

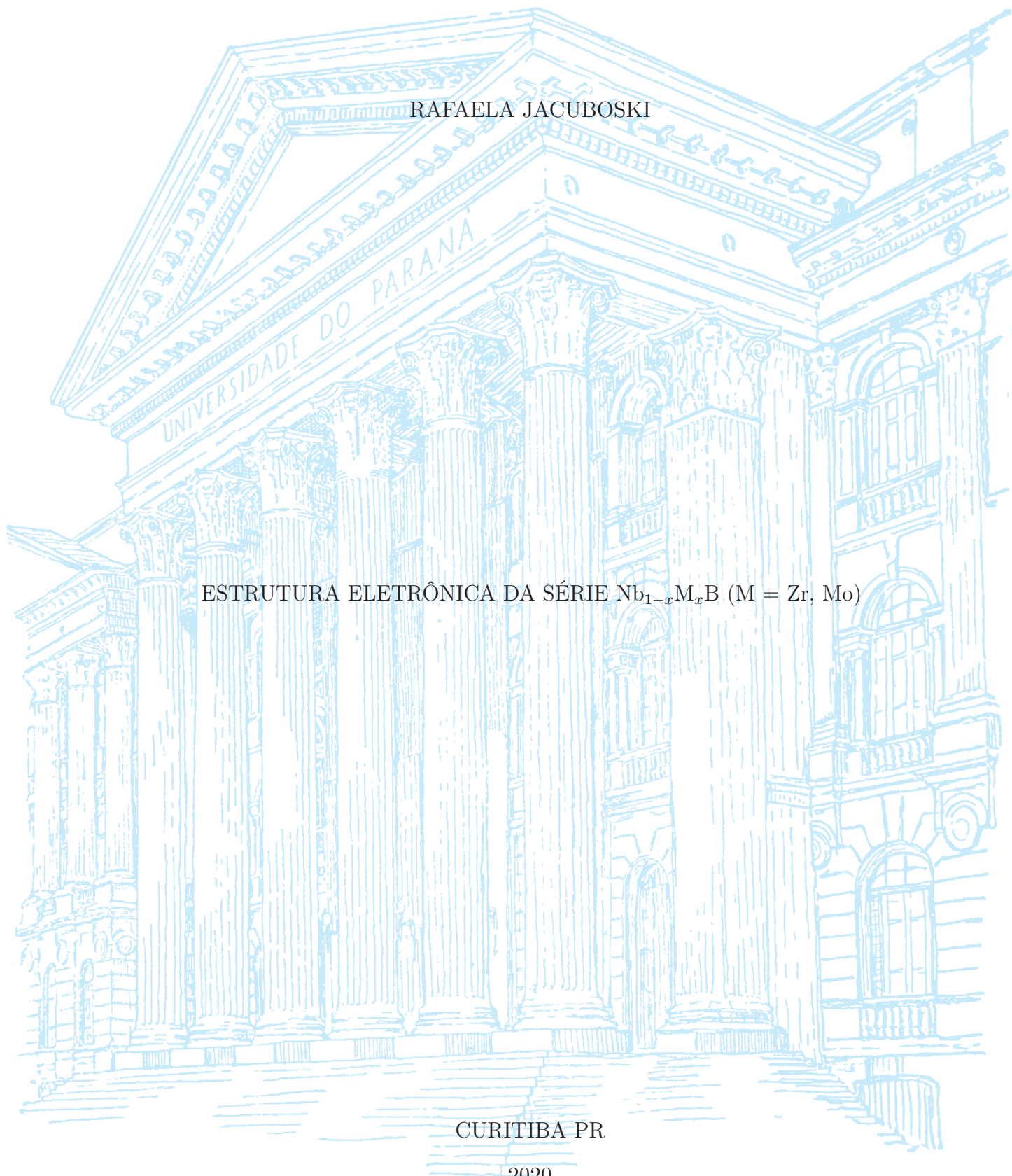
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RAFAELA JACUBOSKI

ESTRUTURA ELETRÔNICA DA SÉRIE  $Nb_{1-x}M_xB$  ( $M = Zr, Mo$ )

CURITIBA PR

2020



RAFAELA JACUBOSKI

ESTRUTURA ELETRÔNICA DA SÉRIE  $Nb_{1-x}M_xB$  (M = Zr, Mo)

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Física no Programa de Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências Exatas, da Universidade Federal do Paraná.

Área de concentração: *Física*.

Orientador: Rodrigo José Ochekoski Mossaneck.

CURITIBA PR

2020

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

J21e      Jacoboski, Rafaela  
            Estrutura eletrônica da série Nb1-xMxB (M = Zr, Mo) [recurso eletrônico] / Rafaela Jacoboski.  
            – Curitiba, 2021.

            Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-  
            Graduação em Física, 2021.

            Orientador: Rodrigo José Ochekoski Mossanek.

            1. Estrutura eletrônica. I. Universidade Federal do Paraná. II. Mossanek, Rodrigo José Ochekoski.  
            III. Título.

CDD: 530.411

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928

## 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 dissertação de Mestrado de **RAFAELA JACUBOSKI** intitulada: "**Estrutura eletrônica da série Nb1-xMxB (M = Zr, Mo)**", que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre 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, 25 de Fevereiro de 2021.

Assinatura Eletrônica

25/02/2021 14:07:09.0

RODRIGO JOSÉ OCHEKOSKI MOSSANEK

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

01/03/2021 15:26:06.0

MARIA LUIZA ROCCO DUARTE PEREIRA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO)

Assinatura Eletrônica

02/03/2021 10:50:56.0

MARLUS KOEHLER

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

*A minha querida mãe, Mônica.*

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Rodrigo José Ochekoski Mossanek, por todos os ensinamentos fornecidos nesses dois anos de mestrado, por estar sempre muito presente, me ajudando com muita dedicação e incentivo.

Ao Carlos Alberto, por trabalhar comigo durante todo o mestrado, me ajudando muito a aprender sobre essa área de pesquisa e, acima de tudo, sendo um grande amigo.

Aos professores e às professoras que participaram das bancas de defesa dessa dissertação, Maria Luiza Rocco Duarte Pereira, Marlus Koehler, Alessandra Souza Barbosa e Guilherme Jean Pereira de Abreu. Agradeço pela revisão do meu trabalho e pelas críticas e sugestões, que contribuíram para a melhoria dessa dissertação.

Ao Lucas, pelo amor, carinho e atenção de todos esses anos. Por me dar suporte, incentivo e ajuda durante a graduação e o mestrado, sempre me motivando a seguir em frente. Por tornar minha vida mais leve e feliz todos os dias!

A minha mãe, Mônica Murer, por estar sempre do meu lado, me apoiando e me dando suporte em todos os meus objetivos. Por todo cuidado, dedicação, amor e carinho que devotou a mim, não medindo esforços para fazer os papéis de mãe e pai na minha vida.

Aos meus amigos, João, Kalel e Nataly, pelo companheirismo, pelas conversas e por todos os momentos de descontração e diversão.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo suporte financeiro.

## RESUMO

Os boretos de metais de transição são conhecidos por possuírem diversas propriedades interessantes, dentre elas destacam-se ultra-incompressibilidade, super dureza e supercondutividade. A origem microscópica de tais propriedades está na estrutura eletrônica dos materiais, por isso o seu estudo se faz tão importante. Uma forma de manipular a estrutura eletrônica e, por consequência, as propriedades de um material é através do controle de preenchimento da banda de valência, utilizando a dopagem com buraco ou com elétron, o que altera a densidade de estados (DOS) no nível de Fermi, grandeza relacionada às propriedades condutoras dos materiais. Dessa forma, o objetivo desse trabalho é o estudo da estrutura eletrônica do monoboreto de nióbio (NbB) sob influência de dopagem com buraco (Zr) e com elétron (Mo). Com esse intuito, o material foi dopado com diferentes concentrações de Zr e Mo, obtendo amostras policristalinas de  $Zr_xNb_{1-x}B$  e  $Mo_xNb_{1-x}B$ . As abordagens envolveram tanto técnicas experimentais, espectroscopia de fotoemissão (PES) da banda de valência e espectroscopia de fotoemissão ressonante (RPES) da borda  $L_3$  do Nb, quanto métodos teóricos, cálculo de estruturas de bandas por meio da teoria do funcional da densidade (DFT), a partir do qual calculamos a DOS e as propriedades ópticas. Como resultado do cálculo de estrutura de bandas, verificamos que todos os sistemas estudados são paramagnéticos e metálicos. Além disso, a principal consequência da dopagem com Zr ou Mo foi o deslocamento do nível de Fermi para a esquerda ou para a direita, respectivamente, sendo que esse deslocamento foi rígido nos casos de baixas concentrações de dopagem e, para concentrações maiores, houve também alterações na forma da DOS. Essas curvas de DOS concordaram com o espectro de PES em ambas posição e intensidade das principais estruturas. Ainda, os espectros de RPES mostraram, em todos os casos, que a diferença entre os espectros fora (2360 eV) e dentro (2372 eV) da ressonância é mais evidente próximo ao nível de Fermi, sendo essa relacionada à banda Nb  $4d$ , a qual de fato possui maior contribuição nessa região. Os cálculos de RPES foram obtidos pela DOS normalizada com cálculos do estado inicial constante (CIS), os quais concordam com os espectros experimentais, apresentando as diferenças fora-dentro da ressonância nas mesmas posições. Os cálculos das propriedades ópticas mostraram a relação entre as estruturas da função dielétrica imaginária  $\varepsilon_2$  e as principais transições da DOS, além da presença da estrutura de Drude em  $\varepsilon_2$  e na condutividade óptica  $\sigma$  para todos os compostos, confirmando o caráter metálico desses. Por fim, o principal efeito observado devido à dopagem foi a alteração na velocidade de decaimento nas estruturas de Drude, a qual mostramos estar relacionada com a frequência de plasma de cada composto, que por sua vez é função da DOS no nível de Fermi desses.

Palavras-chave: estrutura eletrônica, NbB, boretos de metais de transição, dopagem, cálculo de estrutura de bandas, fotoemissão

## ABSTRACT

The transition metal borides are known to have several interesting properties, among which are ultra-incompressibility, super hardness and superconductivity. The microscopic origin of such properties lies in the materials' electronic structure, which is why the study of this is so important. One way to manipulate the electronic structure and, consequently, the material's properties is through valence band filling control, doping it with hole or electron, which alters the density of states (DOS) at the Fermi level, a quantity related to materials' conductive properties. Thus, the goal of this work is the study of the electronic structure of niobium monoboride (NbB) under the influence of hole (Zr) and electron (Mo) doping. In order to do so, this material was doped with different concentrations of Zr and Mo, obtaining polycrystalline samples of  $Zr_xNb_{1-x}B$  and  $Mo_xNb_{1-x}B$ . The approaches involved both experimental techniques, through valence band photoemission spectroscopy (PES) and Nb  $L_3$  resonant photoemission spectroscopy (RPES), as well as theoretical methods, through band structure calculations by means of density functional theory (DFT), from which we calculated the DOS and the optical properties. As a result of the band structure calculation, we verified that all studied systems are paramagnetic and metallic. In addition, the main consequence of Zr or Mo doping was the shift of the Fermi level to left or right, respectively, and this displacement was rigid in cases of low doping concentrations and, for higher concentrations, there were also changes in the DOS shape. These DOS curves agreed with the PES spectrum in both position and intensity of the main structures. Furthermore, the RPES spectra showed, in all cases, that the difference between off (2360 eV) and on (2372 eV) resonance spectra is more evident close to the Fermi level, quantity related to the Nb  $4d$  band, which indeed has a greater contribution in this region. The RPES calculations were obtained by DOS normalized with constant initial state (CIS) calculations, which agreed with the experimental spectra, showing the on-off resonance differences in the same positions. The optical properties calculations showed the relationship between the imaginary dielectric function's ( $\varepsilon_2$ ) structures and the main DOS transitions, in addition to the presence of the Drude structure in  $\varepsilon_2$  and in the optical conductivity  $\sigma$  for all compounds, confirming their metallic character. Finally, the main doping effect observed was the change in the decay speed in the Drude structures, which we have shown to be related to the plasma frequency of each compound, which in turn is a function of the DOS at the Fermi level of these.

Keywords: electronic structure, NbB, transition metal borides, doping, band structure calculation, photoemission

## LISTA DE FIGURAS

1.1	Diagrama de fase de compostos rutenatos em camadas, o qual inclui estados supercondutor ( $x = 2$ ) até isolante AF ( $x = 0$ ). Nesse, AF e FM indicam, respectivamente, antiferromagnético e ferromagnético. Figura obtida da referência [6]. . . . .	17
1.2	Densidades de probabilidade radiais normalizadas em função da distância normalizada com relação ao núcleo de átomos do tipo hidrogênio: no painel superior orbitais $3s$ , $3p$ , $3d$ e no painel inferior $3d$ , $4d$ e $4f$ . Nessa figura, $P(r) = 4\pi r^2  R_{nl} ^2$ , onde $R_{nl}$ é a função de onda radial, $Z$ é o número atômico e $a_0$ é o raio de Bohr. As equações de $R_{nl}$ foram obtidas da referência [20]. . . . .	19
1.3	Diagrama de fases para transições metal-isolante do composto $V_2O_3$ como função da concentração de dopagem com Cr ou Ti e também da pressão. Obtido da referência [25]. . . . .	20
2.1	Principais estruturas formadas em ligações boro-boro, características de compostos ricos em metal: (a) átomos de B isolados ( $Nb_2Fe_{12}B$ ), (b) pares de boro ( $Cr_5B_3$ ), (c) correntes em ziguezague ( $FeB$ , $NbB$ ), (d) correntes com ramificações ( $Ru_{11}B_8$ ), (e) correntes duplas ( $Ta_3B_4$ ) e (f) triplas ( $V_2B_3$ ) (Figura obtida na referência [30]). . . . .	23
2.2	Principais estruturas formadas em ligações boro-boro, características de compostos ricos em boro: (a) octaédro, (b) icosaédro, (c) cubo-octaédro e até mesmo a presença de mais estruturas, como por exemplo (d) a estrutura principal de $B_{84}$ ligada a $B_{10}$ , indicado pelos círculos pretos, e metade de icosaédros, dados pelos círculos hachurados (Figura obtida na referência [30]).	23
2.3	Diagrama das fases termodinâmicas estáveis do sistema binário Nb-B, obtido da referência [31]. . . . .	24
2.4	Estrutura cristalina do composto NbB, na qual as esferas verdes e vermelhas são átomos de Nb e B, respectivamente. Nessa, evidenciamos (a) as ligações boro-boro em forma de corrente em ziguezague e (b) o arranjo dos átomos de Nb formando prismas trigonais com um átomo de B centralizado. Figuras obtidas com o programa <i>Vesta</i> [34]. . . . .	25
2.5	Resistividade elétrica em função da temperatura para o composto $MgB_2$ , a qual evidencia o comportamento supercondutor do mesmo, bem como sua temperatura crítica de 39 K (Figura obtida da referência [10]). . . . .	27

2.6	(a) Resistividade em função da temperatura para o composto NbB, a qual evidencia a transição supercondutora com $T_c = 9$ K, e (b) difratograma da mesma amostra de NbB, na qual os asteriscos evidenciam reflexões relacionadas ao composto Nb (ou Nb <sub>ss</sub> ) [40]. . . . .	28
3.1	Esquema representativo da sequência de cálculos realizada no método auto-consistente, a partir da teoria do funcional da densidade (figura adaptada de [49]). . . . .	32
3.2	Esquema representativo da divisão da célula unitária em esferas centradas no núcleo dos átomos $S_\alpha$ e a região intersticial $I$ , obtido da referência [57]. .	34
4.1	Representação do processo de fotoemissão, no qual a figura à esquerda indica o que acontece na amostra, enquanto que a figura à direita mostra o espectro de fotoemissão obtido do processo, obtido através da contagem de elétrons com determinada energia cinética. Nessa, $\hbar\omega$ é a energia do fóton incidente, $E_F$ é a energia de Fermi e $E_{vac}$ é a energia de vácuo. . . . .	43
4.2	Linhas $2p$ ( $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ ) dos compostos CuF <sub>2</sub> , CuCl <sub>2</sub> e CuBr <sub>2</sub> , nas quais são evidenciadas os picos correspondentes às linhas principais ( $2p3d^{10} \underline{L}$ ) e aos satélites ( $2p3d^9$ ). Figura retirada da referência [21], referente à pesquisa da referência [66]. . . . .	45
4.3	Representação dos possíveis processos que constituem a absorção de raios X. Nessa, à esquerda, temos transição de um elétron do nível interno para a banda de condução e, à direita, o processo que ocorre na sequência, o decaimento Auger ou a fluorescência. O primeiro caminho indicado (Auger) acontece na RPES, compreendendo o caminho indireto de fotoemissão. . . .	46
4.4	(a) Espectros de energia da banda de valência do composto CuO, obtidos para energias de fóton próximas do limite de absorção do nível $3p$ e (b) espectros de energia fora (70 eV) e dentro (74 eV) da ressonância (resultados teórico e experimental). Figuras obtidas da referência [67]. . . . .	48
5.1	DOS contra energia para o composto NbB estequiométrico, composta pelos estados com <i>spin</i> para cima (DOS positiva) e <i>spin</i> para baixo (DOS negativa). Nesse gráfico é mostrado a DOS total, como também as contribuições parciais dos estados Nb $4d$ , B $2s$ e B $2p$ . . . . .	52

5.2	<p>DOS versus energia para os compostos dopados com (a) Zr e (b) Mo, nos quais as diferentes concentrações de dopagem com esses compostos estudadas são comparadas. Nesse gráfico, de cima para baixo, estão as concentrações de dopagem 0,5, 0,25, 0,125, 0,063 e 0, na qual a concentração <math>x = 0</math> é referente ao composto NbB estequiométrico. Esses estados estão normalizados a somente uma fórmula química, já que foi necessário duplicar a célula unitária em alguns casos. . . . .</p>	53
5.3	<p>Nesse gráfico é mostrada a contagem de estados no nível de Fermi, assim temos nos eixos DOS total no nível de Fermi versus concentração de dopagem. As concentrações negativas são relacionadas à dopagem com Zr (buraco) e as concentrações positivas referem-se à dopagem com Mo (elétron). . . . .</p>	54
5.4	<p>No gráfico à esquerda, comparamos a DOS do composto puro com a DOS deslocada dos compostos dopados, separando, de cima para baixo, os casos da DOS total e das DOS parciais Nb <math>4d</math> e Zr/Mo <math>4d</math>. À direita, mostramos os deslocamentos de energia <math>\Delta E</math> utilizados em função da concentração de dopagem <math>x</math>, no qual <math>x</math> positiva e negativa correspondem aos compostos Mo e Zr, respectivamente, e a região circundada em vermelho evidencia o compostamento aproximadamente linear para baixas <math>x</math>'s. . . . .</p>	55
5.5	<p>(a) Intensidade normalizada de elétrons emitidos por PES da banda de valência em função da energia de ligação dos sistemas <math>(\text{Zr, Mo})_x\text{Nb}_{1-x}\text{B}</math> (<math>\hbar\omega = 2360</math> eV) em comparação com a (b) DOS dos estados ocupados calculada pela DFT. Em ambos, estão presentes tanto os resultados do composto NbB puro como dos compostos dopados, com concentrações de dopagens indicadas junto às curvas. . . . .</p>	56
5.6	<p>Essa figura mostra o espectro de XAS do sistema <math>(\text{Zr, Mo})_x\text{Nb}_{1-x}\text{B}</math> no gráfico superior ao meio, enquanto que nos gráficos restantes, encontramos a intensidade de elétrons emitidos por RPES da borda <math>L_3</math> do Nb em função da energia de ligação. Nesse, as bolas abertas e fechadas representam, respectivamente, as intensidades de fotoemissão fora (<i>off</i>) e dentro (<i>on</i>) da ressonância, enquanto que as linhas pretas mostram a diferença de intensidade entre os processos fora e dentro da ressonância (<i>on-off</i>). As cores dos espectros de XAS estão relacionadas aos compostos com espectro de RPES de mesma cor na figura. . . . .</p>	59

5.7	Essa figura mostra o valor calculado de CIS em função da energia do fóton no painel superior ao meio, no qual são indicados os valores utilizados relacionados aos efeitos fora e dentro da ressonância, os quais são, respectivamente, 0,7982 e 1,7866. Nos gráficos restantes está o espectro de RPES calculado dos materiais estudados, nos quais as linhas opacas e translúcidas representam, respectivamente, os espectros dentro ( <i>on</i> ) e fora ( <i>off</i> ) da ressonância, enquanto que as linhas pretas mostram a diferença de intensidade entre os processos fora e dentro da ressonância ( <i>on-off</i> ). . . . .	60
5.8	(a) DOS total juntamente com as contribuições parciais do composto NbB estequiométrico comparadas à (b) componente imaginária da função dielétrica $\epsilon_2$ do mesmo composto. Em (b), são marcadas as principais estruturas de transição, as quais podem ser identificadas nas setas do gráfico (a). . . .	62
5.9	Propriedades ópticas calculadas para o composto NbB estequiométrico em função da energia: (a) função dielétrica real $\epsilon_1$ , (b) condutividade óptica $\sigma$ , (c) absorção $A$ e (d) refletividade $R$ . Em cada caso, são mostradas as componentes $xx$ , $yy$ e $zz$ de cada grandeza, bem como a média entre essas.	63
5.10	Funções dielétricas (a) real e (b) imaginária do composto NbB estequiométrico e dos dopados, nas quais os marcadores coloridos à direita indicam o zero do eixo $y$ para cada curva. Em (b) a figura superior à direita é um recorte de $\epsilon_2$ para baixas energias, evidenciando a forma da estrutura de Drude em cada caso.. . . .	64
5.11	Condutividade óptica em função da energia do composto NbB puro e dos materiais dopados, na qual os marcadores coloridos à direita indicam o zero do eixo $y$ para cada curva. Nesse, a figura superior à direita é um recorte para baixas energias de $\sigma$ , a qual evidencia as diferentes velocidades de decaimento da estrutura de Drude. . . . .	65
5.12	Frequência de plasma $\omega_{pl}$ em função da concentração de dopagem $x$ , na qual concentrações negativas e positivas correspondem, respectivamente, às dopagens com Zr e Mo, enquanto que $x = 0$ representa o composto puro. $\omega_{pl}$ é proporcional à DOS no nível de Fermi, como pode ser visto na figura 5.3.65	
5.13	(a) Absorção e (b) refletividade versus energia para o composto NbB estequiométrico e os dopados, nas quais os marcadores coloridos (a) à esquerda e (b) à direita indicam o zero do eixo $y$ para cada curva. Em (b), a figura superior à direita é um recorte de $R$ para baixas energias, evidenciando as diferentes velocidades de decaimento da estrutura.. . . .	66

## LISTA DE TABELAS

5.1	Parâmetros de rede do composto NbB estequiométrico e de algumas concentrações $x$ de dopagem desse com Mo, obtidos através de difração de raios X. . . . .	50
5.2	Parâmetros de rede do composto NbB estequiométrico e de algumas concentrações $x$ de dopagem desse com Zr e Mo, obtidos extrapolando os dados da tabela 5.1.. . . .	51
5.3	Elementos de transição calculados utilizando o programa <i>Missing</i> , através de cálculos Hartree-Fock. . . . .	58

## LISTA DE ACRÔNIMOS

DFT	Teoria do funcional da densidade
KS	Kohn-Sham
LAPW	Onda plana aumentada linearizada
GGA	Aproximação do gradiente generalizado
CI	Interação de configuração
RPA	Aproximação de fase randômica
DOS	Densidade de estados
PES	Espectroscopia de fotoemissão
RPES	Espectroscopia de fotoemissão ressonante
XAS	Espectroscopia de absorção de raios X
CIS	Estado inicial constante

## LISTA DE SÍMBOLOS

$T_c$	Temperatura de Curie
$T_N$	Temperatura de Néel
$x$	concentração de dopagem

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> . . . . .	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>BORETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO</b> . . . . .	<b>22</b>
2.1	ESTRUTURA CRISTALINA . . . . .	22
2.2	ESTRUTURA ELETRÔNICA . . . . .	25
2.3	PROPRIEDADES FÍSICAS . . . . .	25
2.4	AMOSTRAS . . . . .	28
<b>3</b>	<b>MODELO TEÓRICO</b> . . . . .	<b>29</b>
3.1	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE. . . . .	29
3.2	ENERGIA DE TROCA E CORRELAÇÃO . . . . .	33
3.3	MÉTODOS DE ONDA PLANA AUMENTADA. . . . .	34
3.4	PROGRAMA <i>WIEN2K</i> . . . . .	36
3.4.1	Propriedades ópticas. . . . .	37
3.4.2	Detalhes do cálculo . . . . .	38
<b>4</b>	<b>TÉCNICAS EXPERIMENTAIS</b> . . . . .	<b>40</b>
4.1	INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA. . . . .	40
4.2	ESPECTROSCOPIA DE FOTOEMIÇÃO. . . . .	42
4.3	ESPECTROSCOPIA DE FOTOEMIÇÃO RESSONANTE . . . . .	45
4.4	MEDIDAS . . . . .	49
<b>5</b>	<b>RESULTADOS</b> . . . . .	<b>50</b>
5.1	ESTRUTURA ELETRÔNICA . . . . .	50
5.1.1	Procedimentos . . . . .	50
5.1.2	Densidade de estados . . . . .	51
5.1.3	Efeitos de dopagem . . . . .	53
5.2	ESPECTROS DE FOTOEMIÇÃO . . . . .	55
5.3	PROPRIEDADES ÓPTICAS . . . . .	60
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS</b> . . . . .	<b>67</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> . . . . .	<b>70</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> . . . . .	<b>70</b>

	<b>APÊNDICE A – CÁLCULO DO ESPECTRO DE RPES . . . . .</b>	<b>76</b>
A.1	ELEMENTOS DE MATRIZ DE TRANSIÇÃO . . . . .	76
A.2	CÁLCULO DAS INTEGRAIS . . . . .	77

## 1 INTRODUÇÃO

Na física do estado sólido, quando pensamos em materiais relevantes e amplamente utilizados, dentre esses, certamente os metais de transição merecem muito destaque. Isso porque estes por si só já apresentam uma vasta quantidade de propriedades físicas interessantes, como por exemplo, serem fortes e duros, apresentarem altos pontos de fusão e ebulição, apresentarem boas condutividades térmica e elétrica, etc, o que é esperado de compostos metálicos. Entretanto, se ligados a outros compostos, geralmente de considerável eletronegatividade, esses podem formar compostos com comportamento ainda mais variável, os chamados compostos de metais de transição, possibilitando uma gama ainda maior de propriedades físicas atrativas. Encontramos compostos de metais de transição que são bons metais ( $\text{ReO}_3$  [1]), isolantes com gap grande ( $\text{SrTiO}_3$  [2]), supercondutores com alta temperatura crítica  $T_c$  ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [3]), compostos com multiferroicidade ( $\text{TbMnO}_3$  [4]), com magnetoresistência colossal ( $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  [5]), dentre outras. Um exemplo disso são os compostos rutenatos em camadas, os quais apresentam diversos estados concorrentes dependendo da composição e temperatura, como pode ser visto no diagrama de fases da figura 1.1 [6].

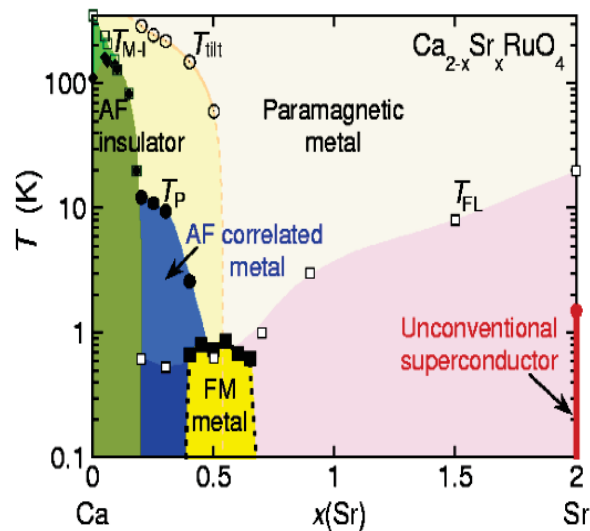


Figura 1.1: Diagrama de fase de compostos rutenatos em camadas, o qual inclui estados superconductor ( $x = 2$ ) até isolante AF ( $x = 0$ ). Nesse, AF e FM indicam, respectivamente, antiferromagnético e ferromagnético. Figura obtida da referência [6].

Dentre os compostos de metais de transição, encontramos os boretos de metais de transição. Nesse tipo de composto, encontramos propriedades mecânicas, magnéticas e elétricas interessantes. Existem materiais dessa classe que são ultra-incompressíveis e superduros ( $\text{ReB}_2$ ,  $\text{OsB}_2$  e  $\text{WB}_2$  [7, 8]), magnetos permanentes, com destaque para os

magnetos de neodímio  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , atualmente os magnetos permanentes mais fortes [9], e supercondutores, com destaque para o composto  $\text{MgB}_2$  [10], com  $T_c = 39$  K, o qual, apesar de não ser formado por um metal de transição, atraiu as atenções para os boretos. No caso dos compostos binários de nióbio e boro, temos que alguns desses apresentam comportamento supercondutor, são eles o  $\text{NbB}_2$  ( $T_c = 3,87$  K [11] e  $T_c = 0,62$  K [12]) e  $\text{Nb}_3\text{B}_4$  ( $T_c = 1,28$  K [13]). Além desses, o composto monoboreto de nióbio ( $\text{NbB}$ ), material de interesse nessa pesquisa, foi relatado supercondutor por certo tempo na literatura [14, 15], no entanto uma pesquisa recente mostrou que esse comportamento era causado por uma falta de pureza de fase nas amostras, nas quais estavam presentes impurezas de Nb, responsáveis pelo comportamento supercondutor [16].

Na estrutura eletrônica dos materiais está contida a origem microscópica de algumas propriedades físicas, a partir da qual podemos compreender melhor porque cada material se comporta de determinada maneira. Os metais de transição são caracterizados por possuírem uma camada  $d$  incompleta, os quais estão presentes na porção central da tabela periódica, entre os grupos 3 e 11. Além disso, as bandas de energia desse tipo de material, de origem orbital  $d$ , possuem um comportamento intermediário: não são deslocalizadas espacialmente como bandas de origem orbital  $s$  e  $p$  e também não são tão localizadas espacialmente como bandas de origem orbital  $f$  [17], como pode ser visto na figura 1.2 para os casos do número quântico principal  $n = 3$  e 4. Dessa maneira, compostos com banda de valência de caráter predominantemente  $d$ , estando no limite entre esses dois comportamentos, podem ser encontrados em estados deslocalizados ou localizados, justificando a presença de comportamentos tão variáveis nesse tipo de composto. Ainda, comparando estados de mesmo número quântico secundário  $l$ , mas com  $n$ 's diferentes, temos que à medida que  $n$  é aumentado, mais deslocalizados vão se tornando os orbitais. Como exemplo disso, comparamos estados dos tipos  $3d$  e  $4d$  (figura 1.2 - painel inferior), bastante estudados dentre os metais de transição, por meio dos quais vemos que orbitais  $4d$  apresentam funções de onda espacialmente mais longas, o que possibilita efeitos menores de correlação e maiores de hibridização, se comparados a orbitais  $3d$  [18]. No caso específico do composto  $\text{NbB}$ , esse é formado pelo metal de transição Nb, o qual possui estado de valência do tipo  $4d$  [19].

A estrutura eletrônica dos materiais pode ser estudada de diversas maneiras, tanto experimental quanto teoricamente. Dentre as técnicas experimentais alguns exemplos são a espectroscopia de fotoemissão (PES - *photoemission spectroscopy*), utilizada na obtenção da estrutura eletrônica de estados ocupados, a espectroscopia de fotoabsorção de raios X (XAS - *x-ray absorption spectroscopy*), utilizada na obtenção da estrutura eletrônica de estados desocupados, e a espectroscopia fotoemissão ressonante (RPES - *resonant photoemission spectroscopy*), utilizada na separação de contribuições parciais do espectro total [21]. Dentre os métodos teóricos, um tipo muito utilizado é o cálculo de primeiros princípios (*ab initio*), no qual nenhum parâmetro experimental ou semi-empírico

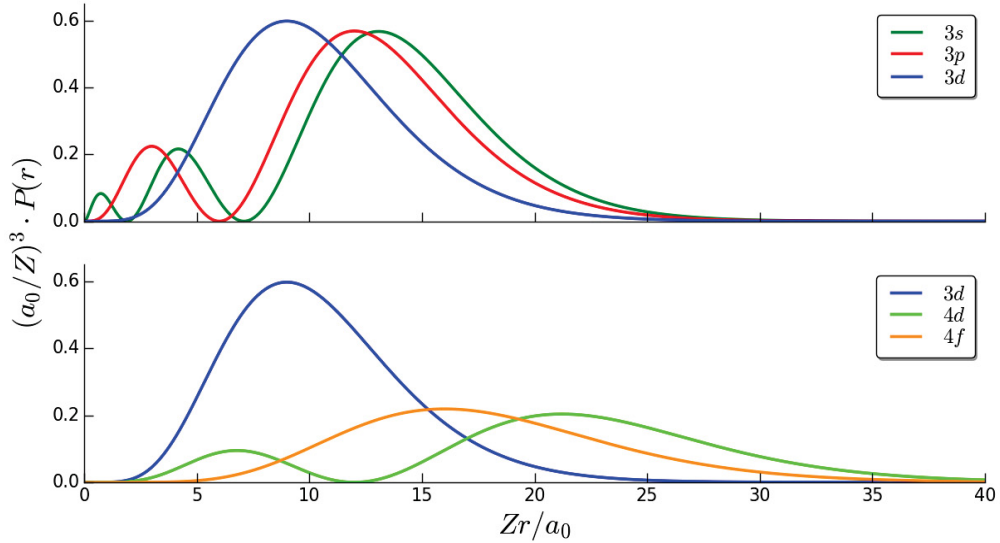


Figura 1.2: Densidades de probabilidade radiais normalizadas em função da distância normalizada com relação ao núcleo de átomos do tipo hidrogênio: no painel superior orbitais  $3s$ ,  $3p$ ,  $3d$  e no painel inferior  $3d$ ,  $4d$  e  $4f$ . Nessa figura,  $P(r) = 4\pi r^2 |R_{nl}|^2$ , onde  $R_{nl}$  é a função de onda radial,  $Z$  é o número atômico e  $a_0$  é o raio de Bohr. As equações de  $R_{nl}$  foram obtidas da referência [20].

é empregado, somente constantes físicas fundamentais. Como exemplo temos a teoria do funcional da densidade (DFT - *density functional theory*), a qual é baseada na densidade eletrônica para descrição dos estados, e o método de Hartree-Fock (HF), baseado em funções de onda para a descrição de estados eletrônicos [22, 23].

Uma maneira de manipular as propriedades físicas de um material é através do controle de preenchimento da banda de valência desse, o que possibilita a alteração da densidade de estados no nível de Fermi, que por sua vez tem efeito nas propriedades condutoras, magnéticas e ópticas do composto [24]. Usualmente, isso é realizado por meio da preparação de compostos ternários ou multinários, obtidos utilizando a dopagem com determinado composto, configurando uma dopagem com buraco quando o preenchimento da banda é diminuído e dopagem com elétron quando o preenchimento de banda é aumentado [24]. Como exemplo disso, temos os compostos de cuprato em camadas, nos quais foi observado comportamento supercondutor como efeito do controle de preenchimento de bandas [24]. Outro exemplo é o caso conhecido dos sistemas dopados de  $V_2O_3$ ,  $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$  e  $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ , como é mostrado no diagrama de fases da figura 1.3 [25]. Nesse, vemos as transições entre os comportamentos metálico paramagnético, isolante paramagnético e isolante antiferromagnético dependendo da temperatura e composição dos materiais.

Embora existam relatos dos efeitos da falta de pureza de fase no composto NbB, pouca atenção foi devotada aos efeitos da dopagem na estrutura eletrônica desse composto. Por esse motivo, este trabalho tem como objetivo o estudo da estrutura eletrônica do

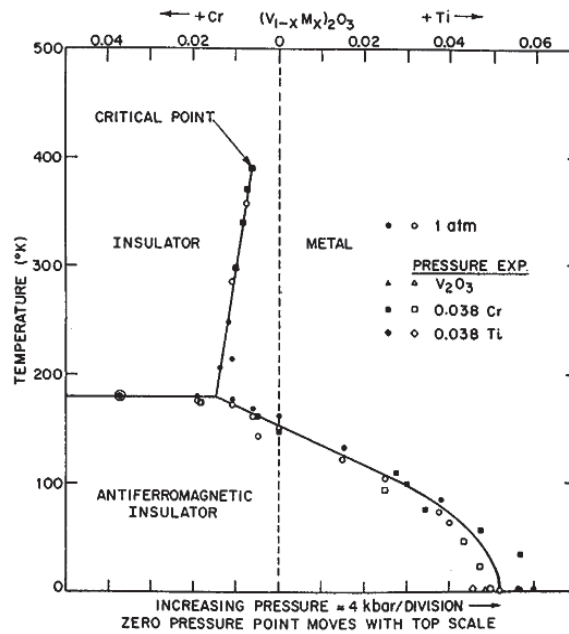


Figura 1.3: Diagrama de fases para transições metal-isolante do composto  $V_2O_3$  como função da concentração de dopagem com Cr ou Ti e também da pressão. Obtido da referência [25].

NbB sob influência de dopagem com buraco ou elétron, as quais são realizadas dopando o material com os compostos zircônio (Zr) ou molibidênio (Mo). Isso é possível porque os compostos Zr e Mo, possuem, respectivamente, um elétron a menos (40 elétrons) e um elétron a mais (42 elétrons) se comparados ao Nb (41 elétrons) [19]. O efeito desejado por trás disso é induzir modificações na estrutura eletrônica próximo ao nível de Fermi, como explicamos anteriormente sobre o controle de preenchimento da banda de valência, consequentemente alterando as propriedades relacionadas a essa grandeza.

Com esse intuito, o material NbB foi dopado com diferentes concentrações de Zr e Mo, obtendo assim amostras policristalinas de  $Zr_xNb_{1-x}B$  e  $Mo_xNb_{1-x}B$ . A estrutura eletrônica foi estudada experimentalmente, por meio da fotoemissão da banda de valência e da fotoemissão ressonante da borda  $L_3$  do Nb para todos os compostos estudados, e teoricamente por meio de cálculos de estrutura de banda, utilizando a teoria do funcional da densidade através do programa *WIEN2k* [26]. A partir do cálculo de estrutura de bandas, foi possível obter a densidade de estados (DOS - *density of states*), a qual utilizamos na interpretação dos resultados experimentais. Além disso, calculamos algumas propriedades ópticas dos compostos utilizados, partindo dos cálculos de estrutura de bandas obtidos anteriormente e utilizando o pacote *Optic* [27] do *WIEN2k*. Essas propriedades são as funções dielétricas real e imaginária, a condutividade óptica, a absorção e a refletividade, para as quais não há nenhum relato de estudo experimental para a comparação.

Essa dissertação é dividida nos seguintes capítulos: o capítulo 2 fornece uma revisão bibliográfica acerca dos compostos conhecidos como boretos de metais de transição, classe

a qual pertence o composto que estamos interessados, o NbB. Nesse, revisamos os relatos mais relevantes sobre a estrutura cristalina e propriedades físicas desses compostos, com destaque para as características do NbB. No capítulo 3, apresentamos os métodos teóricos utilizados no cálculo de estrutura de bandas, introduzindo a DFT, os métodos de resolução das equações de Kohn-Sham, aproximações para os funcionais de troca e correlação e o programa de cálculo utilizado. No capítulo 4 falamos sobre as técnicas experimentais utilizadas no trabalho, são elas a espectroscopia de fotoemissão e a espectroscopia de fotoemissão ressonante, bem como especificações sobre as medidas realizadas. No capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos divididos em seções: (5.1) estrutura eletrônica, que compreende os resultados teóricos de DOS obtidos, bem como a análise destes quanto as consequências da dopagem na forma e intensidade da DOS, com destaque para a DOS no nível de Fermi, (5.2) espectros de fotoemissão, na qual mostramos os espectros de PES e RPES obtidos, além da análise desses por meio dos resultados teóricos e (5.3) propriedades ópticas, na qual mostramos os resultados obtidos para as funções dielétricas real e imaginária, a condutividade óptica, a absorção e a refletividade. Na conclusão é apresentado um resumo do que foi realizado nesse trabalho e dos principais resultados obtidos. No apêndice A apresentamos detalhes sobre método de cálculo do espectro de RPES utilizado.

## 2 BORETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Nesse capítulo, falaremos sobre os compostos chamados de boretos de metais de transição, classe a qual pertence o composto que estamos interessados. Primeiramente, mostraremos as principais características presentes nesse tipo de material, do ponto de vista da estrutura cristalina e da forma como ocorrem as ligações nesse tipo de composto, com destaque para as características do composto NbB. Em seguida, faremos uma revisão bibliográfica das principais propriedades físicas encontradas nesses materiais, destacando compostos mais conhecidos e utilizados, bem como o composto NbB.

### 2.1 ESTRUTURA CRISTALINA

Nessa seção, de uma forma mais geral, falaremos sobre os boretos de metais. Esses, como o próprio nome sugere, são compostos formados pelo composto boro e por um metal. A proporção entre esses compostos é muito variada, a partir da qual esses compostos são classificados em boretos ricos em metal, como por exemplo  $M_4B$ , e ricos em boro, como por exemplo  $MB_{12}$  e até mesmo  $MB_{66}$ , onde M representa um metal qualquer [28]. A estrutura eletrônica do boro apresenta papel fundamental na formação dessa grande variedade de compostos, já que, devido a sua quantidade de elétrons, esse apresenta um elétron desemparelhado, responsável por formar compostos com altas eletronegatividade e energia de ionização que, por sua vez, possibilitam a formação de compostos com ligações covalentes muito características [29].

Os boretos de metais apresentam uma impressionante complexidade de estruturas, isso porque conforme a proporção boro/metal é aumentada, há uma tendência na formação de ligações boro-boro além das ligações metal-boro [30]. Em compostos ricos em metal encontramos alguns tipos específicos de arranjos dos átomos de boro: átomos isolados de B, pares de B, correntes de B, correntes duplas e triplas de B e redes de B, como podemos ver nos exemplos da figura 2.1. No caso dos compostos ricos em boro, encontramos estruturas ainda mais complexas, com aglomerados de boro que criam redes tridimensionais em formatos, por exemplo, octaédrico, icosaédrico e cubo-octaédrico, como mostramos nos exemplos da figura 2.2.

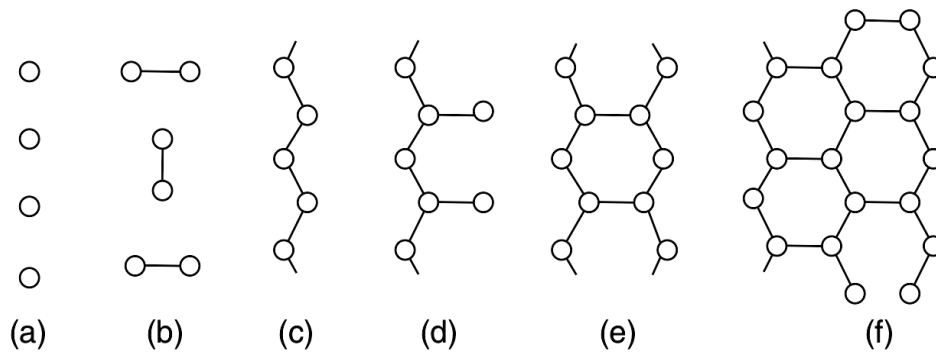


Figura 2.1: Principais estruturas formadas em ligações boro-boro, características de compostos ricos em metal: (a) átomos de B isolados (Nb<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>B), (b) pares de boro (Cr<sub>5</sub>B<sub>3</sub>), (c) correntes em ziguezague (FeB, NbB), (d) correntes com ramificações (Ru<sub>11</sub>B<sub>8</sub>), (e) correntes duplas (Ta<sub>3</sub>B<sub>4</sub>) e (f) triplas (V<sub>2</sub>B<sub>3</sub>) (Figura obtida na referência [30]).

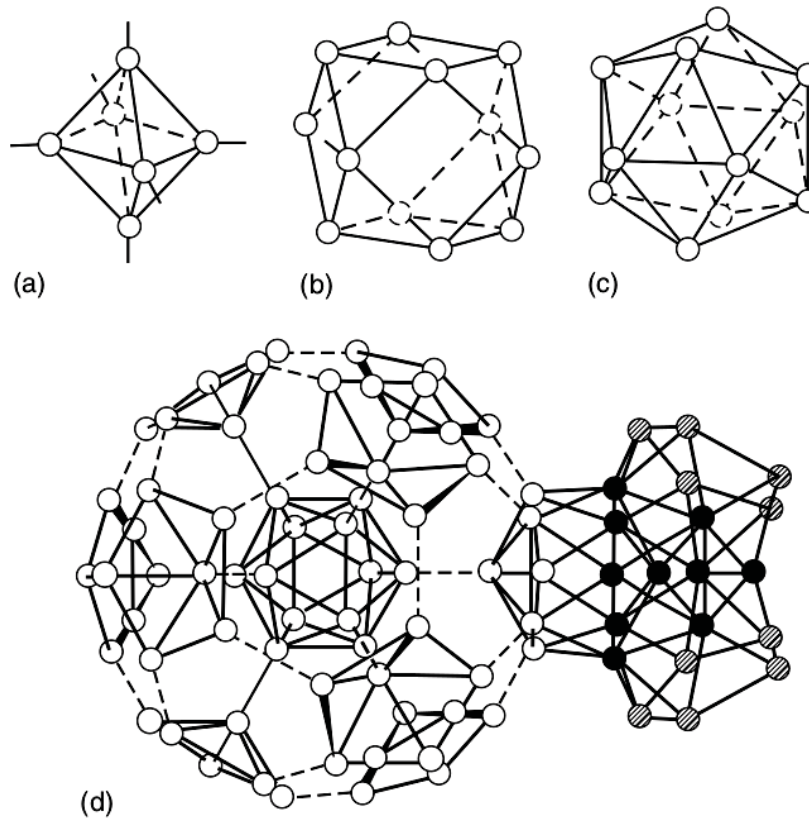


Figura 2.2: Principais estruturas formadas em ligações boro-boro, características de compostos ricos em boro: (a) octaédro, (b) icosaédro, (c) cubo-octaédro e até mesmo a presença de mais estruturas, como por exemplo (d) a estrutura principal de B<sub>84</sub> ligada a B<sub>10</sub>, indicado pelos círculos pretos, e metade de icosaédros, dados pelos círculos hachurados (Figura obtida na referência [30]).

A combinação dos compostos nióbio e boro na formação de compostos binários cristaliza em seis fases termodinâmicas estáveis, são elas NbB<sub>2</sub>, Nb<sub>3</sub>B<sub>4</sub>, Nb<sub>5</sub>B<sub>6</sub>, Nb<sub>2</sub>B<sub>3</sub>, NbB e Nb<sub>3</sub>B<sub>2</sub>, como é mostrado no diagrama da figura 2.3, a qual evidencia as fases predominantes para determinadas temperatura e porcentagem atômica de nióbio. Como

citamos acima, dependendo da proporção entre Nb e B, encontramos materiais com diferentes estruturas cristalinas:  $\text{Nb}_3\text{B}_2$  com pares do B,  $\text{NbB}$  com correntes de B em ziguezague,  $\text{Nb}_3\text{B}_4$  com correntes duplas de B,  $\text{NbB}_2$  com correntes triplas de B e  $\text{Nb}_5\text{B}_6$  com mistura de correntes duplas e em ziguezague de B [13].

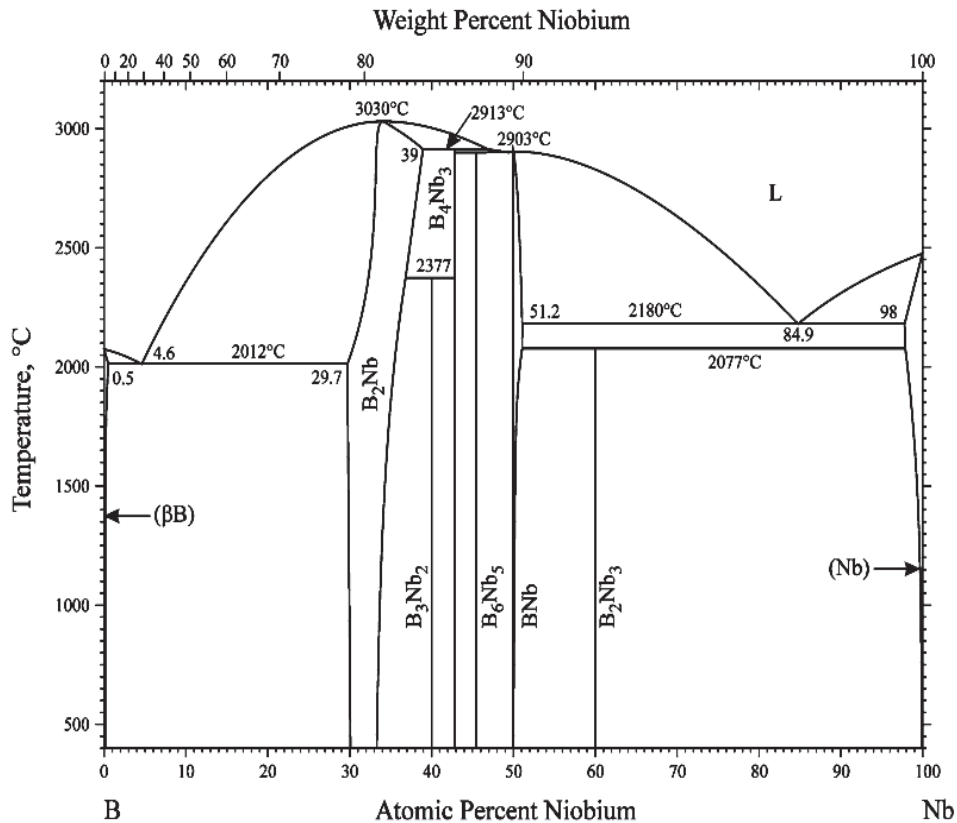


Figura 2.3: Diagrama das fases termodinâmicas estáveis do sistema binário Nb-B, obtido da referência [31].

Em específico sobre a estrutura cristalina do composto  $\text{NbB}$ , este cristaliza na simetria ortorrômbica, o que corresponde aos parâmetros de rede  $a \neq b \neq c$  e  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Além disso, há a formação de ligações boro-boro na forma de correntes em ziguezague, características de monoboretos de metais, as quais se estendem ao longo do parâmetro de rede  $c$ , bem como o arranjo dos átomos de Nb de modo a formarem prismas trigonais dentro dos quais cada átomo de boro está localizado [13]. Esse material pertence ao grupo espacial  $Cmcm$  (número 63 da tabela internacional cristalográfica), com parâmetros de rede  $a = 3,298 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,724 \text{ \AA}$  e  $c = 3,166 \text{ \AA}$  [32] e as posições atômicas dentro da célula unitária são  $(0,0; 0,442; 0,75)$  para o B e  $(0,0; 0,1454; 0,75)$  para o Nb [33]. Todas essas características podem ser vistas com mais detalhes na figura 2.4.

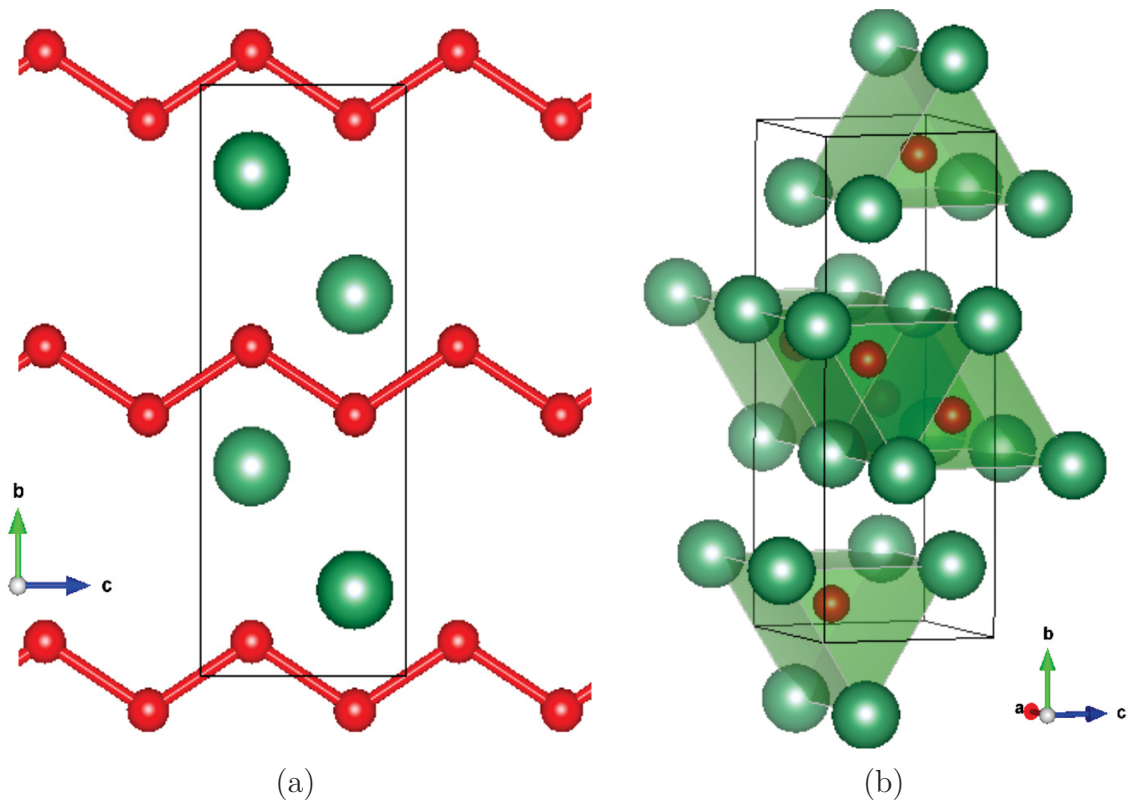


Figura 2.4: Estrutura cristalina do composto NbB, na qual as esferas verdes e vermelhas são átomos de Nb e B, respectivamente. Nessa, evidenciamos (a) as ligações boro-boro em forma de corrente em ziguezague e (b) o arranjo dos átomos de Nb formando prismas trigonais com um átomo de B centralizado. Figuras obtidas com o programa *Vesta* [34].

## 2.2 ESTRUTURA ELETRÔNICA

Nessa seção trataremos da estrutura eletrônica em específico dos átomos que constituem o composto NbB, o Nb e o B, como também dos átomos que utilizaremos dopantes no nosso trabalho, o Zr e o Mo

## 2.3 PROPRIEDADES FÍSICAS

Nos boretos de metais de transição, sendo esses constituídos de metais, é esperado encontrar propriedades mecânicas, magnéticas e elétricas interessantes. Dentre as propriedades mecânicas, encontramos materiais ultra-incompressíveis e super duros, em especial os diboretos de metais de transição  $5d$ , como por exemplo os compostos  $\text{ReB}_2$ ,  $\text{OsB}_2$  e  $\text{WB}_2$ , que apresentam incompressibilidades comparáveis a do diamante [7, 8]. Além disso, encontramos compostos como o  $\text{TiB}_2$ , o  $\text{ZrB}_2$  e o  $\text{HfB}_2$ , com altos ponto de fusão e módulo elástico, respectivamente, próximos de  $3000^\circ\text{C}$  e  $20\mu\text{kg}/\text{cm}^2$  [29].

Propriedades magnéticas interessantes em boretos de metais são mais comuns em boretos ricos em metal, já que essas são originárias dos metais e, assim, com a ausência de grandes estruturas de boro, estas dominam as características do material [28]. Como um importante exemplo de composto dessa classe temos os magnetos de neodímio  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , atualmente os magnetos permanentes mais fortes, nos quais o comportamento magnético provém dos compostos ferromagnéticos Nd e Fe, e o B atua aprimorando isso devido ao seu arranjo cristalográfico [9]. A maioria dos boretos de metais de transição são paramagnéticos, mas dentre eles também encontramos compostos ferromagnéticos, como por exemplo o  $\text{Co}_3\text{B}$  ( $T_C^1 = 747$  K) e o  $\text{Fe}_2\text{B}$  ( $T_C = 1013$  K), antiferromagnéticos, como o  $\text{CeB}_6$  ( $T_N^2 = 23$  K) e o  $\text{TbB}_6$  ( $T_N = 23$  K), e diamagnéticos, como por exemplo  $\text{ZrB}_2$  e  $\text{CoB}$  [29].

Esses materiais são, em geral, condutores metálicos, com destaque para os diboretos de metais de transição, como por exemplo os compostos  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$  e  $\text{HfB}_2$ , que apresentam resistividades muito baixas de aproximadamente  $10\mu\Omega\text{cm}$ , sendo que no caso do material  $\text{TiB}_2$ , esse apresenta resistividade muito menor que o metal de transição Ti puro (cerca de cinco vezes menor) [29, 30].

A supercondutividade talvez seja a propriedade mais conhecida dentro dessa classe de materiais, a qual há bastante tempo vem sendo investigada em boretos, juntamente com outros compostos intersticiais como nitretos e carbetos, em uma série de pesquisas que encontraram diversos boretos supercondutores [14, 15, 35]. Dentre os compostos relatados, certas inconsistências foram encontradas acerca da supercondutividade dos monoboretos, que aparentaram ter influência da presença de impurezas nas amostras. Como exemplo disso temos os compostos  $\text{MoB}$ , que primeiramente foi descoberto supercondutor com  $T_c = 4,4$  K [14] e após que a supercondutividade visualizada era devida à presença de impurezas de  $\text{Mo}_2\text{B}$  [15], e o composto  $\text{NbB}$ , para o qual foram reportadas duas diferentes  $T_c$ 's, 6 K [14] e 8,5 K [15].

Algum tempo depois, tem-se a descoberta mais importante de supercondutividade nesses compostos, o diboreto de magnésio  $\text{MgB}_2$ , com uma temperatura crítica impressionantemente alta de 39 K, como mostramos no gráfico de resistividade elétrica na figura 2.5 [10]. Esse material, apesar de não ser formado por um metal de transição, acabou voltando as atenções para boretos de metais. Posteriormente, relacionou-se a presença de supercondutividade nesse composto ao tamanho do seu parâmetro de rede  $c$ , sendo o maior dentre os diboretos, onde verificou-se que a medida em que a razão entre os parâmetros de rede  $c/a$  era aumentada, maior era  $T_c$  [36]. Além disso, outras pesquisas com os compostos  $\text{NbB}_{2+x}$  e  $\text{MoB}_{2+x}$  mostraram que a adição de átomos de boro nesses contribui para o

---

<sup>1</sup>Temperatura de Curie: temperatura crítica referente à transição entre os comportamentos paramagnético e ferromagnético.

<sup>2</sup>Temperatura de Néel: temperatura crítica referente à transição entre os comportamentos paramagnético e antiferromagnético.

distanciamento entre as camadas de boro, esticando os parâmetros de rede e induzindo supercondutividade [11, 37].

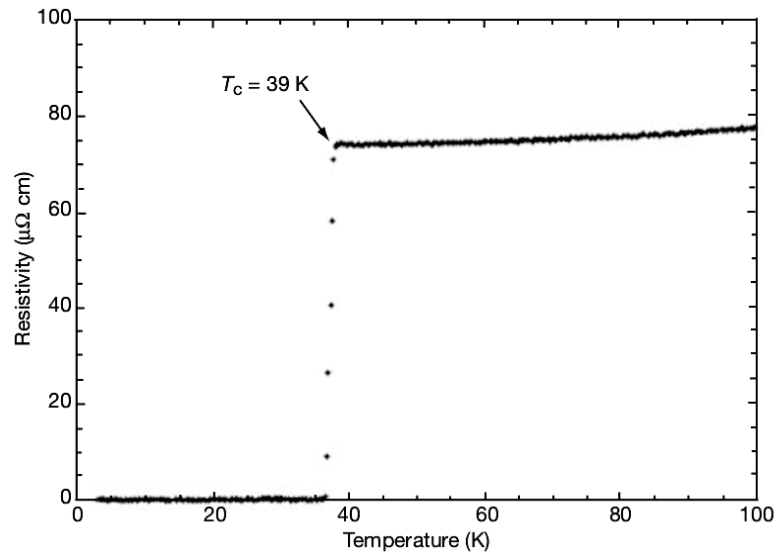


Figura 2.5: Resistividade elétrica em função da temperatura para o composto  $\text{MgB}_2$ , a qual evidencia o comportamento supercondutor do mesmo, bem como sua temperatura crítica de 39 K (Figura obtida da referência [10]).

Dentre os compostos binários de Nb e B citados na seção anterior, também encontramos materiais supercondutores. Primeiramente, sobre o material  $\text{NbB}_2$  há relatos na literatura de que esse é supercondutor, contudo diferentes temperatura críticas são relatadas, são elas 3,87 K [11], 0,62 K [12] e até mesmo 9,4 K [38]. A justificativa para essas variações vem da pesquisa já citada acima acerca da relação entre a composição de  $\text{NbB}_{2+x}$  e  $T_c$ , a qual mostrou temperaturas críticas variando entre 2,2 K e 5,8 K para a razão boro/nióbio variando entre 1,95 e 2,4 [39, 37]. Ainda, é reportado na literatura a supercondutividade do composto  $\text{Nb}_3\text{B}_4$  em temperaturas abaixo de 1,28 K e, como já comentado acima, também para o composto NbB, com diferentes  $T_c$  encontradas [13].

Pesquisas mais recentes com o NbB revelaram a influência de impurezas nas amostras na presença de comportamento supercondutor [16]. De fato, o composto se mostrou supercondutor com  $T_c$  próxima a do último relato, em torno de 9 K, como podemos ver na gráfico de resistividade em função da temperatura dado na figura 2.6 (a). Contudo, os resultados de difratograma dessa mesma amostra mostraram reflexões que indicam a presença minoritária de fases adicionais de Nb (ou  $\text{Nb}_{ss}$ ), como podemos ver na figura 2.6 (b), a qual é dita como responsável pelo comportamento supercondutor da amostra, sendo NbB não supercondutor. Algumas justificativas para essa afirmação são a presença de comportamento supercondutor em regiões de pequeno volume na amostra, a ausência de transição supercondutora na fase  $\text{NbB}_{1,2}$ , entre outras [40].

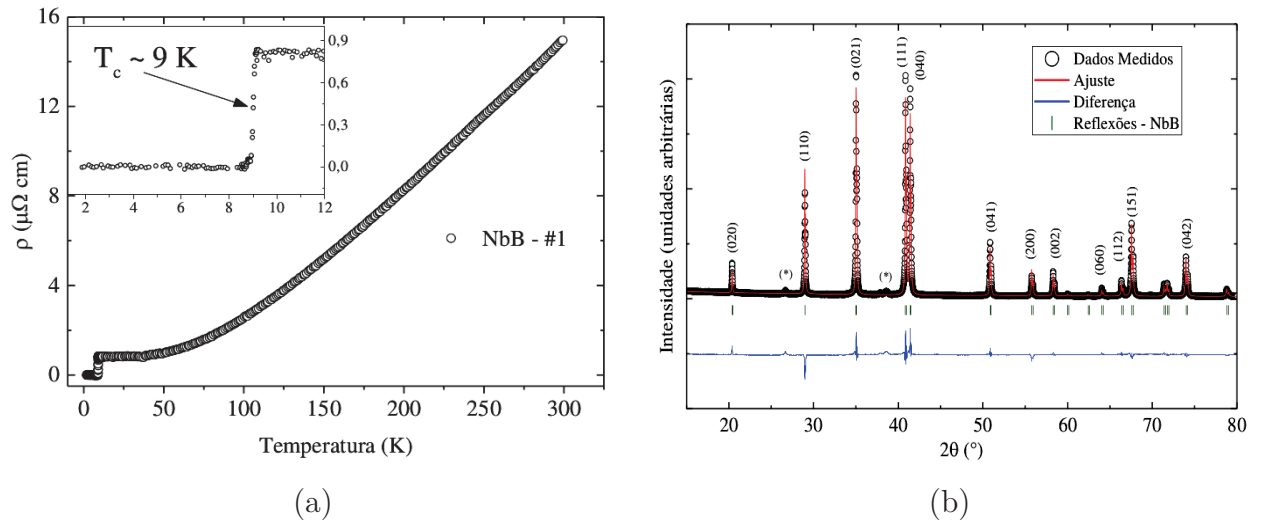


Figura 2.6: (a) Resistividade em função da temperatura para o composto NbB, a qual evidencia a transição supercondutora com  $T_c = 9 \text{ K}$ , e (b) difratograma da mesma amostra de NbB, na qual os asteriscos evidenciam reflexões relacionadas ao composto Nb (ou Nb<sub>ss</sub>) [40].

## 2.4 AMOSTRAS

A preparação e caracterização das amostras utilizadas foram realizadas pelo grupo do professor Renato Jardim do Instituto de Física da USP. Por meio do método de fusão arco voltaico, o qual é necessário em reações a altas temperaturas ( $T \approx 2900^\circ \text{ C}$ ), foram obtidas as amostras policristalinas resultantes da dopagem com Zr, Nb<sub>0,925</sub>Zr<sub>0,075</sub>B e Nb<sub>0,875</sub>Zr<sub>0,125</sub>B, e Mo, Nb<sub>0,94</sub>Mo<sub>0,06</sub>B e Nb<sub>0,88</sub>Mo<sub>0,12</sub>B, bem como a amostra do composto NbB estequiométrico. Essa técnica consiste na fusão da amostra em um forno através de uma descarga elétrica, chamada de arco voltaico, gerada pela diferença de potencial entre dois eletrodos presentes no interior da câmara do forno. Como as amostras desejadas eram formadas por compostos intermetálicos, os quais são altamente reagentes com oxigênio na temperatura utilizada, foi necessária a criação de uma atmosfera inerte de Ar com pureza de 99,9% no interior da câmara. O processo de fusão das amostras foi repetido de três a cinco vezes virando essas para garantir a homogeneidade química. Além disso, as técnicas utilizadas na caracterização das amostras envolveram medidas de difração de raios X, com as quais as propriedades estruturais desses materiais foram obtidas, dados os quais são fornecidos no capítulo de resultados dessa dissertação [40].

### 3 MODELO TEÓRICO

Neste capítulo, abordaremos os métodos teóricos utilizados no estudo da estrutura eletrônica da série  $\text{Nb}_{1-x}\text{M}_x\text{B}$  ( $\text{M}=\text{Zr}, \text{Mo}$ ). Com esse intuito, discutiremos inicialmente o problema de muitos corpos, apresentando os tipos de interações presentes em um sólido, o qual é o tipo de problema que desejamos resolver. Na sequência, introduziremos o modelo teórico utilizado, que consiste do cálculo de estrutura de bandas, baseado na teoria do funcional da densidade (DFT). Além disso, explicaremos os métodos mais comuns para a resolução das equações de Kohn-Sham e algumas aproximações para o funcional de troca e correlação. Ainda, falaremos sobre o programa de cálculo utilizado, o *WIEN2k*, explicando alguns detalhes de seu funcionamento e de como são calculadas as propriedades ópticas nesse. Por fim, detalhes sobre os cálculos realizados serão apresentados.

#### 3.1 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

O sistema que desejamos estudar é um sólido, composto por uma imensa quantidade de partículas interagentes, portanto um problema de muitos corpos. Consideramos esse sistema constituído por  $N$  elétrons e  $M$  núcleos de carga  $Z$ , assim podemos escrever o hamiltoniano total, considerando as energias cinéticas e as interações entre essas partículas, como [22]

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 - \hbar^2 \sum_\alpha^M \frac{\nabla_\alpha^2}{2M_\alpha} - \sum_i^N \sum_\alpha^M \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_\alpha^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}, \quad (3.1)$$

no qual  $Z_\alpha$  é o número atômico do núcleo  $\alpha$  e  $\vec{r}_i$  e  $\vec{R}_\alpha$  são, respectivamente, as posições do elétron  $i$  e do núcleo  $\alpha$ . Além disso, os dois primeiros termos dessa equação são os operadores de energia cinética dos elétrons e dos núcleos, respectivamente, o terceiro termo corresponde à atração coulombiana entre os elétrons e núcleos, enquanto que os dois últimos termos representam as repulsões elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente.

Como é possível notar, o cálculo de um problema desse tipo é bastante complicado, ainda mais se o sistema em questão envolve um número muito grande de partículas ou é bastante complexo, o que é o caso de grande parte dos sistemas de interesse. Uma maneira de simplificar isso é notando a diferença de massa entre os elétrons e os núcleos. Assim, sendo os núcleos muito mais pesados que os elétrons, estes se movem mais lentamente que os mesmos. Como consequência disso, podemos negligenciar o termo correspondente à energia cinética dos núcleos e considerar a repulsão entre os núcleos como constante. Isso equivale a um sistema onde os elétrons sofrem a ação de potenciais de núcleos fixos. Essa

aproximação é a conhecida aproximação de Born-Oppenheimer [22], a qual tem um papel fundamental no estudo de sistemas de muito corpos. Com isso, escrevemos a equação de Schrödinger na aproximação de Born-Oppenheimer da seguinte forma

$$(\hat{T} + \hat{U} + \hat{V})\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad , \quad (3.2)$$

na qual  $\hat{T}$ ,  $\hat{U}$  e  $\hat{V}$  correspondem, respectivamente, a energia cinética eletrônica, a interação elétron-elétron e o potencial externo (interação elétron-núcleo). O termo entre parênteses corresponde a um hamiltoniano eletrônico, por isso a função de onda  $\Psi$  só depende explicitamente das coordenadas eletrônicas. Os operadores  $\hat{T}$  e  $\hat{U}$  são os mesmos para qualquer sistema coulombiano não relativístico, portanto o conhecimento do potencial externo  $\hat{V}$  determina o sistema [23].

A aproximação de Born-Oppenheimer reduz de forma significativa a complexidade do problema, já que desacopla a dinâmica eletrônica da nuclear, contudo ainda não o simplifica suficientemente. Existem alguns métodos teóricos para a resolução de equações de Schrödinger como (3.2), os mais conhecidos são a teoria de perturbação diagramática, baseada em diagramas de Feynman, e o método de interação de configuração (CI), os quais são métodos com precisão satisfatória [23]. Entretanto, esses métodos demandam muito tempo computacional, tornando-os praticamente impossíveis de serem utilizados na presença de sistemas muito grandes e complexos. Nesse contexto, a teoria do funcional da densidade surge como um método o qual apesar de ser menos preciso, confere resultados relativamente satisfatórios e demanda muito menos tempo computacional se comparado a outros métodos tradicionais [23].

A teoria do funcional da densidade tem seu início juntamente com o estabelecimento dos teoremas de Hohenberg e Kohn [41], os quais formam a base da teoria. Para falar sobre esses teoremas, consideramos um sistema de  $N$  partículas descrito por um hamiltoniano, o qual sabemos ser determinado pelo potencial externo  $v(\vec{r})$ , assim o conhecimento de  $N$  e  $v(\vec{r})$  determina a função de onda do sistema  $\Psi$  e, conseqüentemente, os observáveis [42]. Dentre esses observáveis, temos a densidade eletrônica [43]

$$n(\vec{r}) = N \int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N \Psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (3.3)$$

Segundo o primeiro teorema de Hohenberg e Kohn, a relação indicada pela equação (3.3) pode ser invertida, ou seja, a função de onda do estado fundamental é funcional da densidade eletrônica do estado fundamental  $n_0(\vec{r})$ , a menos de uma constante aditiva. Essa afirmação é extremamente poderosa, já que além disso  $n_0(\vec{r})$  determina  $N$  e, em posse de  $\Psi$  e  $N$ , qualquer observável pode ser calculado. Assim, qualquer observável é também funcional da densidade eletrônica do estado fundamental  $n_0(\vec{r})$  [42]. Isso fornece uma simplificação muito significativa, já que o problema da resolução da equação de Schrödinger se reduz a um problema de encontrar  $n_0(\vec{r})$ . Além disso, do segundo teorema,

temos que  $n_0(\vec{r})$  pode ser calculado por meio da minimização do funcional de energia  $E[n]$  com relação à densidade eletrônica  $n(\vec{r})$ . Esse funcional pode ser expresso da seguinte forma [44]

$$E[n] = T_s[n] + \int d\vec{r} v(\vec{r})n(\vec{r}) + E_H[n] + E_{xc}[n] \quad , \quad (3.4)$$

na qual  $T_s[n]$  é a energia cinética de uma partícula,  $v(\vec{r})$  é o potencial externo,  $E_H[n]$  é a energia de Hartree e  $E_{xc}[n]$  é a energia de troca e correlação, a última não conhecida analiticamente, sendo necessário o uso de aproximações. No entanto, a tarefa de minimizar esse funcional de energia ainda não é uma tarefa simples, devido ao termo de energia cinética, que usualmente é calculado pela aproximação de Thomas-Fermi, a qual não fornece resultados muito precisos [45].

Como alternativa à minimização do funcional de energia, surge uma abordagem diferente proposta por Kohn e Sham [46]. Essa consiste da utilização de um sistema de partículas independentes como auxiliar matemático, substituindo o problema de muitos corpos interagentes usual. A ideia principal proposta por eles para conectar esses dois sistemas é a de que para qualquer sistema de partículas interagentes podemos encontrar um sistema de partículas não interagentes tal que esses possuam a mesma densidade eletrônica do estado fundamental [47]. Dessa forma, como a densidade eletrônica de um sistema de partículas não interagentes pode ser escrita em termos de orbitais de uma partícula  $\phi_i(\vec{r})$ , temos a densidade eletrônica do sistema interagente dada por

$$n(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad . \quad (3.5)$$

Assim, por meio do método variacional podemos minimizar o funcional de energia com relação a  $\phi_i$ , respeitando a condição de ortogonalidade dos orbitais de uma partícula utilizando o multiplicador de Lagrange  $\epsilon_i$ , obtendo a equação de Kohn-Sham do tipo Schrödinger [44]

$$(\hat{H}_{KS} - \epsilon_i)\phi_i(\vec{r}) = 0 \quad , \quad (3.6)$$

na qual  $\hat{H}_{KS}$  é o hamiltoniano de Kohn-Sham e os multiplicadores de Lagrange correspondem aos autovalores de energia de Kohn-Sham. Esse hamiltoniano é dado por [44]

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_{KS}(\vec{r}) \quad , \quad (3.7)$$

na qual

$$v_{KS}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \quad (3.8)$$

é o potencial desse sistema, o qual pode ser entendido como um potencial externo que age sob o sistema de partículas não interagentes. Nesse,  $v_H(\vec{r})$  é o potencial de Hartree e  $v_{xc}(\vec{r})$  é o potencial de troca e correlação, dados, respectivamente, por  $\partial E_H[n]/\partial n(\vec{r})$  e  $\partial E_{xc}[n]/\partial n(\vec{r})$  [44].

A partir das definições apresentadas, calculamos a densidade eletrônica do estado fundamental  $n(\vec{r})$  utilizando um método chamado de método auto-consistente. Este consiste em fornecer um palpite inicial para  $n(\vec{r})$ , com ela calcular os potenciais de Hartree e de troca e correlação, já que estes são funcionais de  $n(\vec{r})$ , para obter o hamiltoniano e com isso resolver a equação de Schrödinger 3.6. Em posse da solução dessa função  $\phi_i(\vec{r})$ , calculamos uma nova densidade  $n(\vec{r})$  pela equação 3.5, a qual comparamos com a densidade anterior utilizada, repetindo o processo de modo iterativo até a convergência da densidade eletrônica [48](figura 3.1).

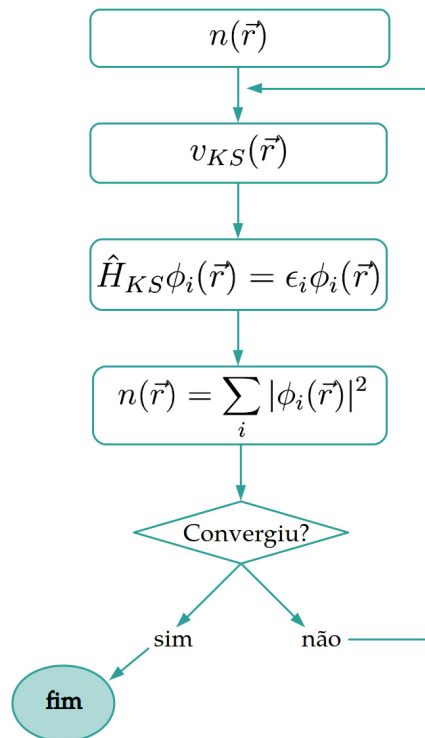


Figura 3.1: Esquema representativo da seqüência de cálculos realizada no método auto-consistente, a partir da teoria do funcional da densidade (figura adaptada de [49]).

Como já apresentado nos teoremas de Hohenberg e Kohn, a posse da densidade eletrônica do estado fundamental garante a obtenção de qualquer observável. Assim, somos capazes de resolver um problema de muitos corpos de forma satisfatória, sendo somente restritos à aproximação para o funcional de troca e correlação utilizado, no qual residem as dificuldades do problema de muitos corpos. Ainda, é importante salientar que o sistema de partículas não interagentes utilizado é, de fato, somente um auxiliar matemático, portanto seus autovalores de energia  $\epsilon_i$  não possuem significado físico. As únicas exceções a isso são

os autovalores de energia mais altos, correspondentes à energia de ionização e a afinidade eletrônica [23].

### 3.2 ENERGIA DE TROCA E CORRELAÇÃO

Com exceção da aproximação de Born-Oppenheimer utilizada, podemos dizer que a teoria descrita até o momento é exata, já que nenhuma aproximação foi feita na abordagem de Kohn e Sham. Contudo, havíamos deixado de lado o termo correspondente à energia devida aos efeitos de troca e correlação  $E_{xc}$ , na qual residem as maiores dificuldades do problema de muitos corpos em estudo. Assim, nessa seção trataremos das aproximações comumente utilizadas para o funcional de troca e correlação, ponto a partir do qual essa abordagem deixa de ser exata.

A primeira dessas é a aproximação da densidade local (LDA - *local density approximation*) [50], que como o próprio nome sugere, é baseada nas densidades eletrônicas locais do material. Isso corresponde à divisão desse material em elementos de volume infinitesimais, os quais podem ser considerados com densidade constante e que, portanto, podem ser comparados a gases de elétrons homogêneos. A vantagem por trás disso é que conhecemos numericamente a energia de troca e correlação de um gás homogêneo de elétrons e, por meio disso, a energia  $E_{xc}$  do material inteiro pode ser calculada pela soma de cada contribuição infinitesimal da seguinte maneira

$$E_{xc}^{LDA} = \int n(\vec{r})\epsilon_{xc}(n(\vec{r}))d\vec{r} \quad , \quad (3.9)$$

na qual  $\epsilon_{xc}$  pode ser separado nos termos de troca  $\epsilon_x$  e correlação  $\epsilon_c$ , como  $\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c$ , e  $\epsilon_{xc}$  se relaciona com  $v_{xc}$  por meio de  $v_{xc} = d\epsilon_{xc}/dn$ . Ambas as energias podem ser calculadas, sendo que  $\epsilon_x$  é dado pelo funcional de energia de troca de Dirac, enquanto que  $\epsilon_c$  é calculada por métodos de Monte Carlo [51, 42].

Como assumimos que a densidade eletrônica é constante localmente, é natural pensar que essa aproximação funcione somente para sistemas com variação lenta da densidade. No entanto, esse método se mostrou suficientemente eficiente fora desses limites também. Isso se deve a um cancelamento de erros devido à superestimação de  $E_x$  e a subestimação de  $E_c$  causada pela LDA [23].

Uma forma de aprimorar essa aproximação é levar em conta não somente a densidade local de partículas, mas também como essa densidade varia nos entornos desse elemento de volume com densidade constante. Para isso, a energia de troca e correlação é escrita em termos de funções gerais da densidade  $n(\vec{r})$  e do gradiente dessa  $\nabla n(\vec{r})$  como

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3r f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) \quad , \quad (3.10)$$

a qual é chamada de aproximação do gradiente generalizado (GGA - *generalized gradient approximation*) [50]. As funções  $f$  podem ser construídas de várias maneiras dependendo das necessidades do problema. Uma dessas é incorporar à teoria parâmetros livres obtidos de dados experimentais, no entanto, dessa forma o método deixa de ser um cálculo de primeiros princípios. Além disso, existem aproximações que utilizam restrições exatas, dentre as mais populares estão PBE [52] e BLYP [53] [54].

### 3.3 MÉTODOS DE ONDA PLANA AUMENTADA

Primeiramente, falaremos do método de ondas planas aumentadas (APW - *augmented plane wave*) [55], o qual é a base para o desenvolvimento dos que virão na sequência. A ideia por trás desse é considerar o comportamento dos elétrons em cada região do espaço. Na região longe do núcleo, os elétrons podem ser considerados mais ou menos livres, dessa forma estes podem ter o comportamento descrito por ondas planas. Já na região mais próxima ao núcleo, os elétrons encontram-se mais fortemente ligados ao átomo, sendo razoável descrever o comportamento destes como o de elétrons em átomos livres, descritos por funções do tipo atômicas. Dessa maneira, dividimos o espaço em esferas centradas no núcleo de cada átomo  $S_\alpha$  (esfera de *muffin tin*), as quais não se sobrepõem, e a região intersticial  $I$  (figura 3.2). Com isso, temos ondas planas aumentadas por funções de onda radiais [56]

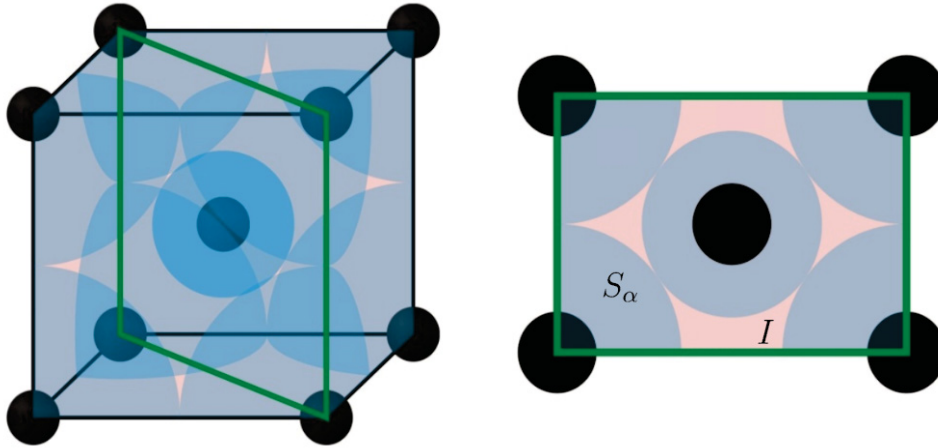


Figura 3.2: Esquema representativo da divisão da célula unitária em esferas centradas no núcleo dos átomos  $S_\alpha$  e a região intersticial  $I$ , obtido da referência [57].

$$\phi_{\vec{k}+\vec{K}}^{APW} = \begin{cases} \sum_{l,m} A_{\alpha lm}^{\vec{k}+\vec{K}} u_{\alpha l}(r, E_{\alpha l}) Y_{lm}(\hat{r}), & \vec{r} \in S_\alpha \\ \frac{1}{V} e^{i(\vec{k}+\vec{K}) \cdot \vec{r}}, & \vec{r} \in I \end{cases} \quad (3.11)$$

na qual  $\vec{k}$  é o vetor de onda da primeira zona de Brillouin,  $\vec{K}$  é o vetor de onda de rede recíproca,  $u_{\alpha l}(r, E_{\alpha l})$  são soluções da parte radial da equação de Schrödinger para um átomo livre  $\alpha$ , definidas em uma energia fixa  $E_{\alpha l}$ ,  $Y_{lm}(\hat{r})$  são harmônicos esféricos e  $V$  é o volume da célula unitária. Além disso, o coeficiente  $A_{\alpha lm}^{\vec{k}+\vec{K}}$  é definido de forma a garantir a continuidade entre as funções plana e radial da base.

O problema do método APW é que, devido à dependência da função radial  $u_{\alpha l}(r, E_{\alpha l})$  na energia  $E_{\alpha l}$ , obtemos um problema não linear, tornando sua resolução bastante complicada. Como alternativa a isso, foi sugerida a linearização de  $u_{\alpha l}(r, E_{\alpha l})$  por meio da expansão desse termo em séries de Taylor ao redor de determinado valor de energia conhecido, já calculado anteriormente. Esse é o chamado método de ondas planas aumentadas linearizadas (LAPW - *linearized augmented plane wave*) [58], dado pelo conjunto de funções [56]

$$\phi_{\vec{k}+\vec{K}}^{LAPW} = \begin{cases} \sum_{l,m} [A_{\alpha lm}^{\vec{k}+\vec{K}} u_{\alpha l}(r, E_{\alpha l}) + B_{\alpha lm}^{\vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_{\alpha l}(r, E_{\alpha l})] Y_{lm}(\hat{r}), & \vec{r} \in S_{\alpha} \\ \frac{1}{V} e^{i(\vec{k}+\vec{K}) \cdot \vec{r}}, & \vec{r} \in I \end{cases} \quad (3.12)$$

no qual adicionamos os dois primeiros termos da expansão de Taylor de  $u_{\alpha l}(r, E_{\alpha l})$  em torno da energia fixa  $E_{\alpha l}$ . Esse método, apesar de linearizar a base, adiciona dois problemas que prejudicam a precisão e a eficiência da solução. Um deles é o fato de que a solução para estados de valência é limitada a somente um possível momento angular  $l$  por número quântico principal, o que deixa de lado estados de semi-carço, os quais são estados que, juntamente com os estados de valência, se estendem para fora da esfera de *muffin tin*, contudo com amplitude muito menor que os estados de valência. Além disso, a base de ondas planas necessária nesse método é significativamente maior do que para o APW [26].

Para introduzir a descrição matemática dos estados de semi-carço, foi sugerida a utilização de orbitais locais (LO - *local orbitals*), os quais são destinados à descrição específica desse tipo de orbital [56]

$$\phi_{\alpha lm}^{LO} = \begin{cases} \sum_{l,m} [A_{\alpha lm}^{LO} u_{\alpha l}(r, E_{\alpha l}) + B_{\alpha lm}^{LO} \dot{u}_{\alpha l}(r, E_{\alpha l}) + C_{\alpha lm}^{LO} u_{\alpha l}(r, E_{\alpha l}^{LO})] Y_{lm}(\hat{r}), & \vec{r} \in S_{\alpha} \\ 0, & \vec{r} \in I \end{cases} \quad (3.13)$$

na qual os dois primeiros termos são os mesmos do conjunto de base LAPW, referentes ao estado de valência de maior energia, e o último termo é adicionado para descrever o estado de semi-carço, em uma energia  $E_{\alpha l}^{LO}$ .

Como solução ao problema do tamanho da base de ondas planas em LAPW, foi introduzido um aprimoramento do conjunto de base APW, adicionando a esse um outro

tipo de orbital local (lo) diferente do mostrado acima, capaz de suprir a necessidade de linearização do conjunto de base. Dessa forma, obtemos o método APW+lo [59], o qual contém ambas as vantagens da convergência mais rápida das ondas planas e da linearização da base. Essa base de orbitais locais tem a forma [56]

$$\phi_{\alpha lm}^{lo} = \begin{cases} \sum_{l,m} [A_{\alpha lm}^{lo} u_{\alpha l}(r, E_{\alpha l}) + B_{\alpha lm}^{lo} \dot{u}_{\alpha l}(r, E_{\alpha l})] Y_{lm}(\hat{r}), & \vec{r} \in S_{\alpha} \\ 0, & \vec{r} \in I \end{cases} \quad (3.14)$$

Por fim, no caso de cálculos de alta precisão, ainda é possível adicionar a segunda derivada de  $u_{\alpha l}$  aos orbitais locais. Esses são os chamados orbitais locais de derivada alta (HDLOs - *high derivative local orbitals*) [26], os quais não trataremos em detalhes aqui.

### 3.4 PROGRAMA WIEN2K

Nesse trabalho, utilizamos o programa *WIEN2k* [26] nos cálculos de estrutura de bandas realizados. Esse programa se aproveita do caráter periódico apresentado pelos sólidos, representando-os por uma unidade, chamada de célula unitária, que se repete em todas as direções. Para isso, esse sólido é considerado perfeito, ordenado e infinito. Portanto, os cálculos fornecidos pelo programa são do tipo *bulk* e, dessa forma, não consideram os efeitos da superfície.

Esse pacote é baseado na DFT para descrever o comportamento dos elétrons. Dentro dessa teoria, para resolver as equações de Kohn-Sham, é utilizada uma combinação dos métodos LAPW e APW+lo (*full potential (L)APW+lo*). Como se trata de um método que leva em consideração todos os elétrons, tanto os de caroço como os de valência, portanto não faz nenhuma aproximação para a forma do potencial, esse é chamado de método de potencial completo (*full potential*). A forma como os métodos são utilizados depende do tipo de estado a ser calculado. Como já explicado na seção anterior, o método APW+lo possui uma base de ondas planas significativamente menor do que o LAPW, portanto tem a vantagem de uma convergência muito mais rápida desse tipo de função. No entanto, tem a desvantagem de necessitar de funções adicionais, os orbitais locais. Dessa forma, o programa utilizado restringe a escolha da base às situações diferentes, escolhendo o método APW+lo para os estados de difícil convergência, o que é o caso de estados do tipo *d* e *f* e de átomos com esfera de *muffin tin* muito pequena, e o LAPW caso contrário. Ainda, é possível a utilização de aproximações para a função do troca e correlação do tipo LDA e GGA, além de funcionais híbridos.

Como *input* desse programa, é necessário informar o grupo espacial, parâmetros de rede e posições dos átomos dentro da célula unitária do material estudado (especificados no capítulo de resultados). A partir disso, o pacote é capaz de realizar o cálculo auto-

consistente e, com a solução, ter informação para obter diversas propriedades. Dentre elas, as que foram estudadas nesse trabalho são a densidades de estados e as propriedades ópticas.

### 3.4.1 Propriedades ópticas

Dentro programa *WIEN2k* estão inseridos os cálculos desenvolvidos por Ambrosch-Draxl e Sofo [27] para a determinação das propriedades ópticas de materiais. Este baseia-se na aplicação da aproximação de fase randômica (RPA - *random phase approximation*) à constante dielétrica e na utilização dos estados de Kohn-Sham dentro da DFT, levando em conta o potencial de todos os elétrons por meio do método de onda plana aumentada linearizada de potencial completo (FLAPW - *full potential linearized augmented plane wave*).

No estudo das propriedades ópticas de materiais, a grandeza fundamental a ser determinada é a função relacionada à resposta do sistema de elétrons à perturbação causada pela luz incidente, chamada de função dielétrica imaginária  $\text{Im}\varepsilon$ . Para isso, parte-se da função dielétrica  $\varepsilon$  utilizando a RPA, correspondente à chamada fórmula de Lindhard [60] e, após certa manipulação utilizando funções de Green, obtem-se a contribuição imaginária correspondente a transições inter-bandas de  $\varepsilon$ , dependente da frequência  $\omega$ , dada por

$$\text{Im} \varepsilon_{\alpha\beta}^{(\text{inter})}(\omega) = \frac{\hbar^2 e^2}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{c,v} \int d\vec{k} M_{\alpha\beta} (f_0(E_{c_{\vec{k}}}) - f_0(E_{v_{\vec{k}}})) \delta(E_{c_{\vec{k}}} - E_{v_{\vec{k}}} - \omega) \quad , \quad (3.15)$$

com

$$M_{\alpha\beta} = \langle c_{\vec{k}} | p^\alpha | v_{\vec{k}} \rangle \langle v_{\vec{k}} | p^\beta | c_{\vec{k}} \rangle \quad , \quad (3.16)$$

nas quais  $|v_{\vec{k}}\rangle$  e  $|c_{\vec{k}}\rangle$  são funções de onda correspondentes, respectivamente, às bandas de valência (estado inicial), com autovalor  $E_{v_{\vec{k}}}$ , e condução (estado final), com autovalor  $E_{c_{\vec{k}}}$ , onde  $\vec{k}$  é o vetor de onda cristalino. As funções  $f_0(E_{c_{\vec{k}}})$  e  $f_0(E_{v_{\vec{k}}})$  são distribuições de Fermi correspondentes aos autovalores  $E_{c_{\vec{k}}}$  e  $E_{v_{\vec{k}}}$ . Além disso,  $M_{\alpha\beta}$  correspondem aos elementos de matriz de momento, relacionados à probabilidade de transição entre os estados inicial e final, dados em termos dos operadores de momento  $p^\alpha$  e  $p^\beta$ , onde  $\alpha$  e  $\beta$  são polarizações da luz com frequência  $\omega$ . Ainda, o termo  $\delta(E_{c_{\vec{k}}} - E_{v_{\vec{k}}} - \omega)$  corresponde à densidade conjunta de estados, a partir da qual temos a relação entre  $\text{Im}\varepsilon$  e a DOS.

Por meio de (3.15), o programa utiliza a transformação de Kramers-Kronig para obter a contribuição real do tensor dielétrico

$$\text{Re} \varepsilon_{\alpha\beta}(\omega) = \delta_{\alpha\beta} + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \text{Im} \varepsilon_{\alpha\beta}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad , \quad (3.17)$$

na qual  $P$  representa a parte principal da integral.

A contribuição intra-banda da função dielétrica é calculada separadamente adotando um formato para a mesma do tipo Drude, dada por

$$\text{Im } \varepsilon_{\alpha\beta}^{(\text{intra})}(\omega) = \frac{\Gamma \omega_{pl;\alpha\beta}}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)} \quad \text{e} \quad (3.18)$$

$$\text{Re } \varepsilon_{\alpha\beta}^{(\text{intra})}(\omega) = 1 - \frac{\omega_{pl;\alpha\beta}}{\omega^2 + \Gamma^2} \quad , \quad (3.19)$$

nas quais  $\Gamma$  é a largura do tempo de vida e  $\omega_{pl;\alpha\beta}$  é a frequência de plasma, dada em termos da densidade de estados no nível de Fermi como

$$\omega_{pl;\alpha\beta} = \frac{\hbar^2 e^2}{\pi m^2} \sum_c \int d\vec{k} \langle c_{\vec{k}} | p^\alpha | c_{\vec{k}} \rangle \langle c_{\vec{k}} | p^\beta | c_{\vec{k}} \rangle \delta(E_{c_{\vec{k}}} - E_F) . \quad (3.20)$$

Além disso, outras propriedades ópticas são obtidas a partir de  $\text{Im}\varepsilon_{\alpha\beta}$ , dentre elas, as que estudamos nesse trabalho são a parte real da condutividade óptica,

$$\text{Re } \sigma_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \text{Im}\varepsilon_{\alpha\beta}(\omega) \quad , \quad (3.21)$$

a refletividade

$$R_{\alpha\alpha}(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (3.22)$$

e o coeficiente de absorção

$$A_{\alpha\alpha}(\omega) = \frac{2\omega k(\omega)}{c} \quad , \quad (3.23)$$

nas quais  $n$  e  $k$  são, respectivamente, as partes real e imaginária do coeficiente de refração, dados por

$$n_{\alpha\alpha}(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon_{\alpha\alpha}(\omega)| + \text{Re}\varepsilon_{\alpha\alpha}(\omega)}{2}} \quad \text{e} \quad (3.24)$$

$$k_{\alpha\alpha}(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon_{\alpha\alpha}(\omega)| - \text{Re}\varepsilon_{\alpha\alpha}(\omega)}{2}} . \quad (3.25)$$

Observando essas expressões, podemos ver que, com exceção do tensor dielétrico e da condutividade óptica, as propriedades restantes são válidas somente para o formato diagonal do tensor, indicado pelos subíndices iguais nas expressões.

### 3.4.2 Detalhes do cálculo

As células unitárias com diferentes concentrações de dopagem do composto NbB foram obtidas usando o programa *supercell* [61]. Para obter cada nível de dopagem, um único íon de Nb foi substituído por um Mo/Zr dentro das diferentes supercélulas. Dessa

forma, para os níveis de dopagem 0,5, 0,25, 0,125 e 0,0625, usamos as supercélulas  $1 \times 1 \times 1$ ,  $1 \times 1 \times 2$ ,  $2 \times 1 \times 2$  e  $2 \times 2 \times 2$ , respectivamente. Usando as células unitárias obtidas, em cada caso, realizamos os cálculos paramagnético e ferromagnético, utilizando a aproximação GGA PBEsol [62] e o critério de convergência da energia total de  $10^{-7}$  eV, para assim descobrir o estado fundamental de cada sistema. Além disso, esses cálculos foram repetidos otimizando as posições internas dos átomos, através da minimização das forças do núcleo calculadas, com critério de convergência da força de 0,5 mRy/u.a..

No estudo da DOS, utilizamos 186 pontos  $k$  na parte irreduzível da primeira zona de Brillouin para a célula unitária do composto NbB estequiométrico e no caso dos sistemas dopados com Zr/Mo, os pontos  $k$  foram reduzidos proporcionalmente para levar em conta a redução no volume da célula recíproca. No caso do cálculo das propriedades ópticas, como esse necessita de um número maior de pontos, utilizamos 657 pontos  $k$ , os quais foram reduzidos para os sistemas dopados da mesma forma que para a DOS.

## 4 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo, apresentaremos as técnicas experimentais utilizadas nesse trabalho, são elas as espectroscopias de fotoemissão (PES - *photoemission spectroscopy*) e de fotoemissão ressonante (RPES - *resonant photoemission spectroscopy*). Inicialmente, falaremos sobre o comportamento dos elétrons sob efeito dos fótons incidentes no material, processo fundamental nos tipos de experimentos citados. Em seguida, explicaremos os processos envolvidos nos experimentos de PES e RPES e de que maneira esses são interpretados teoricamente. Por fim, detalhes sobre as medidas realizadas nesse trabalho serão apresentados.

### 4.1 INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA

O processo chave na obtenção de espectros de energia de compostos por meio de experimentos do tipo PES e RPES é o efeito fotoelétrico. Por meio desse, fótons são incididos em uma amostra alvo, os quais são absorvidos, causando a ejeção de elétrons do material. As fontes de radiação eletromagnética envolvidas podem ser de vários tipos, dentre as mais utilizadas temos fontes de raios X, de ultravioleta e de luz síncrotron.

A descrição da radiação eletromagnética é feita através dos seus constituintes, os campos elétrico  $\vec{E}$  e magnético  $\vec{B}$ . Para isso pensamos em uma onda plana com vetor de onda  $\vec{k}$  se propagando na direção  $x$ , com os campos  $\vec{E}$  e  $\vec{B}$  apontando em direções perpendiculares, respectivamente,  $y$  e  $z$ . Com essas informações, podemos construir o potencial vetor [63]

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = A_0 e^{i(kx - \omega t)} \hat{j} + A_0^* e^{-i(kx - \omega t)} \hat{j} \quad , \quad (4.1)$$

em termos do qual podemos descrever o campo eletromagnético

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{A}(\vec{r}, t) \quad e \quad (4.2)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \nabla \times \vec{A}(\vec{r}, t) . \quad (4.3)$$

Dessa maneira, em posse do potencial vetor temos a descrição necessária dos fótons incidentes no material. No entanto, isso constitui a abordagem clássica, sendo necessária a transição para mecânica quântica no caso da interação dos fótons com elétrons. Para isso, escrevemos o potencial vetor  $\vec{A}(\vec{r}, t)$  como um operador quântico o qual age sobre o estado do fóton, dentro do formalismo da chamada segunda quantização [64]. Nessa abordagem, utilizamos os operadores criação  $\hat{b}_{k\alpha}^\dagger$ , o qual cria um fóton com vetor de

onda  $\vec{k}$  e polarização  $\alpha$ , e aniquilação  $\hat{b}_{\vec{k}\alpha}$ , o qual destrói um fóton com vetor de onda  $\vec{k}$  e polarização  $\alpha$ . Esses operadores cumprem a relação de comutação para partículas de Bose, dada por  $[\hat{b}_{\vec{k}\alpha}, \hat{b}_{\vec{k}'\alpha'}^\dagger] = \delta_{\vec{k}\vec{k}'}\delta_{\alpha\alpha'}$ . Com isso, escrevemos o potencial vetor como [63]

$$\hat{A}(\vec{r}) = \sum_{k,\alpha} A_0 \hat{e}_{\vec{k}\alpha} (\hat{b}_{\vec{k}\alpha} e^{i\vec{k}\vec{r}} + \hat{b}_{\vec{k}\alpha}^\dagger e^{-i\vec{k}\vec{r}}) \quad , \quad (4.4)$$

no qual  $A_0$  é a amplitude do potencial vetor e  $\hat{e}_{\vec{k}\alpha}$  é a direção de polarização da  $k$ -ésima contribuição.

Além do potencial vetor, precisamos reconstruir o hamiltoniano de energia nesse mesmo formalismo. Com esse intuito, fazemos a transição do operador de momento para o caso em que quantizamos o campo de radiação:  $\hat{p} \rightarrow \hat{p} - e\hat{A}/c$  [64]. Assim, escrevemos o hamiltoniano total como

$$\hat{H} = \hat{H}_{atom} + \hat{H}_{rad} + \hat{H}_{int} \quad , \quad (4.5)$$

no qual  $\hat{H}_{atom}$  é o operador de energia dos elétrons atômicos, composta pela energia cinética de cada elétron  $i$  e a energia potencial externa

$$\hat{H}_{atom} = \sum_i \left[ \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + V(\hat{r}_i) \right] \quad , \quad (4.6)$$

$\hat{H}_{rad}$  corresponde ao hamiltoniano do campo eletromagnético, formado pelo somatório de osciladores harmônicos em termos do operador número  $\hat{n}_{\vec{k}\alpha} = \hat{b}_{\vec{k}\alpha}^\dagger \hat{b}_{\vec{k}\alpha}$  da forma

$$\hat{H}_{rad} = \sum_{\vec{k}\alpha} \hbar\omega_{\vec{k}} (\hat{n}_{\vec{k}\alpha} + 1/2) \quad , \quad (4.7)$$

e, por fim,  $\hat{H}_{int}$  corresponde ao hamiltoniano de interação da radiação com a matéria, o qual provém da quantização do momento, composto por termos cruzados entre  $\hat{p}$  e  $\hat{A}$ , de segunda ordem em  $\hat{A}$  e de interação entre o spin magnético  $\hat{\sigma}$  e o campo [64]

$$\hat{H}_{int} = \sum_i \left\{ -\frac{e}{2mc} (\hat{p}_i \cdot \hat{A}(\hat{r}_i) + \hat{A}(\hat{r}_i) \cdot \hat{p}_i) + \frac{e^2}{2mc^2} \hat{A}(\hat{r}_i) \cdot \hat{A}(\hat{r}_i) - \frac{e\hbar}{2mc} \hat{\sigma}_i \cdot [\nabla \times \hat{A}(\hat{r}_i)]_{\hat{r}=\hat{r}_i} \right\} . \quad (4.8)$$

Para simplificar  $\hat{H}_{int}$ , assumimos a condição de transversalidade (coulomb gauge), dada por  $\nabla \cdot \hat{A} = 0$  em  $\hat{H}_{int}$ , a qual é válida devido à invariância translacional em sólidos, implicando em  $[\hat{p}_i, \hat{A}] = 0$  [21], e desconsideramos os termos de segunda ordem e de interação com o spin, pois contribuem muito menos se comparados a  $\hat{p}_i \cdot \hat{A}(\hat{r}_i)$  [63]. Ainda, considerando que nas transições atômicas, o comprimento de onda do fóton absorvido é

muito maior que as dimensões atômicas, aproximamos  $e^{-i\vec{k}\vec{r}} = 1 - i\vec{k}\vec{r} + \dots \approx 1$  em  $\hat{A}$  [64], obtendo assim o hamiltoniano de interação de dipolo elétrico, omitindo a soma em  $i$ ,

$$\hat{H}_{int} = \sum_{k,\alpha} \frac{eA_0}{mc} \hat{b}_{\vec{k}\alpha} (\hat{e}_{\vec{k}\alpha} \cdot \hat{p}) + \text{c.c.} \quad , \quad (4.9)$$

na qual o primeiro termo está relacionado à absorção de fótons, enquanto que o segundo é o complexo conjugado do primeiro, o qual é relacionado à emissão de fótons.

A partir do operador de interação, podemos calcular a probabilidade de transição de um estado inicial  $|\psi_i\rangle$ , com energia  $E_i$ , para um estado final  $|\psi_f\rangle$ , com energia  $E_f$ , após a absorção de um fóton com energia  $\hbar\omega$ , na abordagem de um elétron. Isso é obtido utilizando a teoria de perturbação dependente do tempo, através da regra de ouro de Fermi, assumindo a transição dipolar [63]

$$w_{if} \propto \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_i | \hat{e} \cdot \hat{p} | \psi_f \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad , \quad (4.10)$$

na qual foram omitidos os somatórios em  $k$  e  $\alpha$  e o argumento de  $\delta$  garante a conservação de energia, assim o elétron só será ejetado se a variação de energia desse for igual à energia do fóton.

## 4.2 ESPECTROSCOPIA DE FOTOEMIÇÃO

Como já explicado na seção anterior, o processo básico na realização de espectroscopia de fotoemissão é a emissão de elétrons do material após a absorção de fótons. Nesse caso, é possível realizar tanto a emissão de elétrons de níveis internos, os chamados elétrons de caroço, quanto de elétrons de valência, como pode ser visto na figura 4.1. Considerando um material com estado de valência do tipo  $d^n$ , comum em compostos de metais de transição, temos que os seguintes processos podem ocorrer após a absorção de um fóton com energia  $\hbar\omega$  (figura 4.1) [63]:



na qual  $\underline{c}$  indica um buraco em um nível de caroço, ou seja, um elétron de um nível de caroço foi emitido,  $d^{n-1}$  evidencia a emissão de um elétron da camada de valência e  $e^-$  representa o elétron livre que foi emitido. Obtemos a energia de ligação  $E_B$  de um elétron por meio da medição da energia cinética  $E_K$  com a qual o mesmo é ejetado do material, admitindo conhecida a energia do fóton incidente. Assim, por conservação de energia, a energia de ligação é dada por [63]

$$E_B = \hbar\omega - E_K - \Phi \quad , \quad (4.12)$$

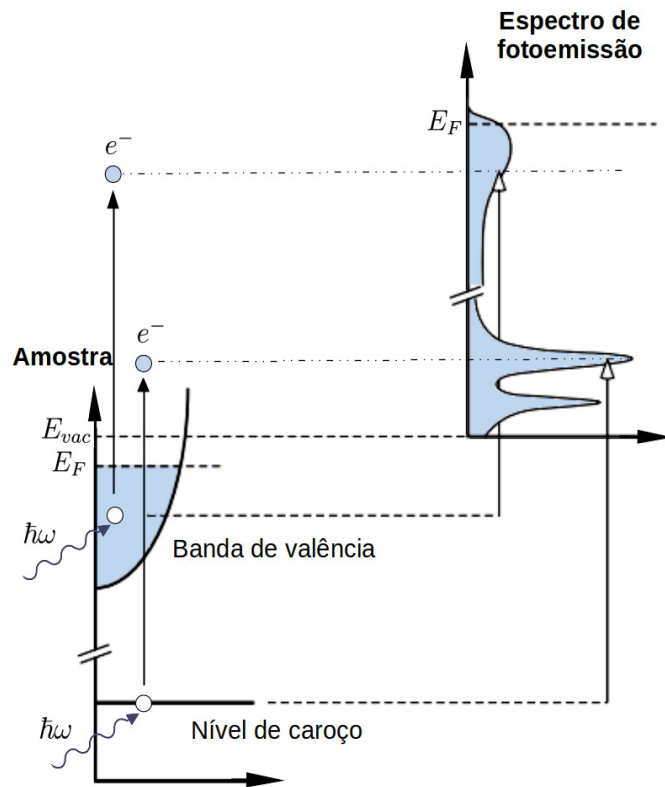


Figura 4.1: Representação do processo de fotoemissão, no qual a figura à esquerda indica o que acontece na amostra, enquanto que a figura à direita mostra o espectro de fotoemissão obtido do processo, obtido através da contagem de elétrons com determinada energia cinética. Nessa,  $\hbar\omega$  é a energia do fóton incidente,  $E_F$  é a energia de Fermi e  $E_{vac}$  é a energia de vácuo.

na qual  $\Phi$  é a função trabalho <sup>1</sup>. Assim, o espectro de energia é obtido pela contagem de elétrons emitidos, fornecendo a intensidade do espectro, relacionada à energia de ligação calculada pela expressão acima por meio da energia cinética medida.

A interpretação teórica desse tipo de espectro se dá pela probabilidade de transição de um estado inicial  $|\psi_i(N)\rangle$  para um estado final  $|\psi_f(N)\rangle$ , em um sistema de  $N$  elétrons. Dessa forma, necessitamos primeiramente descrever esses estados. Para isso, consideramos dois sistemas, um composto pelo fotoelétron ejetado do material e outro pelos elétrons restantes, e a multiplicação desses estados corresponde ao estado do sistema completo [21]. Assim, temos a função de onda inicial descrita pelo orbital de onda inicial do fotoelétron emitido  $|\phi_{i,k}\rangle$  e pelo estado inicial dos elétrons restantes  $|\psi_{i,R}(N-1)\rangle$

$$|\psi_i(N)\rangle = |\phi_{i,k}\rangle |\psi_{i,R}(N-1)\rangle \quad , \quad (4.13)$$

<sup>1</sup>Teoricamente, essa é a função trabalho da amostra. Contudo, no experimento, a amostra é aterrada, desacoplando  $\Phi$  da amostra. Dessa maneira, na prática,  $\Phi$  está relacionada ao analisador, devido à energia gasta pelos fotoelétrons para o incidirem.

e, da mesma maneira, a função de onda do estado final é dada pela função de onda plana do elétron emitido  $|\phi_{f,E_{kin}}\rangle$  e pelo estado final dos elétrons restantes  $|\psi_{f,R}(N-1)\rangle$

$$|\psi_f(N)\rangle = |\phi_{f,E_{kin}}\rangle |\psi_{f,R}(N-1)\rangle . \quad (4.14)$$

Com isso, escrevemos o elemento de matriz de transição como

$$\langle\psi_f|\hat{p}|\psi_i\rangle = \langle\phi_{f,E_{kin}}|\hat{p}|\phi_{i,k}\rangle \langle\psi_{f,R}(N-1)|\psi_{i,R}(N-1)\rangle , \quad (4.15)$$

composto pela multiplicação de um elemento de matriz de um elétron e da integral de sobreposição de  $N-1$  elétrons.

Se considerarmos que os estados dos elétrons remanescentes não são alterados após a emissão do elétron, temos que  $\langle\psi_{i,R}(N-1)|\psi_{f,R}(N-1)\rangle = 1$ , a chamada aproximação de orbitais congelados. Nessa abordagem, o elemento de matriz de transição se reduz ao termo de um elétron, a partir do qual o valor de energia de ligação obtido corresponde ao negativo da energia orbital  $k$  de Hartree-Fock  $E_{B,k} \approx -\epsilon_k$ , segundo o teorema de Koopmans [65]. Contudo, isso não é o que acontece na prática, já que após a remoção de um elétron, o sistema tende a se reordenar de forma a atingir a minimização de energia. Isso pode ser visto experimentalmente, pois se a aproximação de orbitais congelados fosse satisfatória, veríamos no espectro de energia apenas picos de energia localizados em  $-\epsilon_k$ , entretanto vemos outras linhas, chamadas de satélites de transferência de carga, resultantes da interação dos  $N-1$  elétrons com o buraco deixado pelo fotoelétron [21]. Como exemplo disso, mostramos na figura 4.2 as linhas  $2p$  de alguns compostos de cobre,  $\text{CuF}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  e  $\text{CuBr}_2$ , nos quais vemos que cada uma das componentes de separação spin-órbita,  $2p_{3/2}$  e  $2p_{1/2}$ , possuem duas linhas ao invés de uma. Nessas, os estados do tipo  $\underline{2p}3d^{10}\underline{L}$  correspondem ao estado fundamental, sendo portanto a linha principal, enquanto que estados do tipo  $\underline{2p}3d^9$  correspondem às linhas satélite, nos quais  $\underline{2p}$  e  $\underline{L}$  representam buracos nos nível de caroço  $2p$  e no composto ligante  $L$ , respectivamente [21].

Dessa forma, torna-se mais apropriado incluir as excitações que podem ocorrer nos elétrons restantes. Nesse caso, consideramos o número de estados excitados  $s$  que compõe novo estado final  $|\psi_{f,R}^s(N-1)\rangle$ , cuja energia é  $E_s(N-1)$  [21]. Com isso, o elemento de matriz de transição fica

$$\langle\psi_f|\hat{p}|\psi_i\rangle = \langle\phi_{f,E_{kin}}|\hat{p}|\phi_{i,k}\rangle \sum_s \langle\psi_{f,R}^s(N-1)|\psi_{i,R}(N-1)\rangle , \quad (4.16)$$

na qual o somatório em  $s$  soma sobre todos os possíveis estados excitados finais.

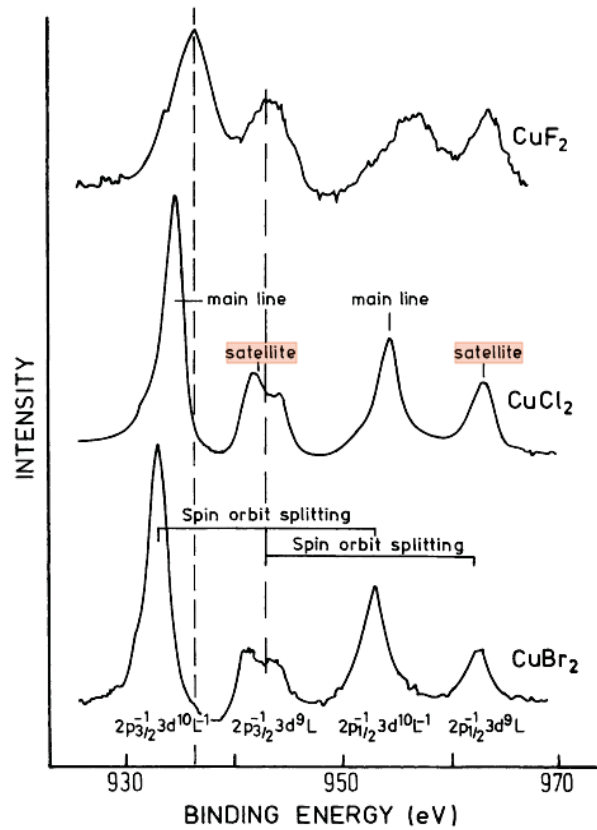


Figura 4.2: Linhas  $2p$  ( $2p_{3/2}$  e  $2p_{1/2}$ ) dos compostos  $\text{CuF}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  e  $\text{CuBr}_2$ , nas quais são evidenciadas os picos correspondentes às linhas principais ( $2p3d^{10} L$ ) e aos satélites ( $2p3d^9$ ). Figura retirada da referência [21], referente à pesquisa da referência [66].

Por fim, podemos escrever a intensidade do espectro de fotoemissão, a partir da regra de ouro de Fermi (4.10)

$$I \propto \sum_{i,f,k} \hat{e} \cdot |\langle \phi_{f,E_{\text{kin}}} | \hat{p} | \phi_{i,k} \rangle|^2 \sum_s |c_s|^2 \delta(E_{f,\text{kin}} + E_s(N-1) - E_0(N) - \hbar\omega) \quad , \quad (4.17)$$

na qual

$$c_s = \langle \psi_{f,R}^s(N-1) | \psi_{i,R}(N-1) \rangle \quad (4.18)$$

e  $E_{f,\text{kin}}$  e  $E_0(N)$  correspondem, respectivamente, à energia do fotoelétron e à energia do estado fundamental do sistema de  $N$  elétrons.

### 4.3 ESPECTROSCOPIA DE FOTOEMIÇÃO RESSONANTE

No caso da espectroscopia de fotoemissão, vimos na seção anterior que a emissão ocorre de forma direta entre o nível que absorveu o fóton e o contínuo de energia (figura 4.1), considerando aqui a emissão de um estado de valência  $d^n$ . No entanto, para determinadas

energias, também é possível a emissão indireta desse elétron. Para isso, inicialmente um elétron é excitado de um nível de caroço para um nível de energia desocupado e na sequência decai, ejetando um elétron de valência do material (figura 4.3), como descrito a seguir

$$d^n + \hbar\omega \rightarrow \underline{c}d^{n+1} \rightarrow d^{n-1} + e^- \quad , \quad (4.19)$$

chamado de decaimento Auger, um processo de relaxação do sistema após absorção de raios X (transição eletrônica) [63]. Outra possibilidade de decaimento eletrônico é seguida da emissão de um fóton (figura 4.3),

$$d^n + \hbar\omega \rightarrow \underline{c}d^{n+1} \rightarrow d^n + \hbar\omega \quad , \quad (4.20)$$

a chamada fluorescência [63], que também é um processo de relaxação do sistema após absorção de raios X, contudo não resulta em uma emissão eletrônica.

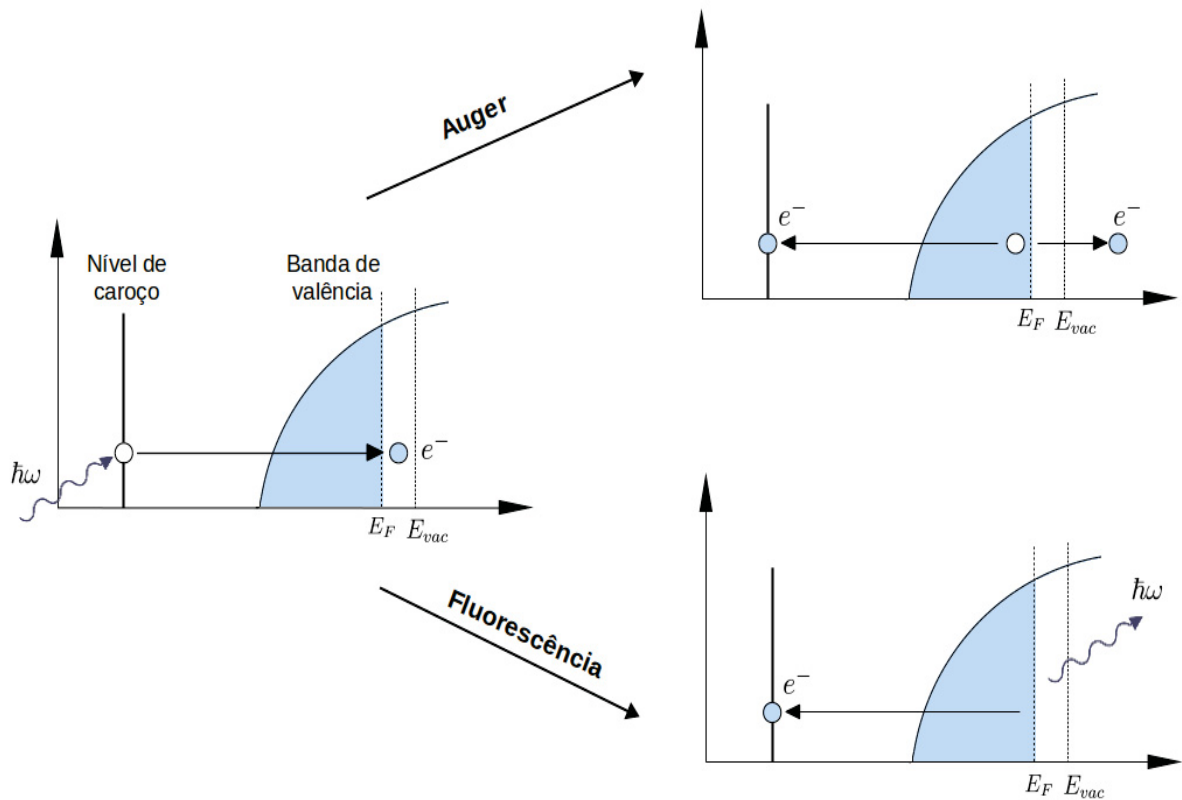


Figura 4.3: Representação dos possíveis processos que constituem a absorção de raios X. Nessa, à esquerda, temos transição de um elétron do nível interno para a banda de condução e, à direita, o processo que ocorre na sequência, o decaimento Auger ou a fluorescência. O primeiro caminho indicado (Auger) acontece na RPES, compreendendo o caminho indireto de fotoemissão.

Comparando o decaimento Auger (4.19) com a fotoemissão (4.11), vemos que, apesar dos canais indiretos, esses convergem para um mesmo estado final. Assim, quando

as energias dos fótons incidentes correspondem a alguma borda de absorção de raios X, ocorre a interferência entre os canais direto e indireto de fotoemissão, processo chamado de fotoemissão ressonante [67] [68], a qual combina ambas as técnicas de fotoabsorção e fotoemissão. Como consequência da interferência, ocorre aumento ou diminuição da intensidade do espectro na ressonância se comparado ao espectro fora dela, dependendo se a interferência for construtiva ou destrutiva.

Vale destacar que dentro do decaimento do tipo Auger, existem duas maneiras com as quais o sistema pode relaxar: através da participação direta do elétron excitado, retornando ao buraco no nível de caroço, o que chamamos de Auger ressonante participante, e quando o elétron excitado não participa do processo de decaimento, o que chamamos de Auger ressonante espectador [69]. Como aqui estamos interessados na situação em que os processos de PES e RPES resultem em um mesmo estado final, contabilizamos nesse estudo somente o decaimento no qual o elétron excitado é do tipo Auger ressonante participante.

A técnica de fotoemissão ressonante de elétrons tem papel fundamental no estudo de estados específicos da banda de valência [21]. Isso porque no caso da fotoemissão direta da banda de valência, não é possível diferenciar os estados dos quais os elétrons são emitidos, já que a banda de valência é constituída, em geral, de uma mistura de estados. No caso da fotoabsorção, como consiste na ejeção de elétrons de níveis internos, portanto com energias mais localizadas, é possível descobrir a energia necessária para atingir um estado de valência e assim ter informação sobre esse estado. Com isso, comparando os espectros de fotoemissão e de fotoemissão ressonante, podemos identificar nas diferenças entre esses características do estado de valência fotoemitido. Um exemplo disso pode ser visto nos espectros de fotoemissão da banda de valência próximos da borda  $3p$  do composto CuO na figura 4.4 (a), obtidos para diferentes energias de fóton. Nessa vemos o aumento do espectro ao redor de 12 eV para energias de fóton muito próximas à borda de absorção (73 - 77 eV), como é evidenciado no painel ao lado (figura 4.4 (b)), mostrando a diferença entre os espectros obtidos dentro (74 eV) e fora da ressonância (70 eV) (de cima para baixo, resultados teórico e experimental, respectivamente) [67].

A intensidade do espectro de fotoemissão ressonante como função de  $\hbar\omega$  é escrita da forma [67]

$$I(\omega) \propto \sum_f \left| \langle \psi_f | \hat{V}_{ph} | \psi_i \rangle + \sum_m \frac{\langle \psi_f | \hat{V}_{aug} | \psi_m \rangle \langle \psi_m | \hat{V}_{abs} | \psi_i \rangle}{\hbar\omega - E_{core} + i\Gamma_m} \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (4.21)$$

a partir da regra de ouro de Fermi (4.10), com  $\hat{H}_{int} = \hat{V}_{ph} + \hat{V}_{aug} + \hat{V}_{abs}$ , na qual  $\hat{V}_{ph}$ ,  $\hat{V}_{aug}$  e  $\hat{V}_{abs}$  são, respectivamente os operadores de fotoemissão, de decaimento Auger e de fotoabsorção. Nessa equação, o primeiro termo refere-se ao canal direto de fotoemissão

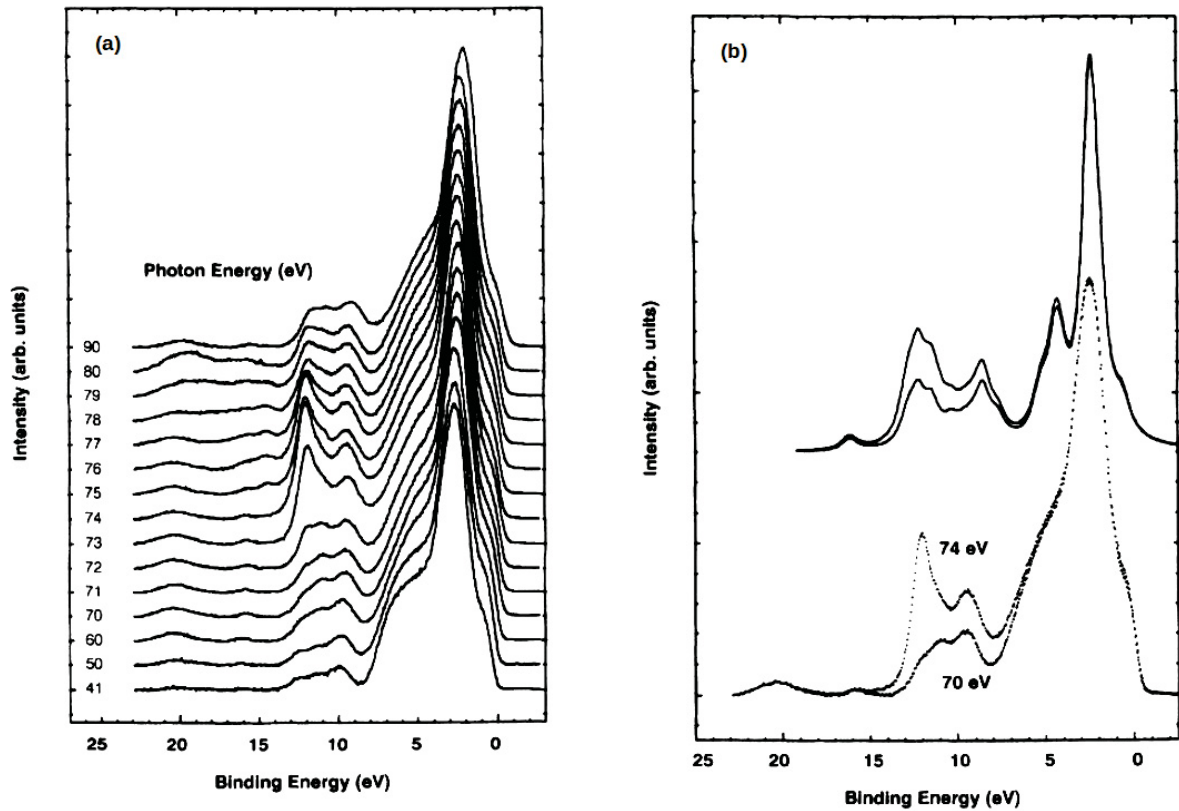


Figura 4.4: (a) Espectros de energia da banda de valência do composto CuO, obtidos para energias de fóton próximas do limite de absorção do nível  $3p$  e (b) espectros de energia fora (70 eV) e dentro (74 eV) da ressonância (resultados teórico e experimental). Figuras obtidas da referência [67].

entre o estado de inicial de  $N$  elétrons  $|\psi_i\rangle$  e o estado final com  $N - 1$  elétrons  $|\psi_f\rangle$ , o qual é aproximado em primeira ordem, já que a fotoemissão é um processo que envolve somente um buraco. Já no segundo termo, está a descrição exata dos canais intermediários, no qual primeiramente ocorre a transição entre  $|\psi_i\rangle$  e um estado intermediário  $|\psi_m\rangle$  e depois a transição entre  $|\psi_m\rangle$  e  $|\psi_f\rangle$ , no qual o somatório é sobre todos os possíveis estados intermediários  $m$ . No canal indireto, o denominador seleciona a energia de fóton para qual a contribuição desse canal é importante, o que acontece quando essa energia é muito próxima da energia do estado de caroço  $E_{core}$ , ou seja, na borda de absorção desse nível de energia. Além disso, para evitar a divergência da função, é adicionado ao denominador a largura do estado intermediário  $\Gamma_m$ , dado por  $\Gamma_m = \pi |\langle \psi_f | \hat{V}_{aug} | \psi_m \rangle|^2$ . Os elementos de transição dados em termos de  $\hat{V}_{aug}$  e  $\hat{V}_{abs}$  podem ser aproximados utilizando a teoria de multipletos atômicos, pois são processos localizados (Apêndice A).

#### 4.4 MEDIDAS

As medidas de fotoemissão e fotoemissão ressonante <sup>2</sup> foram realizadas na linha SXS [70] do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS – Campinas, Brasil). O espectro de absorção da borda  $L_3$  de Nb foi obtido pelo método de *total electron yield* (TEY), com o qual foram identificadas as energias de fóton referentes aos processos fora (2360 eV) e dentro (2372 eV) da ressonância, utilizadas no experimentos de RPES. Além disso, os espectros de fotoemissão de banda de valência foram obtidos com uma energia de fóton 2360 eV. Para essa energia, a profundidade de escape dos fotoelétrons é grande o suficiente para garantir um sinal de estrutura eletrônica de volume [71], com uma resolução de energia de aproximadamente 0,4 eV. Todos os espectros foram obtidos em temperatura ambiente e com uma pressão de aproximadamente  $1 \times 10^{-9}$  mbar. As amostras foram lixadas em vácuo para eliminar qualquer contaminação de superfície. Finalmente, o nível de Fermi foi calibrado utilizando o nível  $4f$  do espectro de uma folha de ouro.

---

<sup>2</sup>Realizadas pelo grupo de pesquisa

## 5 RESULTADOS

### 5.1 ESTRUTURA ELETRÔNICA

#### 5.1.1 Procedimentos

O cálculo da estrutura de bandas do composto NbB estequiométrico e de suas dopagens com Zr e Mo foi realizado utilizando o método *full* (L)APW+lo para a resolução das equações de Kohn-Sham e aproximação GGA PBEsol para os funcionais de troca e correlação. Dentro desse cálculo, para gerar a célula unitária do composto, necessária para o cálculo auto-consistente, foram inseridos o grupo espacial, os parâmetros de rede e as posições atômicas dentro da célula unitária do material. Como revisado no capítulo 2, o composto NbB cristaliza na simetria ortorrômbica, correspondente ao grupo espacial *Cmcm* (número 63), e as posições atômicas dentro da célula unitária são (0,0; 0,442; 0,75) para o B e (0,0; 0,1454; 0,75) para o Nb, com ângulos  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  [33]. Além disso, os parâmetros de rede, obtidos por meio de difração de raios X pelo grupo do Renato Jardim do Instituto de Física da USP, encontram-se listados na tabela 5.1. Esses resultados correspondem a somente algumas concentrações de dopagem de Mo, portanto para a obtenção dos parâmetros referentes às concentrações necessárias para o cálculo, os resultados foram extrapolados (tabela 5.2). Os parâmetros de rede obtidos para  $x = 0$  correspondem satisfatoriamente com os reportados pela literatura [32].

Tabela 5.1: Parâmetros de rede do composto NbB estequiométrico e de algumas concentrações  $x$  de dopagem desse com Mo, obtidos através de difração de raios X.

$x$	a (Å)	b (Å)	c (Å)
0,000	3,2934	8,7109	3,1606
0,010	3,2915	8,7142	3,1622
0,020	3,2937	8,7169	3,1625
0,025	3,2931	8,7170	3,1625
0,050	3,2994	8,7194	3,1669
0,075	3,2975	8,7150	3,1654
0,100	3,2975	8,7150	3,1654
0,125	3,3052	8,7572	3,1712
0,150	3,3073	8,7585	3,1718
0,200	3,3101	8,7634	3,1730

Ambos os cálculos paramagnético e ferromagnético foram realizados, sendo que em todos os sistemas estudados, a solução paramagnética foi a mais estável, já que todos os cálculos ferromagnéticos convergiram para soluções paramagnéticas. Dessa

Tabela 5.2: Parâmetros de rede do composto NbB estequiométrico e de algumas concentrações  $x$  de dopagem desse com Zr e Mo, obtidos extrapolando os dados da tabela 5.1.

$x$	a (Å)	b (Å)	c (Å)
0	3,2918	8,7074	3,1614
Zr			
0,0625	3,2860	8,6898	3,1574
0,1250	3,2802	8,6721	3,1535
0,2500	3,2685	8,6369	3,1456
0,5000	3,2452	8,5663	3,1298
Mo			
0,0625	3,2860	8,7251	3,1653
0,1250	3,3035	8,7427	3,1693
0,2500	3,3152	8,7780	3,1772
0,5000	3,3385	8,8486	3,1930

forma, nas próximas seções, apresentaremos somente os resultados referentes aos cálculos paramagnéticos. Além disso, após a repetição do cálculo auto-consistente com a introdução da relaxação das posições internas dos átomos não ocorreram alterações consideráveis na densidade de estados dos materiais, portanto, nas próximas seções apresentaremos somente os resultados referentes à utilização da otimização das posições.

### 5.1.2 Densidade de estados

A DOS total juntamente com as contribuições parciais dos estados B  $2s$ , B  $2p$  e Nb  $4d$  do composto NbB estequiométrico é mostrada na figura 5.1. Essa é dividida em *spin* para cima (DOS positiva) e *spin* para baixo (DOS negativa), as quais são idênticas, comprovando que o estado fundamental real desse material é o paramagnético, o que também é verdade para os compostos dopados, para os quais não apresentaremos as duas contribuições (*spin* para cima e para baixo) separadamente. A linha vertical tracejada evidencia a energia de Fermi, posicionada em 0 eV, a qual separa os estados ocupados, com energia negativa, de estados desocupados, com energia positiva. Observando a DOS nessa mesma posição de energia, podemos concluir que o composto é metálico, devido a DOS não nula no nível de Fermi, concordando com o que é reportado na literatura [72].

Analisando com mais detalhe cada estrutura da figura 5.1, vemos que, para os estados ocupados, existem duas estruturas principais, de -11,75 a -5,75 eV e de -5,75 a 0 eV. A primeira região é formada predominantemente por estados B  $2s$  no fundo, enquanto que no topo ocorre hibridização entre os estados B  $2s$ , B  $2p$  e Nb  $4d$ , indicado uma ligação covalente. Na segunda região ocorre hibridização entre os estados B  $2p$  and Nb  $4d$ ,

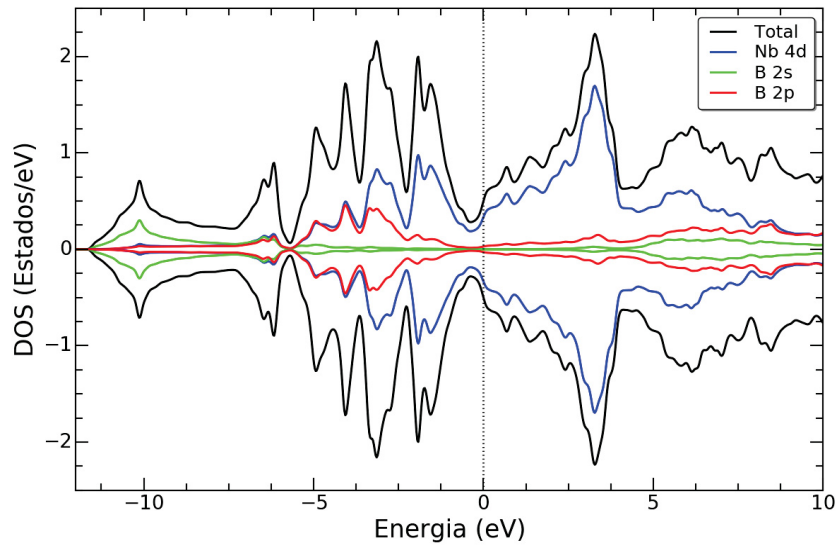


Figura 5.1: DOS contra energia para o composto NbB estequiométrico, composta pelos estados com *spin* para cima (DOS positiva) e *spin* para baixo (DOS negativa). Nesse gráfico é mostrado a DOS total, como também as contribuições parciais dos estados Nb *4d*, B *2s* e B *2p*.

indicando também que esses estados estão altamente misturados covalentemente. Além disso, os estados desocupados iniciam em 0 eV e se estendem até energias mais altas, cujos estados são maioritariamente formados por estados Nb *4d*.

Nas figuras 5.2 (a) e 5.2 (b) são mostradas a DOS como função da concentração de dopagem  $x$  de Zr e de Mo, respectivamente, nos quais a DOS total é separada nas contribuições parciais B *2s*, B *2p*, Nb *4d* e Zr/Mo *4d*. Nesses gráficos, de baixo para cima, o nível de dopagem é aumentado de  $x = 0,0625$  a 0,5, sempre dobrando o valor anterior, sendo que o gráfico mais inferior corresponde ao composto puro (figura 5.1), portanto com concentração de dopagem nula. A DOS calculada para ambos os sistemas dopados com Zr e Mo revelaram basicamente as mesmas estruturas que no composto NbB puro, com a exceção de que a posição do nível de Fermi foi alterada. Através do aumento da concentração de dopagem de Zr (figura 5.2 (a)), o nível de Fermi é deslocado para energias mais baixas, diminuindo o número de estados ocupados disponíveis, enquanto que no caso da dopagem com Mo (figura 5.2 (b)) o deslocamento ocorre para energias mais altas, aumentando o número de estados ocupados disponíveis, o que é uma consequência esperada das dopagens com buraco ou elétron. Em ambos os casos, para pequenos níveis de dopagem (0,0625 e 0,125) podemos notar mudanças muito pequenas nos formatos da DOS dos estados de Nb e B, enquanto que para níveis de dopagem mais altos (0,25 e 0,5), as contribuições dos estados Zr/Mo *4d* na DOS total aumentam consideravelmente. No último caso citado, os estados Zr/Mo *4d* aparecem misturados covalentemente com os estados Nb *4d* e B *2p* ao longo de toda a região de energia, contribuindo e alterando levemente a DOS próxima do nível de Fermi.

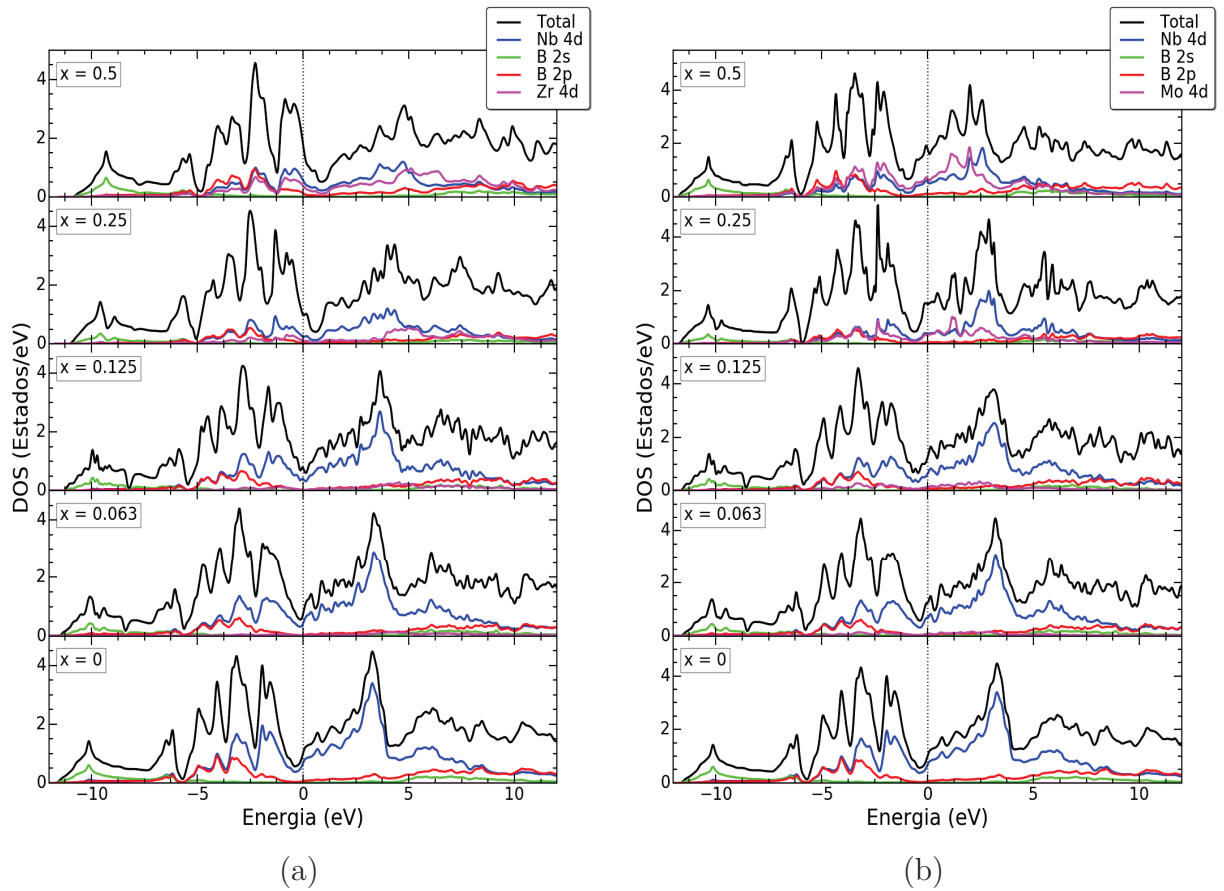


Figura 5.2: DOS versus energia para os compostos dopados com (a) Zr e (b) Mo, nos quais as diferentes concentrações de dopagem com esses compostos estudadas são comparadas. Nesse gráfico, de cima para baixo, estão as concentrações de dopagem 0,5, 0,25, 0,125, 0,063 e 0, na qual a concentração  $x = 0$  é referente ao composto NbB estequiométrico. Esses estados estão normalizados a somente uma fórmula química, já que foi necessário duplicar a célula unitária em alguns casos.

### 5.1.3 Efeitos de dopagem

Outro efeito importante a ser analisado é a alteração da DOS no nível de Fermi, introduzida pela dopagem do composto NbB com buraco ou elétron. Isso porque é conhecido que não somente propriedades no estado normal, mas também propriedades no estado supercondutor, como por exemplo a temperatura de transição  $T_c$ , é ditada por esse parâmetro [73]. Assim, a figura 5.3 mostra a DOS calculada no nível de Fermi como função da concentração de dopagem de Zr (negativo) e Mo (positivo). A partir desse gráfico, podemos notar que, com exceção de níveis de dopagem mais baixos de Zr, há em geral um aumento da DOS devido à dopagem, que por sua vez, levaria a uma  $T_c$  mais alta. Além disso, nessa região a DOS se deve principalmente às contribuições dos estados Nb/Zr/Mo 4d, sendo assim, esses são os estados com maior influência nas propriedades físicas do material.

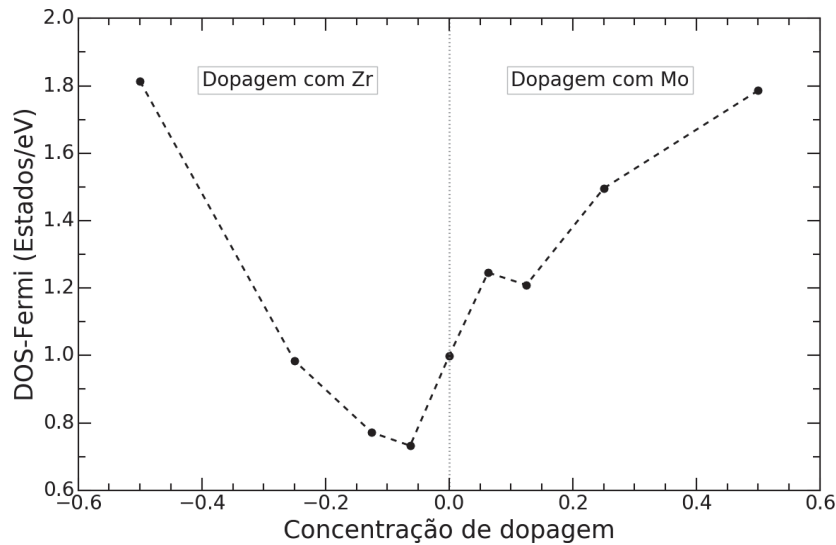


Figura 5.3: Nesse gráfico é mostrada a contagem de estados no nível de Fermi, assim temos nos eixos DOS total no nível de Fermi versus concentração de dopagem. As concentrações negativas são relacionadas à dopagem com Zr (buraco) e as concentrações positivas referem-se à dopagem com Mo (elétron).

Por fim, verificamos as mudanças na forma e posição causadas pelas dopagens do NbB com Zr ou Mo. Na figura 5.4 à esquerda, comparamos a DOS do composto NbB puro com a DOS deslocada dos compostos dopados, na qual, de cima para baixo, evidenciamos os casos específicos da DOS total e das DOS parciais Nb  $4d$  e Zr/Mo  $4d$ . No painel à direita, foram plotados os deslocamentos de energia  $\Delta E$  utilizados contra a concentração de dopagem  $x$ , sendo que as concentrações negativas e positivas são referentes às dopagem com Zr e Mo, respectivamente. Esses deslocamentos de energia foram obtidos tendo como base a DOS total do composto estequiométrico, com a qual as principais estruturas da DOS total dos compostos dopados foram alinhadas com respeito ao eixo  $x$ . Em seguida, os mesmos deslocamentos obtidos foram também aplicados para alinhar as curvas das DOS parciais Nb  $4d$  e Zr/Mo  $4d$ . A partir desses resultados, nas três situações, concluímos que para todas as concentrações de dopagem com Zr e Mo houve alterações na posição da DOS, sendo essas arrastadas para a direita ou esquerda dependendo do composto de dopagem. Contudo, somente para concentrações de dopagens com Zr/Mo mais altas (0,25 e 0,5) observamos mudanças consideráveis da forma da DOS, com alterações nas principais estruturas, sendo que no caso de baixas concentrações de dopagem (0,0625 e 0,125), aconteceu somente o arraste rígido da DOS, sem alteração na forma. Isso fica evidente se observarmos o gráfico de  $\Delta E$  versus  $x$ , que apresenta um comportamento aproximadamente linear somente para valores baixos de  $x$  (0,0625 e 0,125), região circundada em vermelho.

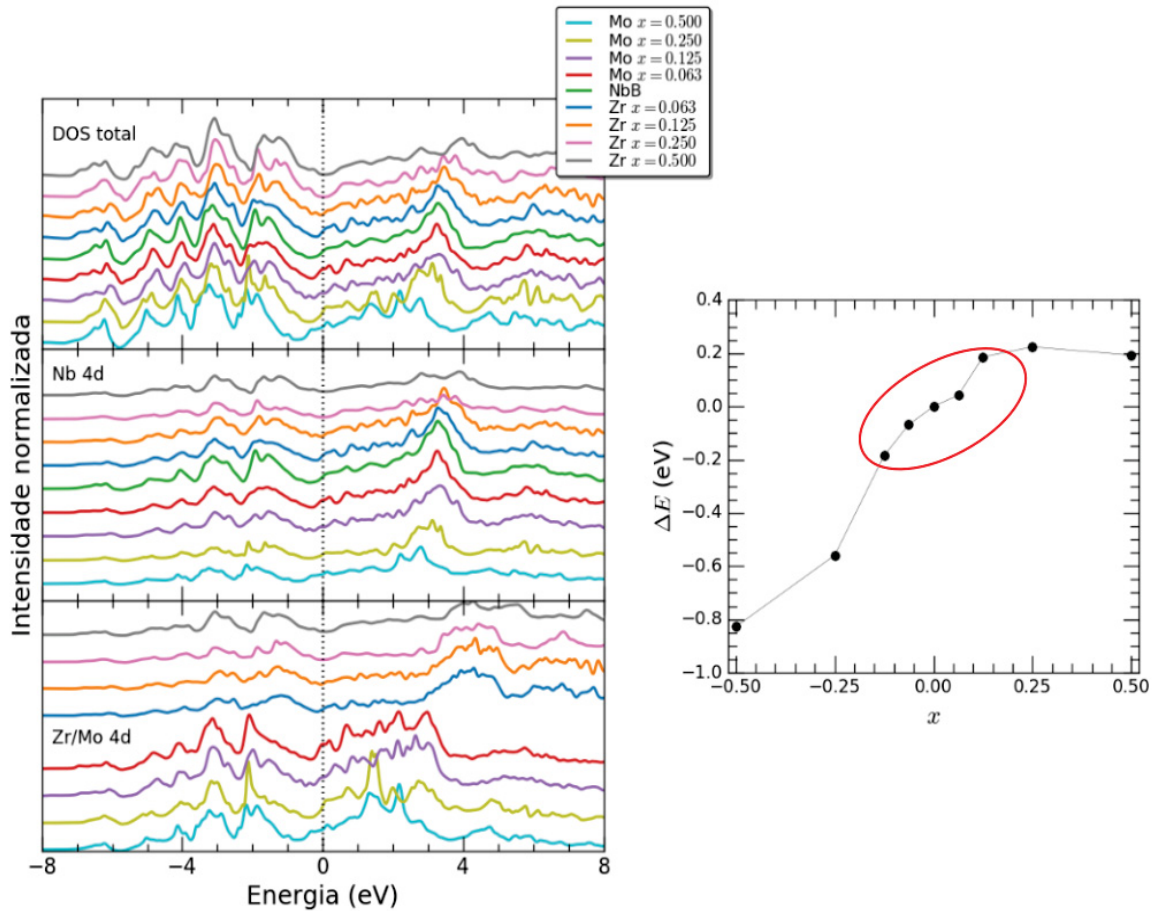


Figura 5.4: No gráfico à esquerda, comparamos a DOS do composto puro com a DOS deslocada dos compostos dopados, separando, de cima para baixo, os casos da DOS total e das DOS parciais Nb 4d e Zr/Mo 4d. À direita, mostramos os deslocamentos de energia  $\Delta E$  utilizados em função da concentração de dopagem  $x$ , no qual  $x$  positiva e negativa correspondem aos compostos Mo e Zr, respectivamente, e a região circundada em vermelho evidencia o compostamento aproximadamente linear para baixas  $x$ 's.

## 5.2 ESPECTROS DE FOTOEMIÇÃO

A intensidade total de elétrons emitidos por PES da banda de valência em função da energia de ligação do sistema  $(\text{Zr, Mo})_x\text{Nb}_{1-x}\text{B}$  é mostrada na figura 5.5 (a). Nesta, a curva do meio é referente ao composto NbB estequiométrico, enquanto que do meio para cima e para baixo, estão, respectivamente, os espectros dos compostos dopados com Zr e Mo, com as concentrações de dopagem indicadas junto às curvas. A partir desse resultado, notamos que não há alteração considerável na forma do espectro de energia devido às dopagens com elétron ou buraco, somente na sua posição, tendo o nível de Fermi deslocado para a esquerda ou direita dependendo do composto de dopagem. No caso da dopagem com Zr, vemos que à medida que aumentamos a concentração de dopagem, o nível de Fermi vai sendo arrastado para energias mais baixas, o que diminui o número de estados ocupados, enquanto que no caso da dopagem com Mo, à medida que aumentamos a concentração de dopagem, o nível de Fermi vai sendo arrastado para energias mais altas,

o que aumenta o número de estados ocupados. Além disso, no caso dos compostos dopados com Mo, vemos que próximo ao nível de Fermi aparece uma estrutura evidente, apontada pela seta no gráfico, indicando um aumento no número de estados no nível de Fermi devido à dopagem com Mo. Ainda, considerando que em todos os sistemas a DOS é contínua no nível de Fermi, podemos concluir que esses compostos são metálicos.

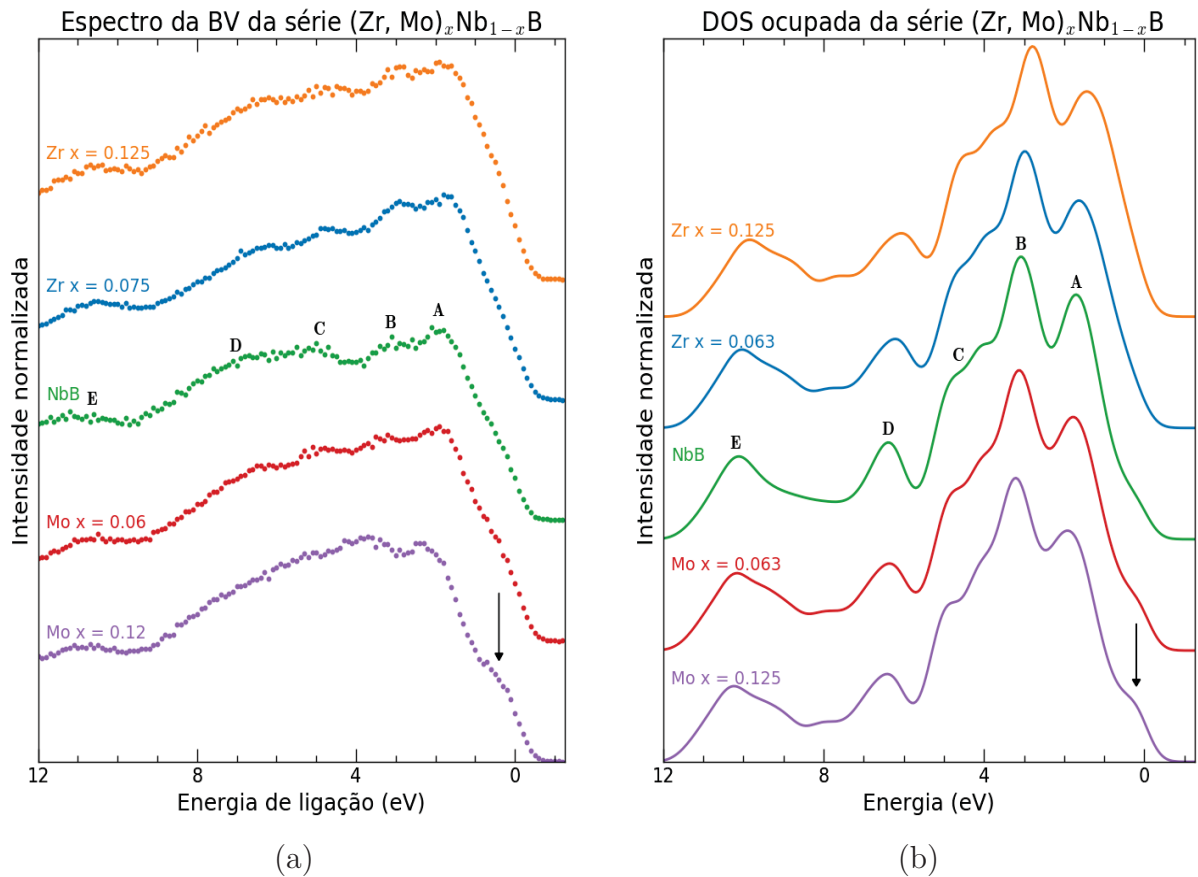


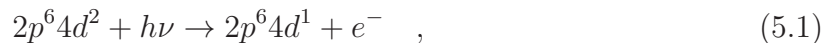
Figura 5.5: (a) Intensidade normalizada de elétrons emitidos por PES da banda de valência em função da energia de ligação dos sistemas  $(\text{Zr, Mo})_x\text{Nb}_{1-x}\text{B}$  ( $\hbar\omega = 2360$  eV) em comparação com a (b) DOS dos estados ocupados calculada pela DFT. Em ambos, estão presentes tanto os resultados do composto NbB puro como dos compostos dopados, com concentrações de dopagens indicadas junto às curvas.

Ao lado dos espectros de PES, na figura 5.5 (b), são mostradas as DOS's ocupadas calculadas, já apresentadas na seção anterior, com concentrações de dopagem referentes aos mesmos sistemas estudados experimentalmente. Essas correspondem à soma das DOS's das contribuições parciais B  $2s$ , B  $2p$ , Nb  $4d$  e Zr/Mo  $4d$  calculadas. Com intuito de melhor poder comparar o cálculo teórico com as medidas experimentais, as curvas de DOS foram convolucionadas utilizando uma função do tipo gaussiana, com largura  $\sigma = 0,3$  eV, para simular a resolução experimental. Nessa figura, assim como na figura 5.5 (a), estão indicadas as estruturas principais com as letras A até E, que se comparadas às figuras 5.2

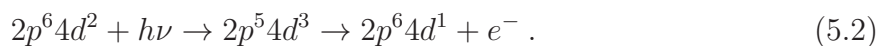
(a) e (b), podem ser identificadas como: uma mistura das principais contribuições parciais (B  $2s$  e  $2p$ , Nb  $4d$  e Zr/Mo  $4d$ ) para as estruturas A até D e predominantemente formada por estados de B  $2s$  no caso da estrutura E.

Comparando as figuras 5.5 (a) e 5.5 (b), é possível notar uma boa concordância entre essas com relação à presença e posição das estruturas do espectro (A até E). Podemos identificar essas estruturas para o composto puro ao redor das seguintes posições: A - 1,5 eV, B - 3 eV, C - 4,5 eV, D - 6,5 eV e E - 10 eV, sendo essas ligeiramente deslocadas no caso dos materiais dopados. Contudo, vemos que os espectros experimentais apresentam, em geral, estruturas mais alargadas e com maior intensidade se comparadas aos espectros teóricos. Isso se deve ao fato de o cálculo de estrutura de bandas baseado na DFT ser um cálculo de estado fundamental, portanto não considera os efeitos secundários após a fotoemissão dos elétrons [21]. Esses efeitos incluem a presença de outros estados eletrônicos excitados, que devido aos seus tempos de vidas, juntamente com a precisão experimental, propiciam um alargamento das estruturas do espectro. Além disso, devido a eventos inelásticos após a emissão eletrônica, o espectro de fotoemissão apresenta a contribuição de uma estrutura chamada de *background*, a qual proporciona um aumento geral da intensidade do espectro. Por fim, também identificamos no caso teórico um aumento da DOS próximo ao nível de Fermi devido à dopagem com Mo (apontado pela seta em ambas as figuras), mostrando que os cálculos reproduzem com fidelidade os efeitos de dopagem no sistema  $(\text{Zr}, \text{Mo})_x\text{Nb}_{1-x}\text{B}$ .

Até aqui, apresentamos os espectros referentes à banda de valência dos compostos estudados. Contudo, como nessa os estados parciais B  $2s$  e  $2p$ , Nb  $4d$  e Zr/Mo  $4d$  estão bastante misturados, utilizamos a RPES para melhor poder estudar especificamente os estados de Nb  $4d$ . A intensidade total de elétrons emitidos por RPES da borda  $L_3$  do Nb em função da energia de ligação do sistema  $(\text{Zr}, \text{Mo})_x\text{Nb}_{1-x}\text{B}$  é mostrada na figura 5.6. Nessa, o gráfico superior ao meio mostra o espectro de absorção de raios X da borda  $L_3$  do Nb referente ao composto NbB puro (curva do meio) e aos compostos dopados com Zr (duas curvas superiores) e Mo (duas curvas inferiores). As energias de fóton utilizadas no experimento estão indicadas pela setas, as quais são 2360 eV fora da ressonância (*off-resonance*) e 2372 eV dentro da ressonância (*on-resonance*). O processo fora da ressonância corresponde à fotoemissão direta da banda de valência, dado por



enquanto que o processo dentro da ressonância inclui um canal indireto antes da fotoemissão, dado por



Nos gráficos restantes dessa mesma figura, estão os espectros de fotoemissão obtidos dentro da ressonância (bolas fechadas) e fora da ressonância (bolas abertas), como também a diferença entre esses (*on-off*). A diferença *on-off* ocorre devido à interferência entre os processos direto e indireto na fotoemissão ressonante, o que causa uma mudança na intensidade dos elétrons emitidos, sendo que nos sistemas estudados, essa diferença é maior próximo do nível de Fermi, devido à contribuição da banda de Nb  $4d$ .

O espectro de fotoemissão ressonante de cada composto em estudo foi calculado utilizando a expressão (4.21), dada a seguir com a especificação dos termos compatíveis com as transições das equações (5.1) e (5.2)

$$I(\omega) \propto \left| \langle ef | \hat{r} | 4d \rangle + \frac{\sum_k c_k R^k(2p, ef; 4d, 4d) \langle 4d | \hat{r} | 2p \rangle}{\hbar\omega - E_{core} + i(\sum_k c_k R^k(2p, ef; 4d, 4d))} \right|^2 \delta(E_{ef} - E_{2p} - \hbar\omega). \quad (5.3)$$

O parâmetros referentes aos elementos de matriz de transição dessa expressão foram obtidos por cálculos Hartree-Fock (HF), através do código desenvolvido por Cowan [74] inserido no programa *Missing* [75], os quais se encontram listados na tabela 5.3. Nesses, indicamos somente os resultados referentes aos índices  $k = 1$  e  $3$ , os únicos com resultados não nulos. Mais detalhes sobre esses termos de transição e como esses são calculados podem ser encontrados no Apêndice A. Além disso,  $E_{core}$  corresponde à energia da borda de absorção  $L_3$  do Nb, dada pela energia do fóton que maximiza a derivada da intensidade no espectro de absorção de raios X do composto NbB estequiométrico (figura 5.6 - superior ao meio), com valor  $E_{core} = 2369,1141$  eV. Com isso, foi possível calcular o estado inicial constante (CIS - *constant initial state*), dado pela razão entre o resultado de (5.3) e o módulo quadrado do primeiro termo dessa mesma expressão (figura 5.7 - superior ao meio).

Tabela 5.3: Elementos de transição calculados utilizando o programa *Missing*, através de cálculos Hartree-Fock.

$\langle ef   r   4d \rangle$	-0,0013
$\langle 4d   r   2p \rangle$	-0,0359
$R^1(2p, ef; 4d, 4d)$	0,0883 eV
$R^3(2p, ef; 4d, 4d)$	0,0551 eV

Os espectros de fotoemissão fora e dentro da ressonância do sistema  $(\text{Zr}, \text{Mo})_x \text{Nb}_{1-x} \text{B}$  foram calculados pela soma das contribuições parciais B  $2s$ , B  $2p$ , Nb  $4d$  e Zr/Mo  $4d$  obtidas por cálculos de DFT, semelhantemente aos cálculos de DOS da figura 5.5 (b), com a diferença de que a contribuição do estado Nb  $4d$  foi normalizado. Para isso, utilizamos o valor calculado de CIS fora e dentro da ressonância, indicado pelas setas na figura 5.7, os quais são, respectivamente, 0,7982 e 1,7866. Assim, na figura 5.7 são mostrados os espectros calculados de fotoemissão fora (curva translúcida) e dentro (curva

opaca) da ressonância, bem como a diferença entre esses (curva preta), a qual indica a presença de estados Nb 4d na banda de valência, em especial próximo ao nível de Fermi.

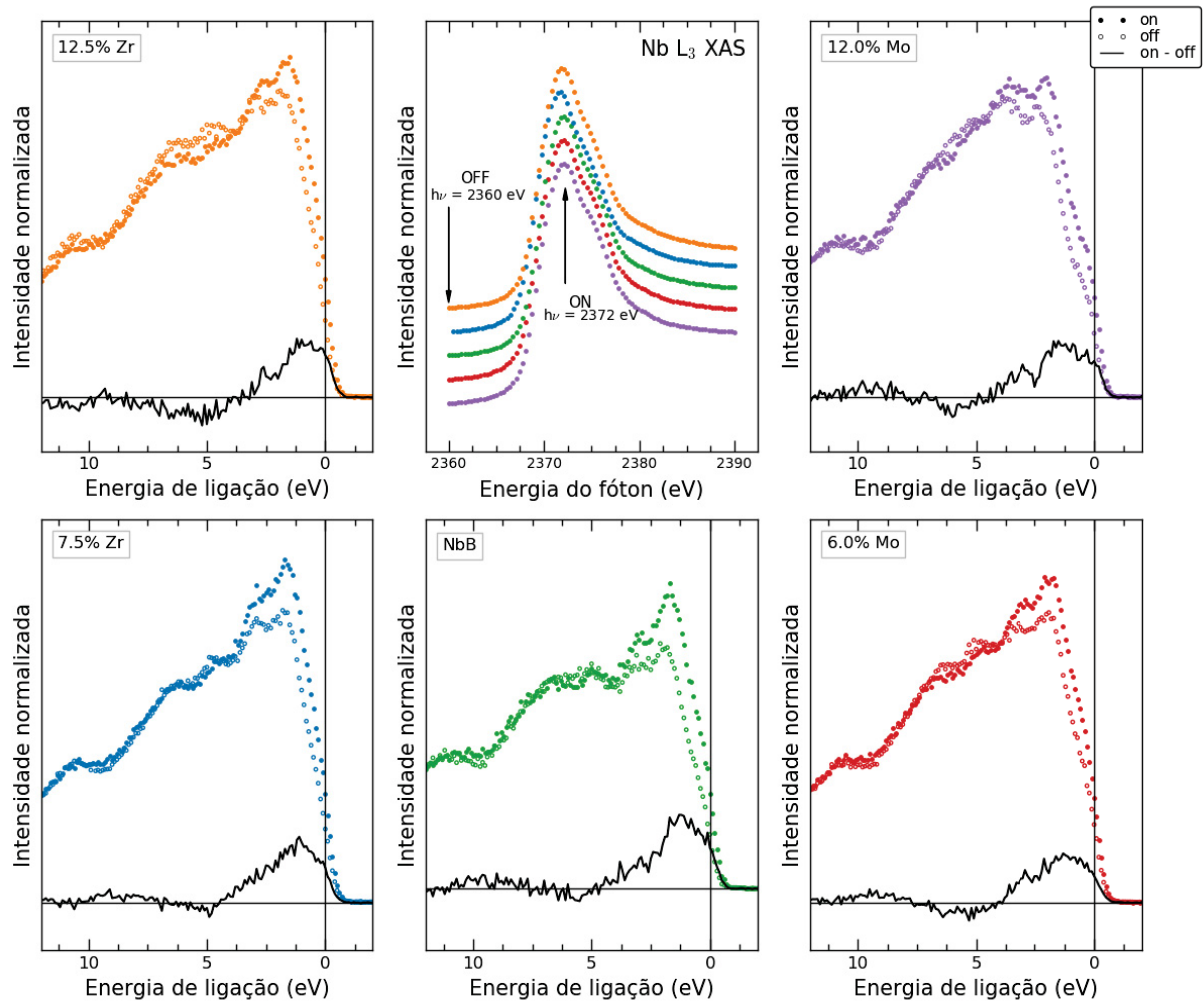


Figura 5.6: Essa figura mostra o espectro de XAS do sistema  $(\text{Zr, Mo})_x\text{Nb}_{1-x}\text{B}$  no gráfico superior ao meio, enquanto que nos gráficos restantes, encontramos a intensidade de elétrons emitidos por RPES da borda  $L_3$  do Nb em função da energia de ligação. Nesse, as bolas abertas e fechadas representam, respectivamente, as intensidades de fotoemissão fora (*off*) e dentro (*on*) da ressonância, enquanto que as linhas pretas mostram a diferença de intensidade entre os processos fora e dentro da ressonância (*on-off*). As cores dos espectros de XAS estão relacionadas aos compostos com espectro de RPES de mesma cor na figura.

Comparando os espectros das figuras 5.6 e 5.7, vemos uma concordância entre esses quanto à presença e posição das principais estruturas. No entanto, devido às mesmas justificativas apresentadas no caso dos espectros de PES, os espectros experimentais apresentam estruturas mais alargadas. Além disso, analisando as diferenças *on-off*, podemos identificar, para todos os sistemas estudados, que o resultado teórico apresenta uma intensidade consideravelmente maior que o experimental. A justificativa para isso vem da forma como os espectros RPES foram calculados, já que para isso utilizamos um termo de normalização obtido por cálculos de HF, os quais superestimam os elementos de matriz

de transição, consequentemente superestimando a intensidade do espectro, o que já foi identificado em outros resultados na literatura [76]. Isso acontece porque o cálculo de HF realizado é um cálculo atômico, em específico para o átomo de Nb, portanto não considera os efeitos devidos às interações que acontecem com os outros átomos no sólido, como por exemplo a blindagem.

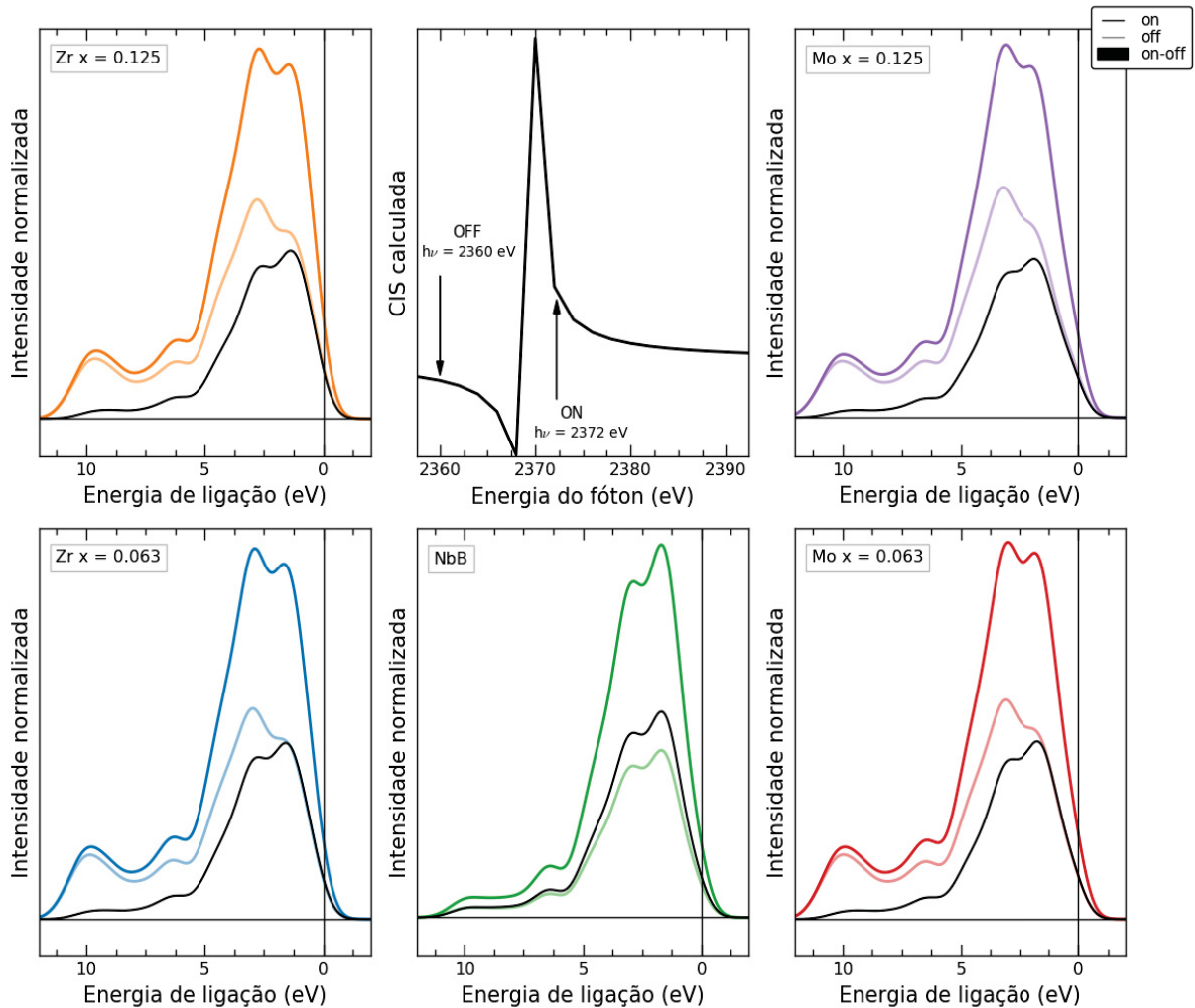


Figura 5.7: Essa figura mostra o valor calculado de CIS em função da energia do fóton no painel superior ao meio, no qual são indicados os valores utilizados relacionados aos efeitos fora e dentro da ressonância, os quais são, respectivamente, 0,7982 e 1,7866. Nos gráficos restantes está o espectro de RPES calculado dos materiais estudados, nos quais as linhas opacas e translúcidas representam, respectivamente, os espectros dentro (*on*) e fora (*off*) da ressonância, enquanto que as linhas pretas mostram a diferença de intensidade entre os processos fora e dentro da ressonância (*on-off*).

### 5.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS

Para o cálculo das propriedades ópticas da série  $(\text{Zr}, \text{Mo})_x\text{Nb}_{1-x}\text{B}$ , o programa *Optic* utilizado gera os elementos da matriz de momento, dada pela equação 3.16 no capítulo 3. Nos casos do composto NbB estequiométrico e deste dopado com as concentrações de

dopagem 0.5 e 0.25 de Zr/Mo, essa matriz apresentou somente os elementos da diagonal principal não nulos,  $M_{xx}$ ,  $M_{yy}$  e  $M_{zz}$ , e nos casos do NbB dopado com as concentrações de dopagem 0.125 e 0.0625 de Zr/Mo, todas as 6 componentes não diagonais foram não nulas, sendo necessária a inclusão dessas no cálculo. No entanto, após a inclusão desses elementos de matriz cruzados, esses não tiveram contribuição significativa nas propriedades ópticas que estudamos nesse trabalho, assim ignoramos esses na apresentação dos resultados.

Na figura 5.8, comparamos a DOS com a função dielétrica imaginária  $\varepsilon_2$  ambas do composto NbB puro. Primeiramente, em 5.8 (b) são mostradas as componentes  $\varepsilon_{2xx}$ ,  $\varepsilon_{2yy}$  e  $\varepsilon_{2zz}$  separadamente, as quais diferem uma das outras, revelando o caráter anisotrópico de  $\varepsilon_2$ . Além disso, para melhor poder identificar as energias de transição, nesse mesmo painel é mostrada a média dessas componentes, a qual segue uma tendência semelhante às anteriores. Ainda, nesse mesmo gráfico, estão identificadas as principais estruturas com as letras A a D, as quais correspondem a transições entre a banda de valência e a de condução, indicadas na DOS no painel superior (5.8 (a)). Especificando essas transições, vemos em baixas energias ( $< 1$  eV) a presença da estrutura de Drude, correspondente a transições intra-banda, o que evidencia o caráter metálico do material, observado na DOS. Em energias mais altas vemos, comparando os dois painéis, que A e B' correspondem principalmente a transições Nb  $4d$  - Nb  $4d$ , B, C e C' correspondem principalmente a transições Nb  $4d$  - Nb  $4d$  e B  $2p$  - Nb  $4d$  e D corresponde a transições mais energéticas B  $2p$  - Nb  $4d$ , sendo todas essas transições inter-bandas.

Além de  $\varepsilon_2$ , na figura 5.9 mostramos outras propriedades calculadas para o composto NbB puro: (a) função dielétrica real  $\varepsilon_1$ , (b) condutividade óptica  $\sigma$ , (c) absorção  $A$  e (d) refletividade  $R$ . Em todos os casos, estão presentes tanto as componentes como a média entre estas para cada propriedade, revelando, assim como no caso de  $\varepsilon_2$ , o caráter anisotrópico dessas grandezas no material. Além disso, comparando todos esses gráficos com  $\varepsilon_2$ , vemos a presença de estruturas em posições de energia semelhantes, com destaque para a condutividade óptica, que se assemelha muito a  $\varepsilon_2$  tanto na posição como na intensidade dessas estruturas, além da presença da estrutura de Drude, o que é esperado, já que, como podemos ver na equação (3.21),  $\sigma$  é diretamente proporcional a  $\varepsilon_2$ . Ainda, comparando  $\varepsilon_1$ ,  $A$  e  $R$  no caso de baixas energias ( $> 1$  eV), vemos que nessa região  $\varepsilon_1$  é negativo, indicando que não ocorre absorção da luz com essas energias, sendo esta totalmente refletida, o que concorda com ambos  $A$  e  $R$  nessa mesma região.

Nas figuras 5.10 (a) e (b) são mostradas, respectivamente, as funções dielétricas real e imaginária correspondentes ao composto NbB estequiométrico e a este dopado com as concentrações 0,0625, 0,125, 0,25 e 0,5 de Zr/Mo. No caso da função dielétrica imaginária, da mesma forma que para o composto puro, também vemos nos compostos dopados a baixas energias ( $< 1$  eV) a presença da estrutura de Drude, a qual evidencia o caráter metálico de todos os compostos estudados. No caso da função dielétrica real, assim como no caso do composto puro, esta apresentou valor negativo para energias muito baixas,

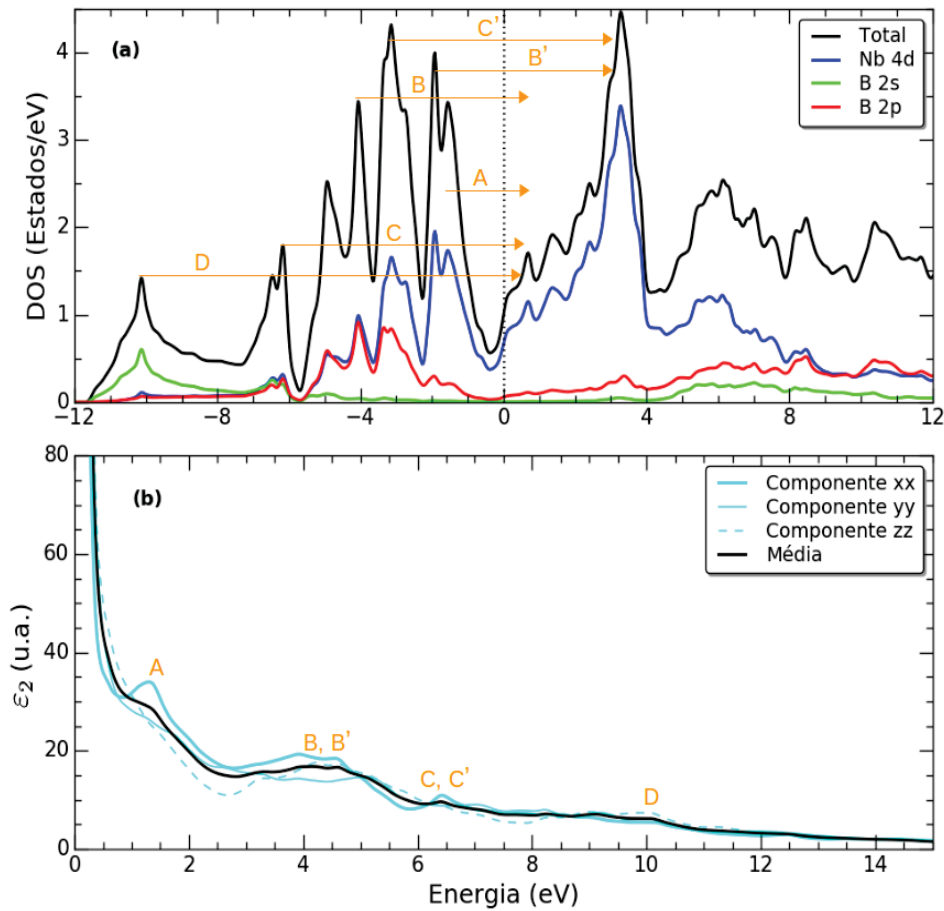


Figura 5.8: (a) DOS total juntamente com as contribuições parciais do composto NbB estequiométrico comparadas à (b) componente imaginária da função dielétrica  $\varepsilon_2$  do mesmo composto. Em (b), são marcadas as principais estruturas de transição, as quais podem ser identificadas nas setas do gráfico (a).

indicando também que não ocorre absorção nessa região. Além disso, se compararmos os compostos dopados com o puro, em geral, vemos tanto para  $\varepsilon_1$  quanto para  $\varepsilon_2$ , pouca modificação das curvas quando se trata de baixas concentrações de dopagem (0,0625 e 0,125) com Zr/Mo, com a presença de basicamente as mesmas estruturas, o que evidencia o que já havíamos discutido na subseção 5.1.2 de não haver mudança significativa na estrutura eletrônica desse composto devido às dopagens com concentrações pequenas de Zr/Mo, somente um arraste rígido da DOS. Contudo, para concentrações de dopagens maiores (0,25 e 0,5) com Zr/Mo, ficam mais evidentes as alterações em  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$  devido à dopagem, que são causadas pela alteração da estrutura eletrônica do composto, como podemos ver nos resultados de DOS da subseção 5.1.2.

A condutividade óptica de todos os compostos dopados com Zr/Mo são comparadas com a do composto NbB puro na figura 5.11. Nessas vemos que, assim como no caso de NbB, todas apresentam a estrutura de Drude, o que também já comentamos ser válido para a  $\varepsilon_2$ , já que são proporcionais. No entanto, há diferenças entre essas estruturas de um composto para o outro, como é mostrado no gráfico superior à direita em 5.11, um

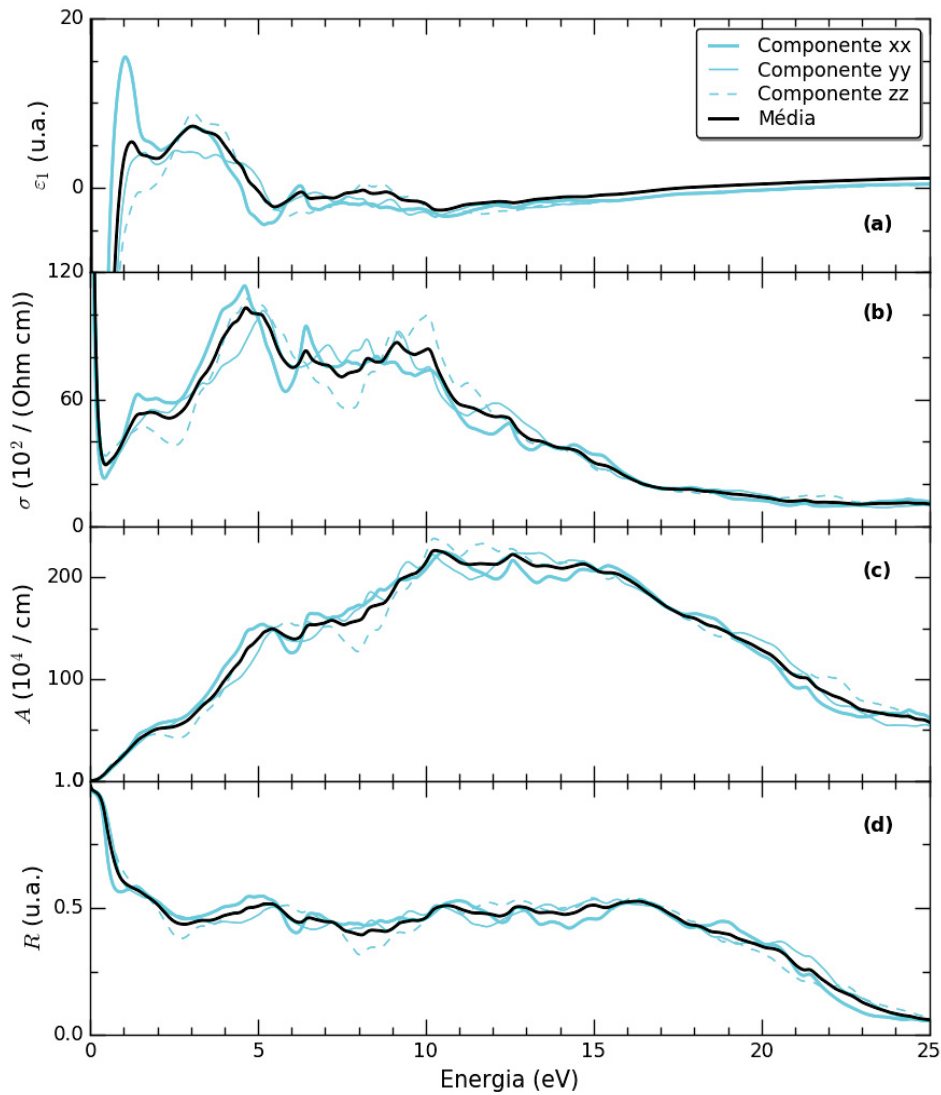


Figura 5.9: Propriedades ópticas calculadas para o composto NbB estequiométrico em função da energia: (a) função dielétrica real  $\varepsilon_1$ , (b) condutividade óptica  $\sigma$ , (c) absorção  $A$  e (d) refletividade  $R$ . Em cada caso, são mostradas as componentes  $xx$ ,  $yy$  e  $zz$  de cada grandeza, bem como a média entre essas.

recorte de curva para baixas energias, onde são evidenciadas as diferentes velocidades de decaimento da estrutura. Isso está diretamente relacionado à frequência de plasma  $\omega_{pl}$  de cada composto, já que no casos de transições intra-banda (o que as estruturas de Drude representam) as funções  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$  são calculadas em termos dessa variável, como podemos ver nas equações (3.19) e (3.18), que por sua vez é dada em termos da DOS no nível de Fermi do respectivo composto, como vemos em (3.20). Para evidenciar essas relações, na figura 5.12 mostramos  $\omega_{pl}$  como função da concentração de dopagem com Zr ( $x$  negativo) e Mo ( $x$  positivo), que se comparada à DOS no nível de Fermi (figura 5.3), revela, de fato, uma correspondência fidedigna entre essas grandezas. Ainda, comparando ambas com o recorte em energia em 5.11, vemos que quanto menor (maior) a DOS e  $\omega_{pl}$ , menor (maior) a velocidade de decaimento da estrutura de Drude.

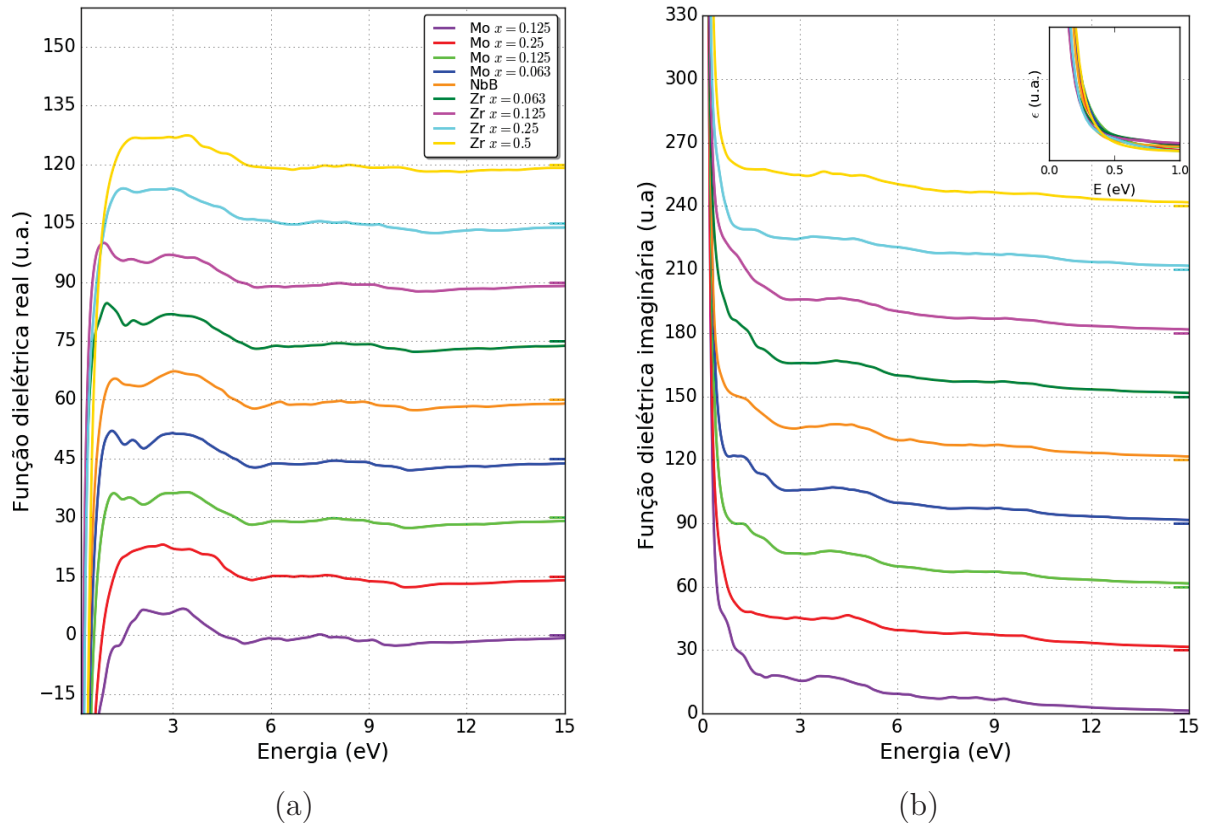


Figura 5.10: Funções dielétricas (a) real e (b) imaginária do composto NbB estequiométrico e dos dopados, nas quais os marcadores coloridos à direita indicam o zero do eixo  $y$  para cada curva. Em (b) a figura superior à direita é um recorte de  $\varepsilon_2$  para baixas energias, evidenciando a forma da estrutura de Drude em cada caso.

Na figura 5.13, são comparadas (a) a absorção e (b) a refletividade dos compostos dopados com a do composto estequiométrico. Nessas podemos ver, assim como no caso da condutividade óptica em 5.11, pouca alteração no caso de concentrações de dopagem menores (0,0625 e 0,125), com a presença das mesmas estruturas principais, e alterações mais evidentes com concentrações de dopagem maiores (0,25 e 0,5), com modificações aparentes em algumas estruturas, o que evidencia o efeito da dopagem na estrutura eletrônica desses materiais, como ressaltamos nos casos de  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$ . Além disso, para todos os compostos, em energias muito baixas, vemos que a absorção e a refletividade são, respectivamente, muito alta e muito baixa, o que concorda com o  $\varepsilon_1$  negativo nessa região de energia para todos os compostos mostrados na figura 5.9 (a).

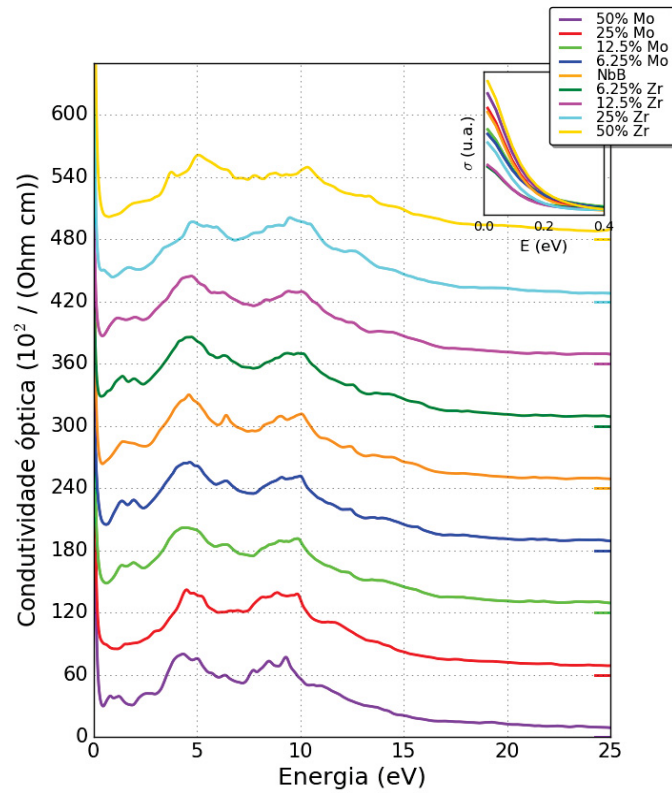


Figura 5.11: Condutividade óptica em função da energia do composto NbB puro e dos materiais dopados, na qual os marcadores coloridos à direita indicam o zero do eixo  $y$  para cada curva. Nesse, a figura superior à direita é um recorte para baixas energias de  $\sigma$ , a qual evidencia as diferentes velocidades de decaimento da estrutura de Drude.

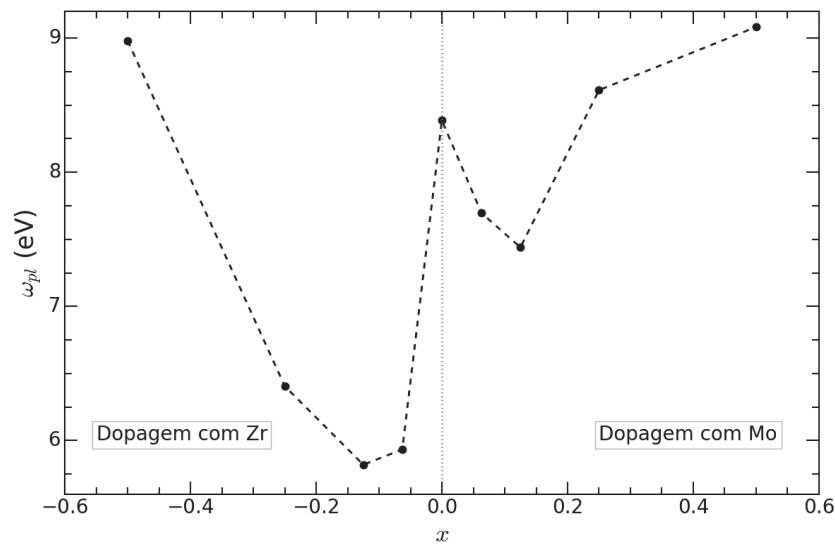


Figura 5.12: Frequência de plasma  $\omega_{pl}$  em função da concentração de dopagem  $x$ , na qual concentrações negativas e positivas correspondem, respectivamente, às dopagens com Zr e Mo, enquanto que  $x = 0$  representa o composto puro.  $\omega_{pl}$  é proporcional à DOS no nível de Fermi, como pode ser visto na figura 5.3.

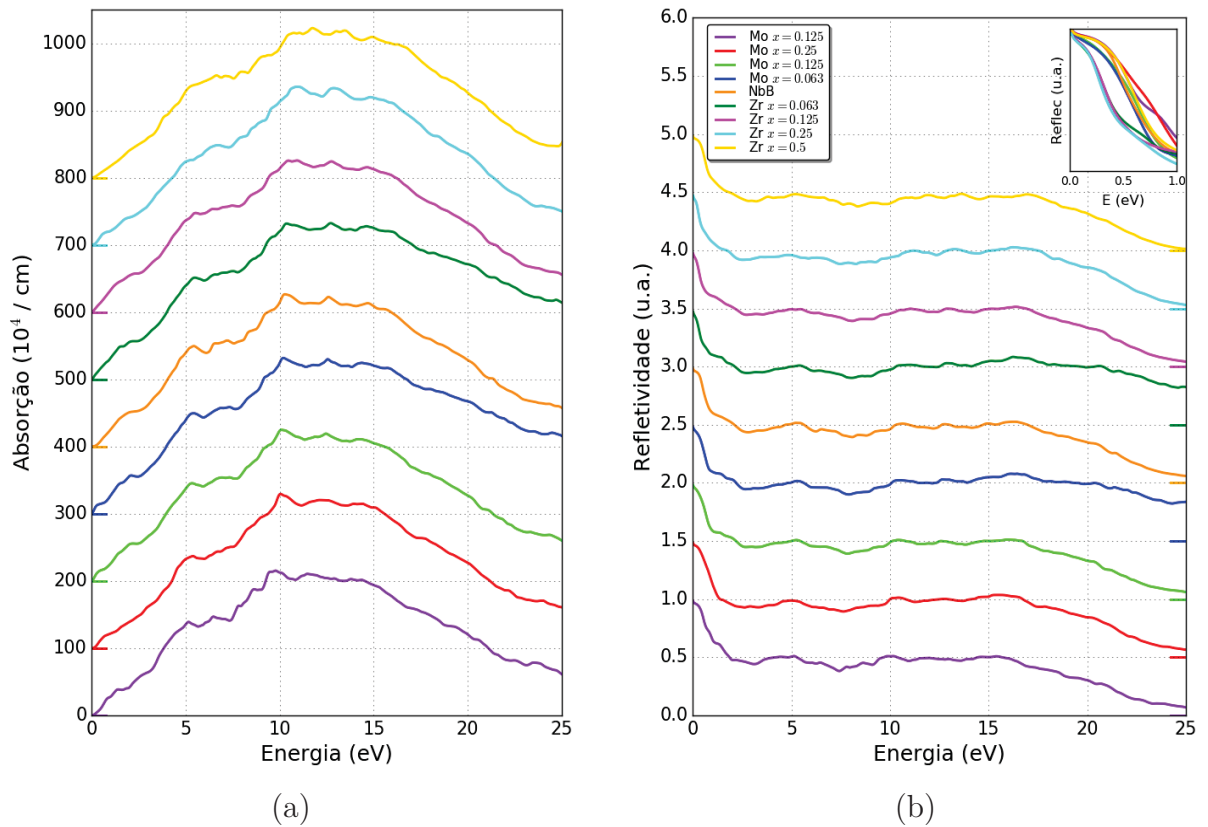


Figura 5.13: (a) Absorção e (b) refletividade versus energia para o composto NbB estequiométrico e os dopados, nas quais os marcadores coloridos (a) à esquerda e (b) à direita indicam o zero do eixo  $y$  para cada curva. Em (b), a figura superior à direita é um recorte de  $R$  para baixas energias, evidenciando as diferentes velocidades de decaimento da estrutura.

## 6 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Os boretos de metais de transição se destacam na literatura por possuírem algumas propriedades físicas muito relevantes, dentre elas a supercondutividade, ultra-incompressibilidade e super dureza. Dentre esses compostos, o monoboreto de nióbio (NbB) foi considerado por muito tempo supercondutor. Contudo, uma pesquisa mais recente mostrou que a supercondutividade observada era devida à presença de impurezas de Nb nas amostras, revelando o efeito de defeitos e impurezas nas propriedades físicas desse material. Como não há estudo na literatura sobre o efeito de dopagem com buraco ou elétron na estrutura eletrônica do NbB, esse foi o objetivo desse trabalho de mestrado, para dessa forma controlar o preenchimento da banda de valência e assim analisar as consequências na estrutura eletrônica e conseqüentemente em algumas propriedades desse composto.

As amostras foram obtidas a partir da dopagem do NbB com diferentes concentrações de Zr,  $x = 0,075$  e  $0,125$ , para a dopagem com buraco, e de Mo,  $x = 0,06$  e  $0,12$ , para a dopagem com elétron, obtendo assim amostras policristalinas dos sistemas  $Zr_xNb_{1-x}B$  e  $Mo_xNb_{1-x}B$ . As técnicas experimentais utilizadas foram a PES, obtida da banda de valência, e RPES, obtida da borda  $L_3$  do Nb, ambas para todos os compostos estudados. Além disso, abordamos a série  $(Zr, Mo)_xNb_{1-x}B$  teoricamente, utilizando cálculos de estrutura de bandas por meio da DFT, juntamente com o método *full potential* (L)APW+lo para resolver as equações de Kohn-Sham e a aproximação GGA PBEsol para os funcionais de troca e correlação. Nesse caso, foram obtidas células unitárias com concentrações de dopagem  $x = 0,0625$ ,  $0,125$ ,  $0,25$  e  $0,5$  de Zr/Mo. As propriedades calculadas foram a DOS e as propriedades ópticas, sendo que a última não possui resultado experimental para a comparação.

Com os cálculos de estrutura de bandas, verificamos que todos os materiais são paramagnéticos, pois essa solução se mostrou mais estável, não havendo alteração devido à dopagem. Além disso, obtivemos a DOS total e as contribuições parciais mais importantes na banda de valência, B  $2s$  e  $2p$ , Nb  $4d$  e no caso dos materiais dopados, também Zr/Mo  $4d$ , sendo que em todos os casos a DOS é contínua no nível de Fermi, mostrando que esses compostos são metálicos. Nessas, observamos uma maior contribuição de estados Nb  $4d$  próximo ao nível de Fermi, com mistura covalente com estados B  $2p$  no caso do composto estequiométrico, enquanto nos materiais dopados, à medida que a concentração de dopagem é aumentada, vemos maior contribuição de estados Zr/Mo  $4d$  próximo ao nível de Fermi, que se misturam covalentemente com estados Nb  $4d$  e B  $2p$ , como podemos ver nas figuras 5.1 e 5.2.

O principal efeito observado devido à dopagem é o deslocamento do nível de Fermi para a esquerda, conforme aumentamos a concentração de dopagem com Zr, e para a direita, conforme aumentamos a concentração de dopagem com Mo, o que, respectivamente, faz diminuir e aumentar o número de estados ocupados. No caso de baixa  $x$  (0,0625 e 0,125), vemos somente um arraste rígido da DOS, enquanto que para  $x$ 's mais altas (0,25 e 0,5), além do deslocamento da DOS, vemos alterações mais evidentes nas estruturas da DOS se comparadas ao composto puro (figura 5.4). Por fim, analisamos a DOS no nível de Fermi como função da concentração de dopagem (figura 5.3), a partir da qual observamos, em geral, um aumento da DOS nessa região devido à dopagem, com exceção de concentrações menores de Zr.

O espectro de PES da banda de valência dos sistemas estudados mostrou um arraste rígido da DOS devido à dopagem, deslocando o nível de Fermi para à direita ou esquerda, respectivamente, nos casos de dopagem com Mo ou Zr (figura 5.5 (a)). Comparando os resultados teóricos de DOS para baixas  $x$  (figura 5.5 (b)), vemos uma boa concordância desses com os resultados experimentais, tanto na posição quanto intensidade das principais estruturas. Os espectros de RPES da borda  $L_3$  do Nb dos sistemas  $(\text{Zr}, \text{Mo})_x\text{Nb}_{1-x}\text{B}$ , apresentados na figura 5.6, revelam uma diferença entre os espectros obtidos fora (2360 eV) e dentro (2372 eV) da ressonância, a qual é mais evidente mais próximo ao nível de Fermi, com a qual podemos relacionar os estados Nb  $4d$ . Os cálculos de RPES, obtidos por meio da DOS normalizada com cálculos de CIS, concordaram com os resultados experimentais na presença e posição das principais estruturas dos espectros fora e dentro da ressonância, bem como na diferença entre eles, também mais evidente próximo ao nível de Fermi.

Por fim, calculamos algumas propriedades ópticas: funções dielétrica real  $\varepsilon_1$  e imaginária  $\varepsilon_2$ , condutividade óptica  $\sigma$ , absorção  $A$  e refletividade  $R$ . Comparando a  $\varepsilon_2$  com a DOS ambas do composto estequiométrico (figura 5.8), vemos que as principais estruturas de  $\varepsilon_2$  podem ser relacionadas às principais transições na DOS, com destaque para a presença da estrutura de Drude, relacionada a transições intra-banda, confirmando o caráter metálico do material. Além disso, as outras propriedades do composto puro  $\varepsilon_1$ ,  $\sigma$ ,  $A$  e  $R$ , se comparadas a  $\varepsilon_2$ , apresentam estruturas em posições de energia semelhantes, com destaque para  $\sigma$  (figura 5.9). O efeito da dopagem observado nessas propriedades é pequeno considerando  $x$ 's pequenas, enquanto que para  $x$ 's maiores vemos algumas alterações nas principais estruturas, o que destaca, novamente, a alteração na estrutura eletrônica no último caso. Com relação à estrutura de Drude, todos os compostos apresentaram essa, mas com diferentes velocidades de decaimento, o que vemos estar relacionada com a frequência de plasma  $\omega_{pl}$  de cada composto (figura 5.12), que por sua vez está relacionada à DOS no nível de Fermi (figura 5.3).

Ao longo desse trabalho, estudamos a estrutura eletrônica do composto NbB sob efeito de dopagem com elétron ou buraco, bem como algumas propriedades físicas que

estão diretamente relacionadas à estrutura eletrônica dos materiais, propriedades elétricas, magnéticas e ópticas. Como motivação inicial para o interesse no composto NbB, citamos as inconsistências com relação à presença de comportamento supercondutor do mesmo, sendo essa uma propriedade de interesse na série de compostos estudados. Contudo, como o entendimento da supercondutividade não é diretamente extraído da estrutura de bandas, não a estudamos nesse trabalho, sendo essa uma proposta possível para trabalhos futuros. Além disso, com relação ao estudo das propriedades ópticas, evidenciamos que nesse trabalho fizemos somente um abordagem teórica, partindo também do cálculo de estrutura de bandas realizado. Dessa forma, ainda se faz necessário um estudo experimental, para assim fornecer um base de comparação ao estudo teórico, o qual também deixamos aqui como sugestão para trabalhos futuros.

## REFERÊNCIAS

- [1] T. Tanaka, T. Akahane, E. Bannai, S. Kawai, N. Tsuda, and Y. Ishizawa. Role of polar optical phonon scattering in electrical resistivities of LaB<sub>6</sub> and ReO<sub>3</sub> (metallic conduction). *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 9(7):1235–1241, 1976.
- [2] S.P. Kowalczyk, F.R. McFeely, L. Ley, V.T. Gritsyna, and D.A. Shirley. The electronic structure of SrTiO<sub>3</sub> and some simple related oxides (MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrO, TiO<sub>2</sub>). *Solid State Communications*, 23(3):161 – 169, 1977.
- [3] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 58:908–910, 1987.
- [4] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura. Magnetic control of ferroelectric polarization. *Nature*, 426:55–58, 2003.
- [5] E. Dagotto. *Brief Introduction to Giant Magnetoresistance (GMR)*. In: *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance*. Springer Series in Solid-State Sciences. Springer, Berlin, Heidelberg, 2003.
- [6] E. Dagotto. Complexity in strongly correlated electronic systems. *Science*, 309(5732):257–262, 2005.
- [7] X. Chen, C. L. Fu, M. Krčmar, and G. S. Painter. Electronic and structural origin of ultraincompressibility of 5d transition-metal diborides MB<sub>2</sub> (M = W, Re, Os). *Phys. Rev. Lett.*, 100:196403, 2008.
- [8] M. T. Yeung, R. Mohammadi, and R. B. Kaner. Ultraincompressible, superhard materials. *Annual Review of Materials Research*, 46(1):465–485, 2016.
- [9] J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, and F. E. Pinkerton. High-energy product Nd-Fe-B permanent magnets. *Applied Physics Letters*, 44(1):148–149, 1984.
- [10] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu. Superconductivity at 11 K in magnesium diboride. *Nature*, 410:63–64, 2001.
- [11] A. S. Cooper, E. Corenzwit, L. D. Longinotti, B. T. Matthias, and W. H. Zachariasen. Superconductivity: the transition temperature peak below four electrons per atom. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 67:313–319, 1970.

- [12] L. Leyarovska and E. Leyarovski. A search for superconductivity below 1 k in transition metal borides. *Journal of the Less Common Metals*, 67(1):249 – 255, 1979.
- [13] M. Kayhan. *Transition metal borides. Synthesis, characterization and superconducting properties*. PhD thesis, Technische Univ. Darmstadt. Fachbereich Chemie, Germany, 2013.
- [14] J. K. Hulm and B. T. Matthias. New superconducting borides and nitrides. *Phys. Rev.*, 82:273–274, 1951.
- [15] B. T. Matthias and J. K. Hulm. A search for new superconducting compounds. *Phys. Rev.*, 87:799–806, 1952.
- [16] F. Abud, L. E. Correa, I. R. Souza Filho, A. J. S. Machado, M. S. Torikachvili, and R. F. Jardim. Absence of superconductivity in NbB. *Phys. Rev. Materials*, 1:044803, 2017.
- [17] R.A. Serway, C.J. Moses, and C.A. Moyer. *Modern Physics*. Cengage Learning, 2004.
- [18] D. I. Khomskii. *Transition Metal Compounds*. Cambridge University Press, 2014.
- [19] P. Atkins and T. Overton. *Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry*. OUP Oxford, 2010.
- [20] L. Pauling and E.B. Wilson. *Introduction to Quantum Mechanics with Applications to Chemistry*. Dover Books on Physics. Dover Publications, 2012.
- [21] S. Hüfner. *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*. Advanced texts in physics. Springer Berlin Heidelberg, 1996.
- [22] A. Szabo and N.S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Books on Chemistry. Dover Publications, 1996.
- [23] K. Capelle. A bird's-eye view of density-functional theory. *Brazilian Journal of Physics*, 36(4A):1318–1343, 2006. Provided by the SAO/NASA Astrophysics Data System.
- [24] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura. Metal-insulator transitions. *Rev. Mod. Phys.*, 70:1039–1263, 1998.
- [25] D. B. McWhan, J. P. Remeika, T. M. Rice, W. F. Brinkman, J. P. Maita, and A. Menth. Electronic specific heat of metallic Ti-doped V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 27:941–943, 1971.

- [26] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G. K. H. Madsen, and L. D. Marks. WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids. *The Journal of Chemical Physics*, 152(7):074101, 2020.
- [27] C. Ambrosch-Draxl and J. O. Sofo. Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented plane-wave method. *Computer Physics Communications*, 175(1):1 – 14, 2006.
- [28] G. Akopov, M. T. Yeung, and R. B. Kaner. Rediscovering the crystal chemistry of borides. *Advanced Materials*, 29(21), 2017.
- [29] V.I. Matkovich. *Boron and Refractory Borides*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1977.
- [30] B. P. T. Fokwa. *Borides: Solid-State Chemistry*, pages 1–14. American Cancer Society, 2014.
- [31] H. Okamoto. B-Nb (boron-niobium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 31:208–209, 2010.
- [32] L. H. Andersson and R. Kiessling. Investigations on the binary systems of boron with chromium, columbium, nickel, and thorium, including a discussion of the phase TiB in the titanium-boron system. *Acta Chem. Scand.; (Denmark)*, 4, 1950.
- [33] R. M. Peçanha, F. Ferreira, G. C. Coelho, C. A. Nunes, and B. Sundman. Thermodynamic modeling of the Nb–B system. *Intermetallics*, 15(8):999 – 1005, 2007.
- [34] K. Momma and F. Izumi. *VESTA3* for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6):1272–1276, 2011.
- [35] B. T. Matthias, T. H. Geballe, K. Andres, E. Corenzwit, G. W. Hull, and J. P. Maita. Superconductivity and antiferromagnetism in boron-rich lattices. *Science*, 159(3814):530–530, 1968.
- [36] X. Wan, J. Dong, H. Weng, and D. Y. Xing. Band structure of MgB<sub>2</sub> with different lattice constants. *Phys. Rev. B*, 65:012502, 2001.
- [37] M. Mudgel, V. P. S. Awana, H. Kishan, I. Felner, Dr. G. A. Alvarez, and G. L. Bhalla. Superconductivity of various borides: The role of stretched c-parameter. *Journal of Applied Physics*, 105(7):07E313, 2009.
- [38] J. E. Schirber, D. L. Overmyer, B. Morosin, E. L. Venturini, R. Baughman, D. Emin, H. Klesnar, and T. Aselage. Pressure dependence of the superconducting transition

- temperature in single-crystal  $\text{NbB}_x$  ( $x$  near 2) with  $t_c = 9.4$  K. *Phys. Rev. B*, 45:10787–10788, 1992.
- [39] H. Takagiwa, E. Nishibori, N. Okada, M. Takata, M. Sakata, and J Akimitsu. Relationship between superconductivity and crystal structure in  $\text{NbB}_{2+x}$ . *Science and Technology of Advanced Materials*, 7(1):22–25, 2006.
- [40] F. S. A. Abud. *Supercondutividade na solução sólida  $(\text{Nb}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{B}$* . PhD thesis, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 2016.
- [41] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, 1964.
- [42] R.G. Parr and W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Density-functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford University Press, USA, 1994.
- [43] R. Baer. *Electron density functional theory*. Institute of Chemistry, The Fritz Haber Center for Molecular Dynamics The Hebrew University of Jerusalem, 2017.
- [44] V. Sahni. *Quantal Density Functional Theory*. Number v. 1 in Physics and astronomy online library. Springer, 2004.
- [45] R. O. Jones and O. Gunnarsson. The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.*, 61:689–746, 1989.
- [46] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, 1965.
- [47] R.M. Dreizler and E.K.U. Gross. *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem*. Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [48] C. Pisani. *Quantum-Mechanical Ab-initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials*. Lecture Notes in Chemistry. Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [49] D. Varsano. *First principles response functions in low dimensional systems*. PhD thesis, 07 2006.
- [50] J. P. Perdew and K. Schmidt. Jacob’s ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. *AIP Conference Proceedings*, 577(1):1–20, 2001.
- [51] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566–569, 1980.
- [52] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, 1996.

- [53] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38:3098–3100, 1988.
- [54] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37:785–789, 1988.
- [55] J. C. Slater. Wave functions in a periodic potential. *Phys. Rev.*, 51:846–851, 1937.
- [56] S. Cottenier. Density functional theory and the family of (L)APW-method: a step-by-step introduction. 2002.
- [57] R. J. O. Mossaneck. *Estrutura eletrônica e transições de fase metal-isolante em óxidos de vanádio*. PhD thesis, Universidade Federal do Paraná. Setor de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física, 2010.
- [58] O. K. Andersen. Linear methods in band theory. *Phys. Rev. B*, 12:3060–3083, 1975.
- [59] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D.J. Singh. An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. *Solid State Communications*, 114(1):15 – 20, 2000.
- [60] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*. HRW international editions. Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- [61] K. Okhotnikov, T. Charpentier, and S. Cadars. Supercell program: a combinatorial structure-generation approach for the local-level modeling of atomic substitutions and partial occupancies in crystals. *J Cheminform*, 8(1):104 – 113, 2016.
- [62] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 100:136406, 2008.
- [63] F. De Groot and A. Kotani. *Core Level Spectroscopy of Solids*. Advances in Condensed Matter Science. Taylor & Francis Group, 2008.
- [64] J.J. Sakurai and S.J. J. *Advanced Quantum Mechanics*. A-W series in advanced physics. Addison-Wesley Publishing Company, 1967.
- [65] T. Koopmans. Über die zuordnung von wellenfunktionen und eigenwerten zu den einzelnen elektronen eines atoms. *Physica*, 1(1):104 – 113, 1934.
- [66] G. van der Laan, C. Westra, C. Haas, and G. A. Sawatzky. Satellite structure in photoelectron and Auger spectra of copper dihalides. *Phys. Rev. B*, 23:4369–4380, 1981.

- [67] J. Ghijsen, L. H. Tjeng, H. Eskes, G. A. Sawatzky, and R. L. Johnson. Resonant photoemission study of the electronic structure of CuO and Cu<sub>2</sub>O. *Phys. Rev. B*, 42:2268–2274, 1990.
- [68] C. Guillot, Y. Ballu, J. Paigné, J. Lecante, K. P. Jain, P. Thiry, R. Pinchaux, Y. Pétroff, and L. M. Falicov. Resonant photoemission in nickel metal. *Phys. Rev. Lett.*, 39:1632–1635, 1977.
- [69] Georg Hähner. Near edge x-ray absorption fine structure spectroscopy as a tool to probe electronic and structural properties of thin organic films and liquids. *Chem. Soc. Rev.*, 35:1244–1255, 2006.
- [70] M. Abbate, F. C. Vicentin, V. Compagnon-Cailhol, M. C. Rocha, and H. Tolentino. The soft X-ray spectroscopy beamline at the LNLS: technical description and commissioning results. *Journal of Synchrotron Radiation*, 6(5):964–972, 1999.
- [71] J. Zemek, S. Hucek, A. Jablonski, and I.S. Tilinin. Photoelectron escape depth. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 76:443 – 447, 1995. Proceedings of the Sixth International Conference on Electron Spectroscopy.
- [72] B. A. Kovenskaya and T. I. Serebryakova. Physical properties of niobium boride phases. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 9:415–417, 1970.
- [73] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. Theory of superconductivity. *Phys. Rev.*, 108:1175–1204, 1957.
- [74] R. D. Cowan. *The Theory of Atomic Structure and Spectra*. University of California Press, 1981.
- [75] R. Gusmeroli and C. Dallera. Missing software website. <http://www.esrf.eu/computing/scientific/MISSING/>. Acessado em 05/12/2020.
- [76] V. Stoeberl, E. B. Guedes, M. Abbate, F. Abud, R. F. Jardim, and R. J. O. Mossaneck. Charge screening effects in the resonant photoemission of rh<sub>2</sub>o<sub>3</sub>, ruo<sub>2</sub>, and moo<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, 102:155112, Oct 2020.
- [77] M. H. Chen, F. P. Larkins, and B. Crasemann. Auger and coster-kronig radial matrix elements for atomic numbers  $6 \leq Z \leq 92$ . *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 45(1):1 – 205, 1990.
- [78] A. Stone. Anthony stone’s wigner coefficient calculator website. <http://www-stone.ch.cam.ac.uk/>. Acessado em 05/12/2020.

## APÊNDICE A – CÁLCULO DO ESPECTRO DE RPES

Nessa etapa, analisaremos com mais atenção como cada termo da equação que fornece a intensidade do espectro de fotoemissão ressonante (4.21) foi particularizado para o caso em estudo, a fotoemissão ressonante da borda  $L_3$  do Nb, resultando na equação (5.3). Além disso, mostraremos como esses termos são calculados, incluindo o programa de cálculo.

### A.1 ELEMENTOS DE MATRIZ DE TRANSIÇÃO

Relembrando o processo de fotoemissão ressonante, como já explicado no capítulo 4, nesse ocorre dois processos simultâneos que interferem entre si: a fotoemissão direta da banda de valência para o contínuo de energia e a fotoemissão indireta, composta pela fotoabsorção de um elétron de caroço para a banda de condução seguida do decaimento deste e da emissão de um elétron Auger. No caso específico dessa pesquisa, o elétron de caroço corresponde ao estado  $2p$ , a banda de valência é do tipo  $4d$ , enquanto que as transições para o contínuo incluem, por regra de transição dipolar, estados do tipo  $p$  e  $f$ , os quais denominamos de  $ep$  e  $ef$ .

Dessa forma, o processo direto corresponde à transição entre os estados  $|4d\rangle$  e  $|ep\rangle$  ou  $|ef\rangle$ , enquanto que o processo indireto é composto por uma transição intermediária entre os estados  $|2p\rangle$  e  $|4d\rangle$ , seguida do decaimento de um elétron do  $|4d\rangle$  para o  $|2p\rangle$  e da transição do elétron Auger do estado  $|4d\rangle$  para o  $|ep\rangle$  ou  $|ef\rangle$ . Resumindo isso por meio da associação entre os termos de (4.21) e (5.3), temos as seguintes igualdades

$$\langle \psi_f | \hat{V}_{ph} | \psi_i \rangle = \langle ef | \hat{r} | 4d \rangle \quad (\text{A.1})$$

$$\langle \psi_m | \hat{V}_{abs} | \psi_i \rangle = \langle 4d | \hat{r} | 2p \rangle \quad (\text{A.2})$$

$$\langle \psi_f | \hat{V}_{aug} | \psi_m \rangle = \sum_k c_k R^k(2p, ef; 4d, 4d) \quad (\text{A.3})$$

nas quais, por simplicidade, omitimos transições para os estados  $|ep\rangle$ , já que após os cálculos, esses se mostraram muito menores que transições para  $|ef\rangle$ .

No conjunto de equações acima, (A.1) e (A.2) são transições que envolvem integrais de somente um elétron, enquanto que (A.3) compreende integrais de dois elétrons, tratando da interação entre o elétron que decaiu da banda de valência  $|4d\rangle$  para o nível de caroço  $|2p\rangle$  e o elétron Auger emitido do  $|4d\rangle$  para o contínuo de energia  $|ef\rangle$ . Considerando a

interação de dois elétrons como uma interação de Coulomb como conhecemos, temos esse elemento de matriz de transição escrito como [77]

$$\langle \psi_f | \hat{V}_{aug} | \psi_m \rangle = \langle 2p, ef \left| \frac{e^2}{r_{1,2}} \right| 4d, 4d \rangle \quad (\text{A.4})$$

É conveniente separar esse termo nas componentes radial e angular, dessa maneira obtemos (A.4) na forma como escrevemos inicialmente, em (A.3), a qual é escrita, de forma mais geral como

$$\langle c, d(J', M') \left| \frac{e^2}{r_{1,2}} \right| a, b(J, M) \rangle = \sum_k c_k R^k(ab, cd) \quad (\text{A.5})$$

na qual  $J$  e  $M$  ( $J'$  e  $M'$ ) são números quânticos. Ainda,  $c_k$  é a contribuição angular, dada no acoplamento  $j - j$  como [77]

$$c_k = (-1)^{j_b + j_a + J} \sqrt{(2j_a + 1)(2j_b + 1)(2j_c + 1)(2j_d + 1)} \times \\ \begin{pmatrix} j_c & j_a & k \\ -1/2 & 1/2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_d & j_b & k \\ -1/2 & 1/2 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} j_c & j_d & J \\ j_b & j_a & k \end{Bmatrix} \delta_{J,J'} \delta_{M,M'} \quad (\text{A.6})$$

a qual é não nula somente se  $l_c + l_a + k$  for par. Nessa, os termos

$$\begin{pmatrix} j_c & j_a & k \\ -1/2 & 1/2 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad \begin{Bmatrix} j_c & j_d & J \\ j_b & j_a & k \end{Bmatrix}$$

são, respectivamente, os símbolos de Wigner  $3 - j$  e  $6 - j$ . Além disso,  $R^k(ab, cd)$  em (A.5) é a contribuição radial, correspondente à integral de Slater generalizada [77]

$$R^k(ab, cd) = \int_0^\infty \int_0^\infty W_{ac}(r_1) \frac{r_1^k}{r_1^{k+1}} W_{bd}(r_2) dr_1 dr_2 \quad (\text{A.7})$$

na qual  $W_{ac}(r_1)$  e  $W_{bd}(r_2)$  são funções de onda radiais, as quais não trataremos em detalhes aqui.

## A.2 CÁLCULO DAS INTEGRAIS

As integrais de um e dois elétrons foram obtidas por cálculo de Hartree-Fock, o qual não será tratado aqui, em caso de interesse fazemos referência ao capítulo 3 de [22]. Para isso, utilizamos o código desenvolvido por Cowan [74] inserido no programa *Missing* [75], no qual incluímos efeitos relativísticos.

As componentes angulares foram calculadas manualmente, com auxílio da calculadora *online* [78]. Nesse caso, somente foram calculados os  $c_k$ 's correspondentes aos  $R^k$ 's não nulos obtidos no cálculo de Hartree-Fock.