $\text{SrVO}_3\text{-CaVO}_3$  corresponde a um metal paramagnético, enquanto que  $\text{LaVO}_3\text{-YVO}_3$  corresponde a um caráter isolante antiferromagnético. O principal mecanismo da transição metal-isolante na série é o preenchimento de bandas, de  $3d^1$  em  $\text{SrVO}_3\text{-CaVO}_3$ , para  $3d^2$  em  $\text{LaVO}_3\text{-YVO}_3$ . No entanto, o estreitamento da banda, devido à distorção ortorrômbica e o desdobramento dos spins, devido ao ordenamento magnético, também pode desempenhar um papel. A condutividade óptica calculada  $\sigma$  está de acordo com os resultados experimentais. Os resultados exibem o pico Drude em  $\text{SrVO}_3\text{-CaVO}_3$  e reproduzem a abertura do *gap* de banda em  $\text{LaVO}_3\text{-YVO}_3$ .

Para a série  $Y_{1-x}Ca_xVO_3$  ( $x = 0,00..1,00$ ), foi observado que o principal mecanismo da transição metal–isolante é o controle de largura de banda através da modificação da média do raio iônico no primeiro sítio. O fato de  $CaVO_3$  apresentar resultados metálicos, e no decorrer da série, gradualmente mudar para isolante em  $YVO_3$ , provavelmente se deve a uma menor correlação de elétrons, ou seja, menor relação  $U/W$ . Existem vários fatores que podem desempenhar papel na diminuição da largura da banda  $W$ . A covalência V–O aumentará devido a uma distância menor de V–O e uma diminuição da distorção ortorrômbica ao ir de  $YVO_3$  para  $CaVO_3$ . As condutividades ópticas refletiram contribuição de Drude em  $CaVO_3$  e um *gap* óptico em  $YVO_3$ . Para as estruturas intermediárias, a contribuição de Drude fica mais clara a partir de  $x = 0,75$  (o passo sucessor de 0,50), que mostra um bom acordo com as medidas experimentais de condutividade de Kasuya *et al.* [11] e absorção de raio-X de oxigênio  $1s$  de H. F. Pen *et al.* [86], as quais mostram pico de Drude a partir de  $x = 0,60$  (o passo sucessor de 0,50). O pico óptico O  $2p$ –V  $3d$  se move para a esquerda no decorrer da série. Isto pode ser decorrente do controle de largura de banda, causada pela substituição química, influenciando uma proximidade da banda de condução com o nível de Fermi. A condutividade óptica é uma ferramenta poderosa para estudar as transições metal–isolante em óxidos de vanádio. Em particular, o peso de Drude pode ser usado para caracterizar o estado metálico, e o valor do *gap* de banda pode ser estimado na fase isolante.

Para a série de Ruddlesden-Poppe  $Sr_{n+1}V_nO_{3n+1}$  ( $n = 1$  e  $n \rightarrow \infty$ ) foram estudados os efeitos da mudança de dimensionalidade na estrutura eletrônica e nas propriedades ópticas para 3D– $SrVO_3$  ( $n \rightarrow \infty$ ) e 2D– $Sr_2VO_4$  ( $n = 1$ ) através de cálculos de DFT, usando o potencial de troca de Becke-Johnson modificado. Estes compostos apresentam uma transição de Mott controlada por dimensionalidade de  $n \rightarrow \infty$  para  $n = 1$  e isso pode ser mostrado através deste estudo. As condutividades ópticas e as funções dielétricas calculadas refletem a contribuição de Drude em  $SrVO_3$  metálico, bem como o *gap* de banda no isolante  $Sr_2VO_4$ . Os resultados calculados estão de acordo com os resultados experimentais anteriores e reproduzem a transição metal–isolante no sistema, além de mostrar o assimétrico entre os spins majoritários e minoritários em 2D– $Sr_2VO_4$ .

No estudo para  $VO_2$  foi possível notar a conexão entre mudança no grupo espacial e transição de fase metal–isolante, com  $VO_2$  monoclinico tendendo ao caráter isolante, e  $VO_2$  tetragonal ao caráter metálico. Este estudo mostrou que a metodologia não é válida

apenas para estruturas cristalinas do tipo perovskita, e pode ser estendida para diferentes estruturas cristalinas que apresentam transição de fase metal-isolante.

Em resumo, o potencial de troca de Becke-Johnson modificado se mostrou bem adequado para estudar estes compostos. Este método fornece bons resultados com baixo custo computacional. A condutividade óptica se comprovou uma ferramenta poderosa para estudar as transições metal–isolante em óxidos de vanádio. Em particular, o peso de Drude pode ser usado para caracterizar o estado metálico, e o valor do *gap* de banda pode ser estimado na fase isolante. O estudo de transições metal–isolante induzidas por outros meios que não foram estudados neste trabalho, como a variação da pressão em  $V_2O_3$ , são desejáveis para avaliar a validade desta abordagem para diferentes tipos de induções que gerem transições metal–isolante.

## Referências Bibliográficas

- [1] University of Tokyo Atsushi Fujimori. Department of Physics. Lectures on strongly correlated systems using synchrotron radiation: Basics to frontiers. Acesso em: 8 de maio de 2017.
- [2] G. Czjzek, J. Fink, H. Schmidt, G. Krill, M.F. Lapierre, P. Panissod, F. Gautier, and C. Robert. An investigation of magnetic structures and phase transitions in  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  by  $^{61}\text{Ni}$ -Mossbauer spectroscopy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 3(1):58 – 60, 1976.
- [3] J. A. Wilson and G. D. Pitt. Metal-insulator transition in  $\text{NiS}_2$ . *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 23(186):1297–1310, 1971.
- [4] Masatoshi Imada, Atsushi Fujimori, and Yoshinori Tokura. Metal-insulator transitions. *Rev. Mod. Phys.*, 70:1039–1263, Oct 1998.
- [5] Electronic structure of metallic oxides: Band-gap closure and valence control. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 53(12):1595 – 1602, 1992. Special Issue Electronic Structure and Fermiology of High-T.
- [6] M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, K. Ishida, and Y. Kitaoka. Observation of a Spin Gap in  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$  Comprising Spin- Quasi-1D Two-Leg Ladders. *Phys. Rev. Lett.*, 73:3463–3466, Dec 1994.
- [7] R. J. O. Mossaneck. *Estrutura Eletrônica e Transição de Fase Metal-Isolante em Óxidos de Vanádio*. Tese de doutorado em Física - UFPR, 2010.



- [8] Neil W Ashcroft and N David Mermin. *Física do estado sólido*. Cengage Learning, 2011.
- [9] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz. *WIEN2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001.
- [10] Fabien Tran and Peter Blaha. Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential. *Phys. Rev. Lett.*, 102:226401, Jun 2009.
- [11] M. Kasuya, Y. Tokura, T. Arima, H. Eisaki, and S. Uchida. Optical spectra of  $Y_{1-x}Ca_xVO_3$ : Change of electronic structures with hole doping in Mott-Hubbard insulators. *Phys. Rev. B*, 47:6197–6202, Mar 1993.
- [12] H. Makino, I. H. Inoue, M. J. Rozenberg, I. Hase, Y. Aiura, and S. Onari. Bandwidth control in a perovskite-type  $3d^1$ -correlated metal  $Ca_{1-x}Sr_xVO_3$ . II. Optical spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 58:4384–4393, Aug 1998.
- [13] Taka hisa Arima and Yoshinori Tokura. Optical Study of Electronic Structure in Perovskite-Type  $RMO_3$  ( $R = La, Y$ ;  $M=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ ). *J. Phys. Soc. Jpn.*, 64(7):2488–2501, 1995.
- [14] J. Matsuno, Y. Okimoto, M. Kawasaki, and Y. Tokura. Synthesis and electronic structure of epitaxially stabilized  $Sr_{2x}La_xVO_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) thin films. *Applied Physics Letters*, 82(2):194–196, 2003.
- [15] J. Matsuno, Y. Okimoto, M. Kawasaki, and Y. Tokura. Variation of the Electronic Structure in Systematically Synthesized  $Sr_2MO_4$  ( $M = Ti, V, Cr, Mn, \text{ and } Co$ ). *Phys. Rev. Lett.*, 95:176404, Oct 2005.
- [16] V. Eyert. *Annalen der Physik*, 11(9):650–704, 2002.
- [17] M. M. Qazilbash, M. Brehm, Byung-Gyu Chae, P.-C. Ho, G. O. Andreev, Bong-Jun Kim, Sun Jin Yun, A. V. Balatsky, M. B. Maple, F. Keilmann, Hyun-Tak Kim, and D. N. Basov. Mott Transition in  $VO_2$  Revealed by Infrared Spectroscopy and Nano-Imaging. *Science*, 318(5857):1750–1753, 2007.

- [18] M. M. Qazilbash, K. S. Burch, D. Whisler, D. Shrekenhamer, B. G. Chae, H. T. Kim, and D. N. Basov. Correlated metallic state of vanadium dioxide. *Phys. Rev. B*, 74:205118, Nov 2006.
- [19] K. Okazaki, S. Sugai, Y. Muraoka, and Z. Hiroi. Role of electron-electron and electron-phonon interaction effects in the optical conductivity of VO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, 73:165116, Apr 2006.
- [20] Elbio Dagotto. Correlated electrons in high-temperature superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 66:763–840, Jul 1994.
- [21] J. M. D. Coey, M. Viret, L. Ranno, and K. Ounadjela. Electron localization in mixed-valence manganites. *Phys. Rev. Lett.*, 75:3910–3913, Nov 1995.
- [22] J. M. D. Coey, M. Viret, and S. von Molnár. Mixed-valence manganites. *Advances in Physics*, 48(2):167–293, 1999.
- [23] Thomas Wolfram and Sinasi Ellialtioglu. *Electronic and Optical Properties of d-Band Perovskites*. Cambridge University Press, 2006.
- [24] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [25] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996.
- [26] John P. Perdew, Adrienn Ruzsinszky, Gábor I. Csonka, Oleg A. Vydrov, Gustavo E. Scuseria, Lucian A. Constantin, Xiaolan Zhou, and Kieron Burke. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 100:136406, Apr 2008.
- [27] E. Engel and S. H. Vosko. Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations. *Phys. Rev. B*, 47:13164–13174, May 1993.
- [28] MA Pena and JLG Fierro. Chemical structures and performance of perovskite oxides. *Chemical reviews*, 101(7):1981–2018, 2001.

- [29] V. M. Skr. Nor. Viedenk.-Akad. Goldschmidt. Skr. nor. viedenk.-akad. *Kl. I: Mater.-Naturvidensk.*, (8), 1926.
- [30] F. S. Galasso. Perovskites and high  $t$  superconductors, gordon & breach, 1990.
- [31] Helen D Megaw. Crystal structure of double oxides of the perovskite type. *Proceedings of the Physical Society*, 58(2):133, 1946.
- [32] H. Bethe. Termaufspaltung in kristallen. *Annalen der Physik*, 395(2):133–208.
- [33] J. H. Van Vleck. The theory of electronic and magnetic susceptibility, 1932.
- [34] William L Jolly and William Lee Jolly. *Modern inorganic chemistry*, volume 436. McGraw-Hill New York, 1991.
- [35] Per-Olov Löwdin. Quantum theory of many-particle systems. iii. extension of the hartree-fock scheme to include degenerate systems and correlation effects. *Phys. Rev.*, 97:1509–1520, Mar 1955.
- [36] Hubbard J.J. Hubbard and F. R. S. Flowers Brian Hilton B. H. Flowers. Electron correlations in narrow energy bands. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 276(1365):238–257, 1963.
- [37] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, and J. W. Allen. Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds. *Phys. Rev. Lett.*, 55:418–421, Jul 1985.
- [38] H. Eschrig. N. f. mott metal-insulator transition. taylor & francis, london 1990,  $\tilde{A}$ — + 286 pages, 166 figures, isbn 0-85066-783-6. *Crystal Research and Technology*, 26(6):788–788, 1991.
- [39] J. B. Torrance, P. Lacorre, A. I. Nazzal, E. J. Ansaldo, and Ch. Niedermayer. Systematic study of insulator-metal transitions in perovskites  $\text{rni}_3$  ( $r=\text{pr,nd,sm,eu}$ ) due to closing of charge-transfer gap. *Phys. Rev. B*, 45:8209–8212, Apr 1992.
- [40] J. A; Edited by P. P. Edwards Wilson and C. N. R. Rao. The metallic and nonmetallic states of matter. 1985.
- [41] M. Marezio, J. P. Remeika, and P. D. Dernier. The crystal chemistry of the rare earth orthoferrites. *Acta Crystallographica Section B*, 26(12):2008–2022, Dec 1970.

- [42] David A. MacLean, Hok-Nam Ng, and J.E. Greedan. Crystal structures and crystal chemistry of the retio<sub>3</sub> perovskites: Re = la, nd, sm, gd, y. *Journal of Solid State Chemistry*, 30(1):35 – 44, 1979.
- [43] Y. Okimoto, T. Katsufuji, Y. Okada, T. Arima, and Y. Tokura. Optical spectra in (la,y)tio<sub>3</sub>: Variation of mott-hubbard gap features with change of electron correlation and band filling. *Phys. Rev. B*, 51:9581–9588, Apr 1995.
- [44] Y. Tokura. Metal-insulator phenomena in 3d transition metal oxides. *Physica C: Superconductivity*, 235-240:138 – 141, 1994.
- [45] Y. Tokura, Y. Okimoto, S. Yamaguchi, H. Taniguchi, T. Kimura, and H. Takagi. Thermally induced insulator-metal transition in laco<sub>3</sub>: a view based on the mott transition. *Phys. Rev. B*, 58:R1699–R1702, Jul 1998.
- [46] S. N. Ruddlesden and P. Popper. New compounds of the K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> type. *Acta Crystallographica*, 10(8):538–539, Aug 1957.
- [47] J. G. Bednorz and K. A. Müller. Possible hightc superconductivity in the baâ<sup>^</sup>’laâ<sup>^</sup>’cuâ<sup>^</sup>’o system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 64(2):189–193, Jun 1986.
- [48] RJ Cava, B Batlogg, RB Van Dover, JJ Krajewski, JV Waszczak, RM Fleming, WF Peck Jr, LW Rupp Jr, P Marsh, ACWP James, et al. Superconductivity at 60 k in la<sub>2</sub>-xsrxcacu<sub>2o6</sub>: the simplest double-layer cuprate. *Nature*, 345(6276):602, 1990.
- [49] Ayumi Nozaki, Hiroshi Yoshikawa, Takahiro Wada, H. Yamauchi, and Shoji Tanaka. Layered perovskite compounds Sr<sub>n+1</sub>V<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub> (n=1, 2, 3, and ∞). *Phys. Rev. B*, 43:181–185, Jan 1991.
- [50] E. Dagotto, J. Riera, and D. Scalapino. Superconductivity in ladders and coupled planes. *Phys. Rev. B*, 45:5744–5747, Mar 1992.
- [51] TM Rice. Tm rice, s. gopalan, and m. sigrist, europhys. lett. 23, 445 (1993). *Europhys. Lett.*, 23:445, 1993.

- [52] Z. Hiroi, M. Azuma, M. Takano, and Y. Bando. A new homologous series  $\text{Sr}_{n1}\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n}$  found in the  $\text{SrOCuO}$  system treated under high pressure. *Journal of Solid State Chemistry*, 95(1):230 – 238, 1991.
- [53] Z Hiroi and M Takano. Absence of superconductivity in the doped antiferromagnetic spin-ladder compound  $(\text{La, Sr})\text{CuO}_{2.5}$ . *Nature*, 377(6544):41, 1995.
- [54] Masatomo Uehara, Takashi Nagata, Jun Akimitsu, Hiroki Takahashi, Nobuo Môri, and Kyoichi Kinoshita. Superconductivity in the ladder material  $\text{sr}_{0.4}\text{ca}_{1.3}\text{cu}_{2.4}\text{o}_{4.184}$ . *Journal of the Physical Society of Japan*, 65(9):2764–2767, 1996.
- [55] P. Bordet, C. Chailout, M. Marezio, Q. Huang, A. Santoro, S-W. Cheong, H. Takagi, C.S. Oglesby, and B. Batlogg. Structural aspects of the crystallographic-magnetic transition in  $\text{lavo}_3$  around 140 k. *Journal of Solid State Chemistry*, 106(2):253 – 270, 1993.
- [56] Hoan C. Nguyen and John B. Goodenough. Localized-itinerant electronic transition in the perovskite system  $\text{la}_{1-x}\text{ca}_x\text{vo}_3$ . *Phys. Rev. B*, 52:8776–8787, Sep 1995.
- [57] I. H. Inoue, O. Goto, H. Makino, N. E. Hussey, and M. Ishikawa. Bandwidth control in a perovskite-type  $3d^1$ -correlated metal  $\text{ca}_{1-x}\text{sr}_x\text{vo}_3$ . i. evolution of the electronic properties and effective mass. *Phys. Rev. B*, 58:4372–4383, Aug 1998.
- [58] Y Ren, TTM Palstra, DI Khomskii, E Pellegrin, AA Nugroho, AA Menovsky, and GA Sawatzky. Temperature-induced magnetization reversal in a  $\text{yvo}_3$  single crystal. *Nature*, 396(6710):441, 1998.
- [59] Giuliano Augustus Pavan Ribeiro. As propriedades magnéticas da matéria: um primeiro contato. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 22(3), 2000.
- [60] Claudia Ambrosch-Draxl and Jorge O. Sofo. Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method. *Comput. Phys. Commun.*, 175(1):1 – 14, jul 2006.
- [61] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College, Philadelphia, 1976.

- [62] Kramers H. A. “la diffusion de la lumière par les atomes,”. *Atti Cong. Intern. Fisica, (Transactions of Volta Centenary Congress) Como*, 2:545, 1927.
- [63] de L. Kronig R. “on the theory of the dispersion of x-rays,”. *J. Opt. Soc. Am.*, 12:547, 1926.
- [64] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [65] Sistema Maxwell PUC-Rio. Conteúdo didático: Teoria do Funcional da Densidade. Acesso em: 15 de março de 2017.
- [66] R. J. O. Mossaneck. *Estrutura Eletrônica e Transição de Fase Metal-Isolante no Composto VO<sub>2</sub>*. Dissertação de mestrado em Física - UFPR, 2007.
- [67] Fabien Tran, Peter Blaha, and Karlheinz Schwarz. Band gap calculations with becke–johnson exchange potential. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(19):196208, 2007.
- [68] Karlheinz Schwarz. Dft calculations of solids with lapw and wien2k. *Journal of Solid State Chemistry*, 176(2):319 – 328, 2003. Special issue on The Impact of Theoretical Methods on Solid-State Chemistry.
- [69] O. Krogh Andersen. Linear methods in band theory. *Phys. Rev. B*, 12:3060–3083, Oct 1975.
- [70] Elisabeth Sjöstedt, Lars Nordström, and DJ Singh. An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. *Solid State Commun.*, 114(1):15–20, 2000.
- [71] K. Schwarz, P. Blaha, and G.K.H. Madsen. Electronic structure calculations of solids using the wien2k package for material sciences. *Computer Physics Communications*, 147(1):71 – 76, 2002. Proceedings of the Europhysics Conference on Computational Physics Computational Modeling and Simulation of Complex Systems.
- [72] J. C. Slater. Wave functions in a periodic potential. *Phys. Rev.*, 51:846–851, May 1937.
- [73] Vladimir I. Anisimov, Jan Zaanen, and Ole K. Andersen. Band theory and mott insulators: Hubbard u instead of stoner i. *Phys. Rev. B*, 44:943–954, Jul 1991.

- [74] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyżyk, and G. A. Sawatzky. Density-functional theory and nio photoemission spectra. *Phys. Rev. B*, 48:16929–16934, Dec 1993.
- [75] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen. Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in mott-hubbard insulators. *Phys. Rev. B*, 52:R5467–R5470, Aug 1995.
- [76] Jochen Heyd, Juan E. Peralta, Gustavo E. Scuseria, and Richard L. Martin. Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the heyd-scuseria-ernzerhof screened hybrid functional. *The Journal of Chemical Physics*, 123(17):174101, 2005.
- [77] Jochen Heyd, Gustavo E. Scuseria, and Matthias Ernzerhof. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential. *The Journal of Chemical Physics*, 118(18):8207–8215, 2003.
- [78] J. C. Slater. *The Self-Consistent Field for Molecules and Solids: Quantum Theory of Molecules and Solids*, volume 4. McGraw-Hill, 1974.
- [79] Wilfried G. Aulbur, Lars Jönsson, and John W. Wilkins. Quasiparticle calculations in solids. volume 54 of *Solid State Physics*, pages 1 – 218. Academic Press, 2000.
- [80] A. D. Becke and M. R. Roussel. Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model. *Phys. Rev. A*, 39:3761–3767, Apr 1989.
- [81] Axel D. Becke and Erin R. Johnson. A simple effective potential for exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 124(22):221101, 2006.
- [82] Robert Abt, Claudia Ambrosch-Draxl, and Peter Knoll. Optical response of high temperature superconductors by full potential LAPW band structure calculations. *Physica B*, 194-196:1451 – 1452, 1994.
- [83] Koichi Momma and Fujio Izumi. *VESTA3* for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6):1272–1276, Dec 2011.
- [84] J. Fujioka, S. Miyasaka, and Y. Tokura. Doping Variation of Orbitaly Induced Anisotropy in the Electronic Structure of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ . *Phys. Rev. Lett.*, 97:196401, Nov 2006.

- [85] J. Fujioka, S. Miyasaka, and Y. Tokura. Doping variation of anisotropic charge and orbital dynamics in  $Y_{1-x}Ca_xVO_3$ : Comparison with  $La_{1-x}Sr_xVO_3$ . *Phys. Rev. B*, 77:144402, Apr 2008.
- [86] H. F. Pen, M. Abbate, A. Fujimori, Y. Tokura, H. Eisaki, S. Uchida, and G. A. Sawatzky. Electronic structure of  $Y_{1-x}Ca_xVO_3$  studied by high-energy spectroscopies. *Phys. Rev. B*, 59:7422–7432, Mar 1999.
- [87] Zhong Fang, Naoto Nagaosa, and Kiyoyuki Terakura. Anisotropic optical conductivities due to spin and orbital ordering in  $LaVO_3$  and  $YVO_3$ : First-principles studies. *Phys. Rev. B*, 67:035101, Jan 2003.
- [88] R J O Mossaneck, M Abbate, P T Fonseca, A Fujimori, H Eisaki, S Uchida, and Y Tokura. Optical conductivity and x-ray absorption spectra of the Mott-Hubbard compounds  $RVO_3$  ( $R = Sr, Ca, La, \text{ and } Y$ ). *Phys. Rev. B*, 80(19):195107, November 2009.
- [89] Jan M. Tomczak, Michele Casula, Takashi Miyake, Ferdi Aryasetiawan, and Silke Biermann. Combined gw and dynamical mean-field theory: Dynamical screening effects in transition metal oxides. *EPL (Europhysics Letters)*, 100(6):67001, 2012.
- [90] I. A. Nekrasov, N. S. Pavlov, and M. V. Sadovskii. Consistent LDA' + DMFT approach to the electronic structure of transition metal oxides: Charge transfer insulators and correlated metals. *J. Exp. Theor. Phys.*, 116(4):620–634, Apr 2013.
- [91] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996.
- [92] A. V. Mahajan, D. C. Johnston, D. R. Torgeson, and F. Borsa. Magnetic properties of  $LaVO_3$ . *Phys. Rev. B*, 46:10966–10972, Nov 1992.
- [93] M. Reehuis, C. Ulrich, P. Pattison, B. Ouladdiaf, M. C. Rheinstädter, M. Ohl, L. P. Regnault, M. Miyasaka, Y. Tokura, and B. Keimer. Neutron diffraction study of  $YVO_3$ ,  $NdVO_3$ , and  $TbVO_3$ . *Phys. Rev. B*, 73:094440, Mar 2006.
- [94] Yoshiki Imai, Igor Solovyev, and Masatoshi Imada. Electronic structure of strongly correlated systems emerging from combining path-integral renormalization group with the density-functional approach. *Phys. Rev. Lett.*, 95:176405, Oct 2005.



- [95] R Arita, A Yamasaki, K Held, J Matsuno, and K Kuroki. Design of a  $d^1$ -analogue of cuprates:  $\text{Sr}_2\text{VO}_4$  and  $\text{Ba}_2\text{VO}_4$  under pressure. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(36):365204, 2007.
- [96] S. N. Ruddlesden and P. Popper. The compound  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  and its structure. *Acta Crystallographica*, 11(1):54–55, Jan 1958.
- [97] F. J. Morin. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature. *Phys. Rev. Lett.*, 3:34–36, Jul 1959.
- [98] D. Schultze. W. Brückner, H. Oppermann, W. Reichelt, J. I. Terukow, F. A. Tschudnowski, E. Wolf. Vanadiumoxide: Darstellung, Eigenschaften, Anwendungen: Akademie-Verlag, Berlin, 1983 XII + 252 Seiten, 159 Abbildungen, 39 Tabellen. Preis: DDR: 40, — M. *Crystal Research and Technology*, 19(3):392–392, 1984.
- [99] R J O Mossaneck and M Abbate. Optical response of metallic and insulating  $\text{VO}_2$  calculated with the LDA approach. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(34):346225, jul 2007.
- [100] V. M. Bermudez, R. T. Williams, J. P. Long, R. K. Reed, and P. H. Klein. Photoemission study of hydrogen adsorption on vanadium dioxide near the semiconductor-metal phase transition. *Phys. Rev. B*, 45:9266–9271, Apr 1992.
- [101] International Union of Pure and Applied Chemistry. Compendium of Chemical Terminology - Gold Book version 2.3.3. Acesso em: 17 de abril de 2017.

## Definições Básicas

**Bandas de energia:** Bandas de energia são regiões onde se concentram determinadas densidades de estados eletrônicos.

**Campo cristalino:** O campo cristalino é o campo elétrico presente em uma disposição de um íon central (geralmente um metal de transição) e os ligantes (cargas negativas ou dipolos) ao seu redor. Esta interação eletrostática, metal-ligante, remove parcialmente a degeneração dos cinco orbitais  $d$ , que existem no íon metálico isolado, ocasionando o desdobramento destes orbitais em conjuntos com diferentes energias mais altas e mais baixas.

**Carga limitada:** A carga limitada (ou ligada) é restrita por forças de restauração e pode ser deslocada (“polarizada”) apenas para uma nova posição de equilíbrio na atuação de um campo elétrico.

**Carga livre:** A carga livre é uma carga elétrica que se move livremente enquanto um campo elétrico atua.

**Condutividade óptica:** Condutividade óptica é mais conhecida como condutividade elétrica, porém na área de materiais fortemente correlacionados é utilizado o termo condutividade óptica devido o aspecto de como são realizadas medidas experimentais, por meio de diferentes tipos de fontes de luz. A condutividade óptica é capacidade que um material possui em conduzir corrente elétrica, ela é inversamente proporcional a resistividade.

**Condutor (metal):** Em um Condutor (metal) os elétrons não preenchem todos os estados possíveis da banda de valência e por isso a condução ocorre na banda de valência. Num metal o nível de Fermi está localizado na banda de valência.

**Contribuição de Drude:** A contribuição (pico ou peso) de Drude é a contribuição que surge na condutividade óptica (e na parte imaginária da função dielétrica) quando a energia tende a zero. Esta contribuição simboliza transições intrabanda na banda que é cortada pelo nível de Fermi em compostos metálicos. Pelo fato de não existir uma banda cortada pelo nível de Fermi quando o caráter da densidade de estados é isolante, esta contribuição não aparece para isolantes.

**Densidade de Estados:** Densidade de estados é a quantidade de estados eletrônicos que ocupam determinada faixa (nível) de energia.

**Estrutura cristalina:** A estrutura cristalina está relacionado à organização dos átomos de forma geométrica. A porção mínima de átomos organizados chama-se célula unitária, a qual se repete formando a estrutura completa do composto. Existem 7 sistemas cristalinos: cúbico, tetragonal, ortorrômbico, monoclinico, triclinico, hexagonal, e romboédrico.

**Função dielétrica:** A função dielétrica representa, assim como a condutividade óptica, a resposta ao campo elétrico aplicado.

**Gap de banda:** *Gap* de banda é um intervalo entre as bandas de energia, e é o que distingue um composto com caráter metálico (condutor) de outro com caráter isolante.

**Grupo espacial:** Os grupos espaciais, resumidamente são sub-sistemas dos sistemas cristalinos. Existem dezenas de grupos espaciais, e esses arranjos são amplamente estudados na área de cristalografia.

**Isolante:** Isolantes possuem elétrons que preenchem todos os estados possíveis da

banda de valência e por isso a condução NÃO ocorre na banda de valência. Um semicondutor difere de um isolante pelo tamanho do gap de energia.

**Metais de transição:** Os metais de transição ou elementos de transição são definidos pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry* - União Internacional de Química Pura e Aplicada) como “*Um elemento cujo átomo possui um subnível d incompleto ou que possa vir a formar cátions com um subnível d incompleto*” e são representados na tabela periódica pelo bloco B (grupo 3 ao 12) [101].

**Nível de energia de Fermi:** Nível de energia de Fermi é definido como o nível de energia abaixo do qual todos os estados de energia estão ocupados a  $0K$ .

**Parâmetros de rede:** Os parâmetros de rede são os eixos **a**, **b** e **c** (os ângulos entre estes eixos são denominados  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ) que formam um base tridimensional para descrever células unitárias e conseqüentemente as estrutura cristalinas.

**Posições atômicas:** As posições atômicas são as coordenadas (x,y,z) de cada átomo dentro de uma célula unitária.

**Resistividade:** A resistividade elétrica é uma medida da oposição de um material ao fluxo de corrente elétrica. Quanto mais baixa for a resistividade mais facilmente o material permite a passagem de corrente elétrica, e quanto mais alta, mais difícil será a passagem de corrente elétrica.

**Semicondutor:** Semicondutores são materiais cristalinos de condutividade elétrica (e resistividade) intermediária entre condutores e isolantes, os quais, dependendo das mudanças estruturais aplicadas, podem assumir características ora metálicas, ora isolantes.

**Susceptibilidade:** A susceptibilidade representa, de forma análoga a função dielétrica, a resposta ao campo magnético aplicado.

## Produções

S. Domenech e M. Abbate. Poster: *Electronic structure and optical conductivity for transition metal oxides  $RVO_3$  ( $R = Sr, Ca, La, Y$ ) by density functional theory calculations*. XL Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada. Armação dos Búzios, RJ. 27 a 31 de agosto, 2017.

S. Domenech e M. Abbate. Poster: *Band gap and Drude weight in the  $RVO_3$  series ( $R = Sr, Ca, La, Y$ ) series by DTF calculations*. I Workshop do Programa de Pós-Graduação em Física. Pós-Graduação em Física UFPR, Curitiba. 21 a 23 de março de 2018.

Artigo submetido para *Physics Letters A*: E. Alves, H.P. Martins, S. Domenech, M. Abbate. *Band structure and cluster model calculations of  $LaNiO_3$  compared to photoemission,  $O 1s$  X-ray absorption, and optical absorption spectra*.

Artigo submetido para *The European Physical Journal B*: S. Domenech, H.P. Martins, E. B. Guedes, R.J.O. Mossaneck, M. Abbate. *Calculated Drude weight and optical gap across the metal-insulator transition in the  $RVO_3$  series ( $R = Sr, Ca, La, Y$ )*.

Artigo em processo de submissão para *Applied Physics Letters*: S. Domenech, J. Matsuno, Y. Tokura, and M. Abbate. *Changes in the optical properties across the*

*dimensionality driven transition from metallic 3D-SrVO<sub>3</sub> to insulating 2D-Sr<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>.*

Artigo sendo redigido: S. Domenech e M. Abbate. *Optical conductivity of the metal-insulator transition in Y<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>VO<sub>3</sub> (0.00 ≤ x ≤ 1.00) using first principles calculations.*

Artigo sendo redigido: S. Domenech e M. Abbate. *Controlled structural metal-insulator transition in VO<sub>2</sub>.*