

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CARLOS ALBERTO MARTINS JUNIOR

ESTRUTURA ELETRÔNICA DE $SrTiO_{3-\delta}$

CURITIBA PR

2021

CARLOS ALBERTO MARTINS JUNIOR

ESTRUTURA ELETRÔNICA DE $SrTiO_{3-\delta}$

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 da Matéria Condensada*.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo José Ochescoski Mossaneck.

CURITIBA PR

2021

CATALOGAÇÃO NA FONTE – SIBI/UFPR

M386e Martins Junior, Carlos Alberto

Estrutura Eletrônica de $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ [recurso eletrônico]/ Carlos Alberto Martins Junior- Curitiba, 2021.

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 da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo José Ochescoski Mossanek.

1. Física. 2. Vacância de oxigênio. I. Mossanek, Rodrigo José Ochescoski. II. Título. III. Universidade Federal do Paraná.

CDD 530

Bibliotecária: Vilma Machado CRB9/1563

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 **CARLOS ALBERTO MARTINS JUNIOR** intitulada: "**Estrutura Eletrônica de SrTiO(3-delta)**", que após terem inquirido o aluno 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, 26 de Fevereiro de 2021.

Assinatura Eletrônica

26/02/2021 16:00:51.0

RODRIGO JOSÉ OCHEKOSKI MOSSANEK

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

26/02/2021 18:21:58.0

CRISTIANO FRANCISCO WOELLNER

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

26/02/2021 18:38:19.0

ROBERTO MAGALHAES PANIAGO

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS)

*A todos os professores que tive, pelos
seus ensinamentos que me possibili-
taram chegar até aqui*

AGRADECIMENTOS

Ao Rodrigo José Ocheskoski Mossanek, pela orientação desde a iniciação científica.

À Luana Izidio Flores, por fazer os meus dias mais felizes.

Aos meus amigos, pelos momentos de diversão.

Aos meus pais, pelo suporte.

Ao CNPq, pela bolsa.

RESUMO

A introdução de vacância de oxigênio no $SrTiO_3$ pode mudar significativamente sua estrutura eletrônica, alterando algumas das suas propriedades físicas. Por exemplo, enquanto o composto estequiométrico é isolante e diamagnético, o material com vacâncias de oxigênio é metálico e apresenta ordenamento magnético. Apesar de estar bem estabelecido na literatura que o $SrTiO_{3-\delta}$ apresenta propriedades magnéticas, há divergência em relação ao tipo de ordenamento. Além disso, ainda não existe um trabalho explorando os efeitos de diferentes configurações de vacâncias de oxigênio nas propriedades físicas desse composto. Também não há algum estudo sobre os efeitos da interação de vacâncias de oxigênio nas propriedades magnéticas, apesar de se saber que essa interação leva a mudanças na estrutura de bandas do material.

Devido às lacunas presentes na literatura, foram realizados cálculos de estrutura de bandas para o $SrTiO_{3-\delta}$ para diferentes concentrações de vacâncias de oxigênio, no regime diluído de vacâncias. Também foram realizados cálculos para o composto com diferentes configurações de vacâncias, a fim de investigar as suas interações. Por último, mas não menos importante, foram feitas medidas de fotoemissão e fotoemissão ressonante em amostras monocristalinas de $SrTiO_{3-\delta}$, com diferentes concentrações de vacâncias.

Os resultados dos cálculos para o regime diluído indicam que somente três concentrações de vacâncias estudadas, $\delta = 1; 0,125$ e $0,084$, levam o material a apresentar um ordenamento magnético. Além disso, também indicam que existe uma distorção cristalina que tende a destruir a fase magnética. Para a interação de vacâncias, os resultados obtidos indicam que diferentes configurações de vacâncias podem apresentar ordenamento magnético diferentes, o que pode explicar um resultado presente na literatura, o qual indica que existe uma competição entre o ferromagnetismo e antiferromagnetismo neste material. Esses resultados também indicam que, à temperatura ambiente, mais de uma configuração de vacâncias pode contribuir para as propriedades termodinâmicas desse material, além de indicar que o uso de uma pressão externa pode ser um mecanismo para mudança de configuração de vacâncias de oxigênio.

Os resultados experimentais obtidos mostram que a banda do oxigênio é sensível à mudança de concentração, mesmo para pequena concentração de oxigênio. Além disso, esses resultados também indicam que, conforme a concentração de vacâncias aumenta, há uma mudança na valência de parte do titânio do material.

Palavras-chave: Estrutura eletrônica, $SrTiO_{3-\delta}$, Vacância de oxigênio

ABSTRACT

The introduction of oxygen vacancies at $SrTiO_3$ may significantly change its electronic structure, altering some of its physical properties. For instance, while the stoichiometric compound is an insulator and diamagnetic, the material with oxygen vacancies is metallic and shows magnetic ordering. Even though it is well established in the literature that $SrTiO_{3-\delta}$ shows magnetic properties, there are divergences about the type of its ordering. Furthermore, until now there has not yet been a work exploring the effects of different oxygen vacancies configurations in the physical properties of this compound. Neither there has been a study about the effects of the interaction between oxygen vacancies in the magnetic properties, even though it is known that this interaction leads to changes in the band structure of this material.

Due to the gaps in the literature, band structure calculations of $SrTiO_{3-\delta}$ were performed for different oxygen vacancy concentrations in the diluted regime. Also, calculations for the compound with vacancy configurations were performed in order to investigate its interactions. Last but not least, photoemission and resonant photoemission measurements were performed on $SrTiO_{3-\delta}$ single crystals with different vacancy concentrations.

The results from the calculations for the diluted regime show that only three vacancy concentrations, $\delta = 1, 0.125$ and 0.084 , lead the material to magnetic ordering. Furthermore, they indicate that there is a crystalline distortion that tends to destroy the magnetic phase. About the interaction between vacancies, the results obtained show that different vacancies configurations might show different magnetic ordering, which may explain a result in the literature, which indicates that there is a competition between ferromagnetism and antiferromagnetism in this material. These results also show that at room temperature more than one vacancy configuration may contribute to the thermodynamics properties of this material, aside from indicating that an external pressure may be a mechanism to change the oxygen vacancy configuration.

The experimental results show that the oxygen band is sensible to the vacancy concentration, even at low oxygen vacancy concentration. Moreover, they show that as the vacancy concentration increases, there is a change in valence of some Ti atoms.

Keywords: Electronic structure, $SrTiO_{3-\delta}$, Oxygen Vacancy

LISTA DE FIGURAS

- 1.1 Esquema mostrando diagrama de fase de alguns compostos de metais de transição. Em (a) se encontra o diagrama de bicamadas de manganitas. Em (b), diagrama genérico para um supercondutor de alta temperatura crítica. Em (c), diagrama de fase para rutenos, em (d), para óxido de cobre. Em (e) se encontra o diagrama de fase do $k - (BEDT - TTF)_2Cu[N(CN)_2]Cl$, que é um sal orgânico. Por último, em (f), se encontra o diagrama de fase de materiais de férmions pesado baseados em Ce. Retirada de [1]. 16
- 2.1 Figura representando a célula unitária do composto $SrTiO_3$. Os átomos vermelhos, azul e verde representam, respectivamente, átomos de oxigênio, titânio e estrôncio. O átomo de Ti está inserido em um octaedro de oxigênio, o que gera uma quebra de degenerescência dos seus estados 3d nos orbitais e_g e t_{2g} . Essa figura foi criada utilizando o programa Vesta [2]. 18
- 2.2 Esquema representando os efeitos das cargas negativas nos estados de valência de um cátion. Na parte (a), da esquerda para a direita, existe uma representação dos estados degenerados de um cátion livre. Se esse cátion estiver inserido em uma casca esférica uniformemente carregada, a energia dos estado aumenta, conforme está representado na segunda figura. Se o cátion estiver no centro de um octaedro em que nos vértices estão localizados cargas negativas, haverá uma subdivisão dos estados d nos orbitais e_g e t_{2g} . Considerando a interação eletrostática entre o íon e as cargas negativas, a energia dos estados diminui. Parte b) representação dos orbitais d. Os estados e_g são uma combinação linear dos estados $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} , enquanto que os estados t_{2g} são uma combinação linear dos estados d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} . Adaptado de [3]. 19
- 2.3 Magnetização em função do campo magnético para STO estequiométrico e para $SrTiO_{3-\delta}$ com duas concentrações de vacâncias. Essas medidas indicam que o $SrTiO_3$ é diamagnético, enquanto indicam uma presença de ordenamento magnético para os compostos não-estequiométricos. *Inset*: magnetização usando as técnicas ZFC e FC em função da temperatura para $\delta = 0.25$. A diferença nas curvas ZFC e FC indicam a presença de frustração no magnetismo causado pela presença das vacâncias. Retirado de [4]. 21
- 3.1 Lado esquerdo: As bolas vermelhas representam os pontos da rede, enquanto que o cubo em azul representada a célula unitária. Lado direito: Representação de uma rede, obtida pela repetição de uma célula unitária. Retirado de [5] 24
- 3.2 Lado esquerdo: Estrutura de bandas para $(TiO_2)_x(Cu_2O)_y$. Lado direito: Densidade de estados do mesmo composto obtido a partir da estrutura de bandas. A DOS determina as propriedades elétricas e magnéticas de compostos. Por exemplo, como para esse composto existe um gap entre bandas, dado por $E_g = 2,17$ eV, tornando o material isolante. Adaptado de [6]. 25

3.3	Lado esquerdo: Esquema de DOS para metal, banda semi-preenchida, semicondutor e isolante, banda totalmente preenchida. Adaptado [7]. Lado direito: Adaptada. Esquema de DOS para material paramagnético, em que não há diferença da DOS por causa dos spin eletrônicos, e ferromagnético, em que há diferença na DOS com spins diferentes. Retirado de [8].	26
3.4	Esquema de um experimento de fotoemissão. Fótons gerados por uma fonte monocromática incidem em uma amostra, provocando a emissão de um elétron. A energia desse elétron é medida em um detector. Como a energia do fóton é conhecida, é possível obter a energia do elétron emitido do material. A contagem desse elétrons em função da energia fornece uma medida que envolve a quantidade de estados, que pode ser aproximada pela densidade de estados, se forem medido estados de valência de um sólidos. Adaptado de [9].	36
3.5	Esquema representando os níveis internos de um sólido, em amarelo, e um exemplo típico de espectro de fotoemissão, em azul. E_b , E_f e E_{vac} representam, respectivamente, a energia de ligação, energia de Fermi e a energia de vácuo, que é a energia mínima para que o elétron se torne livre. Um experimento de fotoemissão consiste em medir a quantidade de elétrons com determinada energia cinética, o que fornece informações da quantidade de estados dos elétrons de um sólido. O esquema do espectro só considera eventos elásticos, nos quais não há perda de energia do elétron. Nos resultados experimentais existe um <i>background</i> , devido a processos inelásticos. Adaptado de [10].	37
3.6	A absorção de um fóton de raio-x promove um elétron de um estado de caroço para um estado desocupado. Quando a energia do fóton incidente é igual a energia necessária para promover o elétron para um estado desocupado, existe um pico na absorção. Define-se a borda de absorção como sendo a posição de derivada máxima do pico de absorção. Adaptado de [11].	38
3.7	Esquema representado um experimento de PES, XAS e RPES. RPES apresenta dois canais em quais pode ocorrer emissão do elétron. O primeiro canal é a fotoemissão de um elétron da banda de valência. A segunda envolve a excitação de um elétron de uma camada interna. Quando o sistema relaxa, pode ocorrer emissão de um elétron na banda de valência. Esses dois canais interferem, o que muda o espectro final. Por meio de um experimento de RPES, é possível inferir a covalência da ligação química. Adaptado [12].	40
3.8	Na parte (a) da figura se encontram espectros de fotoemissão sem a contribuição de elétrons inelásticos obtidos com diferentes energias de fóton para o composto <i>CuO</i> . Quando a energia de fóton utilizada é próxima a borda de absorção do Cu 2p, de 74 eV, há mudanças significativas no espectro, o que indica a existência de estados de Cu 3d na região de energia -12 a 8 eV. A parte (b) apresenta espectros de <i>constant initial state</i> (CIS), que são obtidos a partir da razão da intensidade de um espectro de fotoemissão na região de ressonância com a intensidade de um espectro fora da ressonância. Essa técnica permite melhor visualizar os efeitos causados pela ressonância. Retirado de [13].	40

4.1	Exemplo de uma supercélula utilizada para os cálculos de DFT do STO com diferentes concentrações de vacâncias. Nesse caso, é apresentada a supercélula do $SrTiO_{2.75}$, a qual foi obtida por meio da repetição da célula unitária do STO em duas direções e pela subtração de um átomo de oxigênio, o qual, no composto estequiométrico, é localizado no centro da supercélula. As esferas em vermelho representam os oxigênio, em azul são representados os átomos de titânio e em verde os átomos de estrôncio. A imagem foi criada com o auxílio do programa VESTA [2].	41
4.2	Supercélula utilizada para simular a concentração $SrTiO_{2.5}$ no regime diluído de vacâncias. Essa supercélula foi obtida repetindo a célula unitária do STO em uma direção. As esferas em vermelho representam os oxigênio, em azul são representados os átomos de titânio e em verde os átomos de estrôncio. A imagem foi criada com o auxílio do programa VESTA [2].	42
4.3	Ordenamento magnético do $SrTiO_{3-\delta}$ e momento magnético por fórmula química em função do concentração de vacâncias obtido por meio dos cálculos sem relaxação das posições atômicas. A energia do estado fundamental presente nesse gráfico é relativa ao cálculo paramagnético. Nesse diagrama de fase observa-se que altaa concentrações de vacâncias levam a um comportamento antiferrimagnético, enquanto que para concentrações menores o material é ferrimagnético.	44
4.4	Energia relativa ao cálculo paramagnético e magnetização por célula em função da concentração de vacâncias de oxigênio. Esses resultados foram obtidos por meio dos cálculos com relaxação das posições do átomos. Observa-se que, ao contrário do caso sem relaxamento, somente para três concentrações existe um ordenamento magnético.	47
4.5	Estrutura otimizada do $SrTiO_{2.875}$ em a, $SrTiO_{2.916}$ em b e $SrTiO_{2.944}$ em c. As células unitárias para cada concentração de vacâncias foi duplicada para melhor visualização. As esferas em azul representam os átomos de Ti, as em vermelho, átomos de O, e as preta representam as vacâncias. Os átomos de Sr foram suprimidos para melhor visualização. Observa-se que a medida que a concentração de vacâncias diminui, a distorção cristalina é maior. Essa figura foi criada no programa Vesta [2].	48
4.6	Densidade de estados total e parcial para o átomo de Ti do STO. A escala de energia está ajustada de modo que o nível de Fermi tenha valor zero de energia. Esse resultado indica uma hibridização do oxigênio com o titânio devido a presença de estado de Ti na banda do oxigênio.	50
4.7	Densidade de estados para $\delta = 1, 0, 5$ e $0, 25$. Esquerda: cálculo sem otimização das posições do átomos. Direita: cálculo com otimização. A escala de energia está ajustada para que o nível de Fermi tenha valor zero. Observa-se que a introdução das vacâncias de oxigênio desloca o nível de Fermi para a banda de condução do material.	51
4.8	Densidade de estados para $SrTiO_{2.875}$, $SrTiO_{2.916}$ e $SrTiO_{2.944}$. Esquerda: cálculo sem otimização. Direita: cálculo com otimização. O nível de Fermi está em zero de energia. Os cálculos sem otimização mostram que a estrutura responsável pelo ferrimagnetismo no $SrTiO_{3-\delta}$ é a estrutura de <i>mid-gap</i> , causada pela introdução de vacâncias de oxigênio. Para o $SrTiO_{2.875}$, essa estrutura está localizada no final da banda de condução.	52

4.9	Densidade de estados para $SrTiO_{2.963}$, $SrTiO_{2.984}$. A escala de energia está ajustada de tal modo que o zero de energia seja o nível de Fermi. Esquerda: cálculo sem otimização. Direita: cálculo otimizado. Os resultados não otimizados indicam que a quantidade de estado de <i>mid-gap</i> na DOS por célula é menor quando menor a concentração de vacâncias. Como essa estrutura é a responsável pela ferrimagnetismo, a magnetização tende a diminuir conforme diminui o nível de vacâncias de oxigênio.	53
4.10	Densidade de estados parcial do $SrTiO_{2.5}$, $SrTiO_{2.875}$ e $SrTiO_{2.916}$ para o Ti. Esquerda: cálculo sem otimização. Direita: cálculo com otimização. O nível de Fermi está localizado no zero de energia. Os resultados mostram que a hibridização do Ti com o O é sensível à concentração de vacâncias de oxigênio.	54
4.11	Representação das configurações de vacâncias de oxigênio exploradas nesse trabalho. As esferas em vermelho representam oxigênio, as esferas em azul representam átomos de Ti e as esferas em preto representam as vacâncias de oxigênio. As configurações A, B e C têm como fórmula química $SrTiO_2$, enquanto que as outras configurações são $SrTiO_{2.5}$	55
4.12	Estabilidade magnética e momento magnético total por célula para todas as configurações de vacâncias de oxigênio possíveis. Esquerda: cálculo sem otimização das posições atômicas. Direita: cálculo com relaxamento. Somente a configuração de vacância A teve o ordenamento magnético alterado devido à distorção cristalina	57
4.13	Estabilidade magnética e momento magnético total por célula para as configurações de vacâncias de oxigênio do $SrTiO_{2.5}$. Esquerda: cálculo sem otimização das posições atômicas. Direita: cálculo com relaxamento.	58
4.14	Densidade de estados para as configurações de vacâncias do $SrTiO_2$. Esquerda: cálculo sem relaxamento. Direita: cálculo com relaxamento. Observa-se que a densidade de estados é sensível a configuração de vacâncias de oxigênio, o que indica que as propriedades físicas desse material também devem ser sensíveis.	60
4.15	Densidade de estados parcial para as configurações do $SrTiO_2$. Esquerda: cálculo sem otimização das posições dos átomos. Direita: cálculo com otimização. A PDOS do Ti é sensível ao tipo de configuração de vacância, o que indica que a hibridização entre o titânio e o oxigênio também é sensível.	61
4.16	Densidade de estados para as configurações D, E e H. Esquerda: cálculo sem relaxamento. Direita: cálculo com relaxamento. A DOS das configurações E e F são parecidas, provavelmente devido a distância entre as vacâncias serem iguais.	62
4.17	Densidade de estados para as configurações G e F. Esquerda: cálculo sem relaxamento. Direita: cálculo com relaxamento. Além das propriedades magnéticas serem diferentes, a DOS no nível de Fermi é distinta para cada configuração de vacâncias, o que indica que pode existir mudança na condutividade do material de acordo com a configuração de vacância.	63
4.18	Densidade de estados parcial de Ti para as configurações D, E e F. Esquerda: cálculo sem relaxamento. Direita: cálculo com relaxamento. O começo da banda de condução de todas as configurações tem a presença de estados Ti <i>eg</i> . Isso deve-se ao fato que são esses estados que estão na direção da vacância de oxigênio.	64

4.19	Densidade de estados parcial de Ti para as configurações G e H. Esquerda: cálculo sem relaxamento. Direita: cálculo com relaxamento. A DOS da configuração G do cálculo com relaxamento mostra que a magnetização no Ti se encontra principalmente nos orbitais dz^2 , dxz e dyz	65
4.20	Propriedades físicas da configuração de menor energia do $SrTiO_2$, na parte superior, e $SrTiO_{2.5}$, na parte inferior. Resultados obtidos para os cálculos com relaxamento. Para o $SrTiO_{2.5}$, a atuação da pressão externa pode alterar o ordenamento magnético da configuração de menor energia.	67
4.21	Densidade de portadores por cm^3 e concentração de vacâncias por fórmula em função da temperatura de tratamento. Observa-se que o número de portadores cresce conforme aumenta a temperatura de tratamento.	68
4.22	Espectros de fotoemissão de amostras monocristalinas de $SrTiO_{3-\delta}$. A concentração de vacâncias aumenta conforme aumenta a temperatura de tratamento das amostras. Os resultados indicam que a banda de valência é sensível à concentração de vacância. Além disso, para a amostra submetida a temperatura de tratamento de $1100^\circ C$ existe diferença no espectro tomado em ângulos diferentes, o que indica assimetria nas ligações químicas.	70
4.23	Espectros de fotoemissão ressonante. Os espectros apresentam três estruturas, cujas intensidades variam conforme é variada a intensidade dos fótons. Essa variação é devido a um processo de interferência entre dois canais: um direto e outro indireto. O canal indireto envolve estados intermediários de Ti, e, como há mudança na banda de oxigênio, concluí-se que existe uma hibridização entre o Ti e O.	72
4.24	Espectros de fotoemissão ressonante em amostras monocristalinas de $SrTiO_{3-\delta}$. A diferença nesses espectros quando comparado com os espectros da figura 4.23, que apresenta concentração de vacâncias diferente, indica que a hibridização entre o Ti e O é depende da concentração de vacâncias.	73
4.25	Espectroscopia de estado inicial constante. As estruturas A, B e C referem-se as estruturas presentes nos espectros da figura 4.23. Esse gráfico mostra a evolução da área dessas estruturas conforme muda a energia da radiação incidente.	74

LISTA DE TABELAS

4.1	Concentração de vacâncias estudadas neste trabalho e tamanho das supercélulas utilizadas, obtidas pela repetição da célula unitária nas direções x,y e z. Para a obtenção das vacâncias, foi retirada um átomo de oxigênio de cada supercélula. .	42
4.2	Valores médios, máximos e mínimos do momento magnético em μ_b obtidos nos cálculos sem relaxação das posições atômicas para os átomos de Ti e O. Para as três maiores concentrações de vacâncias, os cálculos mostram que o $SrTiO_{3-\delta}$ é um material antiferromagnético, enquanto que para as outras concentrações, esses resultados mostram um material ferrimagnético. Além disso, nesses últimos casos, o momento magnético total por célula diminui conforme diminui a concentração de vacâncias.	45
4.3	Momento magnético médio, máximo e mínimo do Ti e O μ_b obtidos por meio dos cálculos com otimização das posições atômicas. Diferentemente do caso sem relaxamento, somente para $\delta = 1, 0.125, 0.084$ o material é magnético. Isso deve-se ao fato da distorção cristalina causa pela introdução das vacâncias reduz a interação entre os elétrons do titânio vizinhos a vacância, responsáveis pelo magnetismo nesse material.	45
4.4	Primeira Coluna: Configuração. Segunda Coluna: Distância entre vacâncias na célula unitária. Terceira Coluna: Momento magnético médio nos átomos de Ti obtidos no cálculo com relaxamento. Quarta Coluna: Momento Magnético Médio nos átomos de O obtidos no cálculo com relaxamento. Quinta Coluna: Energia da configuração relativa a configuração de menor energia obtida com os cálculos com relaxamento. Devido aos valores de energia obtidos, os cálculos realizados sugerem que as configurações E e F devem contribuir para as propriedades termodinâmicas do $SrTiO_{2.5}$ à temperatura ambiente.	58

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	PROPRIEDADES FÍSICAS DO $SrTiO_{3-\delta}$ E $SrTiO_{3-\delta}$	18
2.1.1	$SrTiO_3$	18
2.1.2	$SrTiO_{3-\delta}$	20
2.1.3	Objetivos	22
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
3.1	ESTRUTURA ELETRÔNICA DE SÓLIDOS	23
3.1.1	Estrutura Cristalina	23
3.1.2	Elétrons em um Potencial Periódico	24
3.1.3	Estrutura de Bandas e Densidade de Estados	25
3.2	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	26
3.2.1	O Teorema de Hohenberg-Kohn	27
3.2.2	As Equações de Kohn-Sham	28
3.2.3	Funcionais de Troca e Correlação Eletrônica	30
3.2.4	Spin-DFT	31
3.2.5	LAPW e APW + lo	31
3.2.6	O programa WIEN2k	33
3.3	ESPECTROSCOPIA	33
3.3.1	Interação da Radiação com a Matéria	33
3.3.2	Espectroscopia de Fotoemissão	35
3.3.3	Espectroscopia de Absorção de Raios-X	36
3.3.4	Espectroscopia de Fotoemissão Ressonante	38
4	RESULTADOS	41
4.1	$SrTiO_{3-\delta}$ NO REGIME DILUÍDO DE VACÂNCIAS	41
4.1.1	Procedimento Computacional	41
4.1.2	Propriedades Físicas	43
4.1.3	Estrutura Eletrônica	48
4.2	EFEITOS DE DIFERENTES CONFIGURAÇÕES DE VACÂNCIAS DE OXIGÊNIO NO $SrTiO_{3-\delta}$	54
4.2.1	Procedimento Computacional	54
4.2.2	Propriedades Físicas	55
4.2.3	Estrutura eletrônica	58
4.2.4	Efeitos de Pressão Externa	65

4.3	ESPECTROSCOPIA	67
4.3.1	Amostras	67
4.3.2	Experimentos	68
4.3.3	Espectroscopia de Fotoemissão	69
4.3.4	RPES	70
5	CONCLUSÃO	75
	REFERÊNCIAS	76

1 INTRODUÇÃO

A importância do estudo da estrutura eletrônica dos sólidos se deve ao fato de que uma grande variedade de propriedades físicas têm origem na interação entre os elétrons. Dentre essas propriedades é possível destacar as propriedades elétricas, magnéticas e ópticas [14]. Devido a isso, uma boa compreensão da estrutura eletrônica de sólidos pode levar ao entendimento de diversos fenômenos físicos, além de permitir o uso desses fenômenos em aplicações tecnológicas.

Dentro da comunidade científica de estado sólido, boa parte está interessada em compostos de metais de transição [15], devido à rica variedade de propriedades físicas que esses compostos podem apresentar. Esses compostos podem ser metais, como o Ti [16], ou isolantes, como o TiO_2 [17], ou ainda podem apresentar uma transição de fase metal-isolante, como no caso do Ti_2O_3 [17, 18].

Em relação às propriedades magnéticas, esses compostos podem ser magnéticos, como o Fe, Co e Ni, que são ferromagnéticos à temperatura ambiente [19], ou não magnéticos, como o ouro [20]. Também pode ser transparentes, como o caso das perovskitas transparentes [21] ou podem apresentar diversas colorações [22]. Além disso, compostos de metais de transição podem apresentar diversos fenômenos físicos interessantes como supercondutividade à alta temperatura, magnetorresistência colossal e gigante [15, 1].

Apesar da rica variedade de propriedades físicas dessa classe de compostos, ainda é possível alterar algumas propriedades físicas de um composto por meio da introdução de dopagem [23, 24], que consiste na ausência ou substituição de alguns átomos desse composto por átomos diferentes. Exemplos de diagrama de fase para alguns compostos de metais de transição estão presentes na figura 1.1. Por exemplo, na parte (a) desta figura está presente um diagrama para bicamadas de manganitas em função da temperatura (T) e da densidade de buracos (x), introduzidos a partir, neste caso, da substituição do La por Sr. Como mostra o diagrama, as propriedades físicas deste composto é sensível ao nível de dopagem. A depender da densidade de buracos, o material pode apresentar magnetorresistência colossal (CRM), ferromagnetismo (FM), antiferromagnetismo (AF), além de outras propriedades.

Um dos principais efeitos de dopagem em um sistema sólido é a mudança na quantidade de elétrons ou buracos na banda de valência de um material. Isso pode acontecer devido à ocupação dos estados anteriormente desocupados, por meio da introdução de elétrons na dopagem, ou da criação de novos estados, devido à introdução de buracos na dopagem. Isto é chamado de controle de preenchimento de bandas [15] e pode ocasionar uma transição de fase metal-isolante, mudança no ordenamento magnético, entre outras mudanças nas propriedades físicas [25].

Dentro dos compostos de metais de transição, o titanato de estrôncio ($SrTiO_3$) está sendo bastante estudado devido ao surgimento de propriedades físicas, que não eram observadas no composto estequiométrico, em certas condições. O composto estequiométrico é um material isolante, com gap indireto 3,25 eV [26]. Em relação às propriedades magnéticas, apresenta um comportamento diamagnético. Entretanto, heteroestruturas de STO pode apresentar outras propriedades físicas. Por exemplo, foi observado que na interface do $SrTiO_3$ (STO) com $LaAlO_3$ existem estados eletrônicos de um gás de elétrons 2D, o que aumenta a condutividade na interface, a qual é caracterizada por apresentar alta mobilidade dos portadores de carga [27, 28]. As propriedades magnéticas na interface também são alteradas, tendo em vista que esse gás de elétrons apresenta magnetorresistência, o que não é encontrado no composto estequiométrico [27].

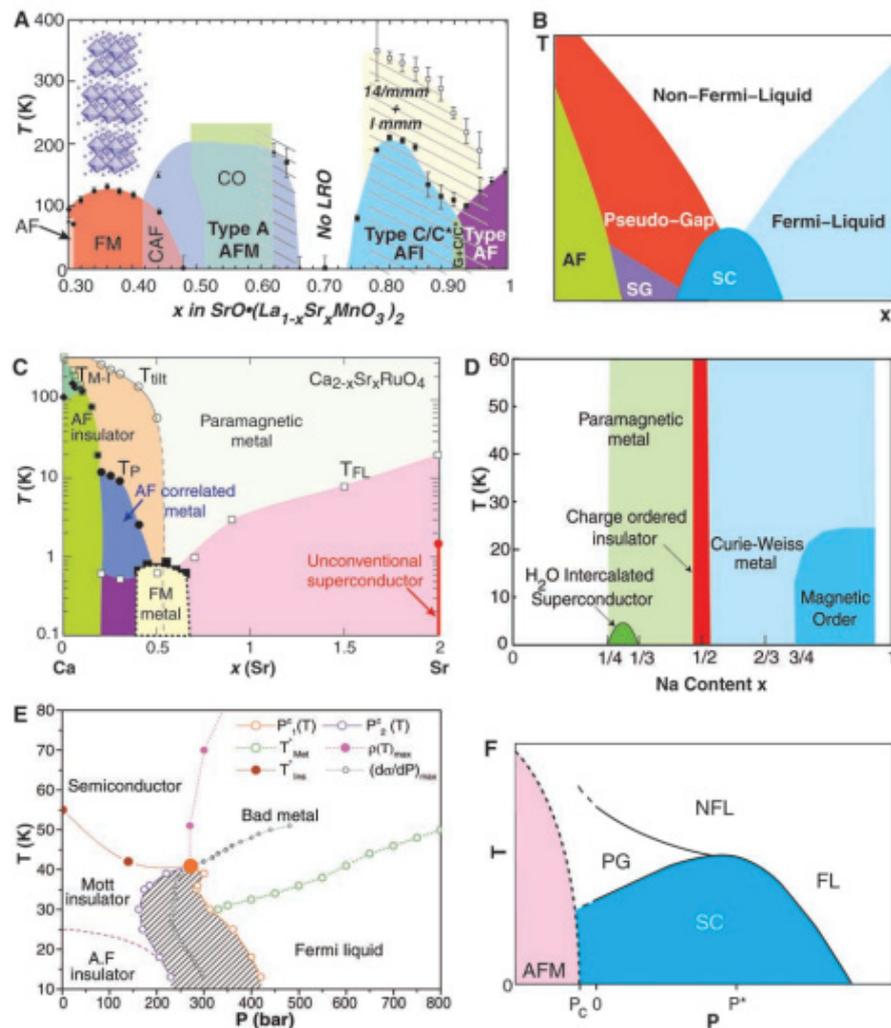


Figura 1.1: Esquema mostrando diagrama de fase de alguns compostos de metais de transição. Em (a) se encontra o diagrama de bicamadas de manganitas. Em (b), diagrama genérico para um supercondutor de alta temperatura crítica. Em (c), diagrama de fase para rutenos, em (d), para óxido de cobre. Em (e) se encontra o diagrama de fase do $k - (BEDT - TTF)_2Cu[N(CN)_2]Cl$, que é um sal orgânico. Por último, em (f), se encontra o diagrama de fase de materiais de férmions pesado baseados em Ce. Retirada de [1].

A literatura também indica a ocorrência de mudanças significativas nas suas propriedades físicas do $SrTiO_3$ devido à introdução de vacâncias de oxigênio. Este composto, após a introdução de vacâncias de oxigênio, apresenta uma transição de fase isolante-metal, no qual a condutividade aumenta conforme a concentração de vacâncias [29]. O seu comportamento magnético também é alterado. Cálculos de DFT indicam que o sistema fundamental deste sistema é ferromagnético. Entretanto, um estudo recente indica a presença de uma interação de ferromagnetismo e antiferromagnetismo em amostras de STO deficientes em oxigênio [30]. Desde modo, não se sabe ao certo quais são as propriedades magnéticas deste material.

Outra lacuna presente na literatura sobre este composto com vacâncias de oxigênio é a falta de compreensão dos efeitos das vacâncias nas propriedades físicas e na estrutura eletrônica desse material, dado que a maior parte dos estudos se concentra no regime de alta concentrações de vacâncias. Além disso, apesar de estar estabelecido experimentalmente que existe mobilidade das vacâncias à temperatura ambiente [31, 32] e de que a interação entre as vacâncias pode afetar a estrutura eletrônica [33], não se sabe ao certo quais os efeitos de diferentes configurações de vacâncias nas propriedades físicas deste material. Isto deve-se ao fato que a maioria dos cálculos

de estruturas de bandas presentes na literatura só exploraram o efeito diluído de vacâncias, na qual a interação entre vacâncias é minimizada.

Devido às lacunas apresentadas, este trabalho teve como proposta: (i) compreender os efeitos de diferentes concentrações de vacâncias de oxigênio, no regime diluído de vacâncias, e (ii) explorar os efeitos das interações de vacâncias de oxigênio na estrutura eletrônica e nas propriedades físicas do $SrTiO_3$. Isso foi possível por meio de cálculos de estrutura de bandas, simulando tanto o composto $SrTiO_{3-\delta}$ no regime diluído de vacâncias quanto o composto com diferentes configurações de vacâncias. Além desses cálculos, também foram realizadas medidas espectroscópicas em amostras monocristalinas de $SrTiO_{3-\delta}$.

Os cálculos de estrutura de bandas realizados obtiveram resultados distintos do que é reportado na literatura, dado que somente três concentrações de vacâncias, no regime diluído, apresentaram ordenamento magnético. Apesar disso, os cálculos com diferentes configurações de vacâncias indicam que as propriedades magnéticas desse material pode ter sua origem na interação entre as vacâncias, especialmente a interação entre o ferromagnetismo e o antiferromagnetismo reportado na literatura. Por último, foram realizadas medidas de fotoemissão e fotoemissão ressonante em amostras monocristalinas de $SrTiO_{3-\delta}$, as quais indicam que a medida que a concentração de vacâncias aumenta, também aumenta a hibridização entre o titânio e o oxigênio.

Essa dissertação se divide em cinco capítulos. O segundo capítulo é uma revisão bibliográfica sobre o composto estudado. No terceiro consta a fundamentação teórica que foi utilizada para esse trabalho, enquanto que o quarto apresenta os métodos utilizados e os resultados obtidos. O último capítulo é a conclusão.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROPRIEDADES FÍSICAS DO $SrTiO_{3-\delta}$ E $SrTiO_{3-\delta}$

Com o intuito de enfatizar o efeito da introdução de vacâncias no $SrTiO_3$, esse capítulo contará com duas subseções, ambas contendo uma revisão da literatura sobre propriedades físicas e estrutura eletrônica. A primeira subseção terá como foco principal o composto $SrTiO_3$, enquanto que na segunda será discutido o composto $SrTiO_{3-\delta}$.

2.1.1 $SrTiO_3$

O composto $SrTiO_3$ (STO) é uma perovskita cúbica (grupo espacial $Pm3m$), cujo parâmetro de rede é 3.905 Angstroms [34]. Sua célula unitária é composta por um átomo de estrôncio (posição na célula unitária: $(0,0,0)$), um átomo de titânio (posição na célula unitária: $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$) e três átomos de oxigênio (posições na célula unitária: $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ e $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$), conforme mostra figura 2.1. Neste composto, o átomo de titânio está inserido em um octaedro de oxigênio, o que leva a uma quebra de degenerescência, de acordo com a teoria do campo cristalino. Devido a essa simetria octaédrica, os estados 3d do titânio, se subdividem nos estados e_g e t_{2g} , como é mostrado na figura 2.2. Na parte (a) desta figura é mostrado um diagrama de energia para os estados d de um cátion situado em uma região onde estão presentes cargas negativas. Para um octaedro de cargas negativas, existe uma quebra de degenerescência, como está mostrado na última configuração. Isto leva à formação dos estados e_g e t_{2g} . Na parte (b) desta mesma figura estão representados os orbitais dos estados d, e quais destes estados formam os orbitais e_g e t_{2g}

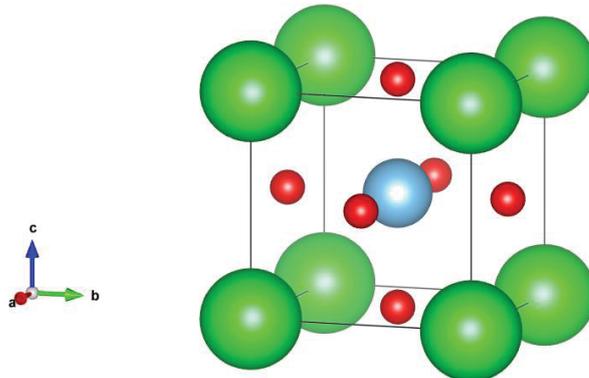


Figura 2.1: Figura representando a célula unitária do composto $SrTiO_3$. Os átomos vermelhos, azul e verde representam, respectivamente, átomos de oxigênio, titânio e estrôncio. O átomo de Ti está inserido em um octaedro de oxigênio, o que gera uma quebra de degenerescência dos seus estados 3d nos orbitais e_g e t_{2g} . Essa figura foi criada utilizando o programa Vesta [2]

Quanto às propriedades eletrônicas, este material apresenta um gap indireto de 3.25 eV e um gap direto de 3.75 eV [26], sendo, portanto, um material isolante. Além disso, medidas magnéticas presentes na literatura mostram que o STO apresenta um comportamento diamagnético.

Cálculos de estrutura de banda mostram que a banda de valência desse material é predominantemente formada pelos estados de oxigênio, com alguma hibridização com estados de titânio [26]. Para o começo da banda de condução, esses resultados mostram um predomínio

de estados de Ti com alguma hibridização com os estados do oxigênio. Esses cálculos também indicam uma subdivisão dos estados 3d do Ti nos estados t_{2g} e e_g

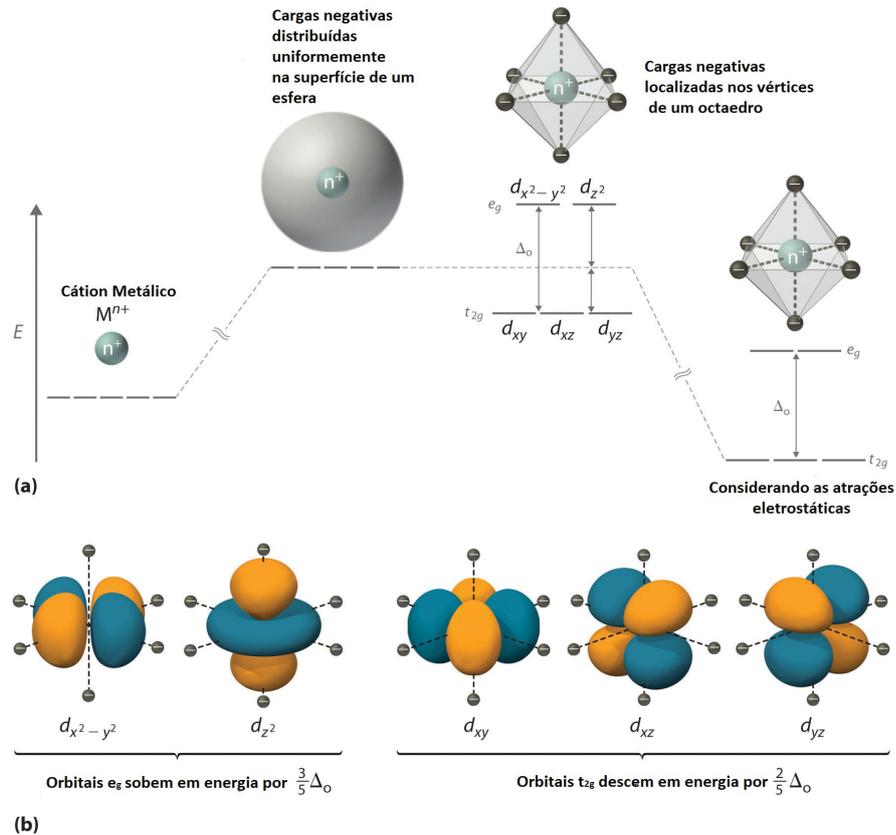


Figura 2.2: Esquema representando os efeitos das cargas negativas nos estados de valência de um cátion. Na parte (a), da esquerda para a direita, existe uma representação dos estados degenerados de um cátion livre. Se esse cátion estiver inserido em uma casca esférica uniformemente carregada, a energia dos estado aumenta, conforme está representado na segunda figura. Se o cátion estiver no centro de um octaedro em que nos vértices estão localizados cargas negativas, haverá uma subdivisão dos estados d nos orbitais e_g e t_{2g} . Considerando a interação eletrostática entre o íon e as cargas negativas, a energia dos estados diminui. Parte b) representação dos orbitais d. Os estados e_g são uma combinação linear dos estados $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} , enquanto que os estados t_{2g} são uma combinação linear dos estados d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} . Adaptado de [3].

Os resultados descritos no parágrafo anterior estão de acordo com medidas espectroscópicas presentes na literatura interpretadas usando um modelo de interação de configurações (CI). Por exemplo, medidas de absorção de raios-x confirmam uma hibridização entre o titânio e oxigênio, além de mostrar a existência da subdivisão do estado do Ti em t_{2g} e e_g [35]. Outro estudo mostra que medidas de espectroscopia de fotoemissão dos estados 2p do titânio também revelam uma hibridização entre o metal de transição e o oxigênio, enquanto que cálculos usando CI indicam um valor médio de ocupação dos estados 3d do titânio de $n_d = 1, 1 \pm 0, 2$ elétrons [36]. Segundo os autores do estudo, essa ocupação média nos estados de Ti 3d é devido à transferência de carga do oxigênio para o titânio, o que indica a existência de um grau de covalência na ligação química entre esses átomos.

Além dos resultados já citados para o $SrTiO_3$ estequiométrico, existem alguns estudos explorando o efeito de dopagem, tanto de elétrons (tipo n) quanto de buracos (tipo p), na estrutura eletrônica desse composto. Para o propósito de comparação com o efeito da introdução de vacâncias, que será discutido mais profundamente na próxima seção, será feito um breve resumo de alguns resultados presentes na literatura aqui.

Higuchi et al. realizaram medidas de fotoemissão (PES) e fotoemissão ressonante (RPES) em amostras de STO com substituição de parte dos átomos de titânio por nióbio (dopagem tipo n) e por escândio (dopagem tipo p) [37]. Seus resultados de PES indicam que o nível de Fermi do material se desloca para a banda de condução, no caso de dopagem tipo n, e para a banda do oxigênio, no caso de dopagem tipo p. As medidas de RPES obtidas pelos autores indicam que a hibridização entre Ti e o O é sensível a dopagem.

Em outro trabalho, cálculos usando a teoria do funcional da densidade mostram que a introdução de dopagem no titanato de estrôncio causa uma distorção cristalina no material, principalmente no caso de introdução de vacâncias de oxigênio [38]. Além disso, tanto dados teóricos quanto experimentais presentes na literatura indicam que a introdução de vacâncias de oxigênio e de titânio podem ocasionar uma transição de fase diamagnética-ferromagnética no material [39].

2.1.2 $SrTiO_{3-\delta}$

Uma das principais diferenças nas propriedades físicas do $SrTiO_{3-\delta}$ quando comparado com o composto estequiométrico, é a presença de propriedades magnéticas. No trabalho de *Trabelsi et al.*, foram investigados os efeitos da introdução de vacâncias de oxigênio no ordenamento magnético do STO, por meio de medidas de magnetização em função do campo magnético externo [4]. Os resultados dessas medidas indicam que a curva de magnetização apresenta um comportamento típico de um ferromagneto. Além disso, o mesmo estudo apresenta resultados de medidas de magnetização do $SrTiO_{3-\delta}$ em função da temperatura usando as técnicas *Zero Field Cooling* e *Field Cooling*, que indicam um comportamento de vidros de spin.

A figura 2.3 mostra a magnetização de amostras do composto estequiométrico e de amostras de $SrTiO_{2.75}$ e $SrTiO_{2.875}$. É possível observar que existe uma mudança nas propriedades magnéticas do material após a introdução de vacâncias de oxigênio. Para as amostras com vacâncias, existe uma curva de histerese, a qual não é possível observar devido à escala do gráfico. No *inset* mostra a curva de magnetização em função temperatura.

Em outro estudo, os mesmos autores discutem a possibilidade dessa frustração magnética no $SrTiO_{3-\delta}$ ser causada pela interação entre regiões das amostras que apresentam ordenamento ferromagnético e antiferromagnético [30]. Neste caso, a diferença no comportamento magnético dessas regiões seria devido à presença de átomos de Ti com valências distintas. Apesar dessa possível explicação do comportamento de vidros de spin, os autores não discutem o que poderia causar regiões da amostra com átomos de Ti com valências diferentes. Uma possibilidade ainda não explorada na literatura é que a diferença na valência dos átomos possa existir em função de diferentes configurações de vacâncias de oxigênio.

Apesar de não existir na literatura estudos mostrando que configurações de vacâncias de oxigênio distintas podem levar a diferentes ordenamentos magnéticos, existem alguns trabalhos indicando que diferentes configurações podem resultar em amostras com diferentes propriedades físicas. *Sarma et al.* exploraram os efeitos de diferentes configurações na estrutura de bandas do $SrTiO_{3-\delta}$, utilizando cálculos de DFT sem resolução no spin. Os resultados obtidos por esses autores mostram que a estrutura de bandas é sensível a configurações de vacâncias de oxigênio [33]. Entretanto, esse resultado foi obtido sem otimização das posições atômicas e, como já foi discutido na subseção anterior, existem relatos que a introdução de dopantes no STO pode causar uma distorção cristalina. Além disso, nesse estudo não foi discutido se a formação de diferentes vacâncias de oxigênio em uma amostra é termodinamicamente favorável.

Um outro estudo teórico mostra que diferença nas configurações de oxigênio podem afetar a magnetização do material. Também usando cálculos de funcional da densidade, *Zhang Y et al.* mostraram que a magnetização total do $SrTiO_{2.75}$ é sensível à configuração de vacâncias,

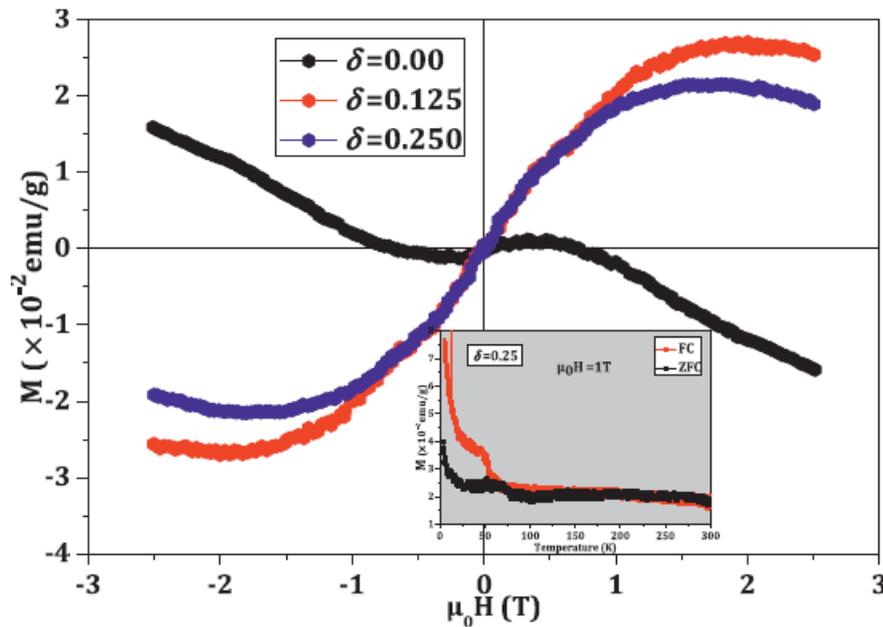


Figura 2.3: Magnetização em função do campo magnético para STO estequiométrico e para $SrTiO_{3-\delta}$ com duas concentrações de vacâncias. Essas medidas indicam que o $SrTiO_3$ é diamagnético, enquanto indicam uma presença de ordenamento magnético para os compostos não-estequiométricos. *Inset*: magnetização usando as técnicas ZFC e FC em função da temperatura para $\delta = 0.25$. A diferença nas curvas ZFC e FC indicam a presença de frustração no magnetismo causado pela presença das vacâncias. Retirado de [4].

apesar do ordenamento ferromagnético ser o mais estável em todas as três configurações estudadas [39]. Devido ao pouco número de configurações que foram exploradas nesse estudo, não se sabe se outros tipos de configurações podem levar a diferentes ordenamentos magnéticos.

Em relação às propriedades elétricas do $SrTiO_{3-\delta}$, alguns estudos indicam que a introdução das vacâncias de oxigênio pode ocasionar uma transição de fase isolante-metal. Em um trabalho experimental, *Trabelsi et al.* mostraram que a condutividade do $SrTiO_{3-\delta}$ aumenta de acordo com a concentração de vacâncias δ [29]. Além disso, os autores também mostraram que o transporte de cargas nas amostras obtidas é dominado pela respostas das fronteiras dos grãos. Isso provavelmente deve-se ao fato que as amostras obtidas eram policristais.

Essa possível transição de fase isolante-metal no STO tem suporte de outros trabalhos. Cálculos de estrutura de bandas mostram que o nível de Fermi desse composto se desloca para a banda de condução, após a introdução das vacâncias de oxigênio [40, 33]. Além disso, enquanto amostras em pó de $SrTiO_3$ apresentam coloração branca, amostras de $SrTiO_{3-\delta}$ apresentam coloração escura, o que também pode ser um indício de uma transição de fase isolante-metal [4], dado que materiais metálicos tendem a serem melhores absorvedores de luz.

Vacâncias de oxigênio também podem causar efeitos na constante dielétrica do STO. Medidas da constante dielétrica em função da temperatura realizadas por *Wang et al.* em amostras de STO indicam processos de relaxação [31]. Segundo os autores, esses efeitos podem ser causados pelo acúmulo de vacâncias em alguma região da amostra e mobilidade de vacâncias de oxigênio. Anomalias na constante dielétrica também foram encontradas em outras perovskitas em que o metal de transição é o titânio [41].

Outros trabalhos presentes na literatura também suportam a ocorrência de acúmulo das vacâncias de oxigênio em regiões, no STO. *Jiang et al.* obtiveram resultados experimentais que indicam mobilidade das vacâncias à temperatura ambiente, além de indicarem que esses defeitos tendem a se acumular na superfície do material [32]. Em outro estudo, *Rahman et al.*

obtiveram imagens de microscopia que, segundo os autores, indicam clusterização de vacâncias na superfície [42]. Apesar desses estudos apresentarem indícios de clusterização de vacâncias na superfície, ainda não foi explorada a possibilidade de algum outro mecanismo externo também causar mobilidade das vacâncias e, assim, mudanças na configuração espacial desses defeitos. Na literatura, já se sabe que o perfil de concentração de vacâncias de oxigênio em óxidos pode ser alterada com o uso de um campo elétrico externo. Porém, nenhum estudo explorou a possibilidade da ação de uma pressão externa na termodinâmica das configuração das vacâncias de oxigênio.

Em relação a efeitos de distorção cristalina causada pela introdução de vacâncias de oxigênio, cálculos de estrutura de bandas indicam que átomos vizinhos à vacância tendem a sofrer alteração na sua posição [38]. Esses resultados teóricos também preveem redução no parâmetro de rede do STO após a introdução de vacâncias, de algo em torno de 1% [42], enquanto que medidas experimentais indicam um aumento de 0.25% no parâmetro de rede [29]. Essa diferença do resultado teórico com o experimental provavelmente deve-se às aproximações de troca-correlação usadas em cálculos de DFT.

Por último, vale ressaltar que existem poucos resultados de espectroscopia explorando os efeitos da introdução de defeitos de oxigênio no STO. Para esse trabalho, só foi possível encontrar um estudo com medidas espectroscópicas no $SrTiO_{3-\delta}$. Nesse trabalho, *Trabelsi et al.* mostraram que a introdução das vacâncias de oxigênio resulta em uma mudança na valência de alguns átomos de Ti [4]. Além disso, a maioria dos estudos utilizando cálculos de estrutura de bandas no $SrTiO_{3-\delta}$ se concentram nos efeitos de grande concentração de vacâncias. Isso provavelmente acontece devido ao custo computacional que cálculos com δ menores exigem, devido à necessidade de simular um maior número de átomos.

2.1.3 Objetivos

Dadas as lacunas presentes na literatura apresentadas na subseção anterior, essa dissertação tem como objetivos:

- Compreender os efeitos de diferentes concentrações das vacâncias de oxigênio, no regime diluído, principalmente para baixas concentrações de vacâncias, na estrutura de bandas do $SrTiO_3$.
- Investigar os efeitos de diferentes configurações de vacâncias nas propriedades físicas do $SrTiO_{3-\delta}$, e verificar se essas diferentes configurações podem contribuir para as propriedades termodinâmicas deste material.
- Explorar os efeitos de pressão externa nas configurações das vacâncias de oxigênio.
- Investigar a estrutura eletrônica de amostras de $SrTiO_{3-\delta}$ por meio de técnicas espectroscópicas.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesse capítulo são discutidos os principais tópicos teóricos utilizados como base nesta dissertação. A primeira seção consistirá em uma revisão sobre alguns resultados básicos de estrutura eletrônica de sólidos.

A segunda seção tem como foco a teoria do funcional da densidade, o qual foi amplamente utilizado nesse trabalho para obtenção da estrutura de bandas do $SrTiO_{3-\delta}$. Serão discutidos os principais resultados que possibilitaram o uso desse método no estudo da estrutura eletrônica, além de um breve resumo do programa utilizado, o WIEN2k.

Na última seção desse capítulo, será discutida a fundamentação teórica por trás de algumas técnicas espectroscópicas que possibilitam o estudo experimental da estrutura eletrônica de sólidos. Em especial, devido ao fato desse trabalho conter resultados de espectroscopia de fotoemissão, espectroscopia de fotoemissão ressonante e espectroscopia de absorção de raios-x, será feita uma discussão de como são realizados esses experimentos e como são interpretados os resultados das técnicas citadas.

3.1 ESTRUTURA ELETRÔNICA DE SÓLIDOS

Nessa seção são discutidos os principais conceitos de estrutura eletrônica de sólidos, em especial, será dada maior ênfase a sólidos cristalinos, posto que o composto de interesse deste trabalho é um cristal.

A importância de ter uma boa compreensão das características dos elétrons em um sólido é devido ao fato de que os elétrons são responsáveis por uma vasta quantidade das propriedades físicas dos materiais. Dentre elas, pode-se destacar a condução elétrica, propriedades ópticas e magnéticas [43]. Portanto, o foco principal dessa parte da fundamentação teórica será as características que elétrons em um sólido cristalino podem apresentar, e quais as consequências dessas propriedades nas propriedades físicas desses materiais.

3.1.1 Estrutura Cristalina

É possível classificar os sólidos em duas categorias: os sólidos cristalinos e os sólidos amorfos [44]. Os sólidos cristalinos são aqueles materiais em que os seus átomos estão arrançados de forma periódica. Neste caso é possível obter o cristal a partir da repetição de uma unidade básica, chamada de célula unitária. Em contrapartida, os materiais amorfos não apresentam uma estrutura periódica de longo alcance bem definida.

Define-se uma rede, representada na figura 3.1, como um conjunto de pontos que são invariantes a uma translação dada por

$$\mathbf{t} = u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 + u_3 \mathbf{a}_3 \quad (3.1)$$

em que u_1, u_2 e u_3 são números inteiros e $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ e \mathbf{a}_3 são vetores fixos. Por meio dessa definição é garantida a periodicidade da rede.

Um cristal perfeito é definido como sendo uma rede na qual existe uma base de átomos nas posições dos pontos da rede. Essa base pode ser constituída por somente um átomo isolado ou por um conjunto de átomos. Vale notar que um cristal perfeito é uma idealização matemática e todos os materiais cristalinos apresentam defeitos. Entretanto, a concentração desses defeitos

pode ser baixa, fazendo com que o estudo de um cristal perfeito seja uma boa aproximação para investigar as propriedades de sólidos cristalinos [25].

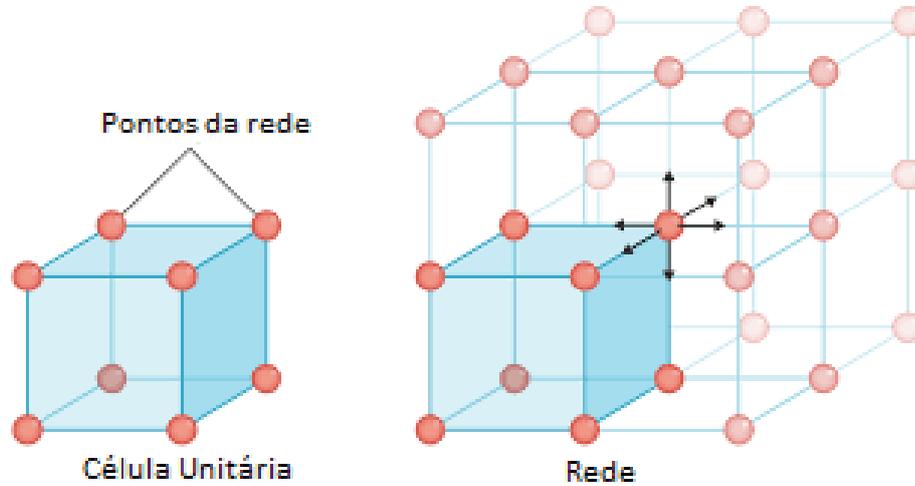


Figura 3.1: Lado esquerdo: As bolas vermelhas representam os pontos da rede, enquanto que o cubo em azul representada a célula unitária. Lado direito: Representação de uma rede, obtida pela repetição de uma célula unitária. Retirado de [5]

Devido ao número de grupos de simetrias pontuais existentes, existem 14 tipos de redes, que podem ser classificadas em 7 diferentes sistemas [44]. Se também for considerado, além das simetrias dos grupos pontuais, as simetrias translacionais, com a base dos átomos, existem 230 grupos com simetrias distintas, chamados de grupos espaciais.

3.1.2 Elétrons em um Potencial Periódico

Devido à periodicidade que pode ser encontrada em um cristal, o potencial que um elétron em um material cristalino é submetido é periódico, o que acarreta consequências na função de onda eletrônica, como mostrado por Bloch, em seu teorema [45].

O teorema de Bloch pode ser formulado da seguinte forma: se o potencial no qual um elétron é submetido é periódico, isto é,

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (3.2)$$

em que \mathbf{R} é um vetor que fornece a periodicidade, então, a função de onda do elétron é dada por

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.3)$$

em que $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ e $\mathbf{k} = k_1 \mathbf{b}_1 + k_2 \mathbf{b}_2 + k_3 \mathbf{b}_3$, em que k_i são números inteiros e \mathbf{b}_i são vetores da rede recíproca, definidos a partir da transformada de Fourier da rede.

Este teorema garante que, em vez de ser necessário resolver a equação de Schrödinger para todo o cristal, que é idealmente infinito, é possível resolver a equação somente em uma célula unitária, facilitando, assim, a obtenção da função de onda eletrônica [25]. Além disso, o teorema também garante que a função de onda eletrônica é periódica, $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$, assim como a densidade eletrônica [43].

3.1.3 Estrutura de Bandas e Densidade de Estados

Como foi discutido na última subseção, a periodicidade da rede cristalina garante que a função de onda eletrônica é periódica. Mas, além disso, a periodicidade da rede também garante que existe um vetor de onda \mathbf{k} que é um bom número quântico para a função de onda dos elétrons em cristais [25].

Esse vetor de onda \mathbf{k} está relacionado com o momento linear do elétron. Sendo assim, é de importância em diversos processos físicos, que não somente envolvem a troca de energia, mas também envolvem troca de momento linear. Exemplos desses fenômenos são a interação da radiação com a matéria e a interação elétron-fônon. Portanto, é interessante ter conhecimento de como é dada a energia dos elétrons em função desse vetor de onda \mathbf{k} . Essas curvas são chamadas de estrutura de bandas ou dispersão de energia dos elétrons em cristais. Um exemplo dessas curvas está presente no lado esquerdo da figura 3.2, a qual mostra a estrutura de bandas do $(TiO_2)_x(Cu_2O)_y$ [6]. Neste caso, o nível de Fermi desse material está no zero de energia. Como existe uma diferença em energia do último estado ocupado, no nível de Fermi, para o primeiro estado desocupado, indicado pela seta, o material apresenta um gap de energia. Além disso, como tanto o último estado ocupado e o primeiro desocupado apresentam o mesmo vetor de onda, esse gap é do tipo direto. Se o vetor de onda destes dois estados fossem diferentes, o gap é chamado de gap indireto [46].

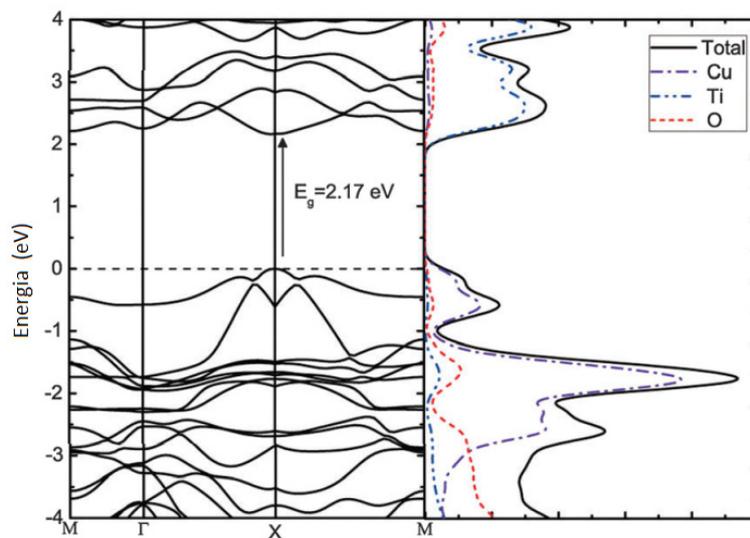


Figura 3.2: Lado esquerdo: Estrutura de bandas para $(TiO_2)_x(Cu_2O)_y$. Lado direito: Densidade de estados do mesmo composto obtido a partir da estrutura de bandas. A DOS determina as propriedades elétricas e magnéticas de compostos. Por exemplo, como para esse composto existe um gap entre bandas, dado por $E_g = 2,17$ eV, tornando o material isolante. Adaptado de [6].

Por meio da estrutura de bandas, é possível obter, a partir da contagem da quantidade de estados para cada valor de energia, a densidade de estados do material. Um exemplo de densidade de estados (DOS) está presente na parte direita da figura 3.2. Nesta parte da figura é possível observar a quantidade de estados total do material, além da contribuição de cada tipo de átomo, chamada de densidade de estados parciais (P-DOS). A presença de estados de átomos diferentes na mesma região de energia na DOS indica uma hibridização, ou seja, indica que esses elementos fazem uma ligação química do tipo covalente entre si.

A densidade de estados determina o comportamento elétrico e magnético. Por exemplo, se a banda de valência do material for semi-preenchida, como no primeiro gráfico do lado esquerdo da figura 3.3, esse material é um metal. Porém, se a banda de valência for totalmente

preenchida, o material é um isolante ou semicondutor, dependendo do valor de energia entre a banda de condução e banda de valência, chamado de gap de energia [7]. As propriedades

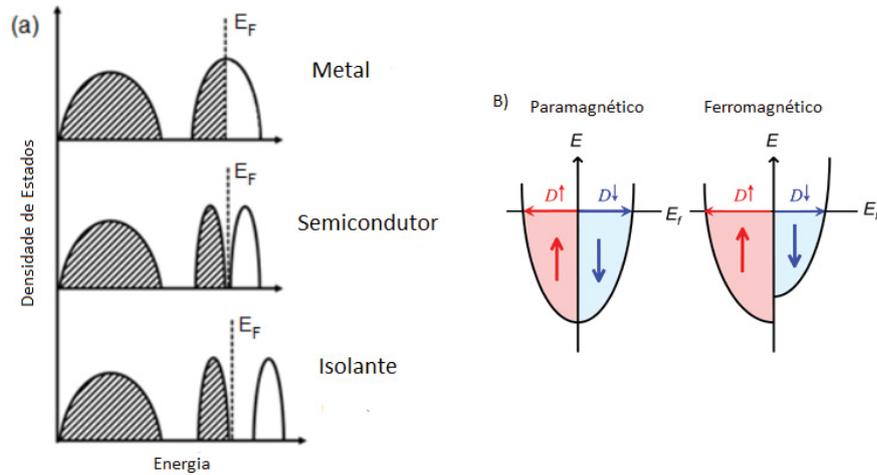


Figura 3.3: Lado esquerdo: Esquema de DOS para metal, banda semi-preenchida, semicondutor e isolante, banda totalmente preenchida. Adaptado [7]. Lado direito: Adaptada. Esquema de DOS para material paramagnético, em que não há diferença da DOS por causa dos spin eletrônicos, e ferromagnético, em que há diferença na DOS com spins diferentes. Retirado de [8].

magnéticas dos materiais podem ser inferidas a partir da diferença na densidade de estados [8]. Se o material for paramagnético, a densidade de estados de spin para cima e spin para baixo é simétrica, conforme é mostrado na parte b) da figura 3.3. Se o material for ferromagnético, existe uma diferença da densidade de estados de spin para cima e spin para baixo, conforme também é mostrado na parte b) dessa mesma figura. Se o material apresentar algum tipo de antiferromagnetismo, é possível subdividir o material em duas subredes ferromagnéticas, com orientação de spin diferentes. Nesse caso, cada subrede tem momento magnético total não nulo, porém, somando os momentos magnéticos das duas subredes, o momento total do material é nulo.

3.2 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

A teoria do funcional da densidade é um método amplamente utilizado para obtenção de uma solução aproximada da equação de Schrödinger para elétrons [47]. Nesse caso, é de interesse encontrar a função de onda eletrônica $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N)$ de uma molécula ou de um sólido contendo N elétrons. O hamiltoniano desse tipo de sistema contém as interações elétron-elétron e elétron-núcleo, de acordo com a equação 3.4.

$$\left[\sum_i^N (\hat{T}_i + \hat{V}_i) + \sum_{i<j} \hat{U}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N) \quad (3.4)$$

em que T_i é o operador energia cinética para o elétron i é dado pela equação 3.5

$$\hat{T}_i = -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \quad (3.5)$$

sendo que \hbar é a constante de Planck reduzida e m , a massa do elétron. O operador \hat{V}_i é o operador de interação elétron-núcleo dado pela equação 3.6

$$\hat{V}_i = - \sum_k \frac{Q_k e}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} \quad (3.6)$$

na qual a soma em k se estende a todos os núcleos, Q_k é a carga do núcleo em questão, \mathbf{r}_i é a posição do elétron e \mathbf{R}_k é a posição do núcleo. O operador \hat{U} é o operador de repulsão coulombiana, dado pela equação 3.7

$$\hat{U}_i = \sum_k \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3.7)$$

É importante destacar que no hamiltoniano da equação 3.4, os termos da interação núcleo-núcleo e da energia cinética dos núcleos são desconsiderados. Isso é possível pois os núcleos têm massa muito maior que a massa dos elétrons, e assim, respondem a uma interação de forma mais lenta, apresentando uma dinâmica própria. Geralmente, utiliza-se a aproximação de Born-Oppenheimer [48], e supõe-se que as coordenadas dos núcleos são fixas. Desse modo, a energia cinética dos núcleos é nula e o potencial de interação entre os núcleos é uma constante. Portanto, é possível obter a energia total do sistema, de forma aproximada, somando a energia dos elétrons, representada por E na equação 3.4, com a energia devido à interação núcleo-núcleo. Vale notar que, por meio do teorema adiabático [49], é possível garantir que o estado eletrônico permanece no mesmo autoestado do hamiltoniano, já que a dinâmica nuclear é muito mais lenta que a dinâmica eletrônica.

Devido à aproximação de núcleos fixos, a dependência da função de onda eletrônica com as coordenadas dos núcleos é paramétrica. Além disso, para obter as propriedades de interesse que envolvam as coordenadas dos núcleos, como espectro vibracional de moléculas ou espectro de fônons em sólidos, é possível utilizar cálculos perturbativos [47]. Entretanto, para boa parte das propriedades física dos materiais, como propriedades magnéticas e ópticas, basta ter conhecimento da função de onda eletrônica, Ψ , ou, equivalentemente, da densidade eletrônica.

Como o operador Coulombiano envolve interação elétron-elétron, a equação apresentada em 3.4 é uma equação de muitos-corpos [47], o que dificulta qualquer tentativa de solução dessa equação. Apesar disso, existem alguns métodos para obter uma solução aproximada. Um dos métodos mais conhecidos é o método Hartree-Fock (HF), o qual é amplamente utilizado em química quântica, apesar de que, para sólidos, costuma apresentar resultados não tão satisfatórios [50].

3.2.1 O Teorema de Hohenberg-Kohn

Como foi discutido no final da seção anterior, a equação para elétrons em moléculas ou sólidos é uma equação de muitos-corpos de difícil solução. Entretanto, é possível, por meio do Teorema de Hohenberg-Kohn e as equações de Kohn-Sham, encontrar um sistema de partículas não-interagentes, regido por um sistema de equações de partícula única, com densidade de partículas igual à densidade de partículas do problema original.

Para mostrar isso, é preciso, primeiramente, mostrar que a densidade de partículas do estado fundamental é univocamente determinada pelo potencial dos núcleos. Ou seja, para cada arranjo de núcleos, existirá somente uma densidade de partículas para o estado fundamental. Esse resultado foi mostrado por Hohenberg e Kohn [51], e é conhecido na literatura como o

Teorema de Hohenberg-Kohn. A prova desse teorema pode ser encontrada no artigo original, já citado, ou no livro *Density Functional Theory* [52].

Como existe uma relação um para um, do potencial dos núcleos com a densidade de partículas do estado fundamental, e como os operadores energia cinética e os operadores de coulomb têm caráter universal [50], isso é, não depende dos arranjo dos núcleos, somente do número de partículas, é possível, dada a densidade de partículas do estado fundamental, determinar o hamiltoniano do sistema. Com o hamiltoniano do sistema, é possível determinar a função de onda eletrônica Ψ , e assim, determinar todos os observáveis físicos de interesse [47, 52]. Desse modo, em vez de tentar solucionar a equação 3.4, encontrando Ψ diretamente, é possível encontrar todas as propriedades físicas de um sistema de elétrons encontrando primeiramente a densidade de partículas do estado fundamental, $n_0(\mathbf{r})$. Uma expressão para a densidade de partículas pode ser obtida a partir do seu operador [50]:

$$\begin{aligned}\hat{\rho}(\mathbf{r}) &= \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \\ \rho(\mathbf{r}) &= \langle \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) | \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i = \mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i = \mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N\end{aligned}$$

sendo que a última integral não tem como variável de integração a coordenada $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}$.

Além do teorema de Hohenberg-Kohn mostrar que a função de onda do estado fundamental apresenta uma relação unívoca com a sua densidade de partículas, o teorema proporciona outra vantagem: o valor esperado de qualquer observável físico é um funcional da densidade de partículas do estado fundamental. Isso possibilita obter todos os observáveis de interesse de um sistema eletrônico sem ter conhecimento sobre a função de onda. É importante notar que nem todos os observáveis apresentam uma expressão em função da densidade conhecida. Além disso, embora o teorema de Hohenberg-Kohn coloque a densidade de partículas do estado fundamental como uma maneira de encontrar as propriedades físicas de um sistema de elétrons, ele não mostra como obter essa densidade. Isso é mostrado pelas equações de Kohn-Sham.

3.2.2 As Equações de Kohn-Sham

Como foi descrito na subseção anterior, o teorema de Hohenberg-Kohn, possibilita uma alternativa para obtenção dos observáveis físicos de interesse de um sistema de elétrons: em vez de utilizar a função de onda para obter os valores médios dos observáveis, é possível obtê-los por meio da densidade de partícula do estado fundamental.

Uma maneira de obter a densidade de partículas de um sistema sem precisar da função de onda do estado fundamental foi fornecida por Kohn e Sham [53]. Para isso, é necessário reescrever as contribuições para a energia do elétrons do sistema de interesse. Para a energia cinética, T , é possível decompor-lá em duas contribuições: uma de partículas de um sistema de partículas não-interagentes, T_s , e outra que considera os efeitos de correlação eletrônica, T_c .

$$T = T_s + T_c \quad (3.8)$$

em que T_s é dado pela expressão na equação 3.9

$$T_s = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.9)$$

e ϕ representa orbital de partícula única.

Além decompor a expressão para a energia cinética, é possível reescrever a energia de repulsão coulombiana elétron-elétron, U , em duas contribuições. Nesse caso, decompõe-se esse termo na energia de Hartree, dada pela expressão 3.10,

$$U_H = \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \quad (3.10)$$

e na energia de correlação eletrônica U_c . Assim, é possível reescrever a energia total desse sistema de elétrons como a expressão 3.11,

$$E[n] = T_s[n] + U_H[n] + V[n] + E_{xc}[n] \quad (3.11)$$

na qual V é à energia potencial devido a interação elétron-núcleo e

$$E_{xc} = U_c + T_c \quad (3.12)$$

é energia de troca e correlação eletrônica. Este termo abrange a interação causada pelo princípio de exclusão de Pauli e uma parte devido à interação coulombiana elétron-elétron. Uma discussão mais detalhada será feita na subseção 3.2.3. Aqui, vale ressaltar uma diferença entre DFT e Hartree-Fock: enquanto que no HF, a interação coulombiana é aproximada por um termo de campo médio, dado por U_H , e a interação devido ao princípio de exclusão é exata [54], pois a função de onda é construída a partir de determinantes de Slaters; no DFT vai além da aproximação U_H para a interação coulombiana elétron-elétron, mas utiliza uma aproximação para a interação devido ao princípio de Pauli.

Como foi mostrado por Kohn e Sham, é possível, em vez de encontrar o estado fundamental por minimização da energia, interpretar a equação 3.11 como sendo uma equação para um gás de elétrons não-interagentes, sujeito ao potencial mostrado na equação 3.13

$$\hat{V}_s = \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V} \quad (3.13)$$

e ao hamiltoniano da equação 3.14,

$$\hat{H}_{ks} = \hat{T}_s + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V} \quad (3.14)$$

em que \hat{T}_s é o operador energia cinética para partículas não-interagentes e \hat{V}_H , \hat{V}_{xc} e \hat{V} são os operadores relacionados às energia de Hartree, troca e correlação eletrônica e interação elétron-núcleo, respectivamente. Nesse caso, a densidade de partículas pode ser encontrada

resolvendo a equação de Schrödinger dessas N partículas não-interagentes, por meio das equações a seguir

$$\left[\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_s(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = E_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (3.15)$$

$$v_s(\mathbf{r}) = v_H + v_{xc} + v \quad (3.16)$$

$$n_0(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.17)$$

em que f_i é a ocupação do orbital. O conjunto de equações acima é conhecido na literatura como sendo as equações de Kohn-Sham. Vale notar que essas equações possibilitam resolver um problema de muitos-corpos substituindo o sistema original por um sistema de partículas não-interagentes, com densidade de partículas igual ao do problema original. Também é importante destacar que as funções de onda $\phi_i(\mathbf{r})$ e as auto-energias E_i não apresentam interpretação física, dado que o sistema não-interagente é somente matematicamente equivalente, ou seja, não apresenta significado físico.

A maneira usual de resolver as equações de Kohn-Sham é por método auto-consistente, dado que o potencial v_s depende da densidade de partículas, que é o ente físico de interesse.

3.2.3 Funcionais de Troca e Correlação Eletrônica

Como descrito anteriormente, as equações de Kohn-Sham possibilitam um meio para obter a densidade de partículas, e, posteriormente, os observáveis físicos de interesse, sem resolver o problema de muitos-corpos. Entretanto, é necessário o uso de aproximações, dado que o potencial de troca e correlação eletrônica v_{xc} , presente nas equações de Kohn-Sham, não apresenta uma expressão exata em função da densidade de partículas.

Apesar de não existir uma expressão exata para esse funcional na literatura, várias de suas propriedades são conhecidas, o que gera um conjunto de regras, o qual as expressões aproximadas devem satisfazer [47]. Uma das principais expressões utilizadas para o funcional de troca e correlação é a aproximação de densidade local (LDA). Nessa aproximação, o sistema é subdividido em pequenos volumes, nos quais se supõe que a densidade de partículas é constante. Em cada um desses pequenos volumes, utiliza-se uma aproximação em que a energia de troca e correlação eletrônica só depende da densidade de partículas

$$E_{xc}^{LDA} = \int e_{xc}^{LDA}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (3.18)$$

em que a integração é feita em cada pequeno volume e a derivada funcional do termo $e_{xc}(n(\mathbf{r}))$ fornece o potencial de troca e correlação das equações de Kohn-Sham:

$$v_{xc}^{LDA} = \frac{\partial e_{xc}^{LDA}(n(\mathbf{r}))}{\partial n(\mathbf{r})} \quad (3.19)$$

Na literatura existem diversos tipo de aproximações para o termo e_{xc}^{LDA} .

Outra classe de funcionais é aqueles que utilizam a chamada aproximação do gradiente generalizado (GGA). Neste caso, a energia de troca e correlação depende, além da densidade de partículas, do gradiente da densidade.

$$E_{xc}^{GGA} = \int e_{xc}^{GGA}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (3.20)$$

Como também acontece no LDA, existem diversos funcionais do tipo GGA. Nesse trabalho foi utilizado o do PBE-SOL [55], implementado no programa WIEN2k.

3.2.4 Spin-DFT

A teoria do funcional da densidade apresentada até aqui não apresenta resolução em spin, o que impede que esse método seja utilizado para estudar fenômenos magnéticos. Entretanto, é possível estender o Teorema de Hohenberg-Kohn a fim de utilizá-lo para estudos de ordenamento magnéticos, decompondo a densidade de partículas em densidades de partículas com spin positivo e outra com spin negativo [52], como na equação 3.21.

$$n(\mathbf{r}) = n_+(\mathbf{r}) + n_-(\mathbf{r}) \quad (3.21)$$

Nesse caso tem-se que os valores médios dos observáveis físicos são funcionais das duas densidades de spins. Além da necessidade de estender o Teorema de Hohenberg-Kohn, também é necessário alterar as equações de Kohn-Sham. No caso de cálculos com resolução de spin, tem-se

$$\left[\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_{s\sigma}(\mathbf{r}) \right] \phi_{i,\sigma}(\mathbf{r}) = E_{i,\sigma} \phi_{i,\sigma}(\mathbf{r}) \quad (3.22)$$

$$v_{s\sigma}(\mathbf{r}) = v_H + v_{xc,\sigma} + v_\sigma \quad (3.23)$$

$$n_{0,\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N f_{i,\sigma} |\phi_{i,\sigma}(\mathbf{r}, \sigma)|^2 \quad (3.24)$$

em que $\sigma = +, -$ indica a componente de spin. Ou seja, para cada componente de spin é necessário utilizar as equações de Kohn-Sham [47].

3.2.5 LAPW e APW + *lo*

Com as equações de Kohn-Sham, o último passo para resolver o problema de muitos corpos é encontrar as funções de onda ϕ_i . Para isso, expande-se essas funções de onda em um conjunto de funções escolhidas φ , como na expressão 3.25

$$\phi_i = \sum_{m=1}^M c_i^m \varphi_i^m \quad (3.25)$$

que são chamadas de funções de base. Para a expressão 3.25 ser exata, a somatória deveria ser infinita. Entretanto, é preciso truncar a soma para fins de cálculo computacional. Portanto, é necessário resolver um sistema de equações lineares para encontrar o conjunto de coeficientes c_i^m e, assim, a densidade de partículas.

Como sabe-se que as ligações químicas envolvem principalmente os elétrons de valência, enquanto que os estados de caroço de um átomo não são muito modificados quando esse realiza uma ligação química, além do fato dos estados de caroço tenderem a se localizar perto do núcleo atômico, diversos códigos de DFT utilizam conjuntos de funções de base que fazem uma distinção espacial. Para uma região próxima ao núcleo, definida a partir de um raio r_0 da posição do núcleo, utiliza-se um conjunto de função de base de harmônicos esféricos. Para a região fora desse raio, chamada de região intersticial, utiliza-se um conjunto de funções do tipo onda plana.

Um método que utiliza essa distinção espacial é o *Linearized Augmented Plane Wave - LAPW*, que usa as seguintes funções de base:

$$\varphi_{lapw}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{v}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} & \text{na região intersticial} \\ \sum_{l,m} \left(A_{l,m}^{\mathbf{k}} u_l(\mathbf{r}', E_0) + B_{l,m}^{\mathbf{k}} \dot{u}_l(\mathbf{r}', E_0) \right) Y_m^l(r') & \text{na região do átomo} \end{cases}$$

Nesse caso, para a região dentro do raio r_0 , expande-se a função de onda em uma combinação de harmônicos esféricos, $Y_m^l(r')$, junto com soluções radiais equação de Schrödinger para um potencial radial e suas derivadas, dados por $u_l(\mathbf{r}', E_0)$ e $\dot{u}_l(\mathbf{r}', E_0)$. Todas essas funções são centradas nas posições dos núcleos, de onde se define as coordenadas \mathbf{r}' . A expansão nessas funções acontece até raio r_0 , a partir do qual as função de ondas são expandidas em ondas planas. Os coeficientes $A_{l,m}^{\mathbf{k}}$ e $B_{l,m}^{\mathbf{k}}$ são obtidos ao exigir que as funções de onda na região da esfera sejam contínuas, assim como a suas derivadas. O parâmetro E_0 surge do fato que a expressão citada é obtida utilizando uma expansão de Taylor em torno de E_0 . Geralmente, usa-se E_0 como sendo o valor do centro da banda de energia da qual a função de onda formará [50].

Um outro método de expansão, conhecido como *APW + lo* consiste em diferenciar estados de valência e de caroço dos átomos, e, de acordo com essa distinção, expandir a função de onda em bases diferentes. Para os estados de valência, usa-se a expansão

$$\varphi_{apw}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{v}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} & \text{na região intersticial} \\ \sum_{l,m} A_{l,m}^{\mathbf{k}} u_l(\mathbf{r}', E_0) Y_m^l(r') & \text{na região do átomo} \end{cases}$$

e para os estados de caroço, que são aqueles que não participam da ligação química, usa-se a base

$$\varphi_{lo}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & \text{na região intersticial} \\ \sum_{l,m} (A_{l,m} u_l(\mathbf{r}', E_0) + B_{l,m} \dot{u}_l(\mathbf{r}', E_0)) Y_m^l(r') & \text{na região do átomo} \end{cases}$$

Vale destacar que o método LAPW precisa de mais funções de base para descrever os estados de valência d e f que o *APW + lo*, desde modo é mais vantajoso utilizar o último para cálculo desses estados [47]. O mesmo ocorre quando o r_0 da fronteira do átomo é pequeno. Entretanto, para os outros estados, o LAPW apresenta uma vantagem. É possível combinar os dois métodos para obter cálculos mais otimizados do ponto de vista computacional.

Em ambos os métodos, como não é possível obter uma base infinita para expandir as funções de onda ϕ_i , trunca-se a base de função de onda plana. O tamanho da base pode ser referido a partir do maior valor do módulo do vetor de onda para as ondas planas. Entretanto, é de costume na literatura utilizar a energia que um elétron livre com esse vetor de onda máximo teria. Essa energia é chamada energia de *cut - off*. Outro parâmetro do cálculo é o raio do átomo, r_0 , no qual ocorre a distinção entre a base para expansão. Para o método *APW + lo*, existe ainda um outro parâmetro livre, que é a energia na qual se distingue os estados de valência e de caroço.

3.2.6 O programa WIEN2k

Existem diversos códigos em que a teoria do funcional da densidade foi implementado. Nesse trabalho, foi utilizado o programa WIEN2k. Este programa, além de permitir o cálculo usual de DFT, permite calcular diversas propriedades físicas, como propriedades ópticas, simular alguns experimentos de espectroscopia, como fotoemissão ou absorção de raios-x, além de possibilitar a otimização das estruturas do cristal. Nesse último caso, a otimização é feita pela minimização da energia em função do parâmetro que se deseja otimizar, como os parâmetros de rede da célula unitária ou a posição dos átomos.

O WIEN2k utiliza uma combinação dos métodos LAPW e $APW + lo$ para as funções da base do cálculos de DFT [56], e, como foi criado para estudos de cristais, utiliza condições periódicas nas fronteiras da célula unitária, com o objetivo de simular a periodicidade de um cristal.

Como cálculos de DFT são cálculos de primeiros princípios, as únicas informações necessárias para realizar os cálculos são o tipo de átomos do composto de interesse, as posições desses átomos na célula unitária, chamadas de posições de Wyckoff, e o grupo espacial do composto. Como foi descrito na subseção 3.2.3, as aproximações LDA e GGA subdividem a célula unitária do material a ser estudado em subcélulas, nas quais aproxima-se que a densidade de partículas é constante. Para os cálculos de DFT, o programa Wien2k subdivide a primeira zona de Brillouin, que é a transformada de Fourier da célula unitária, em uma rede, chamada de rede de pontos k .

O método de resolução das equações de Kohn-Sham é o método auto-consistente, sendo que é possível escolher o parâmetro que se deseja utilizar como critério de convergência. Para esse trabalho, foi utilizado a energia como critério.

Para a aproximação de funcional de energia de correlação e troca eletrônica, o WIEN2k apresenta alguns funcionais da literatura implementados. Neste trabalho, foi utilizado o GGA PBESOL [55], que era o mais novo disponível no começo dos cálculos desse trabalho.

3.3 ESPECTROSCOPIA

Como foi discutido na seção anterior, parte das propriedades físicas dos sólidos é devido à estrutura eletrônica. Nessa seção é discutido como é possível acessar experimentalmente os estados eletrônicos de um composto, e assim obter alguma informação experimental da origem das propriedades físicas dos sólidos.

A primeira subseção conta com uma discussão do formalismo quântico da interação da radiação com a matéria, dado que as técnicas experimentais utilizadas nesse trabalho envolvem o uso de radiação. Depois, é feita uma discussão sobre as técnicas experimentais utilizadas: espectroscopia de fotoemissão, espectroscopia de absorção de raios-x e espectroscopia de fotoemissão ressonante; além das teorias envolvidas na interpretação dos resultados.

3.3.1 Interação da Radiação com a Matéria

No formalismo da segunda quantização, é possível escrever o hamiltoniano da radiação como sendo um hamiltoniano de um conjunto de osciladores harmônicos simples [57]. Nesse caso, o hamiltoniano da radiação é escrito como

$$H_{rad} = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \left(\hat{n}_{\mathbf{k}, \lambda} + \frac{1}{2} \right) \quad (3.26)$$

em que $\hat{n}_{\mathbf{k},\lambda} = \hat{b}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k},\lambda}$ é operador número, que descreve o número de fótons com vetor de onda \mathbf{k} e polarização λ , sendo $\hat{b}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger$ e $\hat{b}_{\mathbf{k},\lambda}$ seus respectivos operadores de criação e aniquilação.

O potencial vetor do campo eletromagnético em segunda quantização é escrito como

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k},\lambda} A_0 \left(\hat{b}_{\mathbf{k},\lambda} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-i\omega t} + \hat{b}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}+i\omega t} \right) \mathbf{e}_{\mathbf{k},\lambda} \quad (3.27)$$

em que \mathbf{r} é o vetor posição e o vetor $\mathbf{e}_{\mathbf{k},\lambda}$ fornece a polarização.

Nesse caso, usando somente termos de primeira ordem, o hamiltoniano da interação da radiação com a matéria é dado por

$$H_{int} = \frac{e}{mc} \sum_i \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t) \quad (3.28)$$

em que \mathbf{p}_i é o operador momento linear da partícula i [12].

Como o operador da interação da radiação com a matéria é um operador dependente do tempo, é possível utilizar o método usual de perturbação dependente no tempo para calcular a probabilidade de absorção ou emissão de radiação por uma partícula [57]. Com esse procedimento, chega-se na expressão

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Phi_f | H_{int} | \Phi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (3.29)$$

em que W_{if} é a probabilidade de transição por unidade de tempo. Os estados $|\Phi_f\rangle$ e $|\Phi_i\rangle$ representam, respectivamente, os estados finais e iniciais do sistema de partículas e do campo eletromagnético, sendo ambos escritos como um produto direto do estado do sistema e do campo [12]. A delta na expressão 3.29 garante a conservação da energia, pois, somente quando a energia do estado final, E_f é igual a energia do estado inicial, E_i , mais a energia absorvida ou emitida do fóton, $\hbar\omega$, a probabilidade de transição por unidade de tempo não é nula.

Como todas as técnicas espectroscópicas utilizadas nesse trabalho envolvem somente absorção de fótons, é possível desconsiderar o termo de emissão da radiação no potencial vetor em 3.27. Assim, expandindo a exponencial em primeira ordem por meio de série de Taylor, $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \approx 1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$, chega-se a

$$H_{int} = \frac{e}{mc} \sum_{\mathbf{k},\lambda,i} A_0 \hat{b}_{\mathbf{k},\lambda} (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k},\lambda} + i (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k},\lambda}) \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \quad (3.30)$$

O primeiro termo dessa expressão é o termo responsável para que as transições dipolares elétricas ocorram, enquanto que o segundo termo é responsável pelas transições quadrupolares elétricas e pelas transições dipolares magnéticas. Essas duas últimas transições são menos prováveis, tendo a probabilidade de ocorrência da ordem de 1% das transições dipolares elétricas, para energia de fóton de 10 keV. Por isso, para energia de fótons utilizadas neste trabalho, pode-se ignorar os termos de transições quadrupolares elétricas e dipolares magnéticas.

Considerando somente transições dipolares elétricas, e, levando em conta degenerescência dos fótons [57], é possível escrever a taxa de absorção de radiação por unidade de tempo como sendo

$$W_{if} = \frac{4e^2 \omega^3 n}{3\hbar c^3} |\langle \Phi_f | \mathbf{r} | \Phi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (3.31)$$

em que e é a carga do elétron e n é o número de fótons.

Por meio do teorema de Wigner-Eckart, é possível verificar as regras de transição para a expressão 3.31. Para essa expressão, tem-se, no caso em que o estado final é um estado atômico, $\Delta l = \pm 1$ e $\Delta s = 0$ [12]. Essas regras são conhecidas como regras de transição dipolares. Para a espectroscopia de fotoemissão, em que o estado final envolve emissão de um elétron para o contínuo, é possível reescrever esse estado final como uma soma de estados de número quântico l definido, e assim, utilizar a mesma regra de transição. Vale notar que processos de absorção de radiação envolvem mudança do momento angular eletrônico, porém não envolvem mudança na orientação do spin do elétron.

3.3.2 Espectroscopia de Fotoemissão

Um experimento de fotoemissão consiste em incidir radiação eletromagnética em uma amostra, promovendo elétrons do material para algum estado do contínuo e medir a quantidade desses elétrons em função da sua energia cinética [9]. O processo de fotoemissão de banda de valência pode ser representado esquematicamente por meio de

$$d^n + \hbar\omega \rightarrow d^{n-1} + e^- \quad (3.32)$$

em que d^n e d^{n-1} representam, respectivamente, o estado fundamental, de n elétrons, e o excitado, com $n - 1$ elétrons, da banda de valência do material, $\hbar\omega$ representa a energia do fóton e e^- o fotoelétron emitido no processo. Um esquema experimental pode ser encontrado na figura 3.4.

Por meio da conservação de energia, tem-se que a energia cinética do fotoelétron é dada por

$$K = \hbar\omega - \phi - E_b \quad (3.33)$$

em que a $\hbar\omega$ é a energia do fóton utilizada, ϕ é a função trabalho e E_b é a energia de ligação do elétron no material [9]. Como a radiação utilizada nesse tipo de experimento é monocromática, isto é, $\hbar\omega$ é bem definido e conhecido, e a função trabalho ϕ , que é a energia mínima para arrancar um elétron do material e esse ser medido no analisador, pode ser conhecida durante o experimento, é possível obter a energia de ligação do elétron do material. Além disso, por meio da contagem da quantidade de elétrons, é possível inferir a densidade de estados eletrônicos no material, conforme mostra figura 3.5.

Nesta figura está representado, em amarelo, os estado eletrônicos de uma amostra hipotética; além de um esquema representando um experimento de fotoemissão nesta amostra, em azul. A partir da conservação de energia, e, medindo a energia cinética dos fotonelétrons, é possível inferir sobre a densidade de estados do material. Entretanto, esse tipo de experimento não fornece informação direta do estado fundamental do sistema, dado que existem efeitos de muito-corpos, causados pelo fato que a taxa de transição envolve os estados excitados do experimento, representados por $\langle \Phi_f |$ na expressão 3.31. Além destes efeitos de muitos-corpos, o espectro final também apresenta alargamento dos estados, causado tanto pelo resolução do analisador quanto pelo tempo de vida médio do buraco, e um *background*, causado pelos efeitos inelásticos, não representado na figura.

Como descrito anteriormente, um experimento de fotoemissão envolve os estados excitados de um sistema, $|\Phi_f\rangle$, que são uma combinação linear de diferentes de configurações. Para o caso de fotoemissão, a principal razão de existir essas diferentes configurações é devido ao fato que existe a possibilidade de ocorrer transferência de carga [12]. Neste caso, um elétron de um átomo vizinho, chamado de ligante, pode ser transferido para o átomo de onde surgiu o fotoelétron. Este feito é especialmente importante em espectroscopia de fotoemissão de estados de caroço, e dá origem a estruturas no espectro chamadas de satélites de transferência de carga.

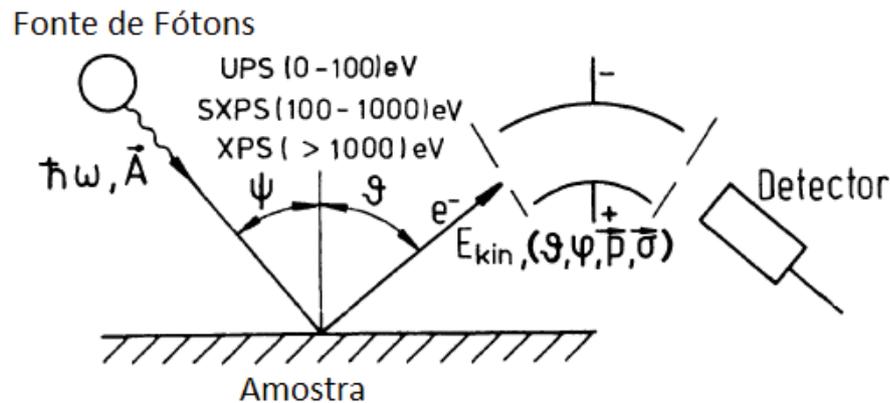


Figura 3.4: Esquema de um experimento de fotoemissão. Fótons gerados por uma fonte monocromática incidem em uma amostra, provocando a emissão de um elétron. A energia desse elétron é medida em um detector. Como a energia do fóton é conhecida, é possível obter a energia do elétron emitido do material. A contagem desses elétrons em função da energia fornece uma medida que envolve a quantidade de estados, que pode ser aproximada pela densidade de estados, se forem medidos estados de valência de um sólido. Adaptado de [9].

Para experimentos de fotoemissão de banda de valência, pode-se utilizar uma aproximação na qual se ignora estes efeitos de muitos-corpos. Isto pode ser feito pois a probabilidade de ocorrer transferência de carga é proporcional à energia do buraco [12]. Para fotoemissão de estados de valência, o buraco apresenta energias em valores absolutos bem menores do que para fotoemissão de estado internos. Deste modo, é comum comparar os espectros de fotoemissão de banda de valência com a densidade de estado do estado fundamental de um sistema, obtido por um cálculo de estrutura de bandas.

3.3.3 Espectroscopia de Absorção de Raios-X

A espectroscopia de absorção de raios-x (XAS) consiste em incidir raios-x em uma amostra, a fim de promover elétrons de caroço de um átomo para estados desocupados [11]. Nesse caso, diferentemente da espectroscopia de fotoemissão, que fornece informações sobre os estados ocupados do sistema, um experimento de XAS é realizado principalmente para obter informações sobre a banda de condução do material que se deseja estudar. Um esquema representando a excitação de um elétron de uma camada interna para um estado desocupado está representado na figura 3.6.

Como após a absorção, o material se encontra em um estado excitado, ocorrerá algum processo de relaxação. Um elétron de uma camada mais energética ou da banda de valência pode decair para o buraco deixado no estado de caroço pela excitação, o que pode ocasionar emissão de radiação, evento chamado de fluorescência, ou uma emissão de um elétron. Esse elétron pode decair na forma de elétron Auger, em que um elétron de outra camada é emitido no processo de relaxamento, ou pode ocorrer um efeito cascata, na qual existe um decaimento de vários elétrons de forma sequencial, e por último, um elétron é emitido.

Esses processos de relaxamento fornecem outro meio de medir a absorção de raio-x, além do método usual de medir a transmissão da radiação na amostra [11]. Por exemplo, é possível obter um espectro de absorção por meio de medidas da radiação fluorescente. Outro método, que foi utilizado neste trabalho, é o método *Electron Yield*, na qual é medido a corrente elétrica necessária para manter a amostra eletricamente neutra.

Esses métodos indiretos apresentam algumas vantagens em relação ao método de transmissão. Para a medida de transmissão, é necessário uma amostra homogênea, dado que

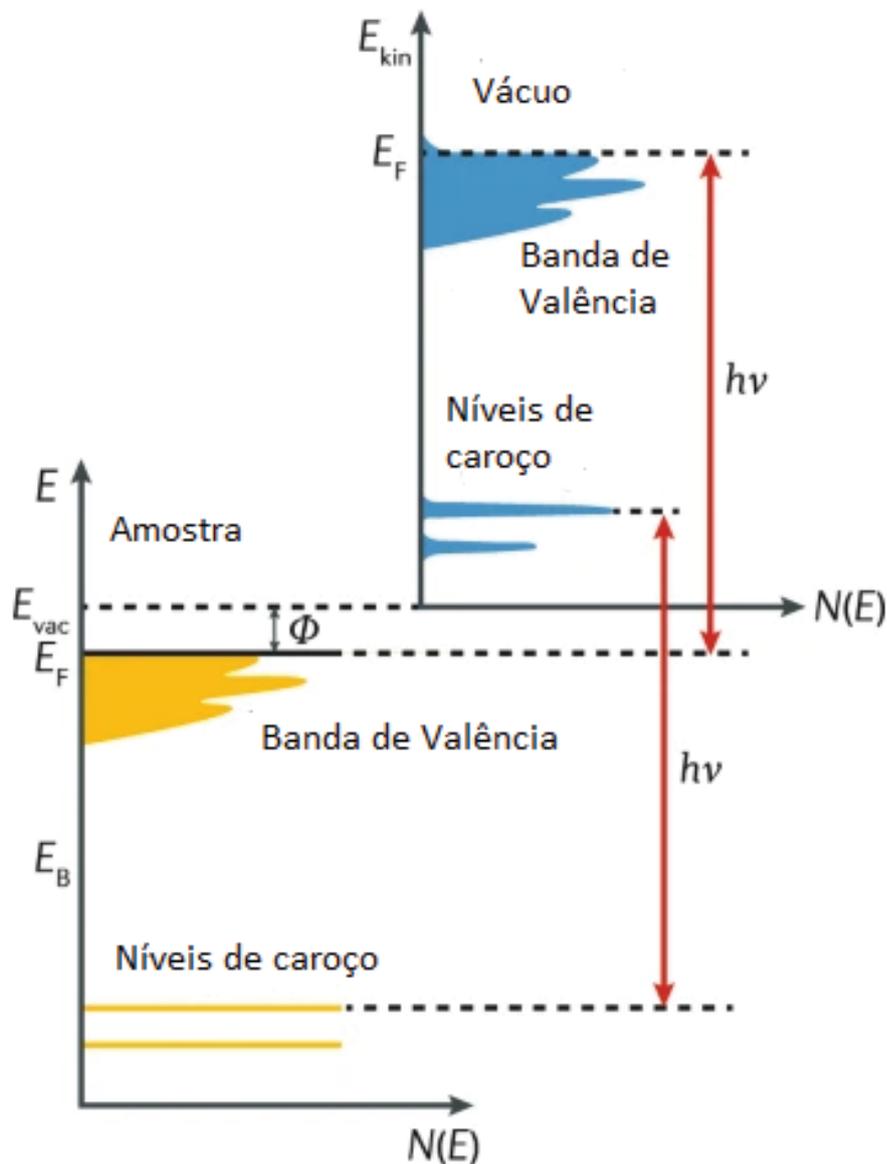


Figura 3.5: Esquema representando os níveis internos de um sólido, em amarelo, e um exemplo típico de espectro de fotoemissão, em azul. E_b , E_f e E_{vac} representam, respectivamente, a energia de ligação, energia de Fermi e a energia de vácuo, que é a energia mínima para que o elétron se torne livre. Um experimento de fotoemissão consiste em medir a quantidade de elétrons com determinada energia cinética, o que fornece informações da quantidade de estados dos elétrons de um sólido. O esquema do espectro só considera eventos elásticos, nos quais não há perda de energia do elétron. Nos resultados experimentais existe um *background*, devido a processos inelásticos. Adaptado de [10].

variações na espessura da amostra pode introduzir respostas não-lineares no sistema [12], o que torna esse método mais indicado para energia de fóton maiores que 1 keV. Entretanto, medidas por meio de radiação fluorescente podem apresentar efeitos de saturação, enquanto medidas por *Electron Yield* podem apresentar informações da superfície, dado que o livre caminho médio de um fotonelétron é da ordem de 3-10 nanômetros [12].

Da mesma forma que em experimentos de fotoemissão, em XAS também existem efeitos de muitos-corpos que influenciam o espectro. Porém, nesse caso, como no estado final não há emissão de um elétron, o elétron promovido age para blindar o efeito de transferência de carga. Assim, a principal razão de existir diferentes configurações para o estado final é devido

a existência de múltiplos atômicos [12]. Isto é, existem diversos arranjos de ocupações de elétrons para orbitais atômicos parcialmente preenchidos. Esses diferentes arranjos podem apresentar momento angular total e spin total diferentes, além de outros fatores da física do estado sólido, como campo cristalino, que afetam a energia total da configuração. O estado final de um experimento de XAS é uma combinação linear dessas diferentes configurações, o que fornece diferentes estruturas no espectro de um experimento.

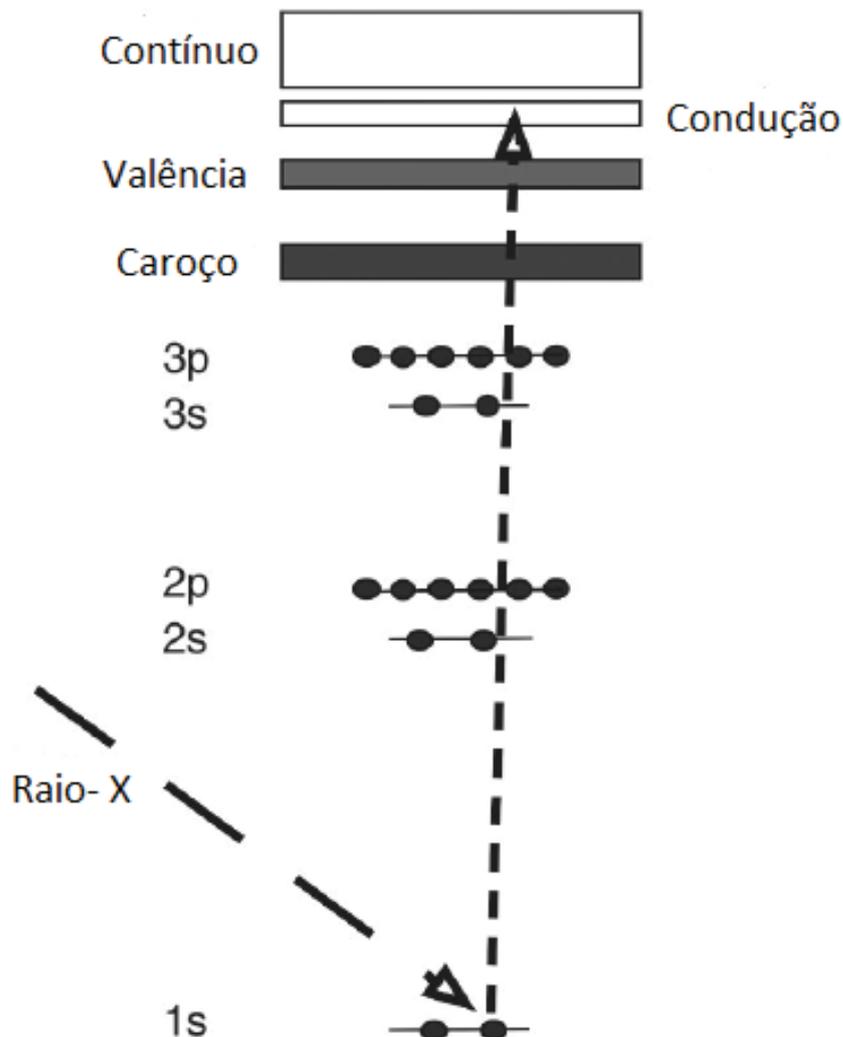


Figura 3.6: A absorção de um fóton de raio-x promove um elétron de um estado de caroço para um estado desocupado. Quando a energia do fóton incidente é igual a energia necessária para promover o elétron para um estado desocupado, existe um pico na absorção. Define-se a borda de absorção como sendo a posição de derivada máxima do pico de absorção. Adaptado de [11].

3.3.4 Espectroscopia de Fotoemissão Ressonante

Um experimento de fotoemissão ressonante (RPES) consiste em incidir raio-x com energia de fóton da borda de absorção de uma camada interna e medir a quantidade de fotoelétrons emitidos pelo material em função da sua energia cinética. De forma igual a um experimento de fotoemissão, por meio da equação 3.33, é possível obter a energia de ligação do elétron no material. Porém, devido ao fato de se utilizar energia de fóton igual a da borda de absorção, existem dois canais de emissão de elétrons.

O primeiro canal, chamado de canal direto, é a emissão de fotoelétrons da banda de valência, de forma análoga a um experimento de fotoemissão de elétrons de valência (PES), representado pelo esquema 3.32. O segundo canal é devido à relaxação de um processo de absorção do fóton. Nesse caso, um elétron da camada interna absorve o fóton, o qual preenche um estado desocupado. Ao relaxar, o sistema emite um elétron da banda de valência. Esse segundo canal, chamado de canal indireto, pode ser representado por meio do esquema



em que \underline{c} representa um buraco no nível interno.

Um esquema representando os processos envolvendo um experimento de PES e RPES estão presentes na figura 3.7. No painel inferior é mostrado o canal direto de um experimento de RPES, que é o mesmo canal de um experimento de PES. Neste caso, um elétron é emitido na banda de valência do material. Como já foi mencionado, o canal indireto envolve primeiro a absorção de radiação, de forma análoga a um experimento de XAS, representado no painel intermediário. Após a absorção, o sistema relaxa e emite um elétron Auger, representado no painel superior desta figura.

Como foi mostrado por Fano [58], quando um átomo é excitado por um fóton com energia próxima à energia de um estado ligado, a probabilidade de ocorrer a ionização de um elétron é dependente da energia, podendo este evento apresentar uma probabilidade muito maior para energia do fóton próximas à energia da borda de absorção. Este mesmo princípio se aplica em um experimento do RPES em um sólido. Nesse caso, quando se utiliza energia de excitação próxima a energia de uma borda de absorção de uma camada interna de um átomo, a probabilidade do material emitir um elétron por meio do canal indireto, representado por 3.34, é alterada significativamente, enquanto que a probabilidade de emissão de elétrons do canal direto, representado por 3.32, permanece praticamente constante.

É possível utilizar este efeito para verificar as contribuições orbitais das bandas de energia de um material e, assim, obter informações da hibridização entre os elementos deste composto. Por exemplo, na parte (a) da figura 3.8 se encontram diversos espectros de fotoemissão do *CuO* para diferentes energias de fótons. É possível verificar que há mudanças nas intensidades de certas regiões dos espectros tomados com energia de fótons de 73 a 78 eV, próximas à borda de absorção 3p do cobre, de 74 eV [13]. Como a intensidade do canal indireto aumenta perto da borda de absorção, e como este canal envolve primeiramente a absorção da radiação, que, neste caso, envolve os estados 3d do cobre, é possível obter informações de quais regiões de energia apresentam estes últimos estados. Como a mudança na intensidade está na região da banda do oxigênio, é possível inferir que existe um grau de covalência na ligação química do oxigênio com o cobre.

Na parte (b) dessa mesma figura se encontram a variação das áreas de algumas estruturas dos espectros, em função da diferença em energia da borda de absorção do Cu 3p com a energia de fóton utilizada. Nota-se que estas áreas são sensíveis à energia de fóton, e como mencionado anteriormente, isso indica uma presença de estado do Cu 3d nestas regiões de energia.

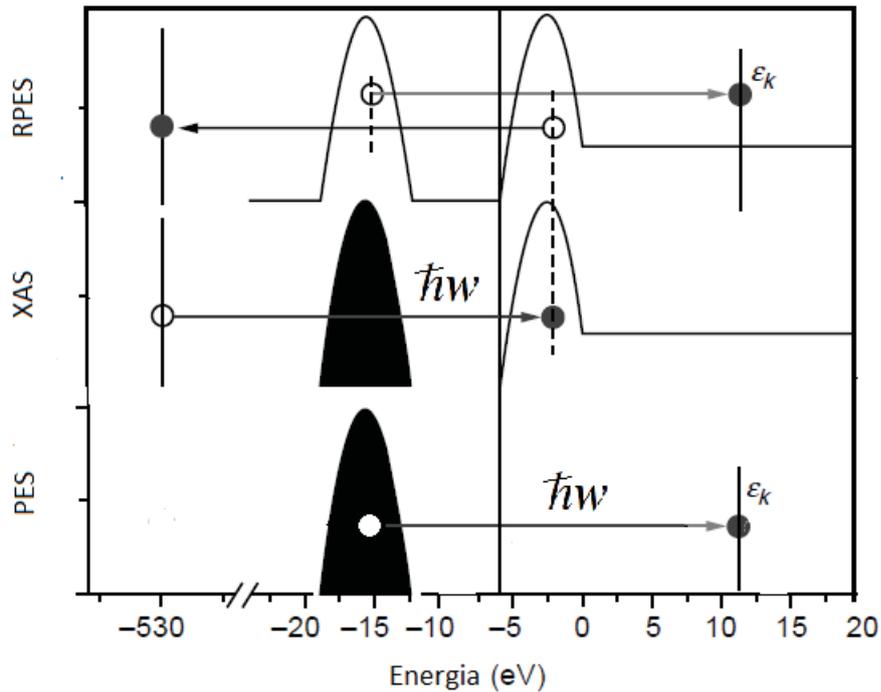


Figura 3.7: Esquema representado um experimento de PES, XAS e RPES. RPES apresenta dois canais em quais pode ocorrer emissão do elétron. O primeiro canal é a fotoemissão de um elétron da banda de valência. A segunda envolve a excitação de um elétron de uma camada interna. Quando o sistema relaxa, pode ocorrer emissão de um elétron na banda de valência. Esses dois canais interferem, o que muda o espectro final. Por meio de um experimento de RPES, é possível inferir a covalência da ligação química. Adaptado [12].

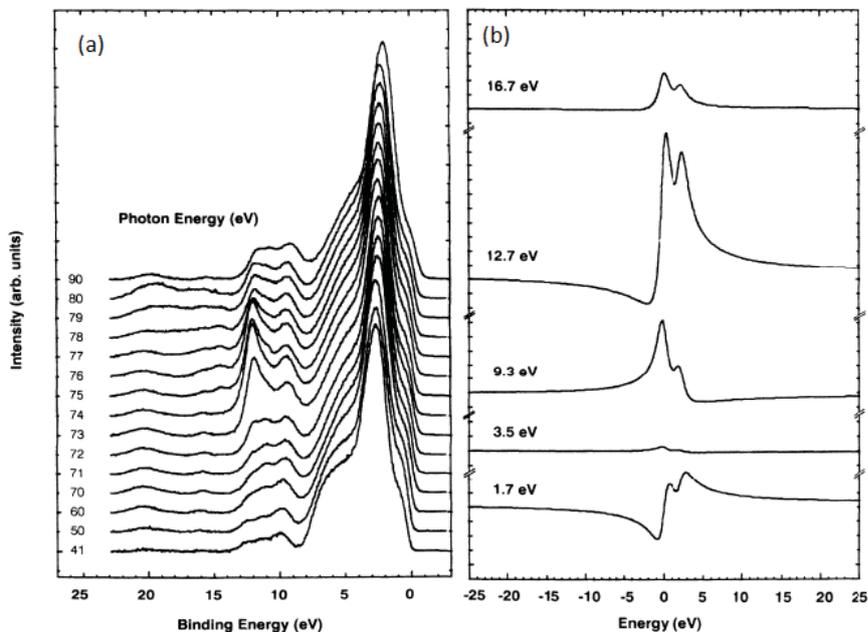


Figura 3.8: Na parte (a) da figura se encontram espectros de fotoemissão sem a contribuição de elétrons inelásticos obtidos com diferentes energias de fóton para o composto CuO . Quando a energia de fóton utilizada é próxima a borda de absorção do Cu 2p, de 74 eV, há mudanças significativas no espectro, o que indica a existência de estados de Cu 3d na região de energia -12 a 8 eV. A parte (b) apresenta espectros de *constant initial state* (CIS), que são obtidos a partir da razão da intensidade de um espectro de fotoemissão na região de ressonância com a intensidade de um espectro fora da ressonância. Essa técnica permite melhor visualizar os efeitos causados pela ressonância. Retirado de [13].

4 RESULTADOS

Este capítulo contém os resultados desse trabalho. A primeira seção aborda os efeitos da introdução de vacâncias, no regime diluído, nas propriedades físicas e na estrutura eletrônica do STO. Neste regime de vacâncias, a interação entre as vacâncias é minimizada. Sendo assim, o foco principal dessa parte é o efeito de diferentes concentrações de vacâncias de oxigênio.

Na segunda seção, é explorada a interação entre as vacâncias de oxigênio, por meio de diferentes configurações de vacâncias nos compostos $SrTiO_2$ e $SrTiO_{2.5}$.

A terceira seção é centrada nos experimentos de fotoemissão, absorção de raios-x e fotoemissão ressonantes realizados em amostras de $SrTiO_{3-\delta}$ com diferentes concentrações de vacâncias.

4.1 $SrTiO_{3-\delta}$ NO REGIME DILUÍDO DE VACÂNCIAS

4.1.1 Procedimento Computacional

Cálculos de teoria do funcional da densidade foram realizados para o composto $SrTiO_3$ e para o composto com vacâncias, $SrTiO_{3-\delta}$. As vacâncias de oxigênio, no regime diluído de vacâncias, foram criadas a partir da remoção de um átomo de oxigênio de uma supercélula, construída a partir da repetição da célula unitária do STO. Deste modo, a única interação entre as vacâncias era devido às condições de contorno periódicas nas fronteiras da célula unitária.

Exemplos de supercélula estão presentes nas figuras 4.1 e 4.2. Na primeira figura está representada a supercélula do $SrTiO_{2.75}$, obtida a partir da repetição da célula do STO em dois eixos ($1 \times 2 \times 2$). Na outra figura está representada a supercélula do $SrTiO_{2.5}$, obtida repetindo a célula do STO em um eixo ($1 \times 1 \times 2$). As demais concentrações foram obtidas de forma análoga. Os valores da concentrações utilizadas neste trabalho e o tamanho das supercélulas podem ser consultadas na tabela 4.1.

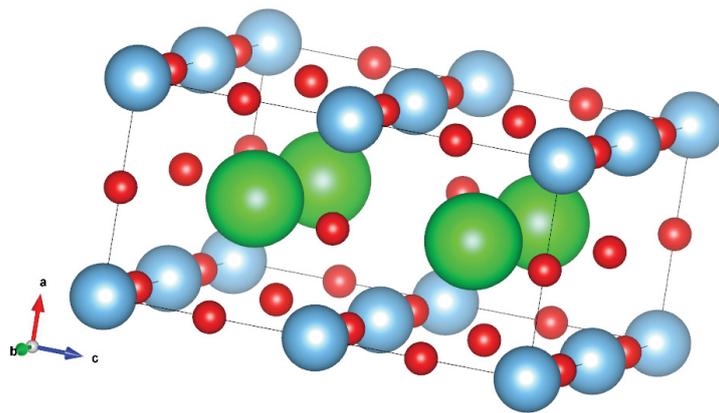


Figura 4.1: Exemplo de uma supercélula utilizada para os cálculos de DFT do STO com diferentes concentrações de vacâncias. Nesse caso, é apresentada a supercélula do $SrTiO_{2.75}$, a qual foi obtida por meio da repetição da célula unitária do STO em duas direções e pela subtração de um átomo de oxigênio, o qual, no composto estequiométrico, é localizado no centro da supercélula. As esferas em vermelho representam os oxigênio, em azul são representados os átomos de titânio e em verde os átomos de estrôncio. A imagem foi criada com o auxílio do programa VESTA [2].

A fim de investigar as propriedades magnéticas dos compostos, foram realizados três tipos de cálculos. No primeiro, os cálculos não tinham resolução no spin, enquanto que o

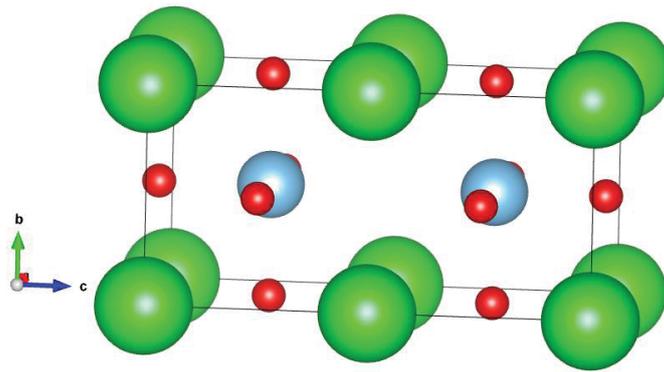


Figura 4.2: Supercélula utilizada para simular a concentração $SrTiO_{2.5}$ no regime diluído de vacâncias. Essa supercélula foi obtida repetindo a célula unitária do STO em uma direção. As esferas em vermelho representam os oxigênio, em azul são representados os átomos de titânio e em verde os átomos de estrôncio. A imagem foi criada com o auxílio do programa VESTA [2].

segundo e o terceiro tipos apresentavam resolução em spin. No segundo, para o início do cálculo, foi criado um desequilíbrio em spin no qual todos os átomos apresentavam mais elétrons com spin para cima do que spin para baixo. Isso foi feito para simular uma rede ferromagnética. O terceiro tipo de cálculo consiste em simular uma rede antiferromagnética tipo G. Nesse caso, os átomos de titânio apresentam momento magnético de spin de sentido diferente dos seus titânios primeiros vizinhos. Por meio da comparação da energia total obtida por meio desses três tipos de cálculos, é possível encontrar o estado fundamental do sistema e qual é o seu tipo de ordenamento magnético.

δ	Tamanho da Supercélula
0	-
0.016	4×4×4
0.037	3×3×3
0.056	3×3×2
0.084	2×2×3
0.125	2×2×2
0.25	2×2×1
0.5	1×1×2
1	1×1×1

Tabela 4.1: Concentração de vacâncias estudadas neste trabalho e tamanho das supercélulas utilizadas, obtidas pela repetição da célula unitária nas direções x, y e z. Para a obtenção das vacâncias, foi retirada um átomo de oxigênio de cada supercélula.

Além dos efeitos da introdução de vacâncias nas propriedades magnéticas dos materiais, os cálculos também permitiram a investigação dos efeitos de um possível deslocamento dos átomos devido à introdução de vacância de oxigênio. Isso foi possível porque os cálculos foram realizadas com e sem relaxação das posições dos átomos, e, após convergido, os cálculos foram comparados a fim de compreender os efeitos de uma possível distorção cristalina.

O critério de convergência utilizado para os cálculos sem otimização das posições atômicas feitos nesse trabalho foi uma convergência na energia de 10^{-7} Ry. Para os cálculos com relaxação da posição dos átomos, foi usado o mesmo critério de convergência na energia, além de critério na força entre os átomos de 0,5 mRy/a.u. e na carga de 0,001 da carga do elétron, conforme recomendado no manual do programa utilizado, o WIEN2k. Os critérios de expansão

das funções de base utilizados foram -6 Ry para a distinção de estado de valência e de estados de caroço. Em relação aos raios r_0 , foram utilizados os raios padrões presentes no programa para o Ti, Sr e O.

Para a estrutura cristalina do STO e para as posições dos átomos, foram utilizados dados experimentais presentes na literatura, conforme discutido na subseção 2.1.1.

4.1.2 Propriedades Físicas

A partir dos cálculos realizados neste trabalho, foi possível obter o tipo de ordenamento magnético do $SrTiO_{3-\delta}$ em função da concentração de vacâncias δ . Os resultados obtidos sem a relaxação das posições atômicas estão presentes na figura 4.3 e na tabela 4.2. O painel superior da figura mostra a energia do estado fundamental do sistema em relação ao cálculo com ordenamento paramagnético. Estes resultados mostram que para $\delta = 1, 0, 5$ e $0, 25$, o $SrTiO_{3-\delta}$ apresenta um ordenamento antiferromagnético. Para as outras concentrações de vacâncias, os cálculos feitos indicam um comportamento ferrimagnético. No painel inferior dessa mesma figura, está a magnetização total por fórmula química em função da concentração de vacâncias. Observa-se que existe um pico na magnetização para a concentração $\delta = 0.084$.

A tabela 4.2 mostra algumas propriedades obtidas nesses cálculos, assim como a concentração de vacâncias estudadas. A segunda coluna mostra a magnetização média nos átomos de Ti, enquanto que a quinta coluna mostra a magnetização média dos átomos de oxigênio. Os cálculos realizados mostram que a magnetização é predominante localizada nos átomos de Ti, principalmente naqueles próximos da vacância de oxigênio. Os átomos de oxigênio tendem a apresentar magnetização bem menor que os átomos de titânio, enquanto que a magnetização dos átomos de estrôncio (não apresentada nesta tabela) é nula. A tabela também mostra a magnetização máxima e mínima dos átomos de Ti e O. Como já foi mencionado, o momento magnético dos átomos é sensível ao sítio do átomo e tende a ser maior quanto mais perto da vacância o átomo se encontra.

Os cálculos realizados também indicam que o composto estequiométrico é um material paramagnético. Isto está de acordo com os resultados presentes na literatura, conforme discutido na subseção 2.1.1.

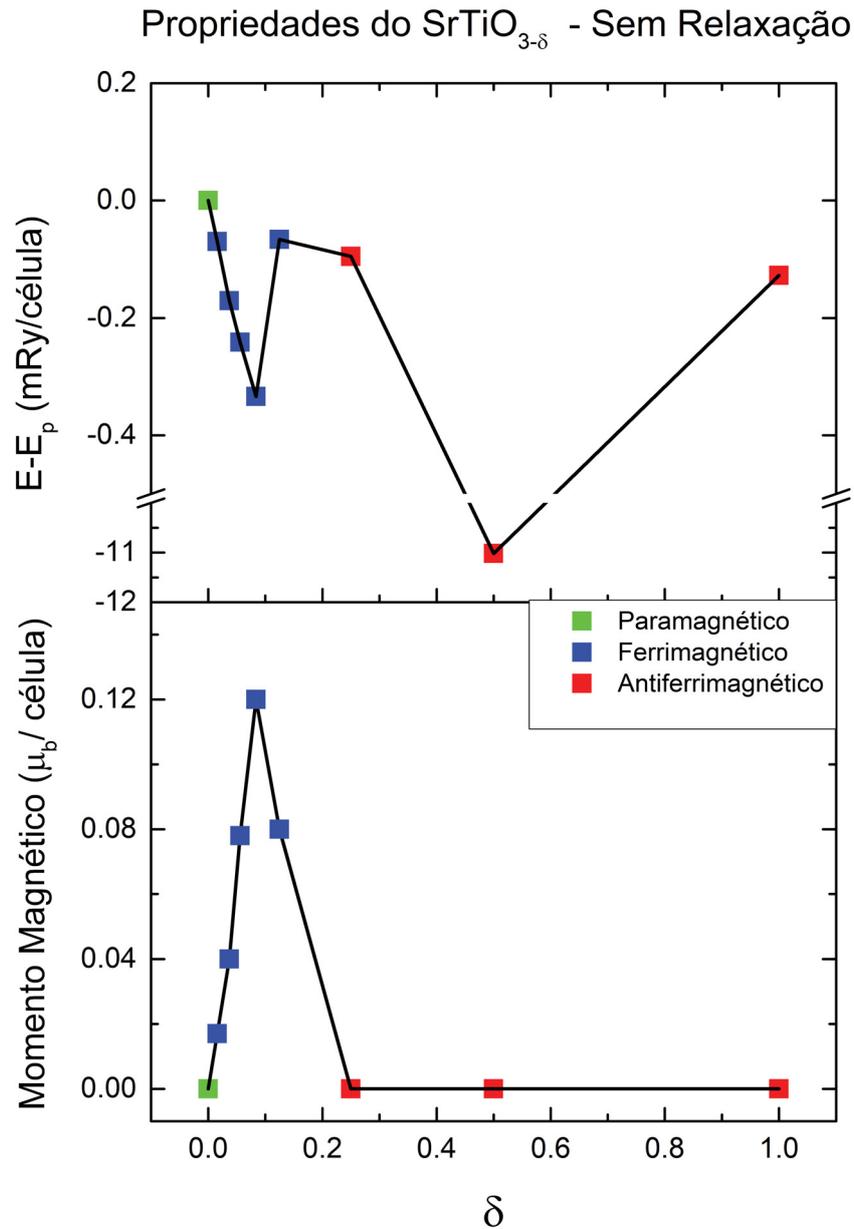


Figura 4.3: Ordenamento magnético do $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ e momento magnético por fórmula química em função do concentração de vacâncias obtido por meio dos cálculos sem relaxação das posições atômicas. A energia do estado fundamental presente nesse gráfico é relativa ao cálculo paramagnético. Nesse diagrama de fase observa-se que altas concentrações de vacâncias levam a um comportamento antiferrimagnético, enquanto que para concentrações menores o material é ferrimagnético.

Os cálculos com relaxamento das posições atômicas mostram que somente para algumas concentrações de vacâncias existe um material com ordenamento magnético, como mostra a figura 4.4 e a tabela 4.3. Na figura, novamente, é mostrado, no painel superior, a energia do estado fundamental relativo ao cálculo com ordenamento paramagnético. Neste caso, observa-se que somente três concentrações de vacâncias têm ordenamento magnético. Para $\delta = 1$, o material é antiferromagnético, para $\delta = 0,084$, é antiferrimagnético, e para $\delta = 0,125$, o material é ferrimagnético.

As diferenças do ordenamento magnético nos cálculos com e sem relaxamento mostram que a introdução de vacâncias de oxigênio distorce a rede cristalina do STO, e que essa distorção

δ	$\langle MM_{Ti} \rangle$	MM_{Ti}^{Max}	MM_{Ti}^{Min}	$\langle MM_O \rangle$	MM_O^{Max}	MM_O^{Min}
1	0	0,05295	-0,05289	0	0,00373	-0,00374
0,5	0	0,14601	-0,14603	-0,00004	0,01127	-0,01126
0,25	0	0,00119	-0,00119	0	0,00009	0,00000
0,125	0,03074	0,06760	0,00544	0,00104	0,02684	-0,00183
0,084	0,01726	0,16910	0,00113	-0,00024	0,02205	-0,00238
0,056	0,03074	0,15320	0,00057	0,00075	0,02343	-0,00177
0,037	0,02076	0,13528	0,00210	0,00121	0,02492	-0,00144
0,016	0,00527	0,11064	0,00008	0,00115	0,02620	-0,00053
0	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000

Tabela 4.2: Valores médios, máximos e mínimos do momento magnético em μ_b obtidos nos cálculos sem relaxação das posições atômicas para os átomos de Ti e O. Para as três maiores concentrações de vacâncias, os cálculos mostram que o $SrTiO_{3-\delta}$ é um material antiferromagnético, enquanto que para as outras concentrações, esses resultados mostram um material ferrimagnético. Além disso, nesses últimos casos, o momento magnético total por célula diminui conforme diminui a concentração de vacâncias.

δ	$\langle MM_{Ti} \rangle$	MM_{Ti}^{Max}	MM_{Ti}^{Min}	$\langle MM_O \rangle$	MM_O^{Max}	MM_O^{Min}
1	0	0,05295	-0,05289	0	0,00373	-0,00374
0,5	0	0	0	0	0	0
0,25	0	0	0	0	0	0
0,125	0,06697	0,15772	0,01153	-0,00003	0,00158	-0,00177
0,084	0,00027	0,00233	-0,00179	0	0,00007	0,00011
0,056	0	0	0	0	0	0
0,037	0	0	0	0	0	0
0,016	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0

Tabela 4.3: Momento magnético médio, máximo e mínimo do Ti e O μ_b obtidos por meio dos cálculos com otimização das posições atômicas. Diferentemente do caso sem relaxamento, somente para $\delta = 1, 0,125, 0,084$ o material é magnético. Isso deve-se ao fato da distorção cristalina causa pela introdução das vacâncias reduz a interação entre os elétrons do titânio vizinhos a vacância, responsáveis pelo magnetismo nesse material.

leva o material, para certas concentrações de vacâncias, a apresentar um comportamento paramagnético. Vale mencionar que a distorção cristalina do STO após a introdução de vacâncias é dependente do nível de vacâncias, sendo que, para baixas concentrações, o material tende a apresentar maiores distorções, conforme mostra figura 4.5. Nesta figura estão presentes a estrutura otimizada para três configurações de vacâncias diferentes, $SrTiO_{2.875}$, $SrTiO_{2.916}$ e $SrTiO_{2.944}$. Para primeira concentração, não é visível uma distorção cristalina. Entretanto, os cálculos indicam uma mudança nas posições atômicas. Para $SrTiO_{2.916}$, já é possível visualizar uma distorção, indicada pela flecha. Para a última concentração, existe uma rotação no octaedro de oxigênio. Concentrações menores também apresentam rotações nos octaedros. Uma rotação do octaedro de oxigênio, similar à apresentada aqui, já foi reportada na literatura. Existe um resultado, obtido por cálculos de DFT, mostrando que a presença de um campo elétrico na interface $LaFeO_3/SrTiO_3$ leva a rotação dos octaedros de oxigênio [59]. Isso indica que as vacâncias de oxigênio introduzem um campo elétrico ao seu redor.

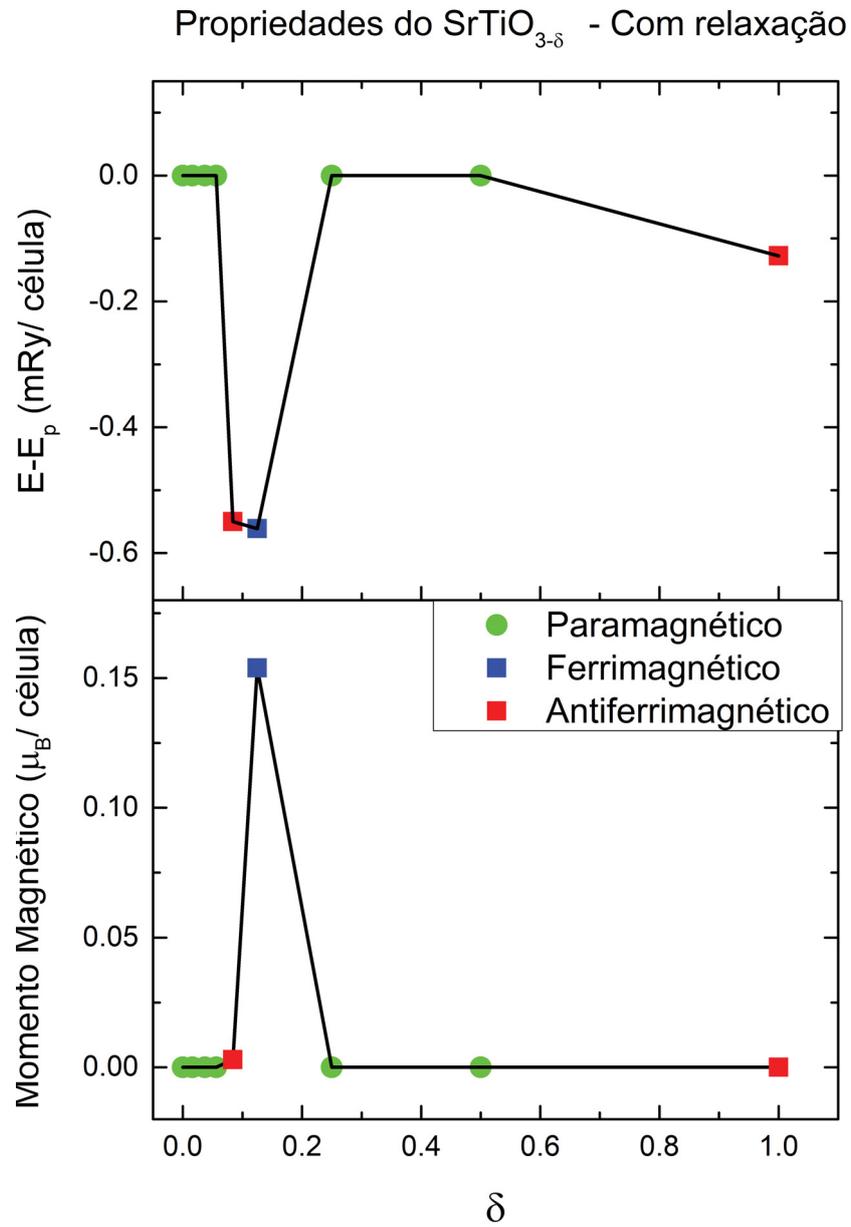


Figura 4.4: Energia relativa ao cálculo paramagnético e magnetização por célula em função da concentração de vacâncias de oxigênio. Esses resultados foram obtidos por meio dos cálculos com relaxação das posições do átomos. Observa-se que, ao contrário do caso sem relaxamento, somente para três concentrações existe um ordenamento magnético.

com o valor experimental, de 3,2 eV, mas está em concordância com os valores encontrados na literatura em outros estudos com DFT [60, 39]. A diferença entre o valor experimental e o teórico provavelmente deve-se ao uso do funcional de correlação e troca eletrônica, que subestima os valores de gaps de energia para isolantes e semicondutores.

A banda de valência é composta majoritariamente por estados de oxigênio, com alguns estados de titânio, o que indica uma hibridização entre esses dois átomos. O início da banda de condução é formada majoritariamente por estado de Ti, com alguns estados de oxigênio, devido à hibridização já mencionada. O gráfico presente na parte inferior da figura 4.6 mostra os estados de titânio por orbital. Observa-se na banda de condução que os estados $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ e $3d_{yz}$, que formam os estados t_{2g} representados na figura 2.2, estão localizados no início da banda, enquanto os estados $3d_{z^2}$ e $3d(x^2 - y^2)$, que formam os estados e_g , estão acima em energia. Conforme discutido na revisão bibliográfica, essa diferença na energia desses estados é devido à simetria octaédrica dos oxigênio em torno do átomo de Ti.

A partir do cálculo de DFT, também foi possível obter a densidade de estados do $SrTiO_{3-\delta}$ para todas as concentrações de vacâncias estudadas nesse trabalho. As DOS obtidas nos cálculos sem relaxamento estão no lado esquerdo das figuras 4.7, 4.8 e 4.9, enquanto que as DOS obtida por meio dos cálculos com otimização das posições atômicas estão no lado direito dessas mesmas figuras.

Os resultados mostram que a introdução das vacâncias de oxigênio desloca o nível de Fermi do material para a banda de condução, tornando o sistema condutor. Além disso, é possível observar que esse deslocamento é sensível ao nível de vacâncias de oxigênio, o que indica que a condutividade do $SrTiO_{3-\delta}$ também é sensível à concentração de vacâncias δ .

Os cálculos sem otimização das posições dos átomos indicam que a estrutura responsável pelo ferrimagnetismo para certos δ , é uma estrutura de *mid-gap* localizada abaixo da banda de condução. A quantidade de estados nessa estrutura diminui na DOS por fórmula química, o que indica que essa estrutura está localizada próxima à vacância de oxigênio.

Comparando a DOS dos cálculos sem otimização e com otimização, observa-se que, fora o caso $SrTiO_{2.875}$, no qual a distorção cristalina é menor, em todos os casos em que os cálculos sem otimização encontraram um estado fundamental ferrimagnético, o movimento dos átomos foi responsável pela ausência das propriedades magnéticas nos sistemas relaxados. Isso indica que a distorção cristalina é responsável pela ausência das propriedades magnéticas do $SrTiO_{3-\delta}$ para certas concentrações de vacâncias, no regime diluído de vacâncias.

Os resultados da densidade de estados parcial do Ti (PDOS) por fórmula química indicam que parte da estrutura de *mid-gap* é originada nos átomos de Ti. Adicionando o fato que o programa Wien2k somente considera estados de um átomo aqueles estados espacialmente localizados próximos dele, pode-se concluir que a estrutura de *mid-gap* tem sua origem nos átomos de Ti próximos à vacância, os quais são deslocalizados e ocupam parte da região da vacância.

Exemplos de PDOS estão presentes na figura 4.10. Nesta figura, estão presentes as densidades de estados parciais do Ti para as concentrações $SrTiO_{2.5}$, $SrTiO_{2.875}$ e $SrTiO_{2.916}$. Novamente, no lado esquerdo estão os resultados obtidos dos cálculos sem relaxação, e no direito com relaxação. Para as duas menores concentrações de vacâncias desta figura, observa-se a presença de estados de Ti na estrutura de *mid-gap*, como já foi mencionado. Além disso, comparando as densidade parciais na região da banda de oxigênio do material, observa-se uma diferença na distribuição orbital dos estados do Ti. Isso indica que a hibridização do Ti e O deve ser sensível a concentração de vacâncias de oxigênio. Devido à quantidade de gráficos, foi escolhido explicitar nesse trabalho somente algumas densidade de estados parciais.

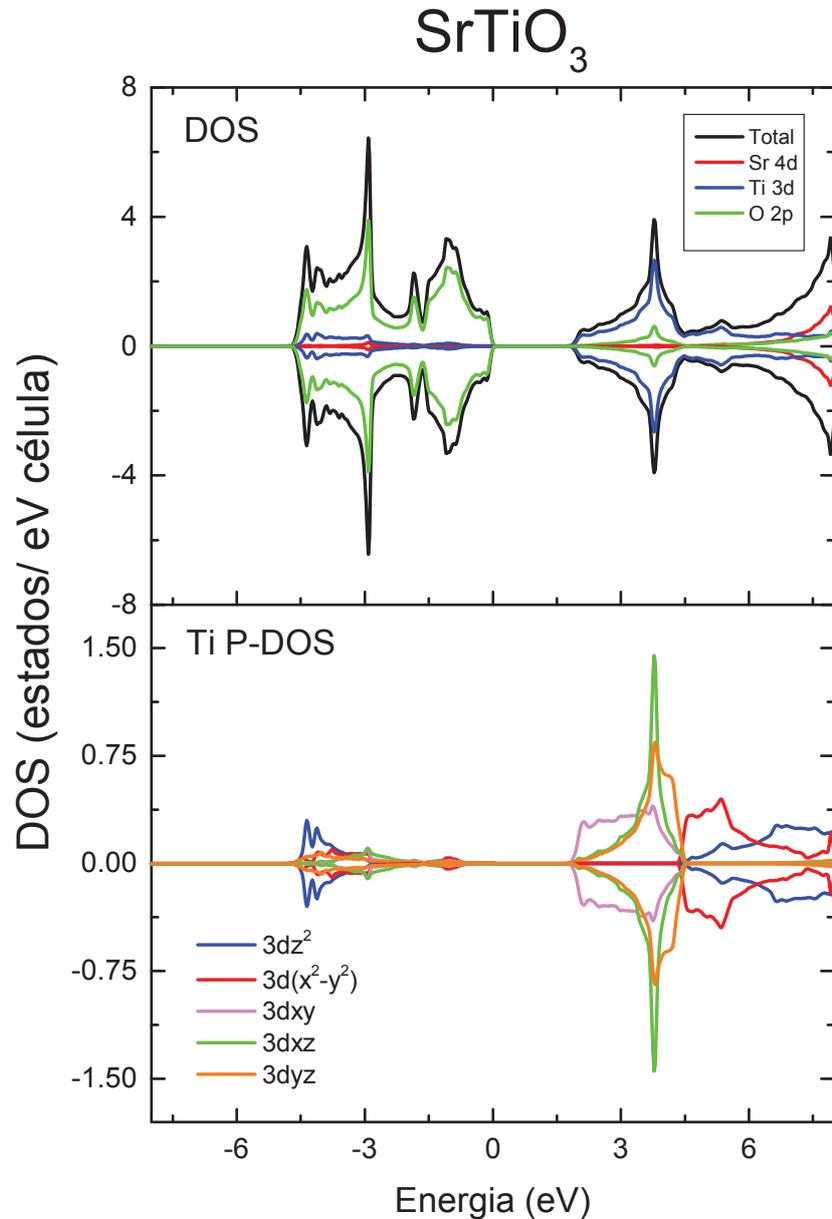


Figura 4.6: Densidade de estados total e parcial para o átomo de Ti do STO. A escala de energia está ajustada de modo que o nível de Fermi tenha valor zero de energia. Esse resultado indica uma hibridização do oxigênio com o titânio devido a presença de estado de Ti na banda do oxigênio.

Para o $SrTiO_{2.5}$, não há diferenças significativas entre as PDOS no nível de Fermi do cálculos com e sem relaxamento. Isso deve-se ao fato que para concentrações maiores de vacância, a distorção cristalina é pequena. Para o $SrTiO_{2.875}$, os resultados mostram que a estrutura de *mid-gap* se aproxima da banda de condução, enquanto que para concentrações menores a relaxação das posições dos átomos é responsável pela ausência dos estados de *mid-gap*, como já foi mencionado.

Como é a estrutura de *mid-gap* a responsável pelo ferrimagnetismo, concluí-se que é a interação elétron-elétron dos átomos de Ti adjacentes às vacâncias a responsável pela estrutura magnética desses sistemas. Isso ainda é corroborado pelo fato que são justamente os átomos de Ti adjacentes à vacância de oxigênio que sofrem maior deslocamento, tendo o deslocamento no

sentido de se afastar da vacância. Ao se afastar, a interação dos elétrons desses átomos diminui, o que provoca a ausência dos estados de *mid-gap* na DOS dos cálculos otimizados.

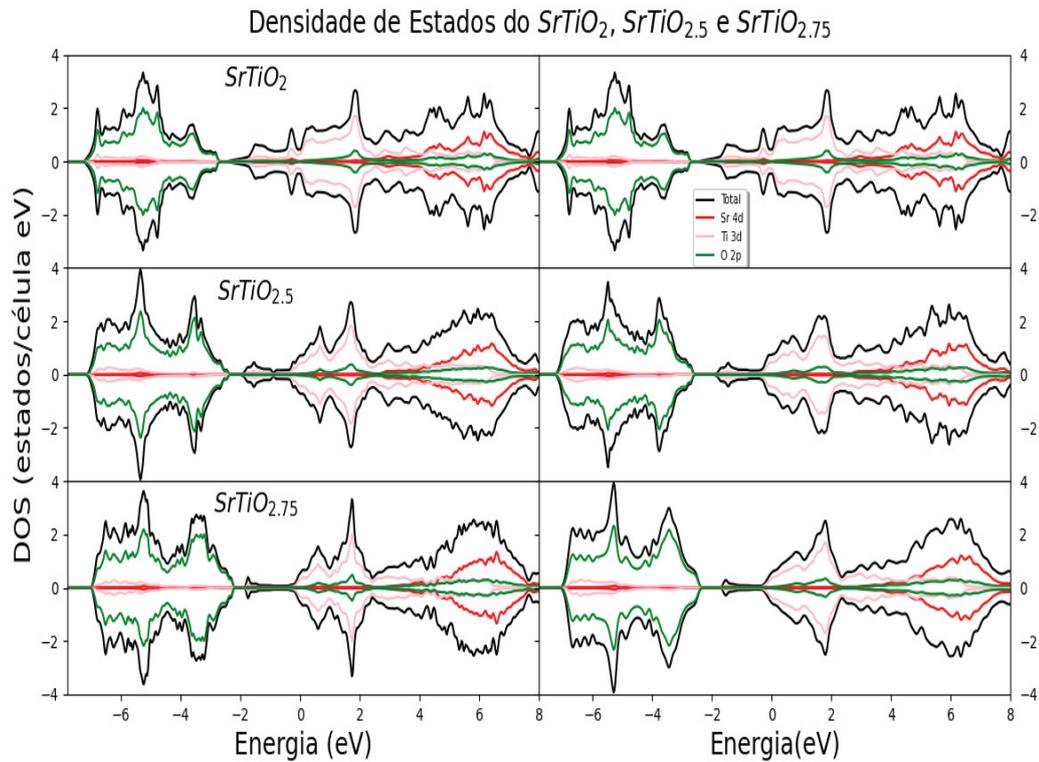


Figura 4.7: Densidade de estados para $\delta = 1, 0, 5$ e $0, 25$. Esquerda: cálculo sem otimização das posições dos átomos. Direita: cálculo com otimização. A escala de energia está ajustada para que o nível de Fermi tenha valor zero. Observa-se que a introdução das vacâncias de oxigênio desloca o nível de Fermi para a banda de condução do material.

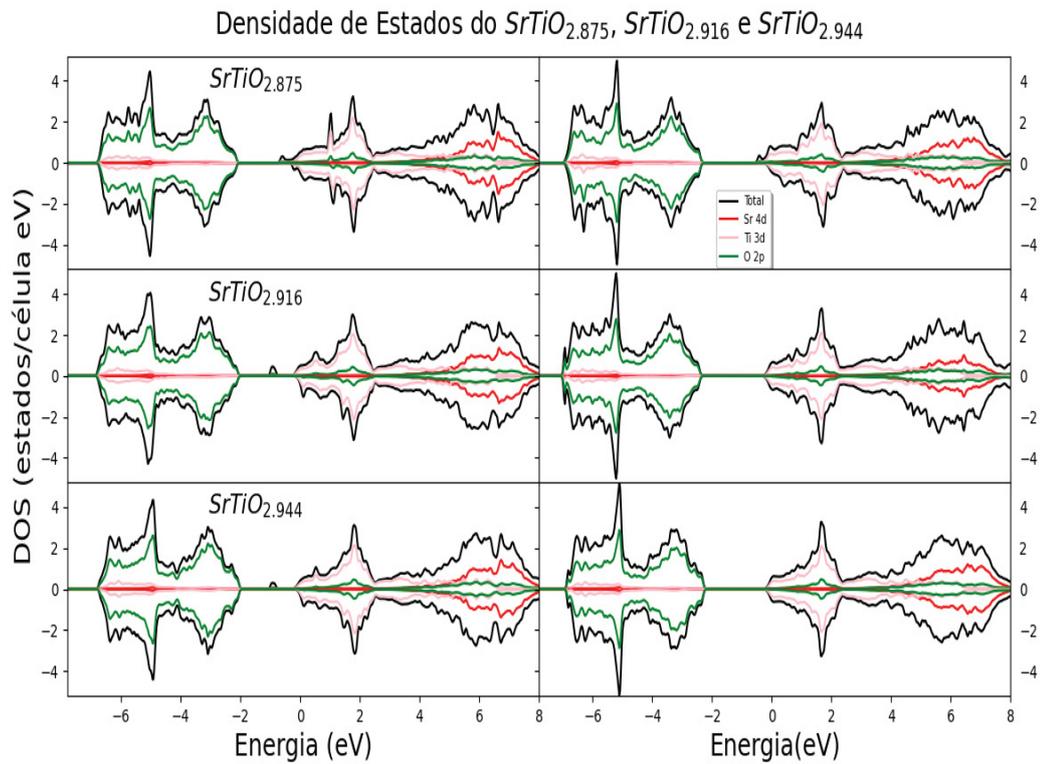


Figura 4.8: Densidade de estados para $SrTiO_{2.875}$, $SrTiO_{2.916}$ e $SrTiO_{2.944}$. Esquerda: cálculo sem otimização. Direita: cálculo com otimização. O nível de Fermi está em zero de energia. Os cálculos sem otimização mostram que a estrutura responsável pelo ferrimagnetismo no $SrTiO_{3-\delta}$ é a estrutura de *mid-gap*, causada pela introdução de vacâncias de oxigênio. Para o $SrTiO_{2.875}$, essa estrutura está localizada no final da banda de condução.

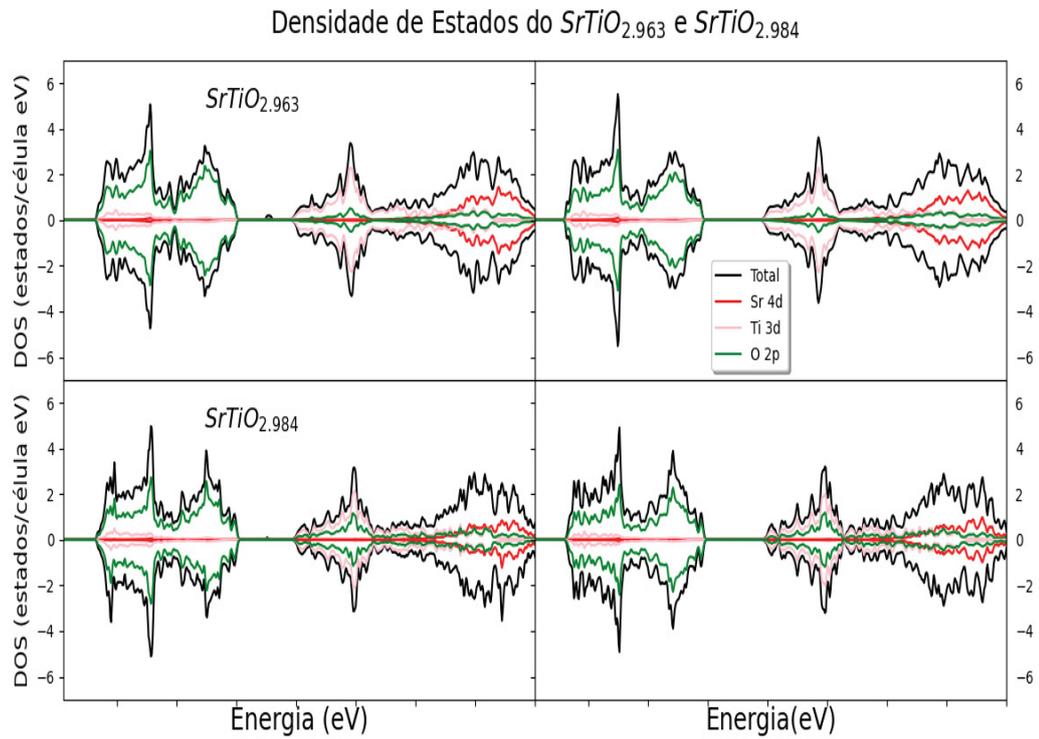


Figura 4.9: Densidade de estados para $SrTiO_{2.963}$, $SrTiO_{2.984}$. A escala de energia está ajustada de tal modo que o zero de energia seja o nível de Fermi. Esquerda: cálculo sem otimização. Direita: cálculo otimizado. Os resultados não otimizados indicam que a quantidade de estado de *mid-gap* na DOS por célula é menor quando menor a concentração de vacâncias. Como essa estrutura é a responsável pela ferrimagnetismo, a magnetização tende a diminuir conforme diminui o nível de vacâncias de oxigênio.

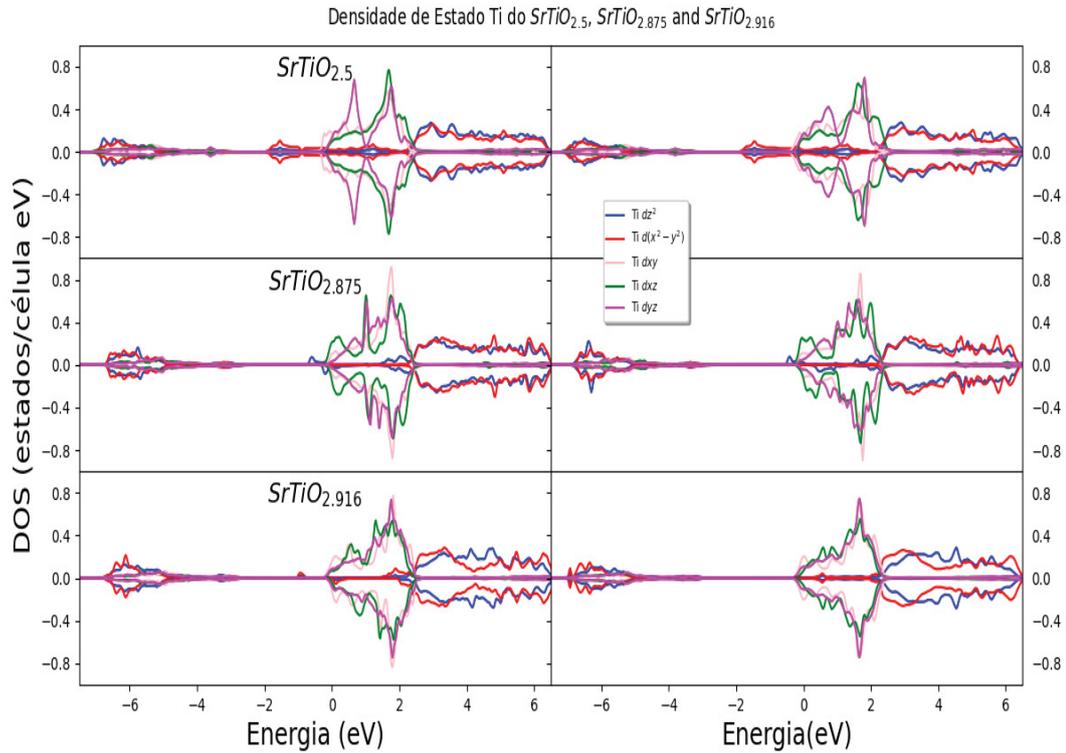


Figura 4.10: Densidade de estados parcial do $SrTiO_{2.5}$, $SrTiO_{2.875}$ e $SrTiO_{2.916}$ para o Ti. Esquerda: cálculo sem otimização. Direita: cálculo com otimização. O nível de Fermi está localizado no zero de energia. Os resultados mostram que a hibridização do Ti com o O é sensível à concentração de vacâncias de oxigênio.

4.2 EFEITOS DE DIFERENTES CONFIGURAÇÕES DE VACÂNCIAS DE OXIGÊNIO NO $SrTiO_{3-\delta}$

4.2.1 Procedimento Computacional

A fim de investigar os efeitos da interação de pares de vacâncias de oxigênio nas propriedades físicas e na estrutura eletrônica do $SrTiO_{3-\delta}$, foram realizados cálculos de DFT para $SrTiO_2$ e $SrTiO_{2.5}$ com diferentes configurações de vacâncias de oxigênio. Essas configurações foram criadas a partir da remoção de dois átomos de oxigênio de uma supercélula. Desse modo, é levado em conta essa interação entre as vacâncias na supercélula, além da interação causada pela condições periódicas de contorno. Ao retirar dois átomos de oxigênio de posições cristalográficas diferentes, foram criadas diferentes configurações de vacâncias. Neste trabalho foi escolhido explorar os efeitos dessa interação em somente duas concentrações de vacâncias, devido à quantidade de diferentes configurações possíveis.

Essas configurações podem ser visualizadas na figura 4.11, na qual as vacâncias de oxigênio são representados pelas esferas cinzas. Para a concentração de vacâncias $\delta = 1$, existem três possibilidades de configurações de pares de vacâncias de oxigênio distintas: A, B e C, cada configuração com uma distância entre vacâncias diferentes. Para a concentração $\delta = 0.5$, existem cinco configurações: D, E, F, G e H, sendo que a configuração E e H apresentam a mesma distância entre vacâncias.

Além de explorar os efeitos da configurações de diferentes vacâncias de oxigênio, foram investigados os efeitos de uma pressão externa nas propriedades físicas e na estrutura de eletrônica do STO deficiente em oxigênio. Para isso, foram refeitos cálculos de DFT em todas as

configurações de vacâncias da concentração $SrTiO_2$ e nas configurações E e H, que foram as configurações de menor energia para a concentração $SrTiO_{2.5}$. Para estes cálculos, foi reduzida a razão entre dois parâmetros de rede, C/A , em -0.25% , -0.55% , -0.75% e -1% , sempre mantendo o volume da célula unitária constante. Tanto nos cálculos para simular uma pressão externa quanto nos cálculos sem essa pressão, foram testados os ordenamentos magnéticos neste material, de forma análoga aos cálculos apresentados na seção anterior. Os parâmetros dos cálculos assim como os parâmetros de rede e a posição dos átomos do STO utilizados nessa parte do trabalho também foram os mesmos utilizados na seção anterior, 4.1.

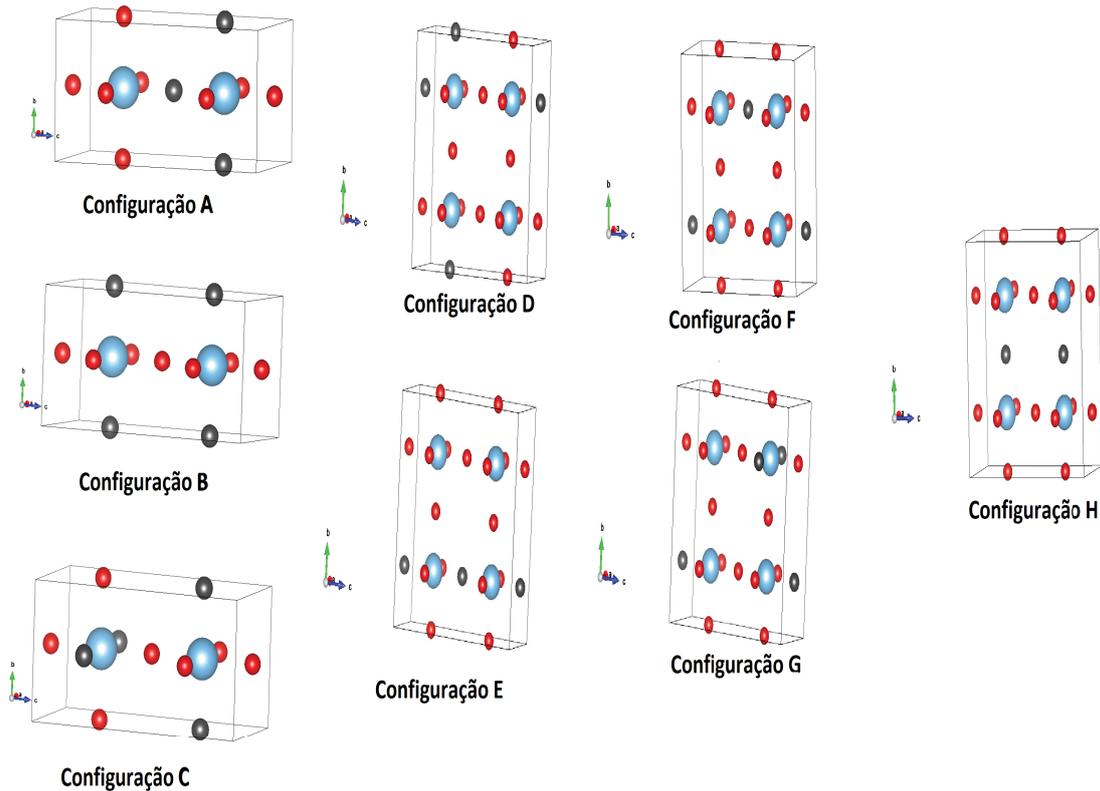


Figura 4.11: Representação das configurações de vacâncias de oxigênio exploradas nesse trabalho. As esferas em vermelho representam oxigênio, as esferas em azul representam átomos de Ti e as esferas em preto representam as vacâncias de oxigênio. As configurações A, B e C têm como fórmula química $SrTiO_2$, enquanto que as outras configurações são $SrTiO_{2.5}$.

4.2.2 Propriedades Físicas

A partir dos resultados obtidos, foi possível encontrar o ordenamento magnético do estado fundamental e a magnetização total por célula para cada configuração de vacâncias. Os resultados para a concentração $\delta = 1$ estão presentes na figura 4.12, a qual mostra a energia do estado fundamental da configuração da vacância relativa ao cálculo paramagnético, além da magnetização total de cada configuração.

Pode-se observar que diferentes configurações de vacâncias podem levar a diferentes ordenamentos magnéticos, dado que diferentes configurações apresentam ordenamento magnético distintos. Nesse caso, os cálculos com relaxamento indicam que as configurações B, caso do regime diluído, e C apresentam um ordenamento antiferromagnético, enquanto que a configuração A apresenta um comportamento ferromagnético. Vale notar que somente para a configuração A, a distorção cristalina influenciou a estrutura magnética, como pode ser observado pela mudança

no tipo de ordenamento dos cálculos feitos com e sem relaxação das posições dos átomos. Isso provavelmente deve-se ao fato que para maiores concentrações de vacâncias, a distorção é menor, conforme mencionado a subseção anterior.

A parte superior da tabela 4.4 apresenta a magnetização média dos átomos de Ti e O obtidos com os cálculos com relaxamento das posições atômicas. Essa tabela também apresenta a energia relativa em relação à configuração de vacância com menor energia. Os resultados indicam que a magnetização no material está localizada principalmente nos átomos de Ti. Além disso, devido à energia relativa entre as configurações para essa concentração ser de uma ordem maior que a energia térmica a temperatura ambiente, ≈ 25 meV, somente a configuração B deve contribuir para as propriedades físicas do material nesta temperatura.

As propriedades físicas do $SrTiO_{2.5}$ para diferentes configurações de vacâncias estão presentes na figura 4.13. Observa-se que para todas as configurações de vacâncias, a distorção é importante para a estrutura magnética do material, dado que para todas as concentrações, os cálculos com e sem relaxamento prevêem ordenamento magnético diferentes. Os cálculos com relaxamento indicam que, para esse δ , somente a configuração de vacância H, que é equivalente ao regime diluído de vacâncias, não tem comportamento ferrimagnético. Apesar disso, os cálculos mostram que a magnetização total por célula é dependente do tipo de configuração.

O momento magnético médio dos átomos de Ti e O obtidos por meio do cálculo com relaxamento, assim como a energia da configuração relativa a energia da configuração de menor energia estão presentes na parte inferior da tabela 4.4. Nesse caso, observa-se que a configuração de menor energia é a configuração E, que não é a configuração equivalente ao regime diluído de vacâncias. Além disso, os resultados indicam que tanto a configuração E e H devem contribuir com as propriedades físicas à temperatura ambiente, dado que a energia relativa da configuração H é menor que a energia térmica a esta temperatura.

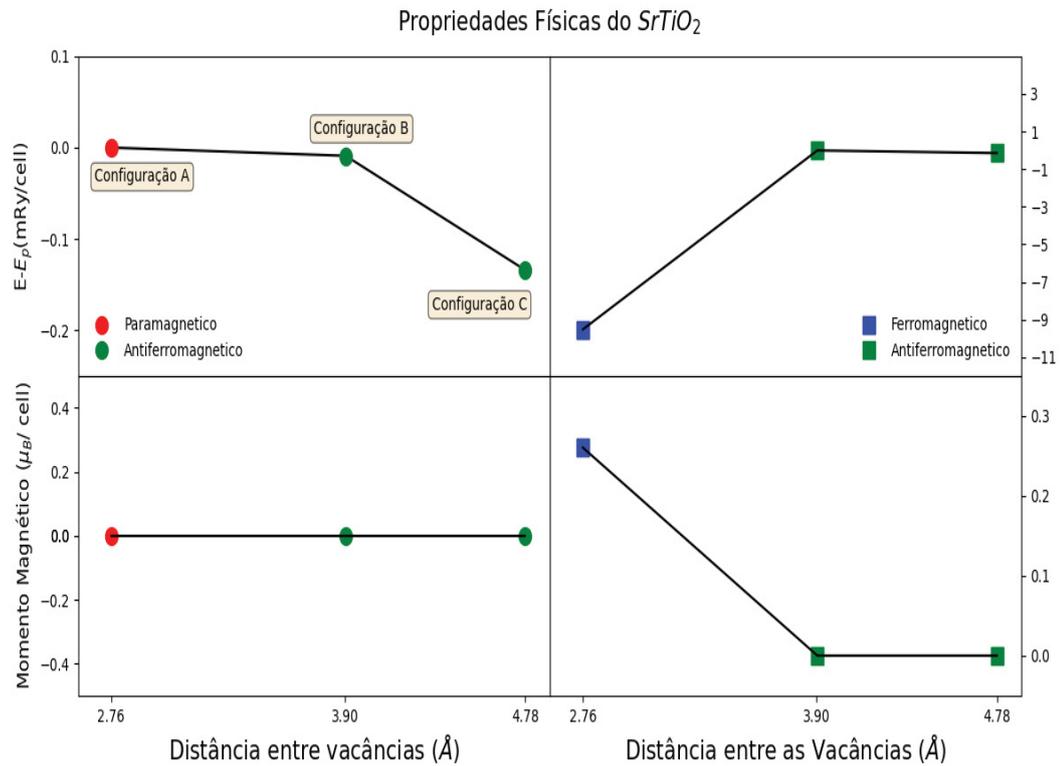


Figura 4.12: Estabilidade magnética e momento magnético total por célula para todas as configurações de vacâncias de oxigênio possíveis. Esquerda: cálculo sem otimização das posições atômicas. Direita: cálculo com relaxamento. Somente a configuração de vacância A teve o ordenamento magnético alterado devido à distorção cristalina

Confi.	Dist. (Å)	$\langle MM_{Ti} \rangle (\mu_B)$	$\langle MM_O \rangle (\mu_B)$	Energia (meV)
<i>SrTiO₂</i>				
A	2,760	0,1765	-0,01301	273,1
B	3,905	0	0	0.000
C	4,780	0	0	132,1
<i>SrTiO_{2.5}</i>				
D	2,760	0,03850	0,00262	142,4
E	3,905	0.00035	0	0
F	7,300	0,00001	0,00033	92,9
G	5,520	0,14947	-0,0048	142,5
H	3,905	0	0	0,549

Tabela 4.4: Primeira Coluna: Configuração. Segunda Coluna: Distância entre vacâncias na célula unitária. Terceira Coluna: Momento magnético médio nos átomos de Ti obtidos no cálculo com relaxamento. Quarta Coluna: Momento Magnético Médio nos átomos de O obtidos no cálculo com relaxamento. Quinta Coluna: Energia da configuração relativa a configuração de menor energia obtida com os cálculos com relaxamento. Devido aos valores de energia obtidos, os cálculos realizados sugerem que as configurações E e F devem contribuir para as propriedades termodinâmicas do *SrTiO_{2.5}* à temperatura ambiente.

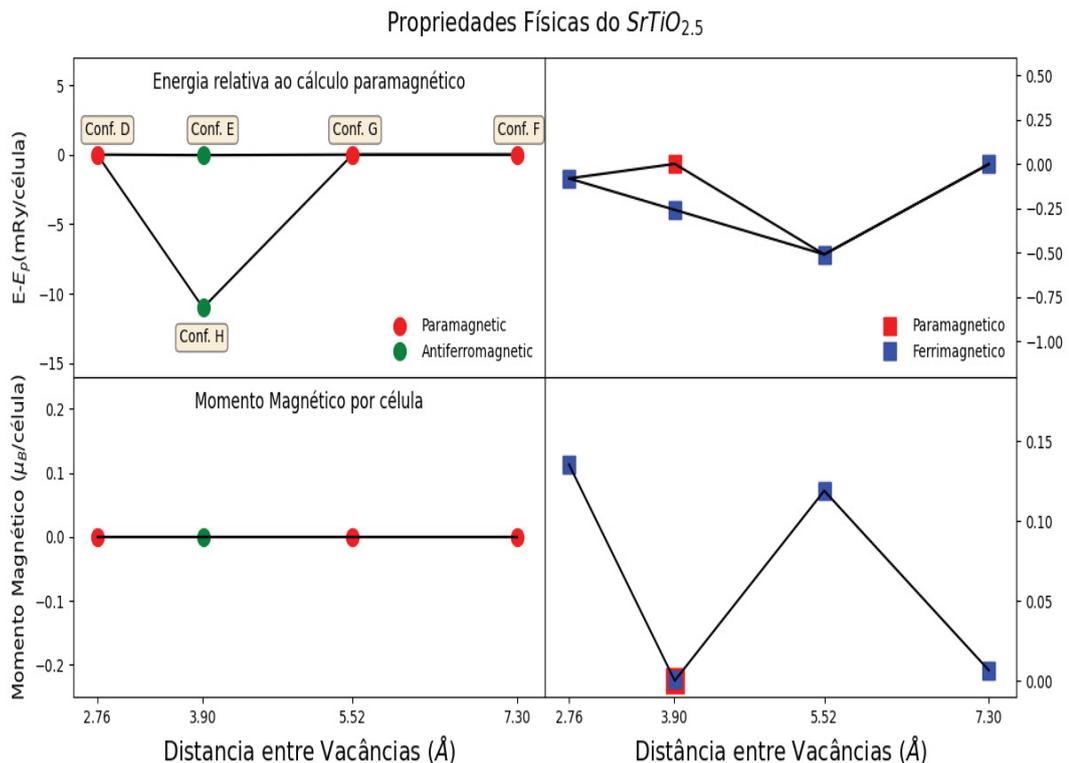


Figura 4.13: Estabilidade magnética e momento magnético total por célula para as configurações de vacâncias de oxigênio do *SrTiO_{2.5}*. Esquerda: cálculo sem otimização das posições atômicas. Direita: cálculo com relaxamento.

4.2.3 Estrutura eletrônica

A densidade de estados para as configurações de vacâncias do *SrTiO₂* estão presentes na figura 4.14. Como pode ser visto nesta figura, cada configuração apresenta uma densidade

de estados diferente, indicando que a densidade de estados desse sistema é sensível ao tipo de configuração de vacâncias. Devido à isso, as propriedades físicas do material, como as propriedades óticas e condutividade, também devem ser sensíveis à configuração de vacâncias.

Comparando a DOS das configurações B e C obtidas dos cálculos sem relaxação (esquerda da figura) com as obtidas dos cálculos com relaxação (direita da figura), é possível observar que há pouca diferença devido à uma possível distorção cristalina. Isso provavelmente deve-se, como já foi comentado no caso de vacâncias no regime diluído, ao fato que a distorção cristalina é menor para concentrações altas de vacâncias. Entretanto, para a configuração A, existe uma diferença significativa para a DOS com e sem relaxação. Isso pode ser causa devido à menor distância entre as vacâncias.

A densidade de estados parcial do Ti para essas configurações estão presentes na figura 4.15. Observa-se que cada configuração de vacâncias de oxigênio tem uma distribuição orbital na densidade de estados diferente. Isso indica que a hibridização entre o oxigênio e o titânio também deve ser sensível a configuração de vacâncias, ou seja, ligação covalente entre o Ti e O é sensível a configuração de vacância de oxigênio.

A partir dos resultados obtidos, também foi possível obter a DOS para as configurações do $SrTiO_{2.5}$ presentes na figuras 4.16 e 4.17. Novamente, comparando a DOS das diferentes configurações, é possível sugerir que as propriedades físicas deste material é sensível a configuração de vacâncias. Ainda vale notar que as configurações E e H, que apresentam a mesma distância entre as vacâncias, apresentam DOS parecidas, o que podem indicar que a distância entre vacâncias pode ser a variável decisiva para a diferença na DOS.

As densidade de estados parciais do Ti estão presentes nas figuras 4.18 e 4.19. Comparando a PDOS de cada configuração de vacância, observa-se que a hibridização do Ti e O é sensível à configuração, dada a mudança na distribuição orbital dos estados de Ti na banda de oxigênio.

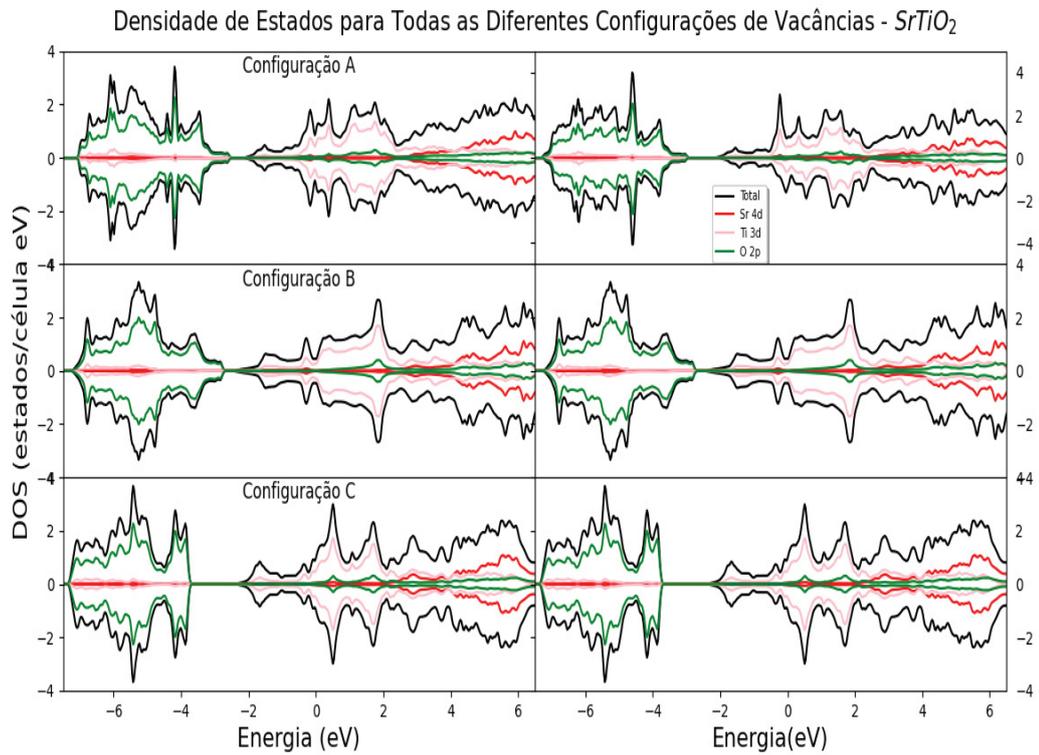


Figura 4.14: Densidade de estados para as configurações de vacâncias do $SrTiO_2$. Esquerda: cálculo sem relaxamento. Direita: cálculo com relaxamento. Observa-se que a densidade de estados é sensível a configuração de vacâncias de oxigênio, o que indica que as propriedades físicas desse material também devem ser sensíveis.

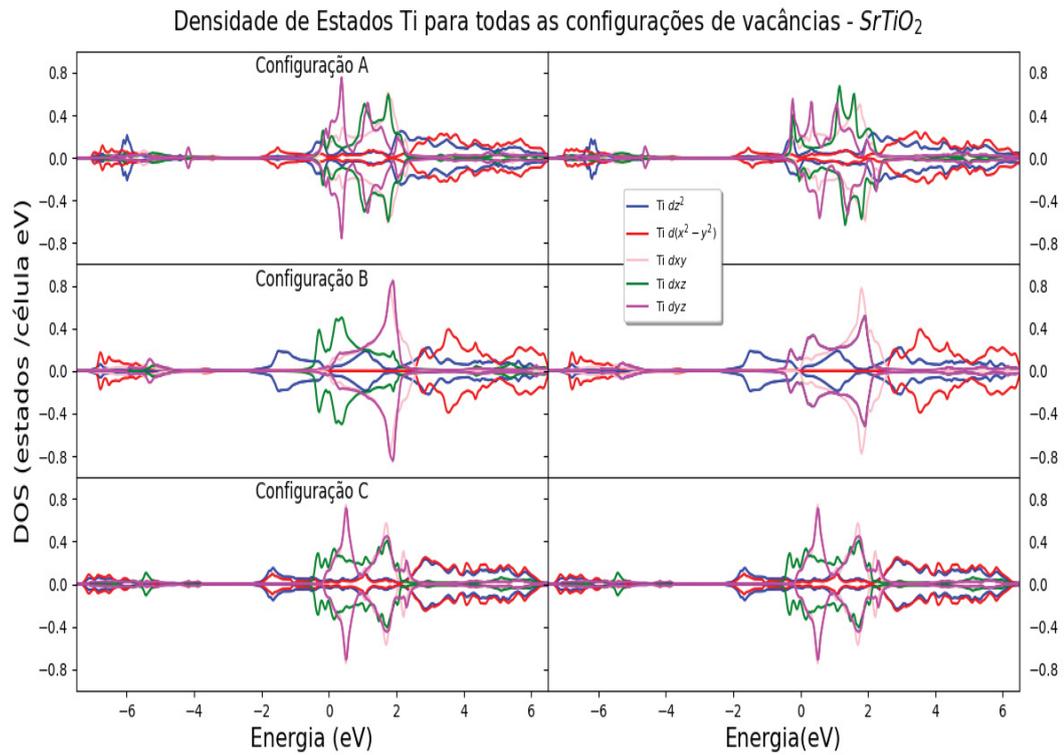


Figura 4.15: Densidade de estados parcial para as configurações do $SrTiO_2$. Esquerda: cálculo sem otimização das posições dos átomos. Direita: cálculo com otimização. A PDOS do Ti é sensível ao tipo de configuração de vacância, o que indica que a hibridização entre o titânio e o oxigênio também é sensível.

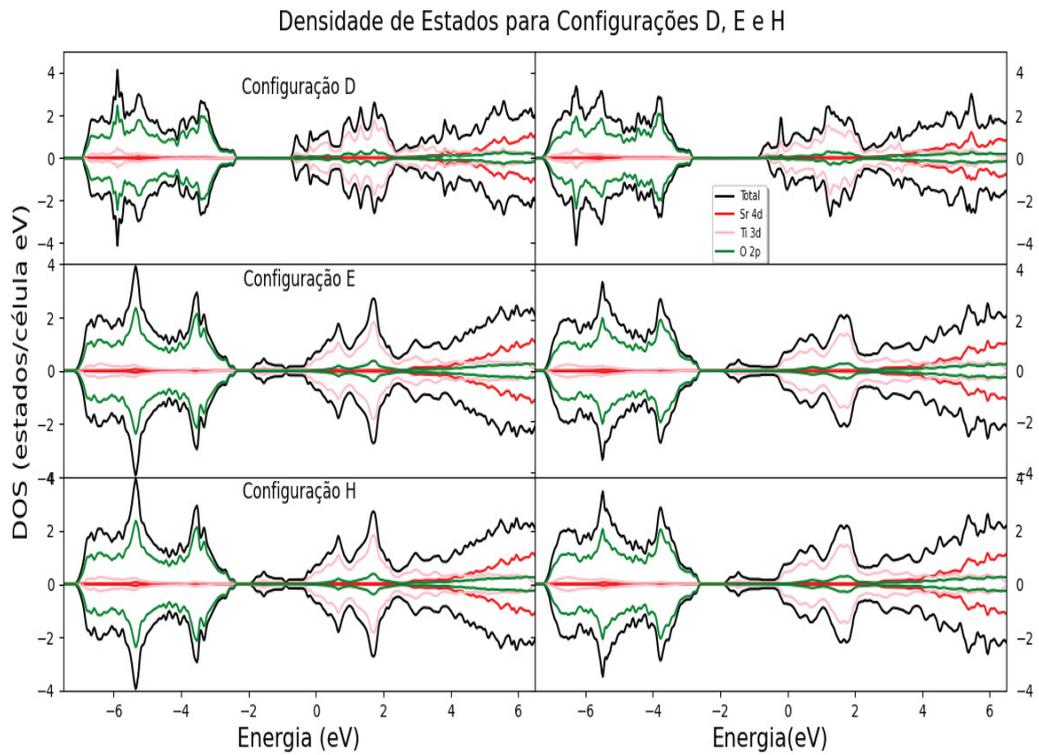


Figura 4.16: Densidade de estados para as configurações D, E e H . Esquerda: cálculo sem relaxamento. Direita: cálculo com relaxamento. A DOS das configurações E e F são parecidas, provavelmente devido a distância entre as vacâncias serem iguais.

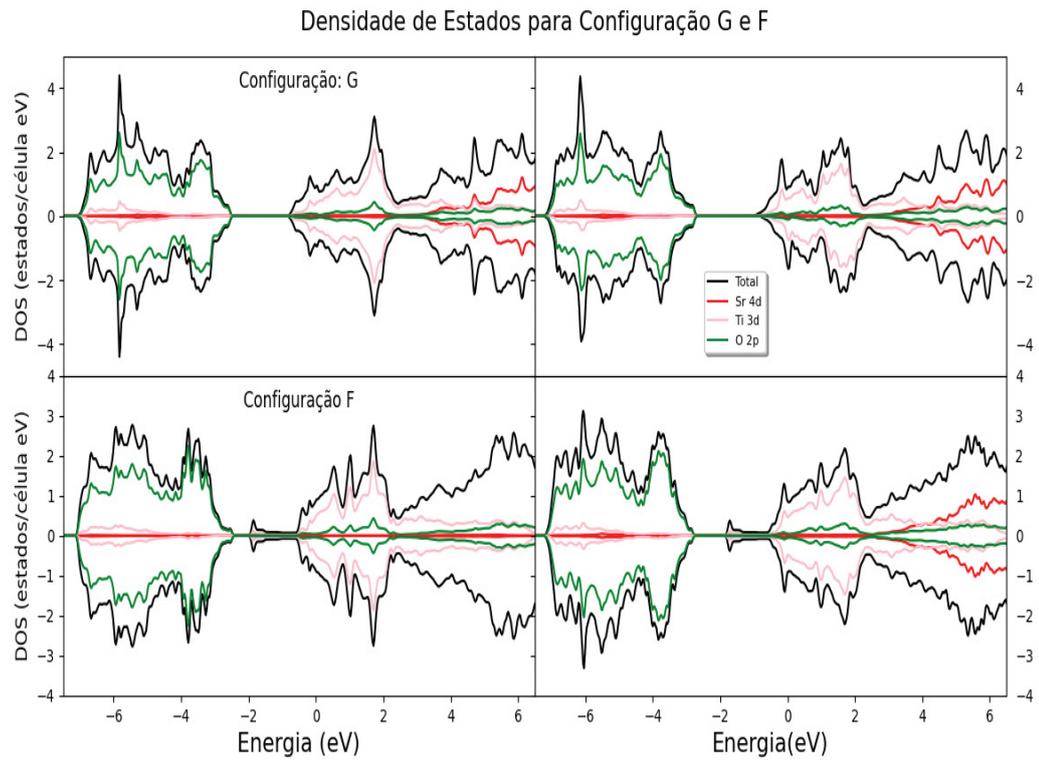


Figura 4.17: Densidade de estados para as configurações G e F. Esquerda: cálculo sem relaxamento. Direita: cálculo com relaxamento. Além das propriedades magnéticas serem diferentes, a DOS no nível de Fermi é distinta para cada configuração de vacâncias, o que indica que pode existir mudança na condutividade do material de acordo com a configuração de vacância.

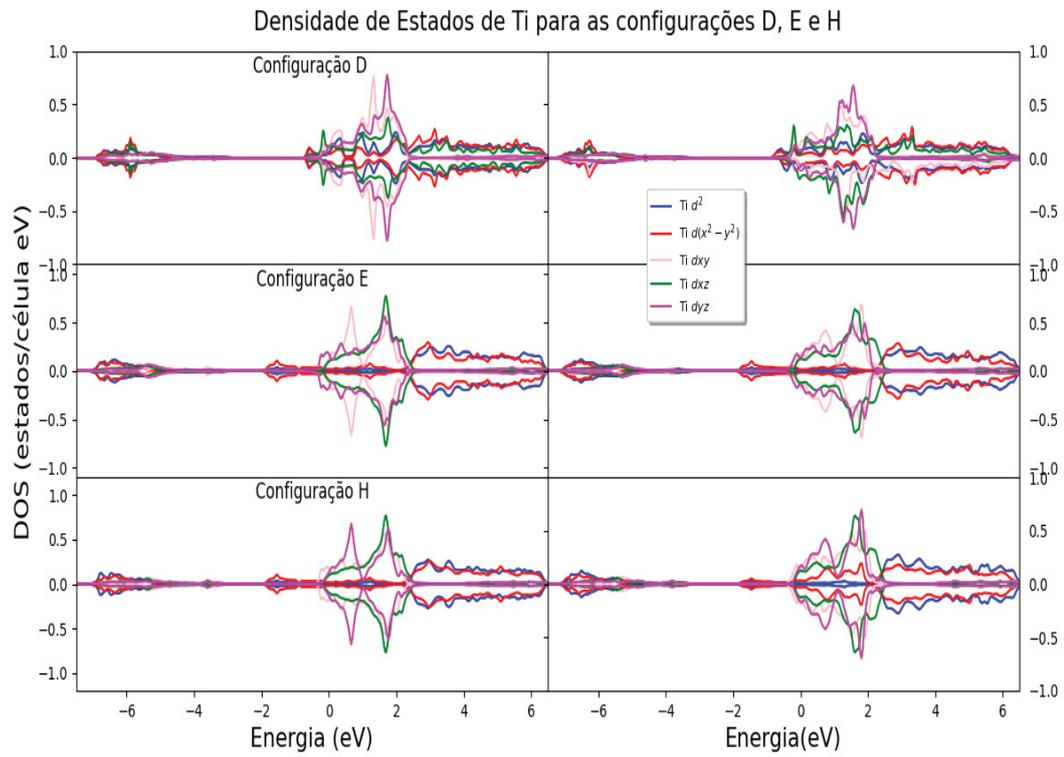


Figura 4.18: Densidade de estados parcial de Ti para as configurações D, E e F. Esquerda: cálculo sem relaxamento. Direita: cálculo com relaxamento. O começo da banda de condução de todas as configurações tem a presença de estados Ti e_g . Isso deve-se ao fato que são esses estados que estão na direção da vacância de oxigênio.

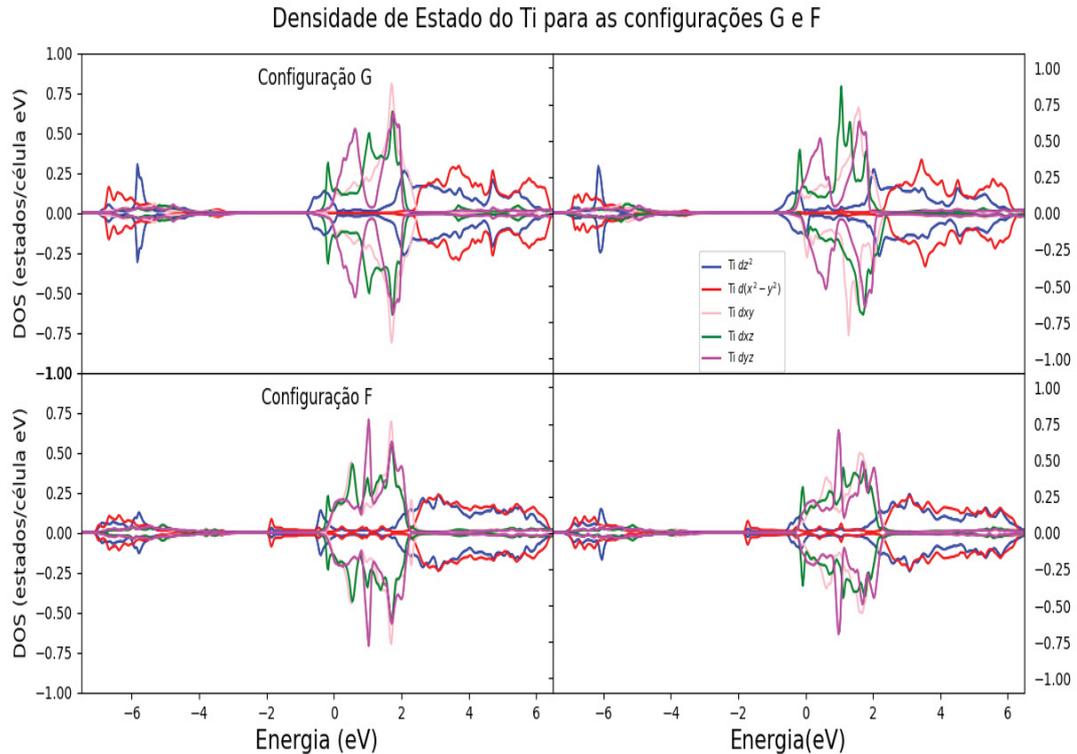


Figura 4.19: Densidade de estados parcial de Ti para as configurações G e H. Esquerda: cálculo sem relaxamento. Direita: cálculo com relaxamento. A DOS da configuração G do cálculo com relaxamento mostra que a magnetização no Ti se encontra principalmente nos orbitais dz^2 , dxz e dyz .

4.2.4 Efeitos de Pressão Externa

Devido à quantidade de gráficos, foi escolhido apresentar neste trabalho somente a energia relativa do estado fundamental da menor configuração de energia com a energia obtida no cálculo paramagnético em função da redução dos parâmetro de rede, que simula uma pressão externa. Estes resultados foram obtidos com os cálculos com relaxação das posições atômicas e foram escolhidos pois, a partir dele, é possível verificar o tipo de ordenamento magnético assim como uma possível mudança na configuração de menor energia de cada concentração estudada.

Esses resultados estão presentes na figura 4.20 e mostram que para $\delta = 1$, não há mudança na configuração de menor energia, permanecendo sempre a configuração B. Isso se deve à pequena alteração na energia total causada pela pressão externa, além do fato que diferença em energia entre cada configuração, que, para esse caso, é da ordem de centenas de meV, conforme tabela 4.4. Por meio desses cálculos também foi verificado que o tipo de ordenamento magnético da configuração de menor energia para essa configuração também não sofre alteração devido à pressão, permanecendo sempre antiferromagnético. Vale notar que essa configuração é a configuração equivalente ao caso do regime diluído.

Para o $SrTiO_{2.5}$, mostrado no painel inferior dessa mesma figura, existe mudança na configuração de menor energia quando a redução da razão dos parâmetros de rede c/a é 0,5%. Neste caso ocorre uma transição de fase, em que há mudança de configuração de menor energia de E para H. Os cálculos realizados sem simular a ação de uma pressão externa já indicavam que a diferença em energia dessas configurações era pequena, de 0,549 meV, o que indicava que alguma perturbação externa poderia ocasionar uma transição de fase estrutural. Esses cálculos

também mostram uma mudança no ordenamento magnético da configuração de menor energia quando a redução é 1%, indo de ferrimagnético para paramagnético.

Em relação à densidade de estados, os resultados (não mostrados aqui) indicam que a alteração na DOS devido à pressão externa, para os casos estudados, é pequena. Entretanto, como para concentrações menores de vacâncias existem mais configurações de vacâncias, além de existir a possibilidade de cada configuração apresentar uma DOS diferente e de ocorrer mudança de configuração por causa da pressão, é possível que ocorra mudança nas propriedades físicas do $SrTiO_{3-\delta}$ devido à ação de uma pressão externa para baixas concentrações de vacâncias. Essa possibilidade pode ser investigada no futuro com auxílio de dinâmica molecular.

Apesar de existir mudança de configuração de menor energia para a concentração $\delta = 0,5$ devido à ação de uma pressão externa, nos casos estudados neste trabalho a diferença na energia de cada configuração em relação à configuração de menor energia não sofreu muita alteração devido à pressão. Isso indica que as configurações que contribuem para as propriedades físicas à temperatura ambiente sem pressão externa também deve contribuir para essas propriedades quando existe uma pressão externa.

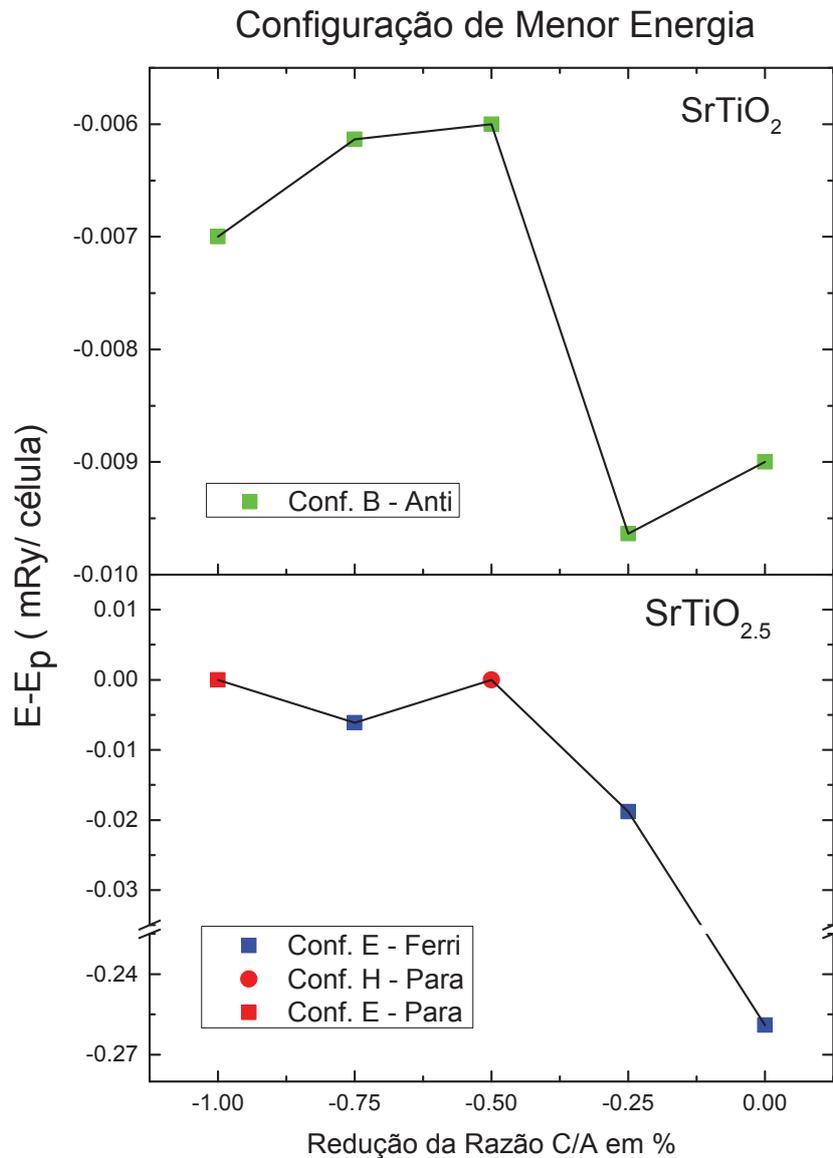


Figura 4.20: Propriedades físicas da configuração de menor energia do $SrTiO_2$, na parte superior, e $SrTiO_{2.5}$, na parte inferior. Resultados obtidos para os cálculos com relaxamento. Para o $SrTiO_{2.5}$, a atuação da pressão externa pode alterar o ordenamento magnético da configuração de menor energia.

4.3 ESPECTROSCOPIA

4.3.1 Amostras

As amostras utilizadas nos experimentos realizados para esse trabalho foram monocristais de $SrTiO_{3-\delta}$, obtidos a partir de amostras em pó de STO. Essas amostras de pó foram sintetizadas a partir de uma mistura de amostras de pó de $SrCO_3$ e TiO_2 com pureza de 99,9% (*Sigma – Aldrich*), em um ambiente de acetona sob *stirring* magnético.

Após a síntese, as amostras foram submetidas ao método *Floating Zone*, a partir do qual foi possível crescer amostras monocristalinas de $SrTiO_3$. Essas últimas foram submetidas a experimentos de difração de raios-x, a fim de checar a sua estrutura cristalina.

As vacâncias de oxigênio foram obtidas por meio de tratamento térmico, no qual a temperatura determina o nível de concentração de vacâncias. Além disso, tem-se que a concentração de vacâncias aumenta conforme aumenta a temperatura de tratamento, conforme mostra figura 4.21. Essas temperaturas variavam de 650°C a 1100°C , o que gera amostras com $\delta = 10^{-6}$ a $\delta = 10^{-3}$. Vale destacar que, na parte computacional desse trabalho, as concentrações de vacâncias de oxigênio estudadas variavam de $\delta = 0,084$ a 1.

Na figura 4.21 está presente a temperatura de tratamento térmico das amostras e a suas concentração de vacâncias de oxigênio, δ . As amostras foram crescidas pelo grupo do prof. Carlos Alberto Moreira dos Santos - Escola de Engenharia de Lorena (EEL - USP).

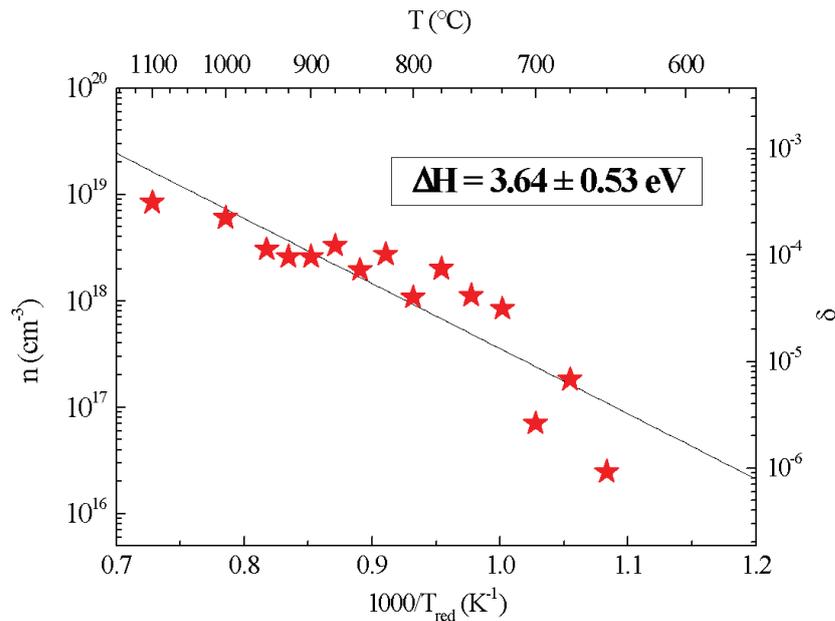


Figura 4.21: Densidade de portadores por cm^3 e concentração de vacâncias por fórmula em função da temperatura de tratamento. Observa-se que o número de portadores cresce conforme aumenta a temperatura de tratamento

4.3.2 Experimentos

Os experimentos obtidos para esse trabalho foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na linha PGM. Todas as medidas foram realizadas em ultra-alto vácuo e a temperatura ambiente. Além disso, para evitar contaminação na superfícies das amostras, essas foram clivadas em vácuo antes das medidas.

As medidas de espectroscopia de fotoemissão foram realizadas em diversas amostras de $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ com diferentes concentrações de vacâncias de oxigênio, com o δ variando de 10^{-6} a 10^{-3} . Foi verificado se o espectro de fotoemissão é dependente do ângulo de incidência da radiação, o que pode indicar se as ligações químicas do material são anisotrópicas. O nível de Fermi foi obtido por meio da calibração do analisador utilizando uma folha de ouro. A energia de fóton utilizada foi de 103 eV.

Para as medidas de fotoemissão ressonante (RPES), foram realizadas medidas de absorção de raios-x na borda 2p do Ti, a fim de obter as energia de fótons necessárias para realização do experimento de RPES. As energia de fóton utilizadas estavam próximas de 450 eV. Os experimentos foram realizados em duas amostras de $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ com concentração diferentes de vacâncias de oxigênio.

4.3.3 Espectroscopia de Fotoemissão

Os espectros de fotoemissão obtidos estão presentes na figura 4.22. A temperatura na qual a amostra foi submetida durante o tratamento térmico determina o nível de concentrações de vacâncias presentes na amostra, o qual aumenta conforme aumenta a temperatura de tratamento.

Na parte superior dessa figura constam os espectros de amostras submetidas à temperatura de tratamento de 625°C a 925°C , enquanto que na parte inferior estão presentes os espectros obtidos para as amostras 625°C , para comparação, 1025°C e 1100°C , nesse último caso estão presentes espectros com diferentes ângulos de incidência da radiação.

Nesses espectros é possível identificar dois picos presentes na regiões próximas de -7 eV e -5 eV. A medida que a concentração de vacâncias cresce, a razão desse picos diminui. Isso pode ser causado pela mudança na valência do titânio, devido à introdução de vacâncias de oxigênio. Além desses dois picos mencionados, os espectros mostram que o nível de vacâncias de oxigênio altera o número de portadores na região entre -12 eV a -10 eV, devido às mudanças que podem ser observadas no espectros. Por último, observa-se que, para a amostra com maior concentração de vacâncias, existe uma estrutura na região -2 eV, o que indica um aumento no número de portadores de carga nessa região. É possível que maiores concentrações de vacâncias levem a uma quantidade de portadores nessa região e na região do nível de Fermi, o que causaria uma transição de fase isolante-metal, conforme indica resultados presentes na literatura.

Os resultados mostram que a banda de oxigênio do $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ é sensível à concentração de vacâncias. Além disso, conforme é mostrada na figura 4.22, o espectro de fotoemissão da banda de valência da concentração de maior vacâncias de oxigênio é anisotrópico. Isso indica que as ligações químicas dos oxigênio 2p e titânio 3d, estados localizados na banda de valência, também são anisotrópicas. A anisotropia só foi observada nas duas amostras com maior concentração de vacâncias. Entretanto, para a segunda maior concentração, a anisotropia é pequena, devido à isso, foi decidido não mostrar os espectros dessa amostra obtidos com diferentes ângulos da amostra na figura 4.22.

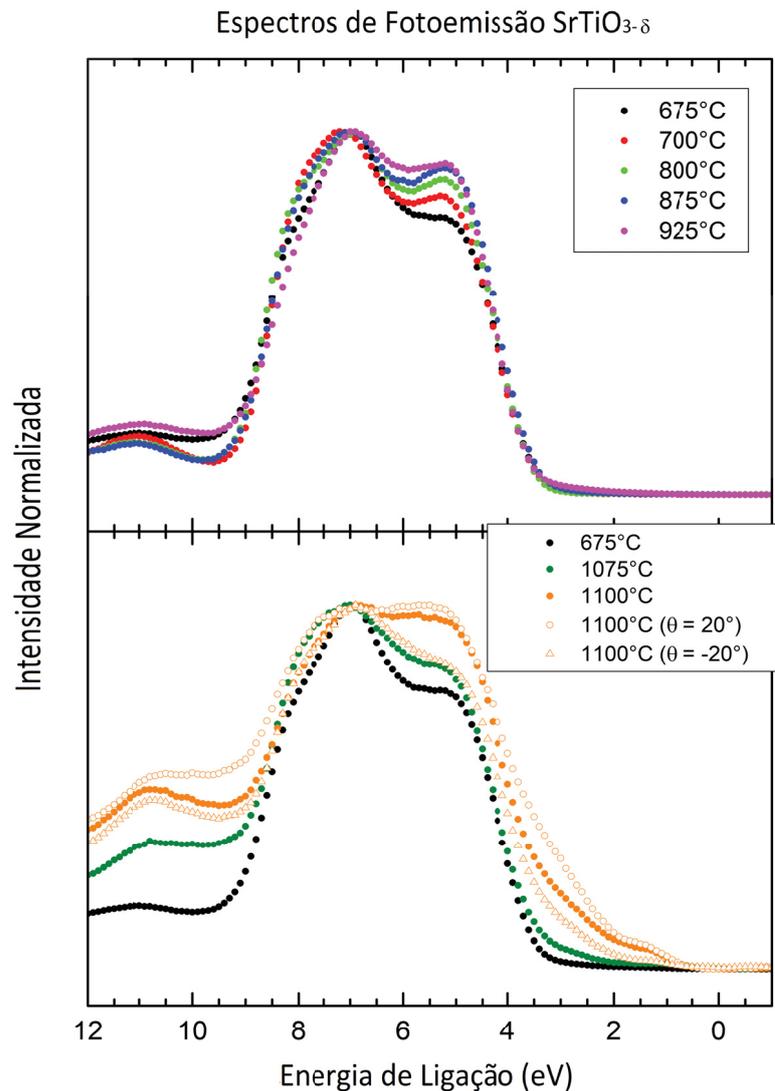


Figura 4.22: Espectros de fotoemissão de amostras monocristalinas de $SrTiO_{3-\delta}$. A concentração de vacâncias aumenta conforme aumenta a temperatura de tratamento das amostras. Os resultados indicam que a banda de valência é sensível à concentração de vacância. Além disso, para a amostra submetida a temperatura de tratamento de $1100^{\circ}C$ existe diferença no espectro tomado em ângulos diferentes, o que indica assimetria nas ligações químicas.

4.3.4 RPES

Os espectros de fotoemissão ressonante obtidos nesse trabalho estão presentes nas figuras 4.23 e 4.24. Cada figura apresenta espectros de amostras distintas de $SrTiO_{3-\delta}$ com concentração de vacâncias distintas. Para a figura 4.23, foram identificadas três estruturas nos espectros, indicadas como A, B e C, centradas, respectivamente em -10 , -8 e -6 eV. Os resultados mostram que as áreas dessas estruturas são sensíveis a energia da radiação utilizada, perto da borda de absorção do Ti 2p. Por exemplo, para energia de fóton de $458,6$ eV, justamente na borda de absorção do Ti 2p, é visível o aumento da área das estruturas A e B, e diminuição da área da estrutura C. Como foi mencionado na revisão bibliográfica, a mudança na área dessas

estruturas se deve a um processo de interferência no espectro de fotoemissão devido à presença de dois canais de emissão de elétron distintos, um direto, que não envolve estados de Ti 2p, e outro indireto, que envolve esses estados intermediários. Como o processo de interferência ocorre na banda do oxigênio, pode-se concluir que existe uma hibridização entre o oxigênio e o titânio.

A evolução da área das estruturas mencionadas está presente na figura 4.25. Nota-se que as estruturas B e C sofrem maior alteração devido à interferência, indicando que existe uma maior presença de estado 3d no titânio nessas estruturas, localizadas, na região intermediária e final da banda de oxigênio. Isso corrobora com os achados nos espectros de PES, que mostram que a intensidade do pico no final da banda de oxigênio aumenta conforme aumenta a concentração de oxigênio. Na seção anterior, foi indicado que a mudança de intensidade nesse pico seria devido a uma mudança na valência dos átomos de Ti, devido a um processo de oxidação. Os resultados presentes na figura 4.25 indicam que, na região desse pico, existem estados de Ti de valência diferente de +4.

Como já foi mencionado, o outro espectro de RPES está presente na figura 4.24. Nesse espectro, a linha sólida representa a diferença do espectro na ressonância com o espectro fora da ressonância, com energia de fóton de 455 eV. Esse resultado também mostra mudanças no espectro de fotoemissão da banda de oxigênio conforme é alterada a energia da radiação estudada, perto da borda de absorção do Ti 2p. Apesar disso, existe diferença de como o espectro é alterado, indicando que a hibridização entre o oxigênio 2p e o titânio 3d é sensível à concentração de vacâncias de oxigênio.

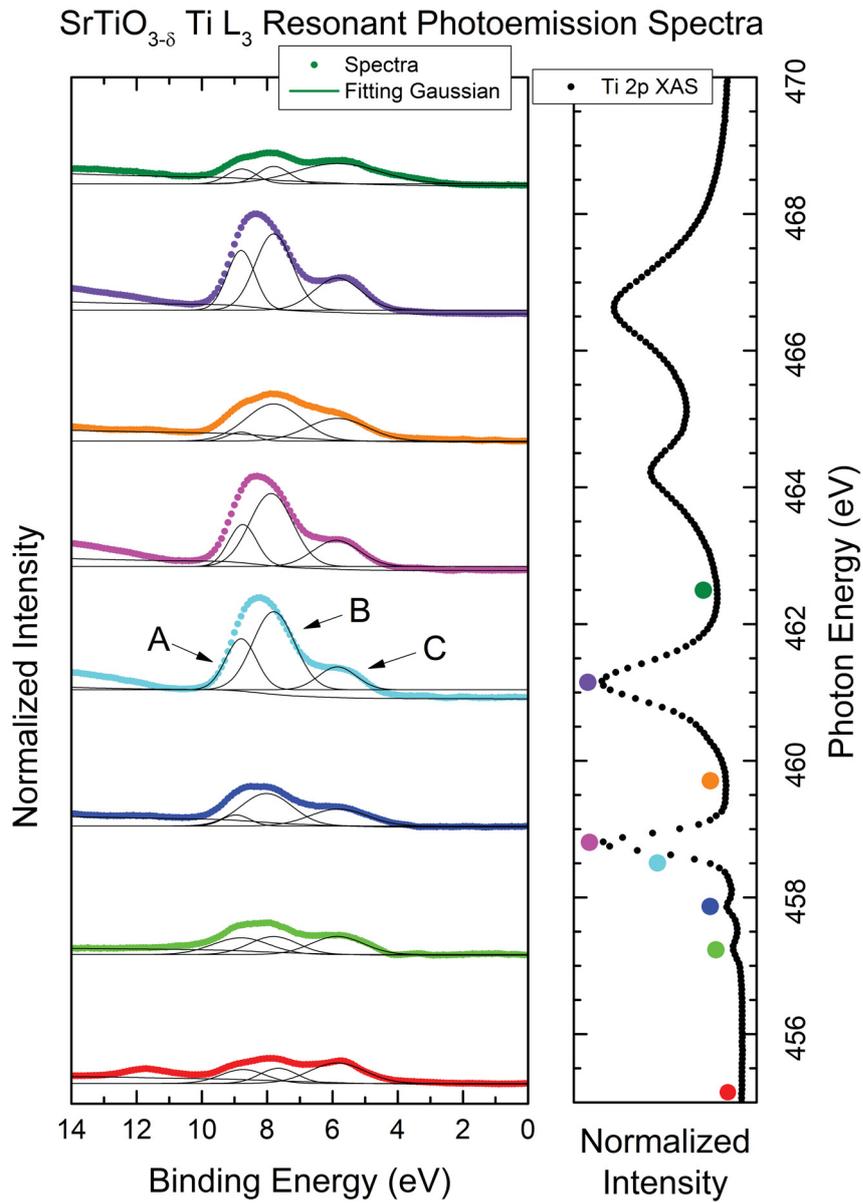


Figura 4.23: Espectros de fotoemissão ressonante. Os espectros apresentam três estruturas, cujas intensidades variam conforme é variada a intensidade dos fótons. Essa variação é devido a um processo de interferência entre dois canais: um direto e outro indireto. O canal indireto envolve estados intermediários de Ti, e, como há mudança na banda de oxigênio, conclui-se que existe uma hibridização entre o Ti e O.

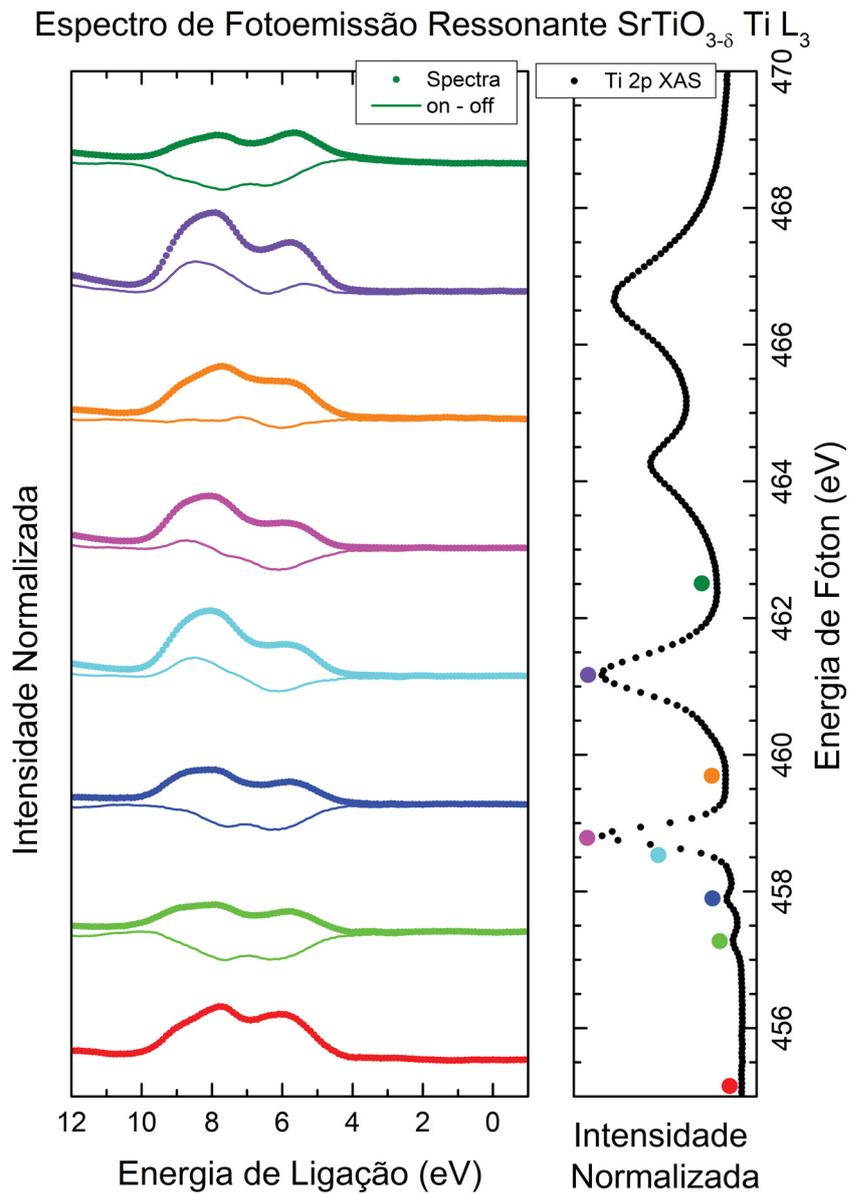


Figura 4.24: Espectros de fotoemissão ressonante em amostras monocristalinas de $\text{SrTiO}_{3-\delta}$. A diferença nesses espectros quando comparado com os espectros da figura 4.23, que apresenta concentração de vacâncias diferente, indica que a hibridização entre o Ti e O é dependente da concentração de vacâncias.

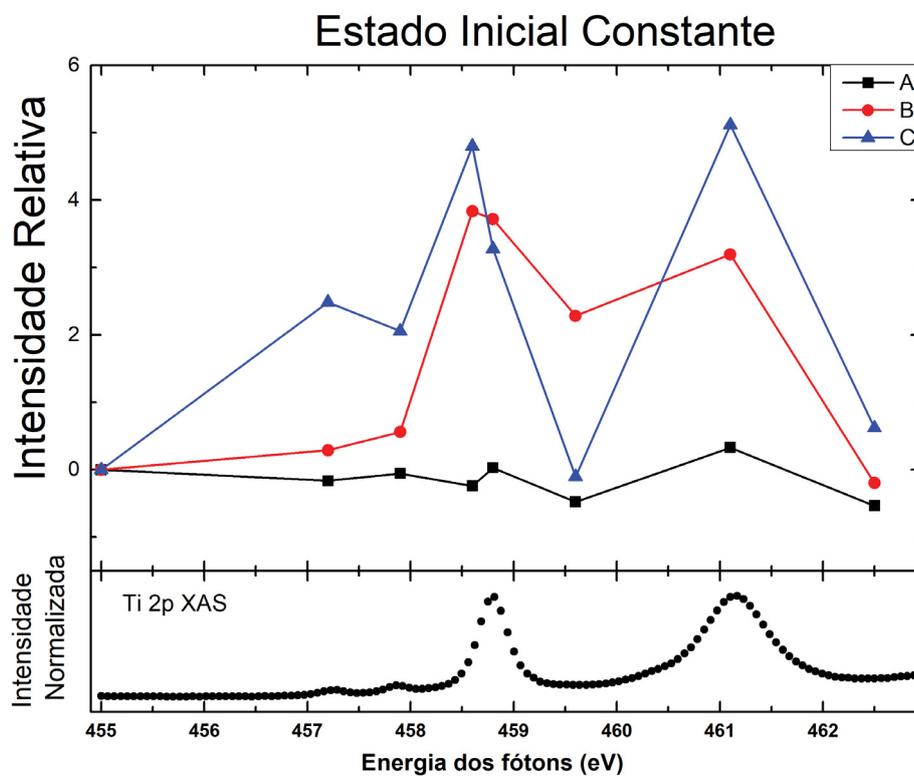


Figura 4.25: Espectroscopia de estado inicial constante. As estruturas A, B e C referem-se as estruturas presentes nos espectros da figura 4.23. Esse gráfico mostra a evolução da área dessas estruturas conforme muda a energia da radiação incidente.

5 CONCLUSÃO

Foram feitos cálculos para simular a estrutura eletrônica do $SrTiO_{3-\delta}$ para diferentes concentrações de vacâncias de oxigênio, variando de $\delta = 0,084$ a 1, no regime diluído de vacâncias. Ao contrário de alguns estudos presentes na literatura, os cálculos realizados para este trabalho indicam que somente algumas concentrações de vacâncias de oxigênio levam a um ordenamento magnético. Além disso, esses cálculos mostraram que o momento magnético, neste caso, está principalmente localizado nos átomos de titânio perto das vacâncias de oxigênio. Comparando cálculos com e sem otimização das posições dos átomos, foi possível concluir que existe uma distorção cristalina causada pela introdução da vacância de oxigênio, que é responsável pela ausência das propriedades magnéticas para certas concentrações de vacâncias de oxigênio no $SrTiO_{3-\delta}$.

Apesar de que, para certas concentrações de vacâncias, no regime diluído, o composto $SrTiO_{3-\delta}$ não apresenta ordenamento magnético, cálculos de DFT realizados neste trabalho explorando o efeito da interação entre as vacâncias de oxigênio mostram que essa interação pode ser a responsável pelas propriedades magnéticas deste composto, conforme mostram dados experimentais presentes na literatura. Por meio destes cálculos, também foi analisado o efeito de uma pressão externa nas configurações de vacâncias de oxigênio. Esses resultados indicam que a pressão externa pode ser um mecanismo para a manipulação das propriedades físicas deste material, via mudança nas configurações de vacâncias, as quais apresentaram distintas densidades de estados, indicando, assim, propriedades físicas distintas. Além disso, os cálculos também indicam que mais de uma configuração de vacâncias pode contribuir para as propriedades termodinâmicas deste material, dado que a energia relativa entre as diferentes configurações de vacâncias pode ser menor que a energia térmica a temperatura ambiente.

Medidas de fotoemissão realizadas em amostras monocristalinas de $SrTiO_{3-\delta}$ indicam que a banda de valência do STO é sensível à concentração de vacâncias, assim como, para certas concentrações, existe anisotropia nas ligações químicas. Medidas de fotoemissão ressonante indicam que existe uma hibridização entre o titânio e o oxigênio neste material. Essas medidas indicam que essa hibridização é sensível também à concentração de vacâncias. Os resultados de PES e RPES mostram que existe uma mudança na valência em partes dos átomos de titânio, de +4 para +3, devido à introdução de vacâncias. Além disso, esses experimentos indicam que a quantidade de Ti +3 também é sensível à concentração de vacâncias, além desses estados estarem principalmente localizados no final da banda de valência.

REFERÊNCIAS

- [1] Elbio Dagotto. Complexity in Strongly Correlated Electronic Systems. *Science*, 309(257):257–262, 2005.
- [2] Koichi Momma and Fujio Izumi. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(0):1272–1276, 1998.
- [3] Introduction to crystal field theory. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Modules_and_Websites_\(Inorganic_Chemistry\)/Crystal_Field_Theory/Introduction_to_Crystal_Field_Theory](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Modules_and_Websites_(Inorganic_Chemistry)/Crystal_Field_Theory/Introduction_to_Crystal_Field_Theory), 2019. Acessado em 27/08/2020.
- [4] Trabelsi, H. Bejar, M.; Dhahri, E., Graça M.P.F, Djermouni M., and A. Zaoui. Evaluation of the relationship between the magnetism and the optical properties in $SrTiO_{3-\delta}$ defective systems: Experimental and theoretical studies. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 478(0):175–186, 2019.
- [5] Lattice structure of crystals. <https://www.coursehero.com/sg/general-chemistry/lattice-structure-of-crystals/>, 2020. Acessado em 23/09/2020.
- [6] Heng-Rui Liu, Ji-Hui Yang, Yue-Yu Zhang, Shiyu Chen, Aron Walsh, Hongjun Xiang, Xingao Gong, and Su-Huai Wei. Prediction of $(TiO_2)_x(Cu_2O)_y$ alloys for efficient photoelectrochemical water splitting. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(1):1778–1781, 2013.
- [7] Viviane Stoeberl. *Electronic Structure of 4d Transition Metal Oxides: The Application of RPES and Cooper Minimum Techniques*. PhD thesis, UFPR - Universidade Federal do Paraná, Curitiba - Paraná, July 2020.
- [8] Desconhecido. Spin polarization and ferromagnetic half-metals. <https://www.nims.go.jp/mmu/tutorials/halfmetal.html>, 2011. Acessado em 26/09/2020.
- [9] Stefan Hufner. *Photoelectron Spectroscopy, third edition*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 2003.
- [10] Baiqing Lv, Tian Qian, and Hong Ding. Angle-resolved photoemission spectroscopy and its application to topological materials. *Nature Reviews Physics*, 1(1):609–626, 2019.
- [11] John Evans. *X-Ray Absorption Spectroscopy*. Wiley, 2017.
- [12] Frank de Groot. *Core Level Spectroscopy of Solids*. CRC Press, 2008.
- [13] J. Ghijsen, L. H. Tjeng, H. Eskes, G. A. Sawatzky, and R. L. London. Resonant photoemission study of the electronic structure of CuO and Cu_2O . *Physics Review B*, 42(4):2268–2274, 1990.

- [14] Rodrigo José Ocheskoski Mossanek. *Estrutura Eletrônica e Transições de Fase Metal-Isolante em Óxidos de Vanádio*. PhD thesis, UFPR - Universidade Federal do Paraná, Curitiba - Paraná, 2010.
- [15] Daniel I. Khomskii. *Transition Metal Compounds*. Cambridge University Press, 2014.
- [16] IR.W.Powell and R.P.Tye. The thermal and electrical conductivity of titanium and its alloys. *Journal of Less Common Metals*, 3(3):226–223, 1961.
- [17] M.A.Afifi, M.M.Abdel-Aziz, I.S.Yahia, M.Fadel, and L.A.Wahabb. Transport properties of polycrystalline TiO₂ and Ti₂O₃ as semiconducting oxides. *Journal of Alloys and Compounds*, 455(1):92–97, 2008.
- [18] H.Sato, K.Tsuji, K.Yoshikawa, Y.Tezuka, S.Nishimoto, M.Higashi, F.Iga, M.Tsubota, M.Takemura, T.Takabatake, and M.Taniguchia. Ti 2p soft X-ray emission spectroscopy of Ti₂O₃. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 156(0):365–368, 2007.
- [19] Karl Sandeman, Claire Hopwood, David Brook, and Lianne Sallows. Ferromagnetic materials. <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ferromagnetic/printall.php>, 2008. Acessado em 29/01/2021.
- [20] Gareth L. Nealon, Bertrand Donnio, Romain Greget, Jean-Paul Kappler, Emmanuel Terazzi, and Jean-Louis Gallani. Magnetism in gold nanoparticles. *Nanoscale*, 4(17):5244–5258, 2012.
- [21] Haiying He, Zhihao Yang, Yonghang Xu, Andrew T. Smith, Guangguang Yang, and Luyi Sun. Perovskite oxides as transparent semiconductors: a review. *Nano Convergence*, 7(32):1–4, 2020.
- [22] Kurt Nassau. *The Physics and Chemistry of Color - The Fifteen Causes of Color*. Wiley-Interscience, 1983.
- [23] B. I. Shklovskki and A. L. Efros. *Electronic Properties of Doped Semiconductors*. Springer, 1984.
- [24] Q. Zhou, Z. Fang, J. Li, and M. Wang. Applications of TiO₂ nanotube arrays in environmental and energy fields. *Microporous and Mesoporous Materials*, 202:22–35, 2015.
- [25] Efthimios Kaxiras. *Atomic and Electronic Structure of Solids*. Cambridge University Press, 2003.
- [26] C. Benthem, k.; Elsässer and R. H. French. Bulk electronic structure of SrTiO₃: Experiment and theory. *Journal of Applied Physics*, 90(12):6156–6164, 2001.
- [27] A. Ohtomo and H. Y. Hwang. A high-mobility electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface. *Nature*, 427(423):423–426, 2004.
- [28] Zoran S. Popovic, Sashi Satpathy, and Richard M. Martin. Origin of the Two-Dimensional Electron Gas Carrier Density at the LaAlO₃ on SrTiO₃ Interface. *Physical Review Letters*, 101(256801):1–4, 2004.
- [29] H. Trabelsi, M. Bejar, E. Dhahri, M. Sajieddine, K. Khirouni, P. R. Prezas, B. M. G. Melo, M. A. Valente, and M. P. F. Graça. Effect of oxygen vacancies on SrTiO₃ electrical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 723(0):894–903, 2017.

- [30] H. Trabelsi, M. Bejar, E. Dhahri, M. Sajieddine, M. A. Valente, and A. Zaoui. Effect of the oxygen deficiencies creation on the suppression of the diamagnetic behavior of $SrTiO_3$ compound. *Journal of Alloys and Compounds*, 680(0):560–564, 2016.
- [31] C. C. Wang, C. M. Lei, G. J. Wang, X. H. Sun, T. Li, H. Wang S. G. Huang, , and Y. D. Li. Oxygen-vacancy-related dielectric relaxations in $SrTiO_3$ at high temperatures. *Journal of Applied Physics*, 113(094103):1–9, 2013.
- [32] W. Jiang, M. Noman, Y. M. Lu, Bain, J. A. Salvador, and M. Skowronski. Mobility of oxygen vacancy in $SrTiO_3$ and its implications for oxygen-migration-based resistance switching. *Journal of Applied Physics*, 110(0):034509–034509–8, 2011.
- [33] D. D. Sarma and N. Shanti. Electronic structure of electron doped $SrTiO_3$: $SrTiO_{3-\delta}$ and $Sr_{1-x}La_xTiO_3$. *Physical Review B*, 57(4):2153–2157, 1998.
- [34] M.; Kwasniewski A. Schmidbauer and Schwarzkop J. High-precision absolute lattice parameter determination of $SrTiO_3$, $DyScO_3$ and $NdGaO_3$ single crystals. *Acta Crystallographica Section B*, 68(0):8–14, 2012.
- [35] M. Wu, Houlin L. Xin., J. O. Wang, X. J. Li, X. B. Yuan, H. Zeng, J. Zheng, and H. Q. Wang. Investigation of the multiplet features of $SrTiO_3$ in X-ray absorption spectra based on configuration interaction calculations. *Journal of Synchrotron Radiation*, 25(0):777–784, 2018.
- [36] A. E. Bocquet, T. Mizokawa, A. Fijimori, S. R. Barman, K. Maiti, D. D. Sarma, and M. Onoda Y. Tokura. Electronic structure of early 3d-transition-metal oxides by analysis of the 2p core-level photoemission spectra. *Physical Review B*, 53(3):1161–1170, 1995.
- [37] T. Higuchi, T. Tsukamoto, N. Sata, M. Ishigame, Y. Tezuka, and S. Shin. Electronic structure of p-type $SrTiO_3$ by photoemission spectroscopy. *Physical Review B*, 73(12):6978–6983, 1998.
- [38] W. Luo, W. Duan, and M. Cohen S. Louie. Structural and electronic properties of n-doped and p-doped $SrTiO_3$. *Physical Review B*, 70(214109):1–8, 2004.
- [39] Zhang Y., Hu J., C. Ensi, L. Sun, , and Hongwei Q. Vacancy induced magnetism in $SrTiO_3$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324(0):1770–1775, 2012.
- [40] J. M. Florez, S.P. Ong, M.C. Onbasli, G. F. Dionne, P. Vargas, G. Ceder, and C.A. Ross. First principle prediction of vacancy-induced magnetism in non-magnetic perovskite $SrTiO_3$. *Applied Physics Letters*, 100(0):252904–252904–5, 2012.
- [41] O. Bidault, P. Goux, M. Kchikech, M. Belkaoumi, and M. Maglione. Space-charge relaxation in perovskites. *Physical Review B*, 49(12):7868–7863, 1994.
- [42] J. U Rahman, W. H. Nam, N. V Du, G. Rahman, A. U. Rahman, W. H. Shin, W. Seo, and S. Lee M. Kim. Oxygen Vacancy revived phonon-glass electron-crystal in $SrTiO_3$. *Journal of Applied Physics*, 90(12):6156–6164, 2001.
- [43] P. A. Cox. *The Electronic Structure And Chemistry Of Solids*. Oxford Science Publications, 1987.

- [44] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics, eighth edition*. John Wiley and Sons, Inc, 2005.
- [45] Felix Bloch. Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. *Zeitschrift für Physik*, 1(52):609–626, 1929.
- [46] Bart Van Zeghbroech. Principles of semiconductor devices. http://ecee.colorado.edu/~bart/book/book/chapter4/ch4_6.htm, 2011. Acessado em 25/01/2021.
- [47] Klaus Capelle. A bird’s-Eye View of Density-Functional Theory. *Brazilian Journal of Physics*, 36(4A):1318–1341, 2006.
- [48] John C. Lindon. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. Academic Press, 2000.
- [49] K. T. Hecht. *Quantum Mechanics*. Springer, 2000.
- [50] S. Cottenier. *Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods a step-by-step introduction*. Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium, ISBN 90-807215-1-4 (pode ser encontrado em http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks), 2002.
- [51] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Physics Review*, 136(3B):864–871, 1964.
- [52] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross. *Density Functional Theory - An Approach to the Quantum Many-Body Problem*. Springer-Verlag, 2002.
- [53] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physics Review*, 140(4A):1133–1138, 1965.
- [54] Atilla Szabo and Neil S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, 1989.
- [55] John P. Perdew, Adrienn Ruzsinszky, Gábor I. Csonka, Oleg A. Vydrov, Gustavo E. Scuseria, and Lucian A. Constantin. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Physics Review Letters*, 100(136406):1–4, 2008.
- [56] Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Fabien Tran, Robert Laskowski, Georg K. H. Madsen, , and Laurence D. Marks. WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids. *The journal of Chemical Physics*, 152(074101):1–31, 2020.
- [57] J.J. Sakurai. *Advanced Quantum Mechanics*. Addison-Wesley, 1967.
- [58] U. Fano. Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts. *Physical Review*, 124(6):00, 1961.
- [59] L. Li, G. Zhang, J. Li, D. Chen, Z. Cheng, and Y. Wang. Electric field induced two-dimensional electron gas and magnetism in $LaFeO_3/SrTiO_3$ heterostructures. *Applied Surface Science*, 471(0):185–195, 2018.
- [60] S. Kacimi M. Djermouni, A. Zaoui and B. Bouhafs. Vacancy defects in strotium titanate: Ab initio calculation. *Computational Materials Science*, 49(0):904–909, 2010.