

Tese apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Física. Área de Física Atômica e Molecular.

Cleiton Almeida Ataide

**COMBINAÇÃO DE MÉTODO ESTATÍSTICO E
APROXIMAÇÃO DE QUASE PARTÍCULA NO
ESTUDO DO ÓXIDO DE ZINCO E MATERIAIS
RELACIONADOS.**

Tese aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:



Prof. Dr. Marcelo Marques

Orientador

Prof. Dr. Luiz Carlos Sandoval Góes
Pró-Reitor de Pós-Graduação e Pesquisa

Campo Montenegro
São José dos Campos, SP - Brasil
2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Divisão de Informação e Documentação

Ataide, Cleiton Almeida

Combinação de método estatístico e aproximação de quase partícula no estudo do óxido de Zinco e materiais relacionados / Cleiton Almeida Ataide.

São José dos Campos, 2016.

126f.

Tese de Doutorado – Curso de Física. Área de Física Atômica e Molecular – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2016. Orientador: Prof. Dr. Marcelo Marques.

1. Óxidos de zinco. 2. Teoria de densidade funcional. 3. Dispositivos optoeletrônicos. 4. Óxidos de magnésio. 5. Ligas. 6. Física. I. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. II. Título.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ATAIDE, Cleiton Almeida. **Combinação de método estatístico e aproximação de quase partícula no estudo do óxido de Zinco e materiais relacionados**. 2016. 126f. Tese de Doutorado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Cleiton Almeida Ataide

TÍTULO DO TRABALHO: Combinação de método estatístico e aproximação de quase partícula no estudo do óxido de Zinco e materiais relacionados.

TIPO DO TRABALHO/ANO: Tese / 2016

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta tese e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta tese pode ser reproduzida sem a autorização do autor.

Cleiton Almeida Ataide
Rua H9A, 604, Campus do CTA
12.228-610 – São José dos Campos–SP

COMBINAÇÃO DE MÉTODO ESTATÍSTICO E APROXIMAÇÃO DE QUASE PARTÍCULA NO ESTUDO DO ÓXIDO DE ZINCO E MATERIAIS RELACIONADOS

Cleiton Almeida Ataide

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Francisco Bolivar Correto Machado	Presidente	-	ITA
Prof. Dr. Marcelo Marques	Orientador	-	ITA
Prof. Dr. Douglas Marcel Gonçalves Leite	Membro Interno	-	ITA
Prof. Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno	Membro Externo	-	UFBA
Prof. Dr. Pedro Paulo de Mello Venezuela	Membro Externo	-	UFF

Inicialmente à Deus, por ter me conduzido nesta trajetória, e aos amores de minha vida: minha esposa Sandra e meus filhos Juliana, Cleiton Junior e Leonardo.

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcelo Marques, pelas inúmeras horas de ensinamento e aprendizado sobre ciência, sem as quais este trabalho não seria possível.

Ao Instituto de Controle do Espaço Aéreo, nas pessoas dos Cel Av Ricardo Barion, Cel Av Leandro Costa de Andrade, Cel Av Manoel Araujo da Costa Junior, Ten Cel Esp Met Carlos Alberto Ferreira Gisler e Ten Cel Av Alexandre de Barros Barreto, que tornaram possível esse sonho me liberando para que eu pudesse assistir as aulas no ITA.

Ao Grupo de Materiais Semicondutores e Nanotecnologia do ITA, nas pessoas da Prof. Dra. Lara Kühn Teles e Prof. Dr. Ronaldo Rodrigues Pelá pelo suporte e incentivo a mim dispensados, bem como a todos os estudantes do grupo pelo suporte e incentivo vividos neste ambiente profícuo para o desenvolvimento pessoal.

*"If I have seen farther than others,
it is because I stood on the shoulders of giants."*

— SIR ISAAC NEWTON

Resumo

Nos dias atuais, a simulação *ab initio* de materiais com aplicação da Teoria do Funcional da Densidade tem sua importância muito além de ciência básica. Embora já reconhecida como uma ferramenta muito poderosa, possui algumas importantes limitações como o tamanho e a complexidades dos sistemas e o cálculo de excitações. Neste trabalho procuramos abordar algumas dessas limitações com o desenvolvimento original de um novo esquema para a correção aproximada de quase partícula para cálculo de estados excitados de materiais *bulk* como o ZnO e CdO e baseado na teoria LDA-1/2. Esse novo esquema é aplicado no estudo do ZnO, CdO e MgO cristalizando em estruturas de *rocksalt*, wurtzita e *zinblendes*. Estes compostos possuem um grande potencial para serem aplicados em muitas tecnologias como por exemplo dispositivos optoeletrônicos, mas apresentam ao mesmo tempo uma estrutura de banda muito difícil de ser descrita teoricamente. Exceto pelo MgO, no qual o método LDA-1/2 convencional é empregado por meio de um potencial de auto-energia (V_S), as bandas d do ZnO e CdO são tratadas através de uma amplitude aumentada (A) para modular a auto-energia V_S dos estados d para colocá-los próximos da posição experimental. O novo esquema LDA+A-1/2 é aplicado para calcular estruturas de banda e densidade eletrônica de estados de ZnO e CdO. Comparamos os resultados com aqueles de cálculos mais sofisticados e experimentos. Demonstramos que este novo método atinge resultados comparáveis aos métodos do estado-da-arte, abrindo uma porta para estudar sistemas mais complexos (como ligas, heteroestruturas, etc.) com esses compostos à um custo similar ao do LDA, o que é efetivamente realizado neste trabalho no caso das ligas CdZnO e MgZnO nas fases *rocksalt* e wurtzita. Para isso utilizamos a combinação de um método mais rigoroso (GQCA) para o tratamento estatístico de ligas pseudo-binárias, com a aplicação da correção +A-1/2 ao funcional AM05, a qual apresentou resultados semelhantes aos resultados LDA. Essa combinação demonstrou ser muito eficiente para reproduzir os resultados experimentais das propriedades estruturais e eletrônicas das ligas analisadas, bem como produz resultados bem coerentes para as propriedades termodinâmicas, explicando a diferença de mecanismos de misturas das ligas com Cádmio das ligas com Magnésio. Esta metodologia para o tratamento estatístico mais rigoroso é estendida, originalmente, para o caso das ligas quaternárias do tipo $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$, com uma aplicação preliminar deste modelo realizada para a liga InAlSbAs.

Abstract

Nowadays, the simulation of materials and systems with application of the Density Functional Theory has its importance beyond the basic science. Despite of it be a very powerful tool, it has some important limitations such as the size and complexity of systems and the calculation of excitations. In this work, we try to address some of these limitations with the development of a new approximate correction scheme, named as LDA+ A -1/2, for the calculation of excited states of bulk materials such as ZnO and CdO, based on the theory LDA-1/2. This new scheme is applied to the ZnO, CdO and MgO oxides crystallizing in structures of rocksalt, wurtzite and zincblende. Whereas in MgO calculations, the conventional LDA-1/2 method is employed through a self-energy potential (V_S), the shallow d bands in ZnO and CdO are treated through an increased amplitude (A) of V_S to modulate the self-energy of the d states to place them in the quasiparticle position. The LDA+ A -1/2 scheme is applied to calculate band structures and electronic density of states of ZnO and CdO. We compare the results with those of more sophisticated quasiparticle calculations and experiments. We demonstrate that this new LDA+ A -1/2 method reaches accuracy comparable to the state-of-art methods, opening the door to study more complex systems (such as alloys, heterostructures, etc.) containing shallow core electrons to the prize of LDA studies. Which is effectively, accomplished in this work, in the case of the CdZnO and MgZnO alloys in the rocksalt and wurtzite phases. For this we use the combination of a more stringent method for the statistical treatment of pseudo-binary alloys (GQCA), with the application of the correction + A -1/2 applied to the functional AM05. This combination proved to be very efficient to reproduce the experimental results of the structural and electronic properties of these alloys analyzed, as well as to produce consistent results for the thermodynamic properties, explaining the different mechanisms of alloying ZnO with Magnesium and with Cadmium. Finally, this methodology for the more stringent statistical treatment is, originally, extended for the case of quaternary alloys of type $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$, with a preliminary application of this model performed for the InAlSbAs alloy.

Lista de Figuras

FIGURA 1.1 – Heteroestrutura de um LED proposta em (PANDEY <i>et al.</i> , 2013) baseados em ligas de óxidos.	24
FIGURA 1.2 – Proposta de Célula Solar do NRL (PARRY, 2013).	25
FIGURA 2.1 – Explicação de como se relaciona o <i>band gap</i> com o potencial de ionização e eletroafinidade.	36
FIGURA 2.2 – Função de recorte $\theta(\vec{r}, CUT)$ para varios valores de n	39
FIGURA 2.3 – Comparação entre o <i>gap</i> calculado (LDA e LDA-1/2) com valor experimental de diversos semicondutores. A linha tracejada corresponde ao cálculo perfeito, isto é, quando o valor teórico corresponde ao experimental. Figura retirada de (FERREIRA <i>et al.</i> , 2008).	40
FIGURA 2.4 – Exemplo de construção do diagrama de fase da liga $A_xB_{1-x}C$ através da variação de sua energia livre de mistura $\Delta F(x, T)$ com a temperatura.	43
FIGURA 2.5 – Célula primitiva de um <i>cluster</i> para uma rede quadrada com 4 átomos na base, com um exemplo da configuração 0210, com dois átomos A nas posições 1 e 4, um átomo B na posição 3 e um átomo C na posição 2. Este tipo de configuração é do tipo 211, pois possui dois átomos do tipo A, um do tipo B e um do tipo C.	47
FIGURA 2.6 – Exemplo de aplicação das operações de simetria na configuração 0012.	51
FIGURA 2.7 – Exemplo de aplicação das operações de simetria na configuração 0120.	51
FIGURA 3.1 – Variação da amplitude A com a posição dos estados d , em relação ao TBV, para o ZnO WZ.	56

- FIGURA 3.2 – Caráter orbital das bandas de valência para o (a) CdO RS e (b) ZnO WZ. Na parte superior é apresentado o caráter LDA e na parte inferior o caráter LDA+A-1/2. O caráter p é representado em amarelo e o d em magenta 58
- FIGURA 3.3 – *Gap* de energia vs CUT para o ZnO WZ. A correção do potencial foi obtida após a correção do orbital d do cátion Zn dentro da metodologia LDA+A-1/2. 59
- FIGURA 3.4 – Representação esquemática da banda de condução (BC), em vermelho, da banda de valência (BV), em azul, e da banda d , em preto, para o ZnO and CdO. A referência de energia, nos três casos, é o TBV. O caso (a) representa o cálculo LDA, (b) a correção da banda d com o variação da amplitude A e (c) a correção completa, com a aplicação da receita padrão do LDA-1/2. 60
- FIGURA 3.5 – Estrutura de bandas LDA+A-1/2 WZ para (a) ZnO, (b) CdO. Estrutura de bandas LDA-1/2 WZ para (c) o MgO. Os parâmetros spin-órbita (SO) e campo do cristal (CF) são claculados usando o modelo quase-cúbico no caso do ZnO e CdO. (a) ZnO: $\Delta_{CF} = 35,1$ meV e $\Delta_{SO} = -0,7$ meV. (b) CdO: $\Delta_{CF} = 53,8$ meV e $\Delta_{SO} = -33,1$ meV. (c) MgO: $\Delta_{SO} = 23,1$ meV. 62
- FIGURA 3.6 – Comparação entre a DOS total LDA+A-1/2 (vermelho), a DOS $G_0W_0@HSE03$ (azul) e resultados XPS (preto) para o ZnO WZ, na região Zn3*d* (a) e O2*p* (b) das bandas de valência. Dados Exp. e DOS $G_0W_0@HSE03$ foram extraídos de (KING *et al.*, 2009). O TBV foi adotado como referência de energia. 63
- FIGURA 3.7 – Comparação entre a estrutura de banda LDA+A-1/2 WZ do ZnO (azul) and resultados ARPES (preto). Os dados Exp. foram extraídos de (MORKOÇ; ÖZGÜR, 2008). 64
- FIGURA 3.8 – Estrutura de bandas LDA+A-1/2 RS para (a) ZnO: $\Delta_{SO} = 48,0$ meV, (b) CdO: $\Delta_{SO} = 68,0$ meV. Estrutura de banda LDA-1/2 RS para (c) MgO: $\Delta_{SO} = 37,8$ meV. 68
- FIGURA 3.9 – Comparação entre a DOS total LDA+A-1/2 (vermelho), a DOS $G_0W_0@HSE03$ (azul) e resultados XPS (preto) para o CdO RS, na região das bandas Cd4*d* (a) e na região das bandas O2*p* (b) da valência. (c) DOS total LDA-1/2 (vermelho), a DOS $G_0W_0@HSE03$ (azul) e resultados XPS (preto) para o MgO RS, na região O2*p* das bandas de valência. Os dados Exp. e $G_0W_0@HSE03$ foram extraídos de (KING *et al.*, 2009). O TBV foi adotado como referência de energia. 69

- FIGURA 3.10 – Estrutura de bandas LDA+ A -1/2 ZB para (a) ZnO: $\Delta_{SO} = 2,1$ meV, (b) CdO: $\Delta_{SO} = -28,1$ meV. Estrutura de banda LDA-1/2 ZB para (c) MgO: $\Delta_{SO} = 34,0$ meV. 71
- FIGURA 4.1 – Ilustração de um *cluster* com 16 átomos na estrutura RS. As esferas azuis representam átomos de Zn, que serão substituídos por átomos de Cd ou Mg. As esferas vermelhas representam os átomos de O. . . 74
- FIGURA 4.2 – Ilustração de um *cluster* com 22 átomos na estrutura WZ. As esferas azuis representam átomos de Zn, que serão substituídos por átomos de Cd ou Mg. As esferas vermelhas representam os átomos de O. . . 75
- FIGURA 4.3 – Parâmetro de rede a (em Å) em função da fração molar x de Cd na liga CdZnO RS. A linha em vermelho representa a curva GQCA+AM05 para o valor de a . A área hachurada identifica a região de \pm um desvio padrão em relação a curva em vermelho. [1] valores dos parâmetros de rede das 16 configurações apresentados na Tab. 4.2. [2] (MILOUA *et al.*, 2007), [3] (ZAOUI *et al.*, 2010), [4] (ISHIHARA *et al.*, 2006) e [5] (MAKINO *et al.*, 2001). A temperatura utilizada no GQCA foi de 600 K. 78
- FIGURA 4.4 – Parâmetros de rede a e c (em Å) em função da concentração de Cd na liga CdZnO WZ. A linha em vermelho, na parte inferior, representa a curva GQCA+AM05 do parâmetro a ; a curva na parte superior, representa o parâmetro c . A área hachurada identifica a região de \pm um desvio padrão em relação as curvas em vermelho. [1] valores dos parâmetros das 22 configurações apresentados na Tab. 4.3. Resultados experimentais para comparação: [2] (MAKINO *et al.*, 2001), [3] (MORKOÇ; ÖZGÜR, 2008) e [4] (LANGE *et al.*, 2012). A temperatura utilizada no GQCA foi de 600 K. 79
- FIGURA 4.5 – *Gap* de energia direto, $E_g(\Gamma - \Gamma)$, e indireto, $E_g(\Gamma - L)$, em função da concentração de Cd para a liga CdZnO RS. A curva em vermelho se refere à $E_g(\Gamma - L)$ e a em azul à $E_g(\Gamma - \Gamma)$. A área hachurada identifica a região de \pm um desvio padrão em relação as curvas em vermelho e em azul. [1] e [2] representam os valores de *gap* obtidos para as 16 configurações na Tab. 4.2. [3] resultados GQCA+GW@HSE em (SCHLEIFE *et al.*, 2011). [4] (MAKINO *et al.*, 2001) e [5] (LANGE *et al.*, 2012). A temperatura utilizada no GQCA foi de 600 K. 80

- FIGURA 4.6 – *Gap* de energia direto, $E_g(\Gamma - \Gamma)$, em função da concentração de Cd para a liga CdZnO WZ. A curva em vermelho se refere ao resultado GQCA+AM05+A-1/2. A área hachurada identifica a região de \pm um desvio padrão em relação a curva em vermelho. [1] valores de *gap* obtidos para as 22 configurações na Tab. 4.3. [2] resultados GQCA+GW@HSE em (SCHLEIFE *et al.*, 2011). Outros resultados experimentais para comparação (PL): [3] (SHIGEMORI *et al.*, 2004) e [4] (MAKINO *et al.*, 2001). [5] resultados de (SHIGEMORI *et al.*, 2004) e [6] os de (VENKATACHALAPATHY *et al.*, 2011). A temperatura utilizada no GQCA foi de 600 K. 81
- FIGURA 4.7 – Energia livre de mistura por par de átomos da liga CdZnO WZ para vários valores de temperatura 82
- FIGURA 4.8 – Energia livre de mistura por par de átomos da liga CdZnO RS para vários valores de temperatura 83
- FIGURA 4.9 – Curvas binodal (azul e vermelho) e spinodal (preto) para a liga CdZnO nas estruturas RS e WZ. A faixa em cinza representa a faixa de crescimento da liga na fase WZ. 84
- FIGURA 4.10 – Curva de estabilidade das fases WZ e RS para a liga CdZnO em função da temperatura e da concentração de Cd. 85
- FIGURA 4.11 – Parâmetro de rede a (em Å) em função da fração molar y de Mg na liga MgZnO RS. A linha em azul representa a curva GQCA+AM05 para o valor de a . A área hachurada identifica a região de \pm um desvio padrão em relação a curva em azul. [1] valores dos parâmetros de rede das 16 configurações apresentados na Tab. 4.3. [2] resultados de (KOIKE *et al.*, 2005), [3] (MORKOÇ; ÖZGÜR, 2008), [4] (BUNDESMANN *et al.*, 2002) e [5] (TAKAGI *et al.*, 2003). A temperatura utilizada no GQCA foi de 800 K. 88
- FIGURA 4.12 – Parâmetros de rede a e c (em Å) em função da concentração de Mg na liga MgZnO WZ. A linha em azul, na parte inferior, representa a curva GQCA+AM05 do parâmetro a ; a curva na parte superior, representa o parâmetro c . A área hachurada identifica a região de \pm um desvio padrão em relação as curvas em azul. [1] valores dos parâmetros de redes das 22 configurações apresentados na Tab. 4.3. Resultados experimentais para comparação: [2] (LAUMER *et al.*, 2013), [3] (MORKOÇ; ÖZGÜR, 2008) e [4] (OHTOMO *et al.*, 2000). A temperatura utilizada no GQCA foi de 800 K. 89

- FIGURA 4.13 – *Band gaps* direto, $E_g(\Gamma - \Gamma)$, e indireto, $E_g(\Gamma - L)$, em função da concentração de Mg para a liga MgZnO RS. A curva em vermelho se refere à $E_g(\Gamma - L)$ e a em azul à $E_g(\Gamma - \Gamma)$. A área hachurada identifica a região de \pm um desvio padrão em relação as curvas em vermelho e em azul. [1] e [2] valores de *gap* obtidos para as 16 configurações na Tab. 4.3. [3] resultados GQCA+GW@HSE em (SCHLEIFE *et al.*, 2011). [4] (ADACHI *et al.*, 2009), [5] (OHTOMO *et al.*, 1998) e [6] (CHEN *et al.*, 2003). A temperatura utilizada no GQCA foi de 800 K. 90
- FIGURA 4.14 – *Band gap* direto, $E_g(\Gamma - \Gamma)$, em função da concentração de Mg para a liga MgZnO WZ. A curva em azul se refere ao resultado GQCA+AM05+A-1/2. A área hachurada identifica a região de \pm um desvio padrão em relação a curva em azul. [1] valores de *gap* obtidos para as 22 configurações na Tab. 4.4. [2] resultados GQCA+GW@HSE em (SCHLEIFE *et al.*, 2011). Outros resultados experimentais são apresentados para comparação: [3] (ADACHI *et al.*, 2009), [4] (OHTOMO *et al.*, 1998) e [5] (CHEN *et al.*, 2003). A temperatura utilizada no GQCA foi de 800 K. 91
- FIGURA 4.15 – Energia livre de mistura por par de átomos da liga MgZnO RS para vários valores de temperatura 92
- FIGURA 4.16 – Energia livre de mistura por par de átomos da liga MgZnO WZ para vários valores de temperatura 93
- FIGURA 4.17 – Curva de estabilidade das fases WZ e RS para a liga MgZnO em função da temperatura e da concentração de Mg. 94
- FIGURA 5.1 – Método iterativo para determinação das probabilidades x_i e y_j 101
- FIGURA 5.2 – Exemplo de uma das 256 configurações simuladas com 8 cátions e 8 ânions. Essa configuração apresenta 2 átomos de In, 6 de Al, 2 de Sb e 6 de As, portanto do tipo (26, 26). 102
- FIGURA 5.3 – Energia Livre de Mistura em eV/par da liga InAlSbAs calculadas nas temperaturas (a) de 500 K; (b) 700 K; 900 K (c) e (d) 1100 K. . 105
- FIGURA 5.4 – Parâmetro de rede, em Å, (a) e *gap* fundamental (LDA), em eV, (b) para a liga InAlSbAs. 105

Lista de Tabelas

TABELA 2.1 – Tabela de degenerescências para rede quadrada com 4 átomos na base	52
TABELA 3.1 – Parâmetros de rede utilizados nos cálculos dos óxidos ZnO, CdO and MgO em Å ou admensional. Os valores em negrito se referem aos resultados obtidos neste trabalho. Os valores experimentais estão expressos entre parênteses.	55
TABELA 3.2 – Análise do caráter orbital no TBV dos métodos LDA e LDA+A para o ZnO, CdO e MgO nas fases WZ, RS e ZB. Todos os valores estão expressos em porcentagem.	57
TABELA 3.3 – Parâmetros A e CUT utilizados nas correções de quase partícula LDA-1/2 e LDA+A-1/2.	59
TABELA 3.4 – Gap direto, $E_g(\Gamma_C - \Gamma_V)$. Largura da região p (parte superior) da banda de valência, W_p . Posição média da banda d medida em relação ao TBV, E_d . Todos os resultados são para a fase WZ, com os valores expressos em eV. Os resultados teóricos estão divididos em Híbrido + GW (colchetes), outras receitas de GW (chaves), Híbrido DFT (parênteses) e outros resultados DFT.	61
TABELA 3.5 – $Gaps$ direto, $E_g(\Gamma_C - \Gamma_V)$ e indireto, $E_g(\Gamma_C - L_V)$. Largura da região p (topo) da banda de valência, W_p . Posição média da banda d medida em relação ao TBV, E_d . Todos os resultados são para a fase RS, com os valores expressos em eV. Os resultados teóricos estão divididos em Híbrido + GW (colchetes), outras receitas de GW (chaves), Híbrido DFT (parênteses) e outros resultados DFT.	65
TABELA 3.6 – Gap direto, $E_g(\Gamma_C - \Gamma_V)$. Largura da região p (parte superior) da banda de valência, W_p . Posição média da banda d medida em relação ao TBV, E_d . Todos os resultados são para a fase ZB, com os valores expressos em eV. Os resultados teóricos estão divididos em GW (chaves) e outros resultados DFT.	70

TABELA 4.1 – Parâmetros A e CUT (em a.u.) utilizados nas correções de quase partícula $AM05-1/2$ e $AM05+A-1/2$,	75
TABELA 4.2 – Degenerescências, parâmetros de rede, $E_g(\Gamma-\Gamma)$, $E_g(\Gamma-L)$ e energia total (ε), para as 16 configurações não equivalentes (<i>clusters</i>) para liga CdZnO na estrutura RS. Os valores das constantes de redes estão expressos em \AA , os valores das energias em eV.	76
TABELA 4.3 – Degenerescências, parâmetros de rede, $E_g(\Gamma-\Gamma)$ e energia total (ε), para as 22 configurações não equivalentes (<i>clusters</i>) para liga CdZnO na estrutura WZ. Os valores das constantes de redes estão expressos em \AA , os valores das energias em eV.	77
TABELA 4.4 – Degenerescências, parâmetros de rede, $E_g(\Gamma-\Gamma)$, $E_g(\Gamma-L)$ e energia total (ε), para as 16 configurações não equivalentes (<i>clusters</i>) para liga MgZnO na estrutura RS. Os valores das constantes de redes estão expressos em \AA , os valores das energias em eV.	86
TABELA 4.5 – Degenerescências, parâmetros de rede, $E_g(\Gamma-\Gamma)$ e energia total (ε), para as 22 configurações não equivalentes (<i>clusters</i>) para liga MgZnO na estrutura WZ. Os valores das constantes de redes estão expressos em \AA , os valores das energias em eV.	87
TABELA 5.1 – Energias totais, ε_{ij} , para as 256 configurações para aplicação do modelo GQCA. Os tipos das redes de cátions e ânions estão apresentados nas margens da tabela. Todas a energias aqui são negativas e estão expressas em eV.	102
TABELA 5.2 – Parâmetro de rede, a_{ij} , das 256 configurações simuladas para a liga InAlSbAs. Todos os valores estão expressos em \AA	103
TABELA 5.3 – Gaps de energia, E_g , das 256 configurações simuladas para a liga InAlSbAs. Os valores estão expressos em eV	104

Lista de Abreviaturas e Siglas

BZ	<i>Brilouin Zone</i> (Zona de Brillouin)
CVD	<i>Chemical Vapour Deposition</i> (Deposição de Vapor Químico)
DFT	<i>Density Functional Theory</i> (Teoria do Funcional da Densidade)
FBC	Fundo da banda de condução
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i> (Aproximação do Gradiente Generalizado)
GMSN	Grupo de Materiais Semicondutores e Nanotecnologia
GQCA	<i>Generalized Quasi Chemical Approximation</i> (Aproximação Quase Química Generalizada)
LDA	<i>Local Density Approximation</i> (Aproximação da Densidade Local)
MBE	<i>Molecular Beam Epitaxy</i> (Epitaxia por Feixe Molecular)
PAW	<i>Projector Augmented Waves</i> (Ondas Aumentadas Projetoras)
PLD	<i>Pulsed Laser Decomposition</i> (Decomposição por Laser Pulsado)
REBE	<i>Reactive Electron Beam Evaporation</i> (Evaporação por Feixe Reativo de Elétrons)
RS	<i>rocksalt</i> (Cloreto de Sódio)
TTS	Técnica de Transição de Slater
UV	Ultravioleta
VASP	<i>Vienna Ab-initio Simulation Package</i>
WZ	Wurtzita
XPS	<i>X-ray Photoemission Spectroscopy</i> (Espectroscopia por Fotoemissão de raios-X)
ZB	<i>Zinblende</i> (Sulfeto de Zinco)

Sumário

1	INTRODUÇÃO	19
2	TEORIA	26
2.1	Teoria do Funcional da Densidade	26
2.1.1	Aproximação da Densidade Local – LDA	30
2.1.2	Aproximação de Gradiente Generalizada – GGA	30
2.1.3	Resolvendo as equações de Kohn-Sham num cristal	32
2.1.4	Método PAW (<i>Projector Augmented-Wave</i>)	32
2.2	Método LDA–1/2	34
2.3	Termodinâmica de ligas pseudo-binárias do tipo $A_xB_{1-x}C$	40
2.3.1	Estabilidade termodinâmica e decomposição de fase	41
2.3.2	Expansão em <i>clusters</i>	42
2.3.3	Aproximação quase química generalizada - GQCA	44
2.4	Identificação de <i>clusters</i> e cálculo das degenerescências	46
3	ÓXIDOS DE ZINCO, CÁDMIO E MAGNÉSIO	53
3.1	Metodologia de cálculo	53
3.2	Parâmetro de redes	54
3.3	Aplicação do LDA-1/2 e LDA+A-1/2	54
3.4	Estrutura wurtzita	60
3.5	Estrutura <i>rocksalt</i>	64
3.6	Estrutura <i>zincblende</i>	68
3.7	Comentários gerais	71

4	LIGAS DE ÓXIDOS	73
4.1	Liga $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$	74
4.1.1	Propriedades estruturais	76
4.1.2	Propriedades eletrônicas	78
4.1.3	Propriedades termodinâmicas	81
4.2	Liga $\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$	84
4.2.1	Propriedades estruturais	85
4.2.2	Propriedades eletrônicas	87
4.2.3	Propriedades termodinâmicas	89
4.3	Comentários gerais	91
5	MODELO GQCA PARA LIGAS DO TIPO $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}_y\text{D}_{1-y}$	95
5.1	Aplicação do Modelo	101
6	CONCLUSÃO	106
	REFERÊNCIAS	108
	ANEXO A – TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS	125
	ANEXO A – ARTIGOS SUBMETIDOS E ACEITOS	126

1 Introdução

Nos dias atuais, a simulação *ab initio* de materiais e sistemas, em especial as que usam a Teoria do Funcional da Densidade (TFD) (HOHENBERG; KOHN, 1964), tem sua importância muito além de ciência básica. A DFT pode ser considerada a melhor aproximação da Mecânica Quântica convencional para se investigar a estrutura eletrônica (principalmente o estado fundamental) de sistemas de muitos corpos, em particular átomos, moléculas e também sólidos, fato que pode ser comprovado em razão da maioria absoluta dos cálculos de estrutura eletrônica em sólidos usarem esta teoria. Podemos dizer que simulações *ab initio*, usando a DFT, tem se tornado uma prática industrial com um aumento do seu impacto já bem estabelecidos (WIMMER, 2008). Com esta abordagem, podemos prever as potenciais propriedades de novos compostos e sistemas, bem como construir modelos teóricos mais sofisticados para comparação direta com os experimentos. Com o advento da nanotecnologia, a importância desse tipo de simulação cresce ainda mais, pois a concepção e fabricação de dispositivos em escala nano só é possível com o correto entendimento dos fenômenos quânticos envolvidos, os quais, não raro, só são explicados com a utilização da simulação baseada em DFT.

Embora já reconhecida como uma ferramenta muito poderosa, a simulação *ab initio* de materiais usando DFT possui algumas importantes limitações como por exemplo: (i) o tamanho dos sistemas: o número de átomos por célula primitiva ainda é uma limitação devido às questões de capacidade computacional. Embora o aumento da capacidade de memória e processamento levem a diminuição desta limitação. Este problema é agravado nas simulações em escala nanométrica como fios e pontos quânticos em que se perde a simetria translacional em algumas ou todas as direções. (ii) A complexidade dos sistemas: sistemas reais podem não apresentar simetria de translação. Um caso típico e de fundamental aplicação e estudado neste trabalho são as ligas de materiais semicondutores. (iii) Cálculo de excitações: as aproximações mais simples usadas na DFT para a descrição das interações de troca e correlação como a aproximação da densidade local (LDA)(CEPERLEY; ALDER, 1980) e a aproximação generalizada do gradiente (GGA) (PERDEW; WANG, 1992) levam a resultados muito ruins dos estados excitados e em particular o parâmetro fundamental de materiais semicondutores que é o *gap* de energia. Abordagens usadas para

a correção deste problemas, em particular o método GW (HYBERTSEN; LOUIE, 1985b; HYBERTSEN; LOUIE, 1985a; ARYASETIWAN; GUNNARSSON, 1998) (considerado o estado da arte), são muito custosos do ponto de vista computacional.

Neste trabalho procuramos abordar algumas dessas limitações com o desenvolvimento de uma correção de quase partícula para cálculo de estados excitados de materiais *bulk* como o ZnO e CdO. Este novo desenvolvimento é baseado no método LDA(ou GGA)-1/2 para o cálculo aproximado de quase partícula de *gap* de energia de materiais semicondutores, o qual possui excelentes resultados (FERREIRA *et al.*, 2008; FERREIRA *et al.*, 2011) a um custo computacional análogo ao DFT padrão (LDA ou GGA). Combinado a isso, temos a utilização de um modelo estatístico mais rigoroso, a Aproximação Quase Química Generalizada (do inglês *Generalized Quasi-Chemical Approximation* - GQCA) (CHEN; SHER, 1995), que trata de maneira mais adequada a presença de desordem composicional em sistemas como ligas, fornecem a distribuição de átomos mais provável e no caso que pode haver separação de fase, dão indicativos das condições em que isto pode ocorrer. Aqui tratamos das ligas pseudo-binárias relacionadas ao ZnO (CdZnO e MgZnO), bem como apresentamos um desenvolvimento inicial para a aplicação do GQCA em ligas quaternárias do tipo $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ aplicado no estudo inicial da liga InAlSbAS.

No estudo dos óxidos (ZnO, CdO e MgO) as limitações mencionadas anteriormente ficam muito evidentes, pois como foi dito, cálculos DFT padrão de estrutura eletrônica com potencial de troca e correlação (XC) LDA ou GGA levam a valores de *gaps* subestimados, que no caso dos óxidos é ainda pior. Por exemplo, o valor experimental dos *gaps* fundamentais do GaN wurtzita e ZnO são similares, 3,30 e 3,37 eV, respectivamente, porém o resultado LDA para o gap do GaN é 2,0 eV, enquanto que para o ZnO é de apenas 0,8 eV. Segundo Schleife *et al.* o *gap* do ZnO é prejudicado por uma superestimativa da repulsão entre os orbitais *pd* (SCHLEIFE *et al.*, 2006). Consequentemente, o uso de cálculos DFT padrão no estudo das propriedades eletrônicas de sistemas baseados em ZnO possuem um grande potencial para produzir conclusões erradas devido aos estados $Zn3d$ apresentarem menores energias de ligação (5,0 eV) (SCHLEIFE *et al.*, 2006) em comparação com os resultados experimentais (7,3 - 8,8 eV) (LANGER; VESELY, 1970; POWELL *et al.*, 1971; POWELL *et al.*, 1972; VESELY *et al.*, 1972; LEY *et al.*, 1974; GIRARD *et al.*, 1997; PRESTON *et al.*, 2008; KING *et al.*, 2009). No caso do GaN, em contrapartida, os elétrons dos estados $Ga3d$ possuem energia de ligação maiores que 10 eV. Além disso, as dificuldades não estão restritas ao DFT padrão, mesmo abordagens bem-sucedidas e bastante testadas como as dos funcionais híbridos (HEYD *et al.*, 2003; HEYD *et al.*, 2006) ou os cálculos com auto-energias de troca e correlação altamente sofisticadas como as da aproximação *GW* de Hedin (HEDIN, 1965; HYBERTSEN; LOUIE, 1985b; HYBERTSEN; LOUIE, 1986), não apresentam o mesmo nível de acurácia quando comparados com a aplicação dessas metodologias em outros importantes compostos como é o caso do GaAs ou do Si por exemplo.

Particularmente, os funcionais de XC híbridos (FUCHS *et al.*, 2007), incluindo versões muito utilizadas, e testadas, como a HSE03 ou a HSE06 de Heyd, Scuseria e Ernzerhof (HEYD *et al.*, 2003; HEYD *et al.*, 2006) não são tão precisas no caso destes óxidos. O cálculo HSE06 para o ZnO fornece um *gap* de energia de 2,5 eV e posição para a banda *d* de 6 eV, em relação ao topo da banda de valência (TBV), ambos subestimados em comparação com dados experimentais (WRÓBEL *et al.*, 2009). No caso do MgO, o seu *gap* largo representa um desafio para os cálculos HSE que também subestimam o *gap* desse composto (WRÓBEL *et al.*, 2009). É esperado que o parâmetro de mistura ideal varie inversamente com a constante dielétrica (VALENTIN *et al.*, 2014). Portanto, o parâmetro padrão de mistura, que é de 0,25, parece capturar a física do processo de blindagem apenas em materiais com *gaps* de energia de pequeno ou médio porte.

O cálculo dos *gaps* de energia desses óxidos são um desafio também quando se utiliza a aproximação *GW* (USUDA *et al.*, 2002; SHIH *et al.*, 2010; FRIEDRICH *et al.*, 2011; STANKOVSKI *et al.*, 2011; FUCHS *et al.*, 2007; SCHLEIFE *et al.*, 2009; BECHSTEDT, 2015), os quais necessitam de cálculos com algum grau de auto-consistência (BECHSTEDT, 2015). De fato, diferentes resultados *GW* para os *gaps* de energia e posição das bandas *d* podem ser esperados dependendo do tratamento numérico da aproximação de quase partícula utilizado para: (i) o ponto de partida, (ii) o grau de auto-consistência e (iii) o esforço despendido na convergência numérica (usualmente baixa). A receita *GW* mais simples é a G_0W_0 (BECHSTEDT, 2015) que utiliza o DFT padrão como ponto de partida. Historicamente o uso do *GW* sobre LDA, $G_0W_0@LDA$, e PBE, $G_0W_0@PBE$, fornecem uma subestimativa do *gap*: 2,1 eV ou 2,5 eV para o ZnO (SCHLEIFE *et al.*, 2009b; HYBERTSEN; LOUIE, 1986; GODBY *et al.*, 1988), 7,25 eV (SHISHKIN; KRESSE, 2007) e 7,42 eV (CHEN; PASQUARELLO, 2012) para o MgO, e 0,43 eV e 0,21 eV (KLIMEŠ *et al.*, 2014) no caso do CdO. Além disso, esses cálculos fornecem uma posição muito menos profunda para as bandas *d*. Uma maneira de contornar esse problema é considerar outro ponto de partida para o cálculo *GW*, como por exemplo um cálculo com funcional de XC híbrido (FUCHS *et al.*, 2007). No caso do MgO, cálculos G_0W_0 sobre HSE apresentam um melhor resultado, fornecendo *gaps* de 7,47 eV, que concordam bem com o resultado medido de 7,7 eV (SCHLEIFE *et al.*, 2006). Uma melhora também é verificada na utilização da receita $G_0W_0@HSE03$, a qual fornece um resultado de 0,81 eV para o *gap* e de 8,4 eV para a posição da banda *d* no caso do CdO, ambos em boa concordância com o experimento (SCHLEIFE *et al.*, 2008). Esta mesma receita fornece para o ZnO um *gap* de energia de 3,2 eV e para a posição da banda *d* o valor de 6,96 eV, ambos em boa concordância com dados experimentais, apesar da lenta convergência numérica e do grande custo computacional envolvido devido tanto aos cálculos *GW* quanto aos cálculos HSE. Mais recentemente, para reduzir o elevado custo computacional dos cálculos HSE, uma outra abordagem foi proposta por Shih *et al.* combinando *GW* e LDA+U (SHIH *et al.*, 2010), a qual também apresentou bons resultados em comparação com os dados experimentais, mas que ainda possuem um custo

computacional considerável devido aos cálculos *GW*. Neste sentido, uma metodologia que seja precisa e rápida para a obtenção da estrutura de bandas desses óxidos é de grande importância e pode abrir um caminho para o estudo de sistemas mais complexos, como as ligas desses compostos.

Considerando outros aspectos mais gerais, embora o ZnO e materiais relacionados, como CdZnO e MgZnO, tenham despertado interesse nos últimos anos, eles já vêm sendo estudados desde a década de 30. Nesta época o seu parâmetro de rede, distribuição eletrônica e padrões de difração para o ZnO foram estudados (YEARIAN, 1935; JAMES; JOHNSON, 1939; BUNN, 1935; GRAY, 1954; HEILAND *et al.*, 1959). Mais tarde estudos de espalhamento Raman e de suas propriedades ópticas também foram reportados (TELL *et al.*, 1966; MOLLWO, 1954).

Em termos de dispositivos, o primeiro LED baseado em ZnO foi demonstrado em 1967 (DRAPAK, 1968). Em 1974 uma estrutura metal-isolante-semicondutor foi investigada (MINAMI *et al.*, 1974). Porém, esse desenvolvimento de dispositivos cresceu lentamente devido a ausência de materiais do tipo *p*-ZnO. A maioria dos dispositivos tem utilizados heterojunções com outros materiais para evitar essa falta (DRAPAK, 1968; OHTA *et al.*, 2000; ALIVOV *et al.*, 2003a; YU *et al.*, 2003; ALIVOV *et al.*, 2003b; ZENG *et al.*, 2005). Só mais recentemente materiais *p*-ZnO se tornaram disponíveis com o aumento dos relatos de LED em ZnO (MANDALAPU *et al.*, 2008; CHU *et al.*, 2008; KONG *et al.*, 2008; YANG *et al.*, 2010).

Do ponto de vista do crescimento de filmes finos de ZnO (e materiais relacionados) diversas técnicas de crescimento têm sido utilizadas como: *chemical vapor decomposition* (CVD) (GULINO *et al.*, 2000; ATAEV *et al.*, 1999), *pulsed laser decomposition* (PLD) (JIN *et al.*, 2000; BAE *et al.*, 2000; RYU *et al.*, 2000), *RF-magnetron sputtering* (KIM *et al.*, 2000), *spray pyrolysis* (STUDENIKIN *et al.*, 1998), *ion-beam assisted deposition* (LI *et al.*, 2000), *sol-gel method* (NAGASE *et al.*, 2000), *molecular beam epitaxy* (MBE) (IWATA *et al.*, 2000; CHEN *et al.*, 2000), oxidação do zinco (CHO *et al.*, 1999) e *atomic layer deposition* (YAMADA; KONAGAI, 1999).

Um fato relevante no estudo desses óxidos. é que eles cristalizam, em condições ambientes, em estruturas diferentes, com CdO e MgO cristalizando na estrutura cúbica *rocksalt* e ZnO na estrutura wurtzita. No entanto, ZnO e CdO em outras fases também foram encontrados experimentalmente sob condições de alta pressão, e vários outros polimorfos ter sido previsto teoricamente (para uma revisão ver (SCHLEIFE *et al.*, 2006)). Portanto, o polimorfismo é uma propriedade importante e com grande influência nas estruturas eletrônicas destes compostos com carácter iônico e será levado em conta neste trabalho.

O fato desses materiais apresentarem estruturas mais estáveis diferentes é um complicador, pois nos impõe a necessidade de entendermos como as propriedades dos óxidos variam com a mudança de estrutura. No estudo das ligas, possuem o agravante de au-

mentar consideravelmente o número de cálculos necessários para caracterização dessas propriedades, pois temos que calculá-las em todas as estruturas possíveis aumentando a demanda computacional.

Do ponto de vista da aplicação, tem-se buscado materiais com potencial aplicação para a construção de dispositivos optoeletrônicos no ultra-violeta, desde a descoberta dos *light-emitting diode* (LED) baseados em nitretos, os quais possibilitaram a emissão no azul (NAKAMURA *et al.*, 2000). Neste contexto, as tecnologias baseadas no óxido de zinco (ZnO), e materiais relacionados (CdO e MgO), podem ser considerados como uma alternativa valiosa e de grande interesse por permitirem atender às demandas por dispositivos como LED e fotodetectores (NAKAMURA *et al.*, 2000), *lasers* semicondutores no UV (BAGNALL *et al.*, 1997), telas planas (GHIS *et al.*, 1991), células solares (SANG *et al.*, 1998), sensores (DAYAN *et al.*, 1998), dispositivos acústico-ópticos (GORLA *et al.*, 1999), dentre outros.

Além disso, o ZnO possui algumas características interessantes que o tornam um bom candidato para a próxima geração de dispositivos de *gap* largo, dentre elas destacamos: a abundância desse material na superfície da terra, que o torna barato para a obtenção e fabricação; a maior facilidade na manipulação para a fabricação de dispositivos, pode ser facilmente gravado com ácido, enquanto que no GaN é quimicamente inerte; o ZnO é material atóxico fazendo dele uma opção também pela questão ambiental; e a mais importante, possui uma elevada energia de ligação de excitôns (60 meV) significativamente maior do que a do GaN (24 meV), que o torna especialmente indicado para fabricação de dispositivos emissores de luz que operem à temperatura ambiente (JANOTTI; WALLE, 2009).

Outro aspecto a destacar é que muitas das aplicações em dispositivos do ZnO se dão, geralmente, por meio da formação de ligas semicondutoras como: MgZnO, CdZnO, BeZnO e MnZnO. As três primeiras vêm sendo utilizadas na chamada engenharia de *band gap*, possibilitando a criação de heteroestruturas como ZnO/CdZnO/ZnO, MgZnO/CdZnO/MgZnO e MgZnO/ZnO/MgZnO. A fabricação dessas heteroestruturas é um elemento chave para realização de dispositivos que operam na faixa desde o vermelho (CdZnO) ao UV profundo (MgZnO ou BeZnO). A liga MnZnO possui potencial para aplicação no campo da spintrônica (PEARTON *et al.*, 2003; DIETL *et al.*, 2000). A Fig. 1.1 apresenta um exemplo de aplicação da MgZnO no desenvolvimento de um LED. Cabe ressaltar que no desenvolvimento deste trabalho foram encontrados poucos trabalhos teóricos a respeito dessas ligas na literatura e em geral com uma abordagem pouco rigorosa no tratamento estatístico desses materiais.

Começamos o trabalho apresentando no Cap. 2 um apanhado dos principais métodos teóricos utilizados nesta tese, começando por apresentar a Teoria do Funcional da Densidade. Em seguida mostramos em detalhes a teoria por traz da correção de quase

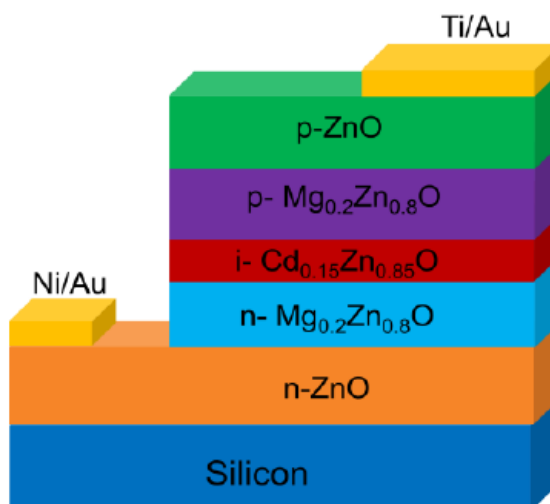


FIGURA 1.1 – Heteroestrutura de um LED proposta em (PANDEY *et al.*, 2013) baseados em ligas de óxidos.

partícula LDA-1/2 explicando como ela funciona e é aplicada. Apresentamos também a teoria GQCA e como ela se relaciona com o estudo de ligas desenvolvidas no Cap. 4.

No Cap. 3 fazemos um estudo teórico dos óxidos ZnO, CdO e MgO aplicando a metodoliga aqui originalmente desenvolvida, a chamada de LDA+A-1/2, mostrando que é possível contornar as dificuldades no cálculo destes compostos e obter uma estrutura eletrônica que inclui correções aproximadas de quase partícula a custo computacional similar ao dos cálculos DFT padrão. Seu baixo custo torna possível a inclusão da interação spin-órbita em todos os cálculos. No tratamento da questão da posição não correta das bandas d no ZnO e CdO, generalizou-se a metodologia LDA-1/2 padrão de maneira melhor descrever a posição dos estados d , por meio da inclusão desses estados intermediários na simulação dos potenciais de auto-energia. Como progresso do desenvolvimento de uma metodologia são fornecidos não apenas *gaps* de energia mais precisos, bem como uma melhora global da estrutura de bandas. Para todos os compostos estudados, os cálculos foram realizados nas três diferentes estruturas, wurtizita (WZ), *rocksalt* (RS) e *zincblende* (ZB). Comparamos diretamente parâmetros de estrutura de bandas como o *gap* de energia e posição da banda d do cátion quando havia dados experimentais disponíveis ou realizamos previsões de quase partícula para a estrutura de bandas quando não havia dados para comparação.

Com a obtenção de uma metodologia capaz de fornecer uma boa descrição das propriedades dos óxidos no Cap. 3, partimos para o estudo das ligas CdZnO e MgZnO nas estruturas WZ e RS no Cap. 4. Afim de demonstrar que a metodologia LDA+A-1/2 pode ser aplicada com outros funcionais de XC, escolhemos o funcional AM05 (ARMIENTO; MATTSSON, 2005) que possui bons resultados para os parâmetros de redes dos

materiais estudados, bem como energias de coesão melhores que as fornecidas pelo LDA.

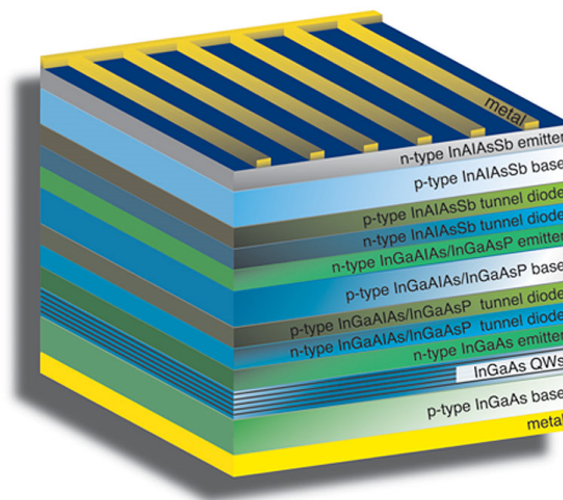


FIGURA 1.2 – Proposta de Célula Solar do NRL (PARRY, 2013).

No Cap. 5 apresentamos originalmente um desenvolvimento inicial para extensão do GQCA para o tratamento das ligas quaternárias do tipo $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$. Apesar de existirem outras ligas desse tipo como a $AlInAsP$, $InGaAsP$, etc. apresentamos os resultados iniciais para liga $InAlSbAs$, este tipo de liga quaternária III-V vem sendo utilizada no desenvolvimento de células solares de multi-junções de grande eficiência, como a proposta da Fig. 1.2 pelo *Naval Reaserch Laboratory* - NRL.

Finalmente, no Cap. 6 as conclusões gerais do trabalho são sumarizadas, bem como as sugestões de outros trabalhos no desenvolvimento desta pesquisa.

2 Teoria

Neste capítulo apresentaremos os principais tópicos teóricos relacionados com os estudos realizados ao longo do trabalho. Inicialmente, apresentamos brevemente a Teoria do Funcional da Densidade de para em seguida apresentarmos em detalhes a teoria de correção de quase partícula LDA-1/2 desenvolvida no nosso grupo de pesquisa, onde são discutidos os aspectos mais relevantes dessa importante teoria necessária para a compreensão do capítulo 3. Na sequência são apresentados os conceitos mais importantes para o entendimento da estabilidade termodinâmica de ligas pseudo-binárias, os quais são aplicados no tratamento estatístico GQCA. Por fim, é apresentada a metodologia de cálculo das degenerescências utilizadas no GQCA.

2.1 Teoria do Funcional da Densidade

O objeto central da física é explicar o comportamento da natureza por meio do método científico, isto é, da observação e da reprodução de experimentos, da aplicação de ferramentas matemáticas para obtenção de propriedades dos sistemas em estudo. O entendimento de um fenômeno possibilita o desenvolvimento de dispositivos que exploram esse fenômeno trazendo algum benefício para a sociedade.

Para chegarmos até esse ponto, é preciso desenvolver uma teoria que dê conta de explicá-lo ou predizê-lo. Além disso, é preciso equacioná-lo de maneira correta dentro das hipóteses da teoria, para finalmente resolvermos o problema escolhendo a abordagem mais indicada para a solução da equação que o sintetiza.

Dentro da física do estado sólido, alguns problemas se destacam como sendo fundamentais para a explicação de fenômenos, os quais são utilizados para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos por exemplo. Esses problemas centrais passam por entender as propriedades eletrônicas do material. Para tal precisamos entender: como os elétrons estão distribuídos em um cristal? como eles interagem com os núcleos a que estão ligados? como interagem entre si e com a radiação? de que forma se dá o movimento deles dentro de um sólido?

O correto entendimento desses problemas só foi possível após o surgimento da Mecânica Quântica (MQ) desenvolvida por grandes cientistas com Planck, Borh, Einstein, Dirac, Hisenberg e Schrödinger. Com a MQ é possível explicar satisfatoriamente a fenomenologia do mundo subatômico. Isto significa que para entendermos os fenômenos centrais da física do estado sólido, devemos resolver a equação de Schrödinger associada a ele. Porém, esta não é, nem de longe, uma tarefa simples, muito devido ao grande número de elétrons num cristal (da ordem de 10^{23}). Neste contexto, a Teoria do Funcional da Densidade é uma abordagem muito utilizada e bem sucedida, tanto que seu idealizador, Walter Kohn, recebeu o Prêmio Nobel de Química de 1998 (HOHENBERG; KOHN, 1964).

Como dito anteriormente, em mecânica quântica todo problema começa pela identificação do operador Hamiltoniano do sistema em questão. No caso de um cristal, que do ponto de vista teórico é modelado como sendo um sistema composto por um arranjo periódico, de M átomos com N elétrons cada, com posições regulares bem definidas. Assim, no caso de um cristal, devemos identificar que tipos de energia mais relevantes estão associadas aos núcleos e aos elétrons.

Analisando este problema de perto, identificamos que essas energias são: energia cinética de cada núcleo e de cada elétron, bem como energia potencial elétrica (atração coulombiana núcleo-elétron, repulsão coulombiana núcleo-núcleo e repulsão coulombiana entre os elétrons). Assim, realizando a substituição canônica na representação das coordenadas de posição para o operador momento, o operador Hamiltoniano do sistema, em unidades atômicas, é dado por:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \nabla_{R_j}^2 + \frac{Z^2}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M \frac{1}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{r_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{Z}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}. \quad (2.1)$$

Em que \vec{R}_j representa a posição dos núcleos, \vec{r}_i a posição dos elétrons e Z o número atômico. Uma primeira aproximação que se faz é a chamada aproximação de Born-Oppenheimer que separa o movimento dos núcleos do movimento dos elétrons, uma vez que a massa dos elétrons é muito menor, com isso o operador Hamiltoniano fica mais simplificado, pois somente os termos em \vec{r}_i serão considerados em 2.1. Além disso, podemos generalizar o termo de atração núcleo-elétron, pois como a posição dos núcleos é fixa, e graças à periodicidade da rede cristalina, podemos supor que este termo possa ser substituído por um termo de potencial externo equivalente $V_{ext}(\vec{r}_i)$, com a periodicidade da rede, isto é, que compute a interação de toda a rede com o elétron. Assim o Hamiltoniano

do sistema se reduz para:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{r_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i=1}^N V_{ext}(\vec{r}_i). \quad (2.2)$$

Devido à presença do termo de repulsão eletrônica em 2.2, dizemos que o sistema é interagente. Este termo é o grande complicador para a solução do problema. Sem ele, poder-se-ia separar o sistema em N problemas de um corpo. Neste sentido a DFT (KOHN; SHAM, 1965) surge como uma abordagem muito poderosa, pois ela troca esse problema de N corpos interagentes, por um problema de vários elétrons sujeitos a um potencial de campo médio. E como se faz isso? Percebendo que a energia do sistema é um funcional da densidade eletrônica, Hohenberg e Kohn propuseram encontrar não mais a função de onda e sim a densidade eletrônica que minimiza o funcional da energia de um problema fictício (gás de elétrons) que possui a mesma densidade eletrônica do sistema original.

A energia do gás de elétrons pode ser decomposta em duas partes: (i) a energia de interação desses elétrons com o potencial externo $V_{ext}(\vec{r}_i)$; (ii) a energia própria $F_{KS}[n(\vec{r})]$ do gás de elétron, conhecida como funcional de Kohn-Sham (GODBY *et al.*, 1988):

$$E[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}_i) d^3\vec{r} + F_{KS}[n(\vec{r})]. \quad (2.3)$$

Onde $n(\vec{r})$ é dada por:

$$n(\vec{r}) = N \int \Psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d^3r_2 \cdot d^3r_3 \cdot \dots \cdot d^3r_N. \quad (2.4)$$

Hohenberg e Kohn mostraram que a energia $E[n(\vec{r})]$ pode ser obtida variacionalmente, isto é, a densidade exata do estado fundamental é a que minimiza 2.3 (PARR; YANG, 1989).

O funcional de Kohn-Sham é universal, pois não depende da forma do potencial externo $V_{ext}(\vec{r}_i)$ a que os elétrons estão submetidos, porém depende do número N de elétrons. Contudo, a forma desse funcional é desconhecida, mas sabemos que a energia total deste gás de elétron possui uma parcela devido à energia cinética e outra devido à energia eletrostática (clássica). Assim, podemos escrever: $F_{KS}[n(\vec{r})] = T_e[n(\vec{r})] + V_{ee}[n(\vec{r})]$, como a forma desse funcional não deve depender se o sistema é, ou não, interagente, podemos supor um problema fictício de um gás de elétrons não interagentes (menos complicado) e cuja densidade eletrônica seja a mesma do gás de elétrons real, com esses cuidados, a densidade obtida para o problema fictício é a mesma para o problema real e a partir dela obtemos a energia do estado fundamental do sistema real.

Para o caso de um gás de elétrons não interagentes, a densidade eletrônica será dada

por:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N^*} \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}). \quad (2.5)$$

As funções de onda $\psi_i(\vec{r})$ são chamadas de orbitais de Koh-Sham e N^* é o número de orbitais ocupados (levando em conta que dois elétrons podem ocupar o mesmo orbital, um com spin $+1/2$ e outro com spin $-1/2$). Nesse caso, a energia cinética e energia eletrostática do gás de elétrons não interagentes são dadas por:

$$T_S[n(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i(\vec{r}) | \nabla^2 | \psi_i(\vec{r}) \rangle, \quad (2.6)$$

$$V_H[n(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}'. \quad (2.7)$$

T_S é o termo de energia cinética dos elétrons não interagentes e V_H é a energia de repulsão coulombiana clássica. Podemos agora escrever o funcional de Kohn-Sham como sendo: $F_{KS} = T_S + V_H + (T_e - T_S + V_{ee} - V_H)$. O termo entre parêntesis energia de troca e correlação, E_{XC} , (XC do termo em inglês, *exchange and correlation*) e representa as correções não clássicas para a energia do estado fundamental, as quais contém: (i) a diferença entre a energia cinética exata e a energia cinética para o sistema não interagente; e (ii) a contribuição não clássica das interações elétron-elétron, da qual a energia de troca faz parte.

Agora que temos uma ideia do funcional de Kohn-Sham, podemos aplicar o método variacional, para obtermos a densidade eletrônica que minimiza a energia. Sendo este ponto de mínimo da energia, a energia do estado fundamental. Para fazer isso, variamos a função de onda, respeitando o vínculo de conservar o número N de elétrons do sistema. Assim, encontramos a chamada equação de Kohn-Sham dada por (PARR; YANG, 1989):

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + V_{XC}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad (2.8)$$

Onde $V_{XC}(\vec{r})$ é derivada funcional da energia de troca e correlação em função da densidade eletrônica, conhecido como potencial de troca e correlação. Os três últimos termos entre colchetes também são conhecidos como potencial de Kohn-Sham, $V_{KS}(\vec{r})$, sendo os autovalores ε_i os autovalores de Kohn-Sham.

Existem vários métodos para solução das equações de Kohn-Sham, os quais podem ser classificados como: semi-empíricos, nos quais informações obtidas experimentalmente são utilizadas como dados de entrada do cálculo; e de primeiros princípios (do latim *ab*

initio), cujas entradas são somente a definição do sistema. Neste trabalho fizemos uso da abordagem de cálculos de primeiros princípios.

No caso dos métodos de primeiros princípios, as equações de Kohn-Sham são normalmente resolvidas de forma auto consistente: dada uma estimativa inicial da densidade eletrônica, encontra-se as funções de onda por meio de 2.8; uma vez calculadas as funções de onda, por meio de 2.4 uma nova estimativa para ϵ é feita e processo é repetido até que seja atingido um critério de parada. Neste trabalho foi utilizado o método PAW, como implementado no pacote VASP (KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996).

2.1.1 Aproximação da Densidade Local – LDA

A teoria do funcional da densidade é exata para o cálculo do estado fundamental. Na prática, aproximações para o funcional de troca e correlação são feitas, sendo a mais simples a aproximação da densidade local (local density approximation - LDA). Nessa abordagem, o termo da energia de troca e correlação é dado por:

$$E_{XC} = \int [e_X + e_C] n(\vec{r}) d^3r. \quad (2.9)$$

Onde e_X e e_C , são as densidades de energia de troca e correlação, respectivamente. O termo de troca pode ser calculado como se gás de elétrons se comportasse, localmente, como um gás homogêneo. Nesse caso é da forma é dada pelo funcional de Dirac (DIRAC, 1934)

$$e_X [n(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} n(\vec{r}), \quad (2.10)$$

O termo de correlação e_C é determinado por meio de um cálculo Monte Carlo Quântico (PARR; YANG, 1989), que deve ser interpolado para fornecer uma forma analítica para e_C (VOSKO *et al.*, 1980; PERDEW; ZUNGER, 1981; COLE; PERDEW, 1982; PERDEW; WANG, 1992)

2.1.2 Aproximação de Gradiente Generalizada – GGA

Uma vez que a LDA considera os efeitos de troca e correlação de um gás de elétrons uniforme, para um elemento de volume infinitesimal, com densidade eletrônica $n(\vec{r})$ é exata para um sistema homogêneo e arbitrariamente preciso para um sistema com variação suave e lenta de sua densidade. Contudo, em sistemas reais, $n(\vec{r})$ pode variar bem rapidamente com \vec{r} . No caso da LDA, esses efeitos advindos dessas variações rápidas na densidade

eletrônica são negligenciados.

Uma correção possível para as variações na densidade eletrônica é a expansão de gradiente no potencial de troca e correlação

$$E_{xc}^{ExpGrad} = \int e_{xc}^{(1)}[n] n(\vec{r}) d^3r + \int e_{xc}^{(2)}[n] |\nabla n(\vec{r})|^2 d^3r \quad (2.11)$$

Entretanto, esta aproximação não necessariamente preenche as condições da regra de soma que devem ser satisfeitas pelo potencial de correlação de troca exato. Com isso, não necessariamente obtém melhores resultados do que o LDA (BECHSTEDT, 2015).

$$E_{xc}^{GGA} = \int f[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] d^3r. \quad (2.12)$$

Os funcionais GGA são muito mais flexíveis e podem satisfazer um número maior de regras de soma e leis de escala. Uma escolha popular, o PBE funcional (PERDEW *et al.*, 1996), geralmente leva a uma superestimação de cerca de 1% para comprimentos de ligação (BECHSTEDT, 2015). A maior vantagem de GGA, porém, é o fato de que eles podem ser adaptados para dar resultados muito precisos para algumas classes específicas de sistemas. No entanto, eles não são destituídos de problemas. Demonstrou-se que a maioria dos GGA realmente funcionais aplicam correções ao LDA de uma forma um tanto inconsistente (KURTH *et al.*, 1999) e devido a isso, são piores do que o LDA na sua descrição dos efeitos de superfície, por exemplo.

Apesar disso, muitos grupos têm trabalhado no desenvolvimento de aproximações de gradiente generalizadas para o potencial de troca e correlação considerando os funcionais semilocais concebidos para obedecer a diferentes regras de soma e leis de escala. Entre as várias alternativas de GGA propostas na literatura (LEE *et al.*, 1988; PERDEW; ZUNGER, 1981; BECKE, 1988), consideramos neste trabalho a aproximação PBE, com a receita para obtenção dos pseudopotenciais AM05 (ARMIENTO; MATTSSON, 2005; MATTSSON; ARMIENTO, 2009).

Armiento e Mattson (ARMIENTO; MATTSSON, 2005) mostraram que os efeitos superficiais podem ser tratados corretamente em um GGA funcional considerando um gás de elétrons homogêneo sob a influência de um campo elétrico externo constante. O funcional resultante, chamado AM05, dá resultados muito precisos para os sistemas aqui estudados, e por isso, é o funcional escolhido para os cálculos aplicados no capítulo 4.

2.1.3 Resolvendo as equações de Kohn-Sham num cristal

A simetria translacional do cristal nos leva a considerar o problema de um elétron sob a ação de um potencial periódico $V(\vec{r})$, com a periodicidade do cristal. Neste caso os autos estados do operador Hamiltoniano $H = -\hbar^2 \nabla^2 / 2m + V(\vec{r})$, onde $V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r})$ para todo \vec{R} na rede cristalina, podem assumir, de acordo teorema de Bloch (ASHCROFT; MERMIN, 1976), a forma de uma onda plana vezes uma função com a periodicidade da rede cristalina.

$$\varphi_{\nu\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\nu\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.13)$$

onde $u_{\nu\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{\nu\vec{k}}(\vec{r})$. Como consequência do teorema de Bloch, há a introdução de um vetor de onda \vec{k} , que assume um papel fundamental no caso do movimento eletrônico sob ação de um potencial periódico. Este vetor pode sempre ser confinado à primeira ZB. Isso porque qualquer \vec{K}' que não esteja na primeira zona pode ser escrito como sendo $\vec{K}' = \vec{k} + \vec{K}$, onde \vec{K} é um vetor da rede recíproca com \vec{k} na primeira zona. O índice ν é chamado de índice de bandas e representa uma família de soluções. A partir dos orbitais de KS, a densidade de partículas é determinada por uma integração sobre toda a primeira ZB e somada sobre todas as bandas ocupadas:

$$n(\vec{r}) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \int d^3k \theta_{\nu\vec{k}} \varphi_{\nu\vec{k}}(\vec{r}) \varphi_{\nu\vec{k}}^*(\vec{r}), \quad (2.14)$$

com $\theta_{\nu\vec{k}}$ sendo a ocupação do nível $\nu\vec{k}$. Na prática porém, esta integral é transformada numa soma sobre alguns vetores \vec{k} , os quais são obtidos segundo o trabalho de Monkhorst e Pack (MONKHORST; PACK, 1976).

2.1.4 Método PAW (*Projector Augmented-Wave*)

O método PAW é uma abordagem utilizada para a solução das equações de KS. A ideia central do método é transformar a função de onda $|\Psi\rangle$ relativa a todos os elétrons, mas muito difícil de ser escrita devido às fortes oscilações presentes nas regiões mais próximas aos núcleos atômicos, em uma função suave e computacionalmente mais adequada: a pseudo função $|\Phi\rangle$, obtida pela aplicação da transformação $|\Psi\rangle = T|\Phi\rangle$ e que recupera as oscilações da função real próximas dos núcleos. Esta região é definida por uma esfera entrada em cada átomo com raio r_c . Com isso, o valor esperado para um operador A no espaço de Hilbert das funções de onda real, pode ser obtido no espaço de Hilbert das

pseudo funções, da seguinte forma:

$$\langle A \rangle = \langle \Psi | A | \Psi \rangle = \langle \Phi | T^* A T | \Phi \rangle = \langle \Phi | \tilde{A} | \Phi \rangle. \quad (2.15)$$

A transformação T é obtida, explicitamente, expandido-se as funções $|\Psi\rangle$ e $|\Phi\rangle$ respectivamente em funções parciais $|\psi_i\rangle$ relativas a todos os elétrons e obtida para cada átomo do sistema, e a função mais suave $|\varphi_i\rangle$ que é igual a $|\psi_i\rangle$ para $r > r_c$. Assim podemos estabelecer uma relação do operador A , como sendo:

$$\tilde{A} = A + \sum_{i,j} |p_i\rangle \langle \psi_i | A | \psi_i \rangle \langle p_i| - \sum_{i,j} |p_i\rangle \langle \varphi_i | A | \varphi_i \rangle \langle p_i|, \quad (2.16)$$

onde i designa o sítio \vec{R}_i , os números quânticos magnético m e angular l e p_i são os chamados projetores e conectam ψ_i a ϕ_i .

A separação em três termos é um princípio básico do método PAW, sendo aplicado a grandezas como a densidade de carga, energia cinética, energia de troca e correlação, energia de Hartree, forças e etc.

Aplicando o formalismo PAW para a energia total, o operador Hamiltoniano pode ser obtido como sendo a derivada da energia total com relação ao operador densidade $\rho = \sum_{\nu} f_{\nu} |\Psi_{\nu}\rangle \langle \Psi_{\nu}|$. No entanto, na formulação PAW o parâmetro variacional é a pseudo função $|\Phi_{\nu}\rangle$, o que implica também no uso de um pseudo operador Hamiltoniano \tilde{H} , o qual é obtido pela derivada com relação ao pseudo operador densidade $\tilde{\rho} = \sum_{\nu} f_{\nu} |\Phi_{\nu}\rangle \langle \Phi_{\nu}|$, sendo da seguinte forma:

$$\tilde{H} = T + V_{ef} + \sum_{i,j} |p_i\rangle \left(\tilde{D}_{ij} + D_{ij}^1 - \tilde{D}_{ij}^1 \right) \langle p_i|, \quad (2.17)$$

com os termos D_{ij}^1 e \tilde{D}_{ij}^1 sendo calculados nas regiões próximas aos núcleos. Eles são diretamente responsáveis pelo restabelecimento da forma correta da função de onda nesta região. As expressões de \tilde{D}_{ij} , D_{ij}^1 , \tilde{D}_{ij}^1 e V_{ef} podem ser obtidas nos trabalhos de (BLÖCHL, 1994) e de (KRESSE; JOUBERT, 1999).

A aplicação da teoria desenvolvida nesta seção foi realizada por meio da utilização do pacote VASP (KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996) para a solução de maneira auto consistente da equação de Kohn-Sham, com a utilização do potenciais de troca e correlação baseados na LDA ou GGA. Para o cálculo da correção para o estado excitado utilizamos a metodologia LDA-1/2 desenvolvida pelo próprio Grupo de Materiais Semicondutores e Nanotecnologia do ITA (GMSN) (FERREIRA *et al.*, 2008).

2.2 Método LDA-1/2

Com a aplicação do DFT padrão, tem-se conseguido sucesso na descrição de certas propriedades, como parâmetros estruturais, espectro de fônons e etc., de certos materiais, porém, o cálculo dos *band gap* são geralmente subestimados da ordem de 40% (PERDEW, 1985).

Existem propostas para a correção do DFT padrão como exemplo o método *GW* (HYBERTSEN; LOUIE, 1985b; HYBERTSEN; LOUIE, 1986; ARYASETIAWAN; GUNNARSSON, 1998), o método de funcionais híbridos (BECKE, 1988; LEE *et al.*, 1988; HEYD *et al.*, 2003), o método LDA+U (LIECHTENSTEIN *et al.*, 1995; ANISIMOV *et al.*, 1997), dentre outras. Elas podem ser comparadas sob três aspectos: quanto à precisão em relação aos resultados experimentais; quanto à existência de parâmetros ajustáveis e quanto ao custo computacional.

Os métodos baseados nos funcionais híbridos propõe alterar o termo de troca e correlação do LDA por uma média entre o termo do próprio LDA e do funcional de Hartree-Fock (MIETZE *et al.*, 2011). Dentre os funcionais híbridos destacam-se o Becke, *three-parameter*, Lee-Yang-Parr (B3LYP) (BECKE, 1988; LEE *et al.*, 1988) e Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) (HEYD *et al.*, 2003), dentre outros. O HSE possui um teor α de mistura LDA e μ para o alcance da interação de troca (*screening length*). O custo computacional é maior que o custo LDA. Ainda assim, apresenta erros consideráveis no cálculo do *band gap* para materiais com um fraco *screening* ($\epsilon < 4$), a exemplo do ZnO.

Já o método LDA+U, possui praticamente o mesmo custo computacional que o LDA, com um parâmetro ajustável U, que dever ser ajustado para que os valores do cálculo concordem com o experimento (ANISIMOV *et al.*, 1997). Inicialmente o método foi aplicado à alguns sistemas fortemente correlacionados e só depois foi aplicado em materiais semicondutores. Para semicondutores com estados de caroço não muito profundos, como o ZnO, pode ser usado para corrigir parcialmente o *band gap*, forçando os estados 3d do zinco para baixo, reduzindo assim, a repulsão abaixo do topo da banda de valência (ROBERTSON *et al.*, 2006).

O método *GW*, considerado o estado da arte para cálculos *ab initio* de estados excitados, utiliza um cenário de 'quase partículas', cujas energias estão relacionadas experimentalmente à fotoemissão ou fotoabsorção (MIETZE *et al.*, 2011). Para a obtenção das energias das quase partículas utiliza-se o operador de auto energia, o qual é obtido por meio da convolução da função de Green, G , com a interação W de Coulomb dinamicamente blindada (*screened*), daí o nome *GW*. Este método é muito custoso do ponto de vista computacional o que pode restringir sua utilização apenas para sistemas simples. Além disso, ele é um método perturbativo, portanto, a correção depende do ponto de partida das funções de onda das quase partículas. Mesmo os cálculos *GW* não são ne-

cessariamente tão precisos na modelagem de sistemas complexos como interfaces, ligas, defeitos, superfícies e nanoestruturas, as quais requerem muitas vezes centenas de átomos. Nesses casos, tem-se também um gargalo computacional (tempo e memória) para a simulação.

Nesse contexto, o grupo GMSN, onde foi realizado este trabalho, desenvolveu em conjunto com o Professor Luiz Guimarães Ferreira, da USP, um método simples (LDA-1/2) e com baixo custo computacional para o cálculo do espectro de energia (FERREIRA *et al.*, 2008). Este método apresentou bons resultados para compostos simples, assim como para a descrição de ligas (PELÁ *et al.*, 2011), heteroestruturas (JR. *et al.*, 2011; RIBEIRO *et al.*, 2009), interfaces (FILHO *et al.*, 2013), defeitos (MATUSALEM *et al.*, 2013) e materiais 2D (MATUSALEM *et al.*, 2015). Se, ao invés de corrigir o potencial de troca e correlação LDA, corrigirmos o potencial de troca e correlação GGA, temos o chamado GGA-1/2, que semelhantemente ao LDA-1/2 demonstrou-se eficaz na descrição materiais magnéticos diluídos (PELÁ *et al.*, 2012).

A ideia básica do LDA-1/2 utiliza a técnica de transição de Slater (TTS), na qual o autovalor atômico meio-ocupado é igual ao valor do potencial de ionização com sinal oposto (SLATER; JOHNSON, 1972). Esta afirmação pode ser demonstrada combinando o teorema de Janak (JANAK, 1978) com a verificação empírica que os autovalores de Kohn-Sham variam linearmente com a sua ocupação. A TTS pode ser facilmente testada para átomos e prevê excelentes resultados em comparação com dados experimentais (FERREIRA *et al.*, 2008). Além disso, pode ser entendida como sendo a subtração da auto-energia do buraco criado na banda de valência, e por isso pode ser considerada como uma correção aproximada de quase partícula. Entretanto, o significado físico dessa auto-energia não é o mesmo daquele que surge na teoria de perturbação de muitos corpos, na verdade a auto-energia LDA-1/2 é a energia necessária para localizar a quase partícula (FERREIRA *et al.*, 2008; FERREIRA *et al.*, 2011). No caso de átomos, esta técnica pode ser aplicada de forma direta uma vez que é possível realizar a subtração de um elétron do sistema. Contudo, no caso de um sólido é difícil encontrar uma maneira de implementar a meia ionização pois o buraco tende a ser estendido infinitamente num estado de Bloch, porém estes problemas podem ser contornados, como veremos a seguir.

O teorema de Janak (JANAK, 1978) afirma que se levarmos em conta a ocupação de cada orbital, com a expressão para a densidade dada por 2.18, então a derivada da energia total E do gás de elétrons com relação à ocupação dos orbitais, f_i , é igual ao autovalor:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N^*} f_i |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.18)$$

$$\frac{\partial E}{\partial f_i} = \varepsilon_i(f_i). \quad (2.19)$$

Outro fato conhecido é o da variação linear do autovalor com a ocupação (LEITE; FERREIRA, 1971; GÖRANSSON *et al.*, 2005). Integrando-se 2.19, desde $f_i = -1$ (orbital totalmente desocupado) até $f_i = 0$ (totalmente ocupado) tem-se:

$$E(0) - E(-1) = \frac{\varepsilon_i(0) + \varepsilon_i(-1)}{2} = \varepsilon_i\left(-\frac{1}{2}\right). \quad (2.20)$$

De 2.20, podemos ver que o potencial de ionização, a menos do sinal, é dado pelo autovalor ε_i meio ocupado ($-1/2$). Este resultado dá nome ao método. Como o autovalor varia linearmente com a ocupação, definimos S_i como sendo $S_i = \frac{1}{2} \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial f_i}$ a auto energia, e reescrevendo 2.19 tem-se:

$$\int_{-\frac{1}{2}}^0 S_i df_i = \int_{-\frac{1}{2}}^0 \frac{1}{2} \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial f_i} df_i = \frac{1}{2} [\varepsilon_i(0) - \varepsilon_i(-\frac{1}{2})], \quad (2.21)$$

$$\varepsilon_i(-\frac{1}{2}) = \varepsilon_i(0) - S_i. \quad (2.22)$$

Ou seja,

$$E(0) - E(-1) = \varepsilon_i(0) - S_i. \quad (2.23)$$

Num cristal estamos interessados no *band gap* que pode ser calculado como sendo a diferença entre a energia de um sistema com um elétron na banda de condução e um buraco na banda de valência e um sistema com todos os elétrons na banda de valência, ou seja (ver figura 2.1), está relacionado ao potencial de ionização, I , e afinidade eletrônica, A :

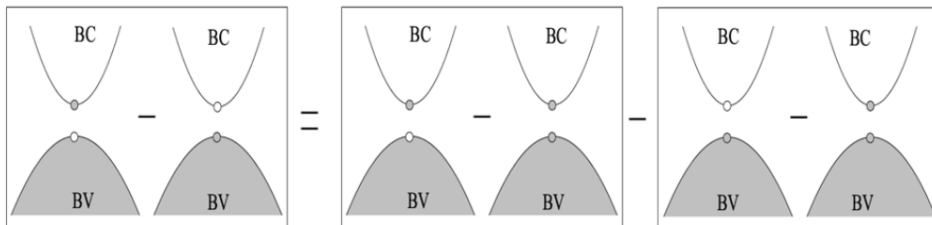


FIGURA 2.1 – Explicação de como se relaciona o *band gap* com o potencial de ionização e eletroafinidade.

$$E_{gap} = I - A. \quad (2.24)$$

A equação 2.23 pode ser reescrita como:

$$E_{gap}^{LDA-1/2} = \varepsilon_{cond}(0) - \varepsilon_{val}(0) + S_{val} + S_{cond} = E_{gap}^{KS} + S_{val} + S_{cond}. \quad (2.25)$$

Em (2.25), $E_{gap}^{LDA-1/2}$ é a energia do band gap LDA-1/2 e E_{gap}^{KS} é o *band gap* de Kohn-Sham. Com isso, podemos ver que o *gap* LDA-1/2 pode ser calculado em função do *gap* de Kohn-Sham, num cenário de meia ocupação.

Porém, é preciso entender um pouco mais o significado da auto energia S_i , que pode ser reescrita como sendo (FERREIRA *et al.*, 2008):

$$\begin{aligned} 2S_i = & \int \int \frac{n_i(\vec{r})n_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r' + \int \int n_i(\vec{r}) n_i(\vec{r}') \frac{\delta^2 E_{XC}}{\delta n_i(\vec{r})\delta n_i(\vec{r}')} d^3r d^3r' + \\ & + \int \int \frac{n_i(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \sum_{j=1}^{N^*} f_j \frac{\partial n_j(\vec{r}')}{\partial f_j} d^3r d^3r' + \int \int n_i(\vec{r}) \frac{\delta^2 E_{XC}}{\delta n_i(\vec{r})\delta n_i(\vec{r}')} \sum_{j=1}^{N^*} f_j \frac{\partial n_j(\vec{r}')}{\partial f_j} d^3r d^3r'. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Onde, $n_i(\vec{r}) = \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r})$. Reconhecemos o primeiro termo da equação anterior como sendo a autoenergia eletrostática da densidade $n_i(\vec{r})$ (daí o nome autoenergia). A autoenergia pode ainda ser expressa como função de um potencial de autoenergia $V_S(\vec{r})$, definido como:

$$S_i = \int n_i(\vec{r}) V_S(\vec{r}) d^3r. \quad (2.27)$$

Com $V_S(\vec{r})$, dado por:

$$\begin{aligned} 2V_S(\vec{r}) = & \int \frac{n_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' + \int n_i(\vec{r}') \frac{\delta^2 E_{XC}}{\delta n_i(\vec{r})\delta n_i(\vec{r}')} d^3r' + \\ & + \int \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \sum_{j=1}^{N^*} f_j \frac{\partial n_j(\vec{r}')}{\partial f_j} d^3r' + \int \frac{\delta^2 E_{XC}}{\delta n_i(\vec{r})\delta n_i(\vec{r}')} \sum_{j=1}^{N^*} f_j \frac{\partial n_j(\vec{r}')}{\partial f_j} d^3r'. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Na prática não utilizamos as equações 2.25 para o calculo da correção. Uma vez obtido V_S , este é subtraído da parte local do potencial de Kohn-Sham em cada passo auto-consistente, simulando a meia ocupação (2.30). Portanto, neste esquema não há alteração no número de elétrons do sistema, embora o autovalor relacionado à meia ocupação seja simulada por V_S , ele está sempre ocupado.

No caso do átomo podemos calcular essa diferença com um programa chamado ATOM, mantido pelo prof. Dr. José Luis Martins (MARTINS, 2013). Este código é bem confiável para gerar os pseudopotenciais usados na solução das equações de Kohn-Sham.

Porém, precisamos encontrar uma maneira de calcular V_S num cristal. Para contornar esse problema a meia ocupação é implementada com a aplicação de um potencial modificado, que é gerado pela diferença de dois potenciais atômicos: um relativo aos Z elétrons (com Z sendo o número atômico do átomo escolhido) e o segundo relativo a $Z-1/2$ elétrons. Essa subtração resulta no potencial de $1/2$ elétron. Contudo, na prática este tratamento gera o problema da adição de um potencial a todos os átomos de um cristal infinito, como consequência o potencial diverge. V_S é um potencial devido ao excesso de $1/2$ próton e possui uma calda da forma $0.5e^2/r$ (onde r é a distância do próton) e para resolver o problema da divergência, a cauda do potencial deve ser limitada por uma função degrau. Assim, a forma final do potencial V_S é dada por:

$$V_S(\vec{r}) = A\theta(\vec{r}, CUT) \left[V_{atom}^Z(\vec{r}) - V_{atom}^{Z-f}(\vec{r}) \right], \quad (2.29)$$

onde, a origem do sistema de coordenadas é tomada na posição do átomo; A é a amplitude do potencial (geralmente igual a 1); $\theta(\vec{r}, CUT)$ é uma função (degrau) que é aproximadamente 1 para raios menor que o raio de corte CUT e aproximadamente 0 para raios maiores que CUT ; $V_{atom}^Z(\vec{r})$ é o potencial para Z elétrons; e $V_{atom}^{Z-f}(\vec{r})$ é o potencial atômico para $Z - f$ elétrons, onde a fração de elétrons f é geralmente $1/2$. No caso de sólidos não-metálicos, o parâmetro é otimizado maximizando o *gap* fundamental (FERREIRA *et al.*, 2008; FERREIRA *et al.*, 2011).

Neste trabalho, modificamos a aplicação do LDA-1/2 explorando a variação da amplitude A no caso da correção dos orbitais $3d$ do ZnO e $4d$ do CdO. A amplitude modula a intensidade da correção a ser aplicada ao orbital de interesse. Nesse caso, isso é feito também com a intenção de corrigir a posição destes orbitais com relação ao TBV. Chamamos esse novo esquema de cálculo de LDA+A-1/2, o qual é apresentado em detalhes no capítulo 3.

A correção $V_S(\vec{r})$ é obtida por meio das correções atômicas para cada íons da rede cristalina. E a partir daí, devemos acrescentar o termo $V_S(\vec{r})$ ao potencial LDA (para o método LDA-1/2) ou GGA (para o método GGA-1/2). Como utilizamos o pacote VASP, a correção é adicionada no arquivo POTCAR.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS} - V_S \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad (2.30)$$

Assim como para os átomos a correção LDA-1/2 está diretamente relacionada com potenciais de ionização de um determinado nível. Assim, para o seu emprego no cálculo de *gap* de energia, precisamos calcular o potencial de auto-energia relativo à semi-ocupação do topo da banda de valência (TBV), bem como o potencial relativo à semi-ocupação do fundo da banda de condução (FBC). Com base nessa ideia, para a obtenção dos os

potenciais de auto-energia, meio-elétron é subtraído (adicionado) dos orbitais atômicos que caracterizam o TBV (FBC). Essa abordagem inicialmente geral pode ser simplificada considerando apenas a correção no TVB, o que pode ser justificado pelo fato de que os estados de condução são muito mais delocalizados levando a contribuições insignificantes na correção da auto-energia.

Existem várias possibilidades de escolha da função $\theta(\vec{r}, CUT)$, a que foi sugerida para aplicação do método LDA-1/2 é da forma:

$$\theta(\vec{r}, CUT) = \begin{cases} [1 - (\frac{r}{CUT})^n]^3 & r \leq CUT \\ 0 & r > CUT. \end{cases} \quad (2.31)$$

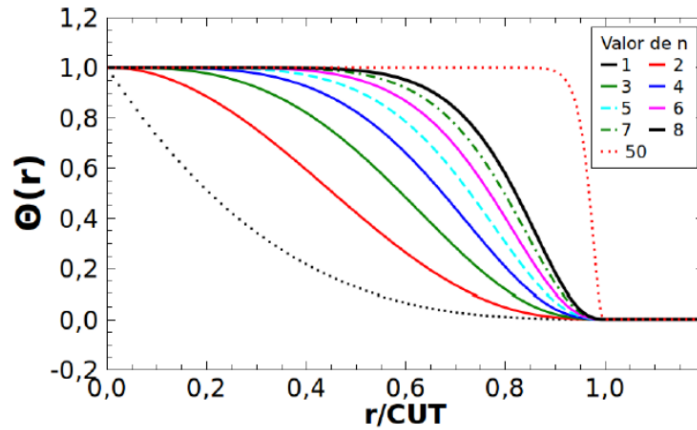


FIGURA 2.2 – Função de recorte $\theta(\vec{r}, CUT)$ para varios valores de n .

Observa-se que $\theta(\vec{r}, CUT)$ varia de 0 a 1 de forma suficientemente rápida, porém sem descontinuidades na função e sua derivada. O gráfico de $\theta(\vec{r}, CUT)$ é apresentado na figura 2.2. O expoente n determina a velocidade de transição de 0 para 1, quanto maior o n , mais rápida é essa transição. Neste trabalho sempre utilizamos o valor de $n = 8$ (FERREIRA *et al.*, 2008).

Ao introduzirmos a função $\theta(\vec{r}, CUT)$, introduzimos o parâmetro adicional CUT , o qual está ligado ao alcance da correção $V_S(\vec{r})$. O valor de CUT é obtido variacionalmente, maximizando o *gap* (FERREIRA *et al.*, 2008). Com isso o método LDA-1/2 se torna livre de parâmetro.

A figura 2.3 apresenta alguns resultados para os *gap* LDA-1/2 para diversos materiais semicondutores e demonstra a eficácia do método apresentando ótimos resultados concordando com resultados experimentais.

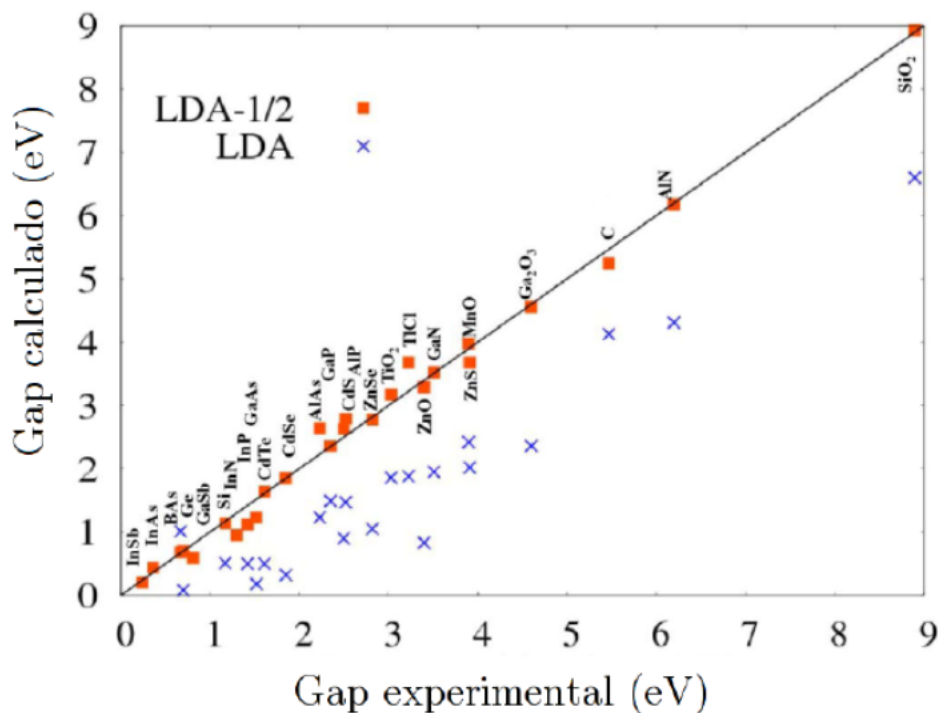


FIGURA 2.3 – Comparação entre o *gap* calculado (LDA e LDA-1/2) com valor experimental de diversos semicondutores. A linha tracejada corresponde ao cálculo perfeito, isto é, quando o valor teórico corresponde ao experimental. Figura retirada de (FERREIRA *et al.*, 2008).

2.3 Termodinâmica de ligas pseudo-binárias do tipo $A_xB_{1-x}C$

Um importante objetivo da ciência dos materiais é ir além da própria compreensão da matéria, ajustando certas características estruturais ou eletrônicas de um composto em correspondência com aplicações particulares. Neste trabalho investigamos a possibilidade de ajuste da estrutura eletrônica por meio da engenharia de *gap* do MgO, ZnO e CdO, os quais são candidatos particularmente interessantes para a formação de ligas, pois seus *gaps* abrangem vários eV.

Nesta seção, apresentamos os conceitos teóricos para o tratamento de ligas pseudo-binárias, utilizando uma expansão em *cluster*, no qual o comportamento macroscópico do sistema está relacionado às propriedades de um conjunto de *clusters* elementares que constituem a liga, estando relacionados às propriedades termodinâmicas da liga. O texto aqui apresentado é baseado nas abordagens teóricas que foram desenvolvidas para descrever ligas pseudobinary do tipo $A_xB_{1-x}C$ (CHEN; SHER, 1995; TELES *et al.*, 2000; SANCHEZ *et al.*, 1984; CONNOLLY; WILLIAMS, 1983).

2.3.1 Estabilidade termodinâmica e decomposição de fase

Vamos partir inicialmente do conceito de energia livre de Gibbs (G), e sua relação com os conceitos de entropia (S), entalpia (H) e temperatura (T) de um dado sistema.

$$G = H - TS. \quad (2.32)$$

Segue da teoria termodinâmica que um sistema em estado de equilíbrio, mantido a temperatura e pressão contantes, corresponde a um estado de mínimo da energia livre de Gibbs (GOKCEN, 2012). No caso de materiais sólidos sob pressão da ordem de da pressão atmosférica, pode-se aproximar a energia livre de Gibbs como sendo a energia livre de Helmholtz, F

$$G \approx U - TS = F. \quad (2.33)$$

Num sistema pseudobinário $A_xB_{1-x}C$ pode ser definida a energia livre de mistura ΔF como a diferença entre a energia livre da liga e a energia média dos compostos puros AC e BC, ponderadas pela concentração de cada composto,

$$\Delta F(x, T) = F(x, T) - xF_{AC}(T) - (1 - x)F_{BC}(T), \quad (2.34)$$

onde, $F(x, T)$, $F_{AC}(T)$ e $F_{BC}(T)$ são respectivamente, a energia livre de Helmholtz da liga, do composto AC e do composto BC. A energia livre de mistura pode ser decomposta em energia de mistura ΔU e entropia de mistura ΔS .

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S. \quad (2.35)$$

Se a liga está totalmente desordenada, ela pode se apresentar de duas maneiras: (i) com uma única fase com concentração uniforme (homogênea); ou (ii) com várias fases, com cada fase contendo concentrações diferentes. Se a liga possuir algum tipo de ordenamento, outras fases são possíveis, porém não serão tratadas aqui. Para o total conhecimento do sistema, precisamos saber a energia livre de Gibbs de todas as fases possíveis deste sistema.

Da teoria termodinâmica sabemos que o estado de mais estável é caracterizado por apresentar a menor energia livre, e que no equilíbrio termodinâmico o potencial químico de cada espécie é o mesmo em todas as fases do sistema. Com o potencial químico é dado por:

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i}, \quad (2.36)$$

onde, n_i é o número de moles da espécie i no sistema. No caso de um sistema fechado em que é fixo o número de moles de todas as espécies, o potencial químico poderá ser obtido da variação da energia livre com a concentração de cada espécie. Neste caso, os pontos de tangente comum possuirão o mesmo potencial químico. Isso pode ser usado para o estudo da estabilidade das ligas.

Através da tangente comum é possível construir o diagrama de fase da liga, se possuírmos uma expressão para sua energia livre de mistura. Variando a temperatura podemos encontrar três situações distintas, representadas na 2.4. (A) A curva apresenta concavidade negativa sem pontos de tangente comum - a liga é instável (decompõe-se em duas fases) para qualquer concentração x ; (B) Caso existam pontos x_1 e x_2 com tangente comum - a liga é estável (apresenta apenas uma fase) para as concentrações $x < x_1$ e $x > x_2$ mas é instável em $x_1 < x < x_2$, região chamada *gap* de miscibilidade. A curva formada pelos pontos x_1 e x_2 variando-se a temperatura é conhecida como curva binodal; e (C) Curva com concavidade positiva, sem pontos de tangente comum - a liga é estável para qualquer concentração x .

Outros pontos importantes da curva de energia livre são os pontos de inflexão x'_1 e x'_2 , onde a concavidade da curva da energia livre de mistura muda. Para uma dada temperatura, os pontos de concentração x'_1 e x'_2 são determinados a partir da equação 2.37.

$$\left. \frac{\partial^2 \Delta F(x, T)}{\partial x^2} \right|_{x=x'_1, x'_2} = 0. \quad (2.37)$$

A curva formada por esses pontos quando variamos a temperatura é chamada curva spinodal. A instabilidade e a metastabilidade podem ser distinguidas considerando pequenas flutuações da composição. Se a concavidade de $\Delta F(x, T)$ em x é negativa, uma pequena perturbação tende a diminuir a energia livre e o sistema é decomposto para obter um mínimo livre energia. Porém, se a concavidade da curva no ponto x for positiva, embora a decomposição nas fases com as composições x_1 e x_2 possa diminuir a energia livre do sistema, pequenas perturbações na concentração da liga tendem a aumentar a energia livre. Nessas faixas de composição $x_1 < x < x'_1$ e $x'_2 < x < x_2$ há a formação de uma barreira de energia que atua contra a decomposição. Nesta situação, pode-se dizer que a liga é metaestável.

2.3.2 Expansão em *clusters*

Nossa descrição da liga pseudo-binária consiste de N átomos do tipo C na sub-rede de ânions e N átomos do tipo A ou B na sub-rede de cátions. Por hipótese, a liga é formada por um conglomerado de M *clusters* com $2n$ átomos cada (n ânion e n cátions), sendo o

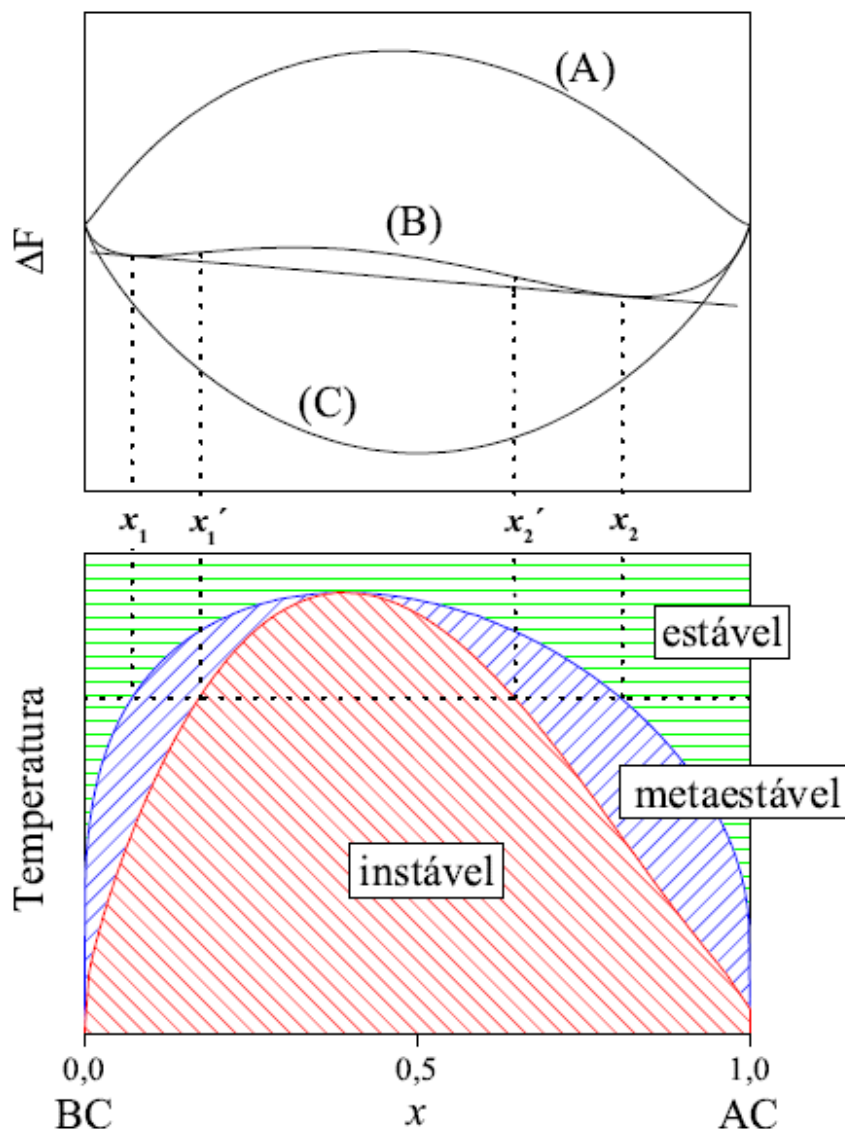


FIGURA 2.4 – Exemplo de construção do diagrama de fase da liga $A_xB_{1-x}C$ através da variação de sua energia livre de mistura $\Delta F(x, T)$ com a temperatura.

número total de *clusters* presentes na liga dado por $N = nM$.

Segue da análise combinatória que temos 2^n maneiras distintas de arranjar átomos A e B nos n sítios distintos de cada *cluster*, tendo a sub-rede de ânios sempre ocupada com átomos do tipo C. Devido à simetria da rede cristalina, é possível agrupar os 2^n *clusters* em J não equivalentes, onde J depende da rede cristalina. Uma rede cristalina mais simétrica deve possuir um número de *clusters* não equivalentes menor do que uma menos simétrica. Cada um dos j ($j = 1, \dots, J$) *clusters* é equivalente a outros g_j que possuem a mesma energia total ε_j . Portanto, essa degenerescência g_j deve obedecer a relação $\sum_j g_j = 2^n$.

Se contabilizarmos quantas vezes cada um dos J *clusters* não equivalente aparecem na liga e representarmos este conjunto, assim definido, por $M_1, M_2, \dots, M_j, \dots, M_J$, podemos definir a fração em que cada um desses M_j está presente na liga como sendo $x_j = M_j/M$.

Onde cada x_j deve obedecer a seguinte relação (2.38), que pode ser obtida diretamente do fato de que $\sum_j M_j = M$.

$$\sum_{j=1}^J x_j = 1. \quad (2.38)$$

Os n sítios de cada *cluster* podem ser ocupados por n_j átomos de A e $(n - n_j)$ átomos de B. Uma vez que a fração molar x de A na liga $A_xB_{1-x}C$ é fixa, devemos impor uma segunda restrição para os x_j dada na equação (2.39), a qual é o valor estatisticamente esperado para o número de átomos A na liga.

$$\sum_{j=1}^J n_j x_j = nx. \quad (2.39)$$

Com essa expansão em *clusters*, a liga, macroscopicamente falando, pode ser contruída com esses blocos microscópicos, que contribuem para formação total da liga com suas frações x_j . Neste contexto, uma dada propriedade P macroscópica do sistema pode ser associada com as respectivas propriedades P_j dos vários *clusters*.

Assim, dadas as frações $x_j(x, T)$ para uma liga com uma dada composição x , à uma certa temperatura T , e de posse dos valores dos P_j , podemos calcular a propriedade $P(x, T)$ para uma liga usando o método proposto por Connolly e Willians (CONNOLLY; WILLIAMS, 1983), segundo a equação (2.40).

$$P(x, T) = \sum_{j=1}^J P_j x_j(x, T). \quad (2.40)$$

Podemos também calcular o desvio padrão $\sigma_P(x, T)$ para o valor esperado de $P(x, T)$ por meio da equação (2.41)

$$\sigma_P(x, T) = \sqrt{\sum_{j=1}^J P_j^2 x_j(x, T) - \left(\sum_{j=1}^J P_j x_j(x, T)\right)^2}. \quad (2.41)$$

2.3.3 Aproximação quase química generalizada - GQCA

A aproximação quase química generalizada ou GQCA é uma abordagem que supõem que a liga pode ser entendida como um conglomerado de *clusters*, conforme descritos na seção anterior, os quais são considerados independentes estatisticamente e energeticamente da suas vizinhanças.

A conexão desta abordagem com o estudo da estabilidade termodinâmica se faz por meio da minimização da energia livre de mistura do GQCA, com a fração de *clusters* fazendo o papel de probabilidade. Assim, devemos encontrar as relações para a energia livre de mistura nessa para o GQCA.

A contribuição para energia interna de mistura $\Delta U(x, T)$ pode ser calculada como a diferença entre a soma das contribuições dos M *clusters* e a energia interna dos dois componentes binários puros AC e BC,

$$\Delta U(x, T) = M \left[\sum_{j=1}^J \varepsilon_j x_j - x \varepsilon_J - (1-x) \varepsilon_0 \right] = M \sum_{j=1}^J \Delta \varepsilon_j x_j, \quad (2.42)$$

na Eq. (2.42) $\Delta \varepsilon_j$ é energia de excesso para o *cluster* do tipo j e é dada pela equação (2.43).

$$\Delta \varepsilon_j = \varepsilon_j - \left(\frac{n_j}{n} \varepsilon_J + \frac{n - n_j}{n} \varepsilon_0 \right). \quad (2.43)$$

O próximo passo é encontrar a expressão para a entropia de mistura (configuracional) de maneira que possamos calcular a energia livre, $\Delta F(x, T) = \Delta U(x, T) - T \Delta S(x, T)$.

De acordo com a equação de Boltzmann $S = k_B \ln \Omega$, precisamos contar o número total de possibilidades, Ω , de configurações atômicas possíveis de arranjar N_A átomos A e N_B átomos B nos $N = N_A + N_B$ sítios de cátions para a liga inteira, dada uma certa distribuição de x_j , levando em conta o número de arranjos possíveis dos $M_1, \dots, M_j, \dots, M_J$ *clusters* na liga.

No GQCA, Ω é dado por,

$$\Omega = \frac{N!}{N_A! N_B!} \frac{M!}{\prod_j M_j!} \prod_j (x_j^0)^{M_j}, \quad (2.44)$$

onde x_j^0 é a probabilidade *a priori*, isto é, a probabilidade considerando que a liga fosse totalmente aleatória. A Eq. (2.44), pode ser considerada um limite para o GQCA no regime de elevadas temperaturas. Assim a entropia de mistura ΔS é dada pela Eq. (2.45).

$$x_j^0 = g_j (1-x)^{n-n_j} x^{n_j}, \quad (2.45)$$

$$\Delta S = -N k_B [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)] - M k_B \sum_{j=1}^J x_j \ln \left(\frac{x_j}{x_j^0} \right). \quad (2.46)$$

Podemos agora, de posse de (2.42) e (2.46) podemos obter a expressão de ΔF , dentro da metodologia GQCA,

$$\Delta F(x, T) = M \sum_{j=1}^J \Delta \varepsilon_j x_j + M k_B T \left\{ [nx \ln x + n(1-x) \ln(1-x)] + \sum_{j=1}^J x_j \ln \left(\frac{x_j}{x_j^0} \right) \right\}. \quad (2.47)$$

A probabilidade x_j pode ser encontrada minimizando a energia livre de mistura por *cluster* $\Delta F/M$, respeitados os vínculos (2.38) e (2.39). Para isso utilizamos o método dos multiplicadores de Lagrange, chegando-se à seguinte expressão para a probabilidade de um *cluster* do tipo j estar presente no sistema,

$$x_j = \frac{g_j \xi^{n_j} \exp(-\Delta \varepsilon_j / k_B T)}{\sum_{j=1}^J g_j \xi^{n_j} \exp(-\Delta \varepsilon_j / k_B T)}, \quad (2.48)$$

onde ξ é a raiz do polinômio de grau n :

$$\sum_{j=1}^J a_j(x, T) \xi^{n_j} = 0, \quad (2.49)$$

com $a_j(x, T) = (nx - n_j) g_j \exp(-\Delta \varepsilon_j / k_B T)$. Calculadas as probabilidades x_j , podemos obter a propriedade da liga usando a expressão (2.40).

2.4 Identificação de *clusters* e cálculo das degenerescências

Para a aplicação da metodologia GQCA, uma vez definida a quantidade de átomos em cada *cluster*, precisamos encontrar a degenerescência de cada um deles. No cálculo da degenerescência estamos interessados em saber: de todas as possíveis configurações, com uma quantidade fixa de átomos, quantas são equivalentes? Aqui a palavra equivalência se refere à energia, isto é, quantas são as configurações que possuem a mesma energia? Para responder a essas perguntas, o que se faz é utilizar as propriedades de simetria do cristal. A seguir a metodologia que foi aplicada neste trabalho para o cálculo das degenerescências é apresentada.

Inicialmente vamos resolver o problema para um cristal 2D fictício que possui uma rede quadrada, para a qual foi escolhido um *cluster* com 4 átomos como apresentado na 2.5. Nesse problema, queremos analisar o caso de uma liga com três átomos diferentes

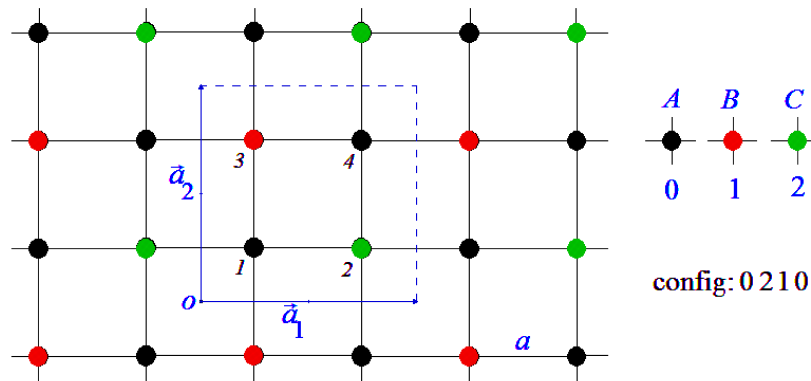
$C_x B_y A_{1-x-y}$.


FIGURA 2.5 – Célula primitiva de um *cluster* para uma rede quadrada com 4 átomos na base, com um exemplo da configuração 0210, com dois átomos A nas posições 1 e 4, um átomo B na posição 3 e um átomo C na posição 2. Este tipo de configuração é do tipo 211, pois possui dois átomos do tipo A, um do tipo B e um do tipo C.

Para esse problema temos $3^4 = 81$ clusters diferentes, embora alguns deles sejam equivalentes do ponto de vista das operações de simetria do grupo espacial ao qual o cristal pertence. Encontrando todas as configurações equivalentes, podemos reduzir bastante o número de configurações que precisam ser calculadas.

Começemos as análises pela célula primitiva escolhida, a qual possui quatro átomos na base, cuja identificação dos átomos da base está apresentada na Fig. 2.5.

Os vetores de base e as coordenadas dos átomos da base são apresentadas nas equações 2.50 e 2.51

Vetores da célula primitiva:

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= 2a\hat{x} \\ \vec{a}_2 &= 2a\hat{y}.\end{aligned}\tag{2.50}$$

Átomos na base:

$$\begin{aligned}B_1 &:= (1/4, 1/4) \\ B_2 &:= (3/4, 1/4) \\ B_3 &:= (1/4, 3/4) \\ B_4 &:= (3/4, 3/4).\end{aligned}\tag{2.51}$$

O grupo pontual ao qual a rede quadrada pertence é o C_{4v} que possui 8 operações de simetria:

- 1 E: identidade;
- 2 C_4 : rotações de $\pm\pi/2$ radianos;
- 1 C_2 : rotação de π radianos;

- 2 σ_v : reflexões em relação aos planos $x = 0$ e $y = 0$; e
- 2 σ_d : reflexões em relação aos planos $x + y = 0$ e $x - y = 0$.

Além das operações do grupo pontual, devemos incluir também, as operações de translações, múltiplas do tamanho do parâmetro de rede a , nas direções dos vetores da célula primitiva.

Nesse ponto devemos escolher uma representação adequada para as operações de simetria do grupo espacial. Neste trabalho escolhemos a representação de matrizes estendidas (HAHN, 1987), na qual as operações do grupo pontual C_{4v} (rotações, reflexões, inversões e rotações impróprias), representadas por matrizes 2×2 , e as translações, representadas por vetores, são reunidas em uma única matriz 3×3 W , da forma:

$$W = \begin{bmatrix} R_{11} & R_{12} & t_1 \\ R_{21} & R_{22} & t_2 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Na representação de matrizes estendidas, as operações de rotação são representadas tomando-se os t_i iguais a zero, bem como, as operações de translações puras podem obtidas tomando-se $R_{ij} = \delta_{ij}$, onde δ_{ij} é o delta de kronecker. Assim, as operações de simetria do sistema são:

- E – identidade: $W_1 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$
- 2 C_4 : $W_2 = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ e $W_3 = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$
- 1 C_2 : $W_4 = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$
- 2 σ_v : $W_5 = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ e $W_6 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$
- σ_d : $W_7 = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ e $W_8 = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$

Da figura 2.5 é fácil ver que $T_1^2 = E = T_2^2$, com isso, verifica-se que o grupo das operações de translação possui quatro operações E , T_1 , T_2 e $T_1.T_2$. Como o sistema é não simórfico (ASHCROFT; MERMIN, 1976; MARDER, 2010), o sistema possui um total de 32 operações de simetria (4 translações x 8 rotações) que podem ser rotações puras, translações puras ou operações compostas por translações e rotações simultaneamente.

De posse de todas as matrizes de simetria do sistema, temos que escolher uma maneira de trabalhar com a célula primitiva, aplicando as operações de simetria nas posições dos átomos da base para vermos para quais pontos (1, 2, 3 ou 4) são levados. Com isso encontraremos todas as configurações equivalentes com a configuração inicial da célula primitiva. Assim a configuração inicial 1234 será representada pela matriz u dada por:

$$u = \begin{bmatrix} 1/4 & 3/4 & 1/4 & 3/4 \\ 1/4 & 1/4 & 3/4 & 3/4 \\ 1 & 1 & 1 & 1. \end{bmatrix}. \quad (2.52)$$

Na matriz u , cada coluna representa a posição de um átomo da base, com os elementos da terceira linha todos iguais a um. Agora, podemos ver a vantagem dessa representação, pois, multiplicando-se as matrizes W e u podemos ver para onde a operação de simetria leva os átomos da base. Como exemplo, vamos ver o que acontece quando aplicamos a uma operação σ_d na célula primitiva:

$$W_7 \cdot u = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1/4 & 3/4 & 1/4 & 3/4 \\ 1/4 & 1/4 & 3/4 & 3/4 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/4 & 1/4 & 3/4 & 3/4 \\ 1/4 & 3/4 & 1/4 & 3/4 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}. \quad (2.53)$$

De 2.53 podemos ver que a configuração 1234 é levada numa configuração do tipo 1324. Repetindo o procedimento acima podemos encontrar quais configurações podem ser alcançadas pela configuração inicial.

Aqui cabe fazer duas observações: (i) perceba que na célula primitiva temos quatro posições, e se o sistema não possuísse simetria o número de configurações que seriam alcançadas pela configuração 1234 seria $4! = 24$. Porém, como o sistema possui simetria, esperamos que o conjunto das configurações alcançadas por 1234 seja menor que 24; (ii) outro fato a comentar é que encontramos 32 operações de simetria (que é maior que 24). Isso pode ser explicado pelo fato de algumas operações de simetria, das 32, serem equivalentes. De fato, analisando o grupo das translações vemos que elas não possuem informação adicional, pois são equivalentes às operações σ_d e C_2 . Levando isso em consideração, o número de operações cai para 8 (bem menor que 24). Entretanto, optamos por proceder desta forma mais sistemática para não ficarmos sujeitos a situações

específicas que advém da escolha do *cluster* e da rede do cristal, como nesse caso.

Aplicando todas as operações de simetria na configuração inicial temos $Im = \{1234, 2413, 3412, 4321, 1324, 2143, 3412, 4231\}$ com oito configurações.

Até agora temos tratado das questões relativas à escolha do cluster e relativas às operações de simetria do cristal, porém isso é somente uma parte do problema. Precisamos agora tratar da questão de termos três átomos passíveis de ocuparem posições no arranjo cristalino.

Primeiramente, temos encontrar uma maneira de codificar todas as configurações com três átomos podendo assumir alguma posição na célula primitiva. Uma maneira natural de se fazer uma mudança de base numérica, isto é, escrever todas as 81 configurações na base 3 com quatro casas. Assim, temos desde 0000 a 3333. Adotando a convenção de que o átomo A é representado por 0, B por 1 e C por 2; podemos entender que número 0210 representa a configuração que possui dois átomos A nas posições 1 e 4, um átomo B na 3 e um átomo C na posição 2 (ver figura 2.5).

Analisando mais detidamente o problema das configurações equivalentes, podemos ver que somente configurações que possuem uma proporção fixa de átomos, isto é uma quantidade fixa de átomos A, B e C podem ser equivalentes entre si. Com isso podemos dividir o problema em problemas menores classificados por tipo de configuração. Uma maneira de codificar esses diferentes tipos de configurações é justapor a quantidade de cada átomo numa dada configuração. Por exemplo, a configuração da figura 1 é do tipo 211, pois possui dois átomos A, um átomo B e um átomo C. No nosso problema em questão temos $\frac{6!}{4!2!} = 15$ tipos diferentes de configurações para tratarmos. A seguir encontraremos as configurações equivalentes para os clusters do tipo 211.

Para encontrar as configurações equivalentes do tipo 211, o primeiro passo é saber quais são essas configurações, que nesse caso são: 0012, 0021, 0102, 0120, 0201, 0210, 1002, 1020, 1200, 2001, 2010 e 2100. O próximo passo é aplicar o conjunto Im para encontrar as configurações equivalentes conforme processo abaixo começando com a configuração 0012.

Com isso podemos ver que 0012 é equivalente a 0012, 0021, 0102, 0201, 1020, 1200, 2010 e 2100, portanto a degenerescência de 0012 é oito. Excluindo-se essas configurações do conjunto das configurações do tipo 211, ficamos com quatro configurações: 0120, 0210, 1002 e 2001. Repetindo o processo para 0120.

De onde se conclui que a degenerescência de 0120 é quatro. Portanto, das 12 configurações do tipo 211 apenas duas configurações não são equivalentes: 0012 e 0120, as quais têm degenerescência de 8 e 4 respectivamente. Este processo deve ser repetido para todos os 15 tipos de configurações. Na tabela 2.1, estão apresentadas todas as configurações não equivalentes do problema e suas degenerescências.

1 2 3 4		0 0 1 2
2 4 1 3		0 2 0 1
3 1 4 2		1 0 2 0
4 3 2 1		2 1 0 0
1 3 2 4	\rightarrow	$\begin{matrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 0 & 0 & 1 & 2 \end{matrix} \sim$
2 1 4 3		0 1 0 2
3 4 1 2		0 0 2 1
4 2 3 1		1 2 0 0
		2 0 1 0

FIGURA 2.6 – Exemplo de aplicação das operações de simetria na configuração 0012.

1 2 3 4		0 1 2 0
2 4 1 3		1 0 0 2
3 1 4 2		2 0 0 1
4 3 2 1		0 2 1 0
1 3 2 4	\rightarrow	$\begin{matrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 0 & 1 & 2 & 0 \end{matrix} \sim$
2 1 4 3		0 2 1 0
3 4 1 2		1 0 0 2
4 2 3 1		2 0 0 1
		0 1 2 0

FIGURA 2.7 – Exemplo de aplicação das operações de simetria na configuração 0120.

No caso de um cristal 3D, as matrizes de rotação são do tipo 3×3 e as matrizes estendidas são do tipo 4×4 . Além disso, as operações de simetria são as do grupo pontual específico para o problema em questão, que não são, necessariamente, as operações de simetria do cristal em si. Por exemplo, no caso de uma liga do tipo $C_x A_{1-x} B$ na estrutura rocksalt, apesar de termos três átomos, apenas na sub-rede dos cátions se processa a mistura, assim, as operações de simetria são as da rede CFC. Nesse problema, os átomos de B são apenas expectadores.

Outro fato a ser destacado é que para uma completa avaliação das operações de simetria todas as operações de translações também precisam ser levadas em conta. O que não foi feito aqui por simplicidade.

Para este trabalho foram desenvolvidos códigos em MATLAB que calculam a degenerescência de clusters de tamanhos arbitrários nas estruturas cúbica e wurtzita. Nestes códigos utilizamos a metodologia ora apresentada para o cálculo das degenerescências aplicadas às estruturas *zinblende*, *wurtzita* e *rocksalt* no estudo de ligas dos capítulo 4 e

TABELA 2.1 – Tabela de degenerescências para rede quadrada com 4 átomos na base

Número	Tipo	Configuração	Degenerescência
1	400	0000	1
2	310	0001	4
3	301	0002	4
4	220	0011	4
5		0110	2
6	211	0012	8
7		0120	4
8	202	0022	4
9		0220	2
10	130	0111	4
11	121	0112	4
12		0211	8
13	112	0122	8
14		0221	4
15	103	0222	4
16	040	1111	1
17	031	1112	4
18	022	1122	4
19		1221	2
20	013	1222	4
21	004	2222	1

5.

3 Óxidos de Zinco, Cádmio e Magnésio

Este capítulo apresenta uma nova metodologia e um estudo completo e consistente das propriedades físicas dos óxidos ZnO, CdO e MgO e seus polítipos. Esta nova metodologia é uma extensão da aproximação LDA-1/2 e é aplicada ao cálculo das estruturas eletrônicas dos óxidos já mencionados cristalizando nas estruturas WZ RS e ZB. OS resultados são extensivamente comparados a resultados experimentais e outros trabalhos teóricos na literatura especialmente aos melhores resultados *GW*. Baseado nisso, demonstramos que essa abordagem consegue uma boa descrição não só do *gap*, como também da estrutura de bandas como um todo. O baixo custo computacional possibilita um estudo teórico de sistemas mais complexos envolvendo estes materiais como ligas, interfaces, defeitos e etc., partindo de estruturas de bandas mais condizentes com a realidade.

3.1 Metodologia de cálculo

As propriedades estruturais foram obtidas usando a abordagem DFT-LDA (CEPERLEY; ALDER, 1980). Em todos os cálculos, na solução da equação de Kohn-Sham, foi empregado o método *Projector-Augmented Wave* (PAW), como implementado no pacote VASP (KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996). Os elétrons mais externos *s*, *p*, e *d* (Cd e Zn) são tratados como elétrons de valência. As integrações na zona de Brillouin (ZB) foram realizadas com um conjunto de $8 \times 8 \times 8$ pontos-k, utilizando o esquema de Monkhorst-Pack (MONKHORST; PACK, 1976). Na obtenção da densidade de estados eletrônicos (DOS), o conjunto de pontos-k foi alterado para $25 \times 25 \times 25$ e $14 \times 14 \times 14$ no cálculo das estruturas hexagonal e cúbica, respectivamente. O número de ondas planas ficou limitado por uma energia de corte de 800 eV.

3.2 Parâmetro de redes

Antes de prosseguir no sentido de apresentar os resultados dos cálculos dos para as diversas estruturas, convém definir as células unitárias utilizadas nos diversos casos.

No caso da estrutura *rocksalt*, os vetores da base são dados por: $\vec{a}_1 = a \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$, $\vec{a}_2 = a \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$ e $\vec{a}_3 = a \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$, com dois átomos na base: um cátion (Zn, Cd ou Mg) na posição $B_1 = (0, 0, 0)$ e um átomo de oxigênio na posição $B_2 = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$.

Para a estrutura *zinblende*, os vetores da base são os mesmos da estrutura *rocksalt*, também com um cátion na posição $B_1 = (0, 0, 0)$, porém a posição do átomo de oxigênio é dada por $B_2 = \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$.

Já no caso da estrutura *wurtzita*, foram utilizados os seguintes vetores da base: $\vec{a}_1 = a(1, 0, 0)$, $\vec{a}_2 = a \left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0\right)$ e $\vec{a}_3 = c(0, 0, 1)$; com quatro átomos na base, sendo dois cátions (Zn, Cd ou Mg) nas posições $B_1 = (0, 0, 0)$ e $B_2 = \left(\frac{a}{2}, \frac{a\sqrt{3}}{6}, \frac{c}{2}\right)$, e dois átomos de oxigênios nas posições: $B_3 = (0, 0, uc)$ e $B_4 = \left(\frac{a}{2}, \frac{a\sqrt{3}}{6}, \frac{c}{2} + uc\right)$.

No cálculo dos parâmetros de rede, utilizamos o processo disponível no próprio código VASP para minimização da energia total ativado por meio do parâmetro ISIF=3, o qual possibilita encontrar o ponto de mínimo da energia total por meio de pequenas variações no volume da célula unitária e/ou dos vetores de rede, com a relaxação das posições relativas dos íons. A Tabela 3.1 apresenta os parâmetros de rede utilizados para as diferentes estruturas.

3.3 Aplicação do LDA-1/2 e LDA+A-1/2

A aplicação da metodologia LDA-1/2 essencialmente resulta na correção de *gap* para muitos semicondutores e isolantes. Em princípio, não é esperada uma melhoria na dispersão de outras bandas mais distantes da região do *gap*, comparada com as respectivas bandas obtidas com DFT padrão. Entretanto, os casos do ZnO e CdO são mais complicados, por conta de uma clara influência dos níveis intermediários na do *gap*. É bem conhecido na literatura o fato dos estados *d* do cátion desses dois óxidos, quando calculados via DFT padrão, ficarem mais próximos do TBV levando a uma forte interação *pd* com os estados *2p* do oxigênio, ao menos nos sistemas com número de coordenação igual a 4, mas não no caso RS (WEI; ZUNGER, 1988), posição esta que está em desacordo com os dados experimentais. Por exemplo, a posição experimental dos estados *d* do ZnO WZ é de 7,3 a 8,8 eV (VESELY; LANGER, 1971; POWELL *et al.*, 1971; POWELL *et al.*, 1972; VESELY *et al.*, 1972; LEY *et al.*, 1974; GIRARD *et al.*, 1997; PRESTON *et al.*, 2008; KING *et al.*, 2009), enquanto que o resultado DFT GGA é de 5,0 eV (SCHLEIFE *et al.*, 2006). Essa subesti-

TABELA 3.1 – Parâmetros de rede utilizados nos cálculos dos óxidos ZnO, CdO and MgO em Å ou adimensional. Os valores em negrito se referem aos resultados obtidos neste trabalho. Os valores experimentais estão expressos entre parênteses.

Óxido	<i>Rocksalt</i>	<i>Zincblende</i>	<i>Wurtzita</i>		
	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>c/a</i>	<i>u</i>
ZnO	4,221	4,500	3,196	1,616	0,378
	4,334 ^a	4,672 ^a	3,283 ^a	1,617 ^a	0,379 ^a
	4,224 ^b	4,512 ^b	3,222 ^b	1,612 ^b	0,380 ^b
	4,287 ^c	4,633 ^d	3,250 ^f	1,601 ^f	0,379 ^g
	4,271 ^f	4,504 ^g	3,198 ^g	1,615 ^g	
	(4,275 ^e)	-	(3,258 ^c)	(1,602 ^c)	(0,382 ^c)
CdO	4,655	5,014	3,589	1,572	0,387
	4,779 ^a	5,148 ^a	3,678 ^a	1,584 ^a	0,385 ^a
	4,650 ^b	5,027 ^b	3,605 ^b	1,562 ^b	0,389 ^b
		5,150 ⁱ	3,660 ⁱ	1,600 ⁱ	0,350 ⁱ
	(4,696 ⁱ)	-	-	-	-
MgO	4,147	4,507	3,262	1,505	0,400
	4,254 ^a	4,556 ^b	3,322 ^a	1,546 ^a	0,392 ^a
	4,185 ^b		3,281 ^b	1,534 ^b	0,393 ^b
	(4,212 ^h)	-	-	-	-

a. (SCHLEIFE *et al.*, 2006), b. (ZHU *et al.*, 2008), c. (DECREMPS *et al.*, 2003), d. (JAFTE *et al.*, 2000), e. (RECIO *et al.*, 1998), f. (KARZEL *et al.*, 1996), g. (SERRANO *et al.*, 2004)
h. (ROBERTSON *et al.*, 2006), i. (GUERRERO-MORENO; TAKEUCHI, 2002)

mativa aumenta o caráter *d* presente no TBV, diminuindo ainda mais o *gap* de energia do que normalmente já acontece num cálculo DFT. A aplicação direta do LDA-1/2 no ZnO, considerando que a remoção de 1/2 elétron seja somente do orbital *p* do oxigênio ou compartilhando 1/2 a ser retirado dos orbitais *p* do oxigênio e *d* do Zn de acordo com o caráter presente no TBV, acarreta uma melhor predição do valor do *gap* mas ainda muito menor do que o valor experimental. Um bom valor para *gap* de energia é obtido quando da remoção de 1/2 elétron do orbital *p* do oxigênio e de 1/2 elétron do *d* do Zn. Este procedimento foi descrito no artigo original do LDA-1/2 (FERREIRA *et al.*, 2008). Embora tal receita forneça de fato um valor mais adequado para o *gap*, a posição da banda *d* é ainda pior que a fornecida pelo DFT. Neste contexto, fica claro que nos casos de ZnO e CdO, uma melhor descrição para a estrutura de bandas como um todo só pode ser obtida se consideramos não só tratarmos a região do *gap*, como sugere a implementação original do LDA-1/2, mas também tratarmos de alguma forma o problema da localização

dos estados d .

A melhoria do método LDA-1/2 começa com a ideia de se conseguir uma estrutura de bandas com uma posição mais correta para a banda d , para só então aplicar a receita padrão LDA-1/2. Isto pode ser implementado dentro da própria metodologia LDA-1/2 da seguinte forma: O potencial V_S na equação (2.29) recortado por uma função degrau que depende fundamentalmente de dois parâmetros, o CUT , que define o alcance da correção e a amplitude A . Geralmente nos cálculos LDA-1/2 a amplitude é igual a 1 e o valor do CUT é determinado maximizando o gap fundamental (FERREIRA *et al.*, 2008). Aqui, propõe-se usar V_S primeiramente para corrigir artificialmente a posição dos orbitais d , fornecida pelo DFT padrão, variando o valor de A . Verificou-se que para um potencial V_S gerado pela remoção de 1/2 elétron do orbital d do cátion o aumento da amplitude A está diretamente relacionado com o aumento linear da energia de ligação da banda d . A Fig. 3.1 exemplifica este comportamento no caso do ZnO. Desta forma, utilizamos a variação de A para corrigir a posição da banda d , E_d , tendo como base as respectivas posições experimentais fornecidas na literatura (VESELY; LANGER, 1971; POWELL *et al.*, 1971; POWELL *et al.*, 1972; VESELY *et al.*, 1972; LEY *et al.*, 1974; GIRARD *et al.*, 1997; PRESTON *et al.*, 2008; KING *et al.*, 2009; PIPER *et al.*, 2008; DIXIT *et al.*, 2013). O aumento do valor da amplitude A do potencial V_S na equação (2.29) indiretamente diminui a hibridização pd , ocasionando uma pequena abertura no gap de energia.

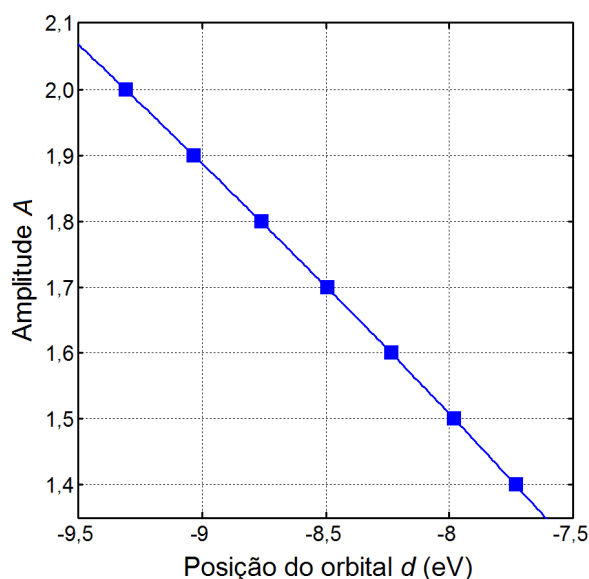


FIGURA 3.1 – Variação da amplitude A com a posição dos estados d , em relação ao TBV, para o ZnO WZ.

Para a correção das bandas d localizadas, foram utilizados CUT como apresentado num trabalho anterior do Grupo (PELÁ *et al.*, 2012), no qual é mostrado que o CUT segue uma relação linear com o raio de carga atômica, mantendo seu caráter atômico mesmo num sólido. Utilizando a relação apresentada por Pelá *et al.*, foram obtidos os valores de

1,48 e 2,56 a.u. para os CUT do Zn e Cd, respectivamente. Com valor aumentado de A e com os valores de CUT apresentados acima foram obtidas uma estrutura de bandas melhor tanto para o ZnO quanto para o CdO. A Tab. 3.2 apresenta o caráter no TBV antes (LDA) e após essa correção inicial (LDA+A). O caráter d no TBV diminui aproximadamente pela metade de seu valor inicial quando a posição da banda d é corrigida no caso do ZnO, para o CdO esse decréscimo de aproximadamente 40%. Na Fig. 3.2 são apresentadas as bandas de valência LDA e LDA+A-1/2, incluindo o caráter orbital atômico, para o ZnO e CdO. Em ambas, a posição das bandas d é movida para uma região mais profunda, e ao mesmo tempo, é diminuindo o caráter d no TBV. A hibridização pd é reduzida como resultado claro separação dos estados $O2p$, na região superior das bandas de valência, dos estados $Zn3d$ ou $Cd4d$ posicionados numa região intermediária. Como consequência, em ambos os casos, a largura da região superior das bandas de valência é reduzida e os $gaps$ fundamentais são um pouco alargados (não mostrados na Fig. 3.2).

TABELA 3.2 – Análise do caráter orbital no TBV dos métodos LDA e LDA+A para o ZnO, CdO e MgO nas fases WZ, RS e ZB. Todos os valores estão expressos em porcentagem.

Estrutura	Método	Orbital	Zn	O	Cd	O	Mg	O
RS	LDA	p	0,0	66,5	0,0	76,2	2,5	97,6
		d	33,5	0,0	23,8	0,0	0,0	0,0
	LDA+A	p	0,0	84,5	0,0	85,6	-	-
		d	15,5	0,0	14,4	0,0	-	-
ZB	LDA	p	2,4	63,5	1,8	74,9	1,2	94,5
		d	34,1	0,0	23,3	0,0	4,3	0,0
	LDA+A	p	2,6	84,5	2,1	83,5	-	-
		d	16,8	0,0	14,4	0,0	-	-
WZ	LDA	p	2,5	63,5	2,1	73,6	0,8	96,1
		d	34,7	0,0	24,3	0,0	3,2	0,0
	LDA+A	p	2,6	80,8	2,5	82,8	-	-
		d	16,7	0,0	14,8	0,0	-	-

Em um segundo passo, utiliza-se a estrutura de bandas melhorada para o emprego da receita padrão do LDA-1/2. O caráter orbital do TBV obtido é então utilizado para gerar as frações (f) relacionadas com os orbitais d do cátion e p do O, dos quais será retirado a porção do 1/2 elétron da teoria. O parâmetro CUT para o oxigênio é obtido da maneira usual, maximizando-se o gap de energia. Este procedimento é exemplificado na Fig. 3.3 no caso do ZnO. Esta nova metodologia, como apresentada aqui, é chamada

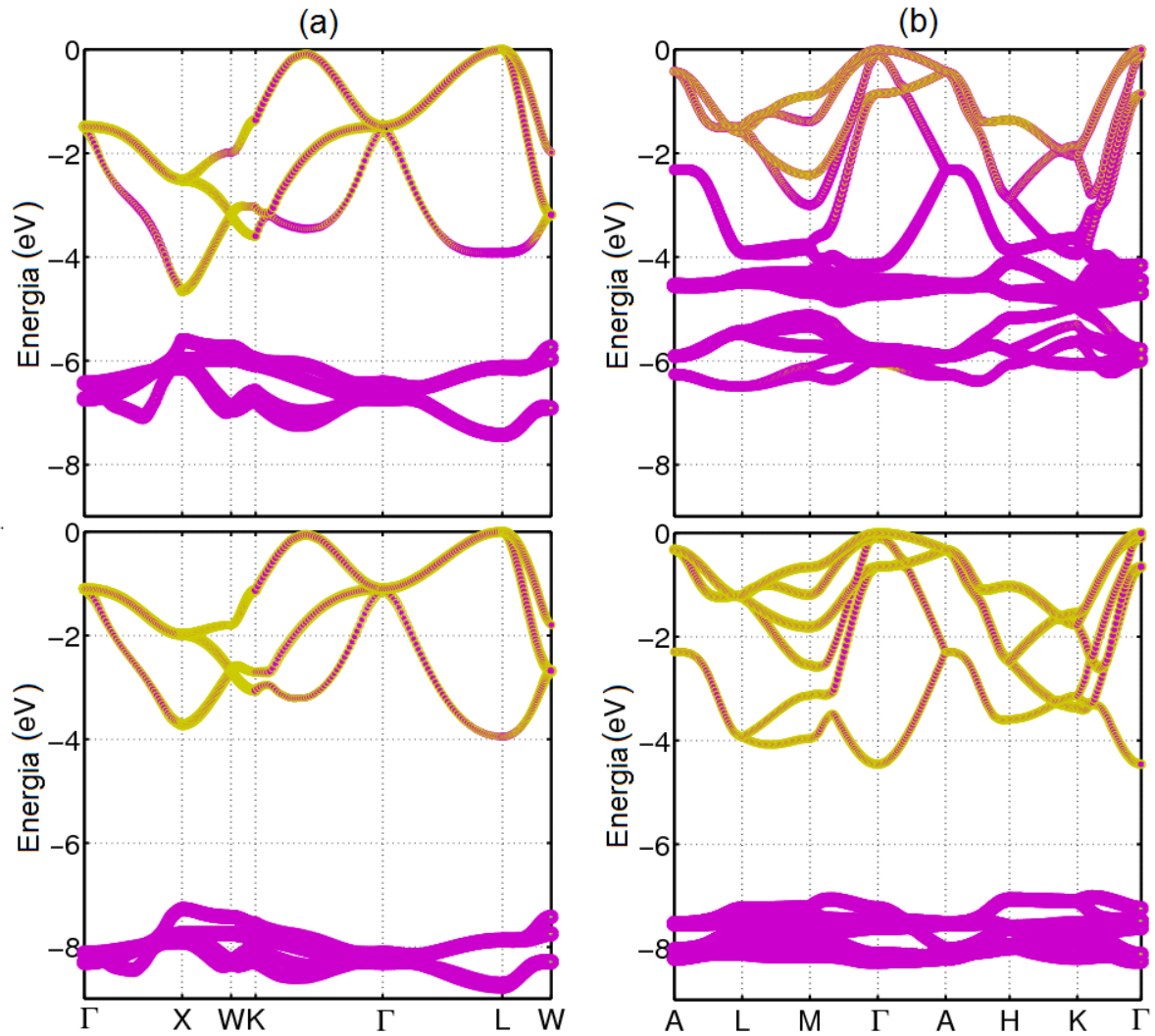


FIGURA 3.2 – Caráter orbital das bandas de valência para o (a) CdO RS e (b) ZnO WZ. Na parte superior é apresentado o caráter LDA e na parte inferior o caráter LDA+A-1/2. O caráter p é representado em amarelo e o d em magenta

de LDA+A-1/2.

Para o caso dos compostos que possuem estruturas diferentes das do estado fundamental (EF), isto é, aquelas que não são as do estado fundamental (NEF) como RS e ZB para o ZnO e WZ e ZB para o CdO, para as quais não há dados disponíveis de posição da banda d , considera-se o seguinte procedimento para a obtenção da posição da banda d para a correção de quase partícula. Seja Δ_{LDA} a diferença entre $E_d^{NEF} - E_d^{EF}$ obtida no cálculo LDA. Assume-se que $E_d = E_d^{XP} + \Delta_{LDA}$, onde E_d^{XP} é a posição experimental da banda d na estrutura do estado fundamental.

Na Tab. 3.3, todos os parâmetros utilizados para a realização das correções LDA-1/2 e LDA+A-1/2 são apresentados. A amplitude A obtida para a correção da posição da banda d depende fundamentalmente do composto, mas são similares para as estruturas WZ e ZB, que possuem número de coordenação igual a quatro; e são diferentes para a

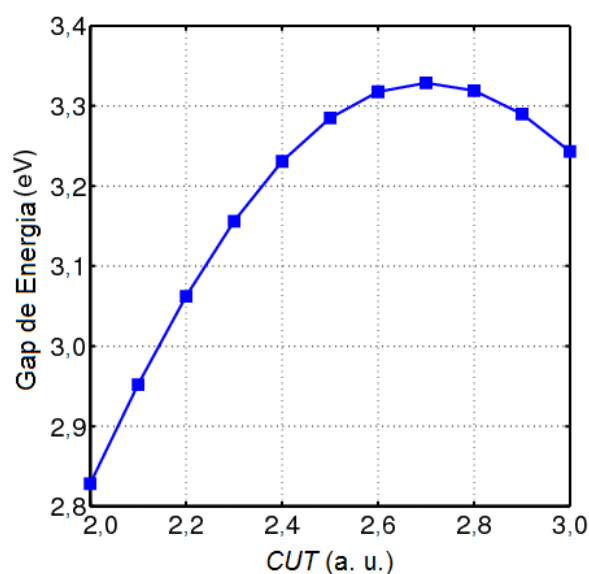


FIGURA 3.3 – *Gap* de energia vs *CUT* para o ZnO WZ. A correção do potencial foi obtida após a correção do orbital *d* do cátion Zn dentro da metodologia LDA+A-1/2.

estrutura RS, a qual apresenta um número de coordenação igual a seis. O parâmetro *CUT* depende fracamente da estrutura polimórfica e pode ser considerável altamente transferível. Apenas a amplitude *A* e o *CUT* para o oxigênio devem ser ligeiramente modificados quando há uma mudança no número de coordenação dos átomos. Um resumo da metodologia LDA+A-1/2, em seus três passos, é ilustrado na Fig. 3.4.

TABELA 3.3 – Parâmetros *A* e *CUT* utilizados nas correções de quase partícula LDA-1/2 e LDA+A-1/2.

Método	Óxido	Estrutura	<i>A</i>	<i>CUT</i>	
				Cátion	Ânion
LDA+A-1/2	ZnO	WZ	1,57	1,48	2,70
		RS	1,71	1,48	2,60
		ZB	1,57	1,48	2,70
	CdO	WZ	1,06	2,56	2,90
		RS	1,11	2,56	2,70
		ZB	1,04	2,56	2,90
LDA-1/2	MgO	WZ	1,00	-	2,80
		RS	1,00	-	2,60
		ZB	1,00	-	2,80

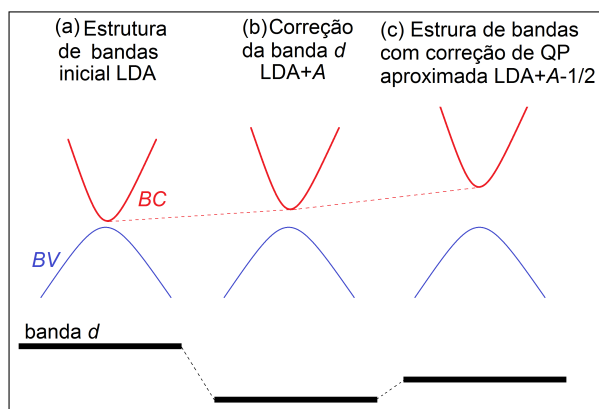


FIGURA 3.4 – Representação esquemática da banda de condução (BC), em vermelho, da banda de valência (BV), em azul, e da banda d , em preto, para o ZnO and CdO. A referência de energia, nos três casos, é o TBV. O caso (a) representa o cálculo LDA, (b) a correção da banda d com o variação da amplitude A e (c) a correção completa, com a aplicação da receita padrão do LDA-1/2.

3.4 Estrutura wurtzita

As estruturas de banda finais LDA+A-1/2 para o ZnO, CdO e LDA-1/2 para o MgO são apresentadas na Fig. 3.5. Os três materiais possuem *gap* direto em $\Gamma - \Gamma$. ZnO e CdO possuem estruturas de bandas similares: uma banda s , seguida por bandas d localizadas provenientes do cátion e no topo há a presença de bandas p relativas ao oxigênio, com um *gap* direto. A estrutura de bandas do MgO mostra um *gap* largo, também direto, causado pela falta dos estados d intermediários, pela presença de ligações de caráter iônico mais forte, e em particular por possuir um cátion mais leve. Na Tab. 3.4 são sumarizados os resultados para os monóxidos na estrutura WZ. O *gap* de energia obtido para o ZnO foi de 3,49 eV, em boa concordância com os resultados experimentais. A menos da energia de ligação de éxcitons, o resultado é menos de 0,1 eV de diferença do resultado experimental. Recentes resultados *GW* apresentam uma variação 0,5 eV abaixo do valor experimental. Todos os resultados LDA+A-1/2 obtidos são comparáveis com os melhores resultados *GW* com um custo computacional muito menor que os cálculos *GW* e/ou híbrido. A situação é similar para os dois outros óxidos, CdO e MgO.

A densidade dos estados, na região da banda de valência, é apresentada na Fig.3.6. Tal como em (KING *et al.*, 2009), apresenta os resultados de espectroscopia por fotoemissão de raios-X (XPS) da banda de valência, a menos dos efeitos de fundo de Shirley, medidos em torno dos níveis internos Zn3d (a) e na região do topo da banda de valência (b) para o ZnO WZ. São apresentados conjuntamente os resultados de DOS calculados via $G_0W_0@HSE03$. Além disso, são apresentados também os resultados LDA+A-1/2 da densidade total de estados com suavização gaussiana. Pode-se verificar na Fig. 3.6 (b) que na parte superior da banda de valência há a presença de dois picos, os quais também

TABELA 3.4 – *Gap* direto, $E_g(\Gamma_C - \Gamma_V)$. Largura da região p (parte superior) da banda de valência, W_p . Posição média da banda d medida em relação ao TBV, E_d . Todos os resultados são para a fase WZ, com os valores expressos em eV. Os resultados teóricos estão divididos em Híbrido + GW (colchetes), outras receitas de GW (chaves), Híbrido DFT (parênteses) e outros resultados DFT.

Óxido	$E_g(\Gamma - \Gamma)$	W_p	E_d	Referência
	3,49	4,35	7,45	LDA+A-1/2
ZnO	0,73 ^a , (2,1 ^c), {2,99 ^f } [3,2 ^b], [3,2 ^c], [3,21 ^d] [3,37 ^f], [3,6 ^e]	3,99 ^g , 5,2 ^g , {4,9 ^e }	5,0 ^a , [7,1 ^c], [6,96 ^b] [6,9 ^h], [6,9 ⁱ], [6,8 ^e]	Teórico
	3,30 ⁿ , 3,37 ^m , 3,435 ^k 3,436 ^j , 3,437 ^p , 3,438 ^o 3,445 ^l , 3,53 ^q , 3,555 ^r	5,3 ^g	8,81 ^w , 8,5 ^v , 7,6 ^s 7,5 ^t , 7,5 ^u , 7,4 ^c 7,3 ^h , 6,95 ^x	Exp.
	1,30	3,67	7,67	LDA+A-1/2
CdO	-0,34 ^{ab} , 0,9 ^{aa} [0,96 ^y], [1,06 ^z]			Teórico
	6,06	2,75	-	LDA-1/2
MgO	3,78 ^{ac} , [6,19 ^y] [6,52 ^z]			Teórico

a. (SCHLEIFE *et al.*, 2006), b. (SCHLEIFE *et al.*, 2008), c. (PRESTON *et al.*, 2008), d. (SCHLEIFE *et al.*, 2009b), e. (SHIH *et al.*, 2010) f. (FRIEDRICH *et al.*, 2011), g. (MORKOÇ; ÖZGÜR, 2008), h. (KING *et al.*, 2009), i. (JANG; CHICHIBU, 2012), j. (THOMAS, 1960), k. (PARK *et al.*, 1966), l. (LIANG; YOFFE, 1968), m. (MANG *et al.*, 1995), n. (SRIKANT; CLARKE, 1998), o. (THONKE *et al.*, 2001), p. (TEKE *et al.*, 2004), q. (TSOI *et al.*, 2006), r. (ALAWADHI *et al.*, 2007), s. (VESELY; LANGER, 1971), t. (POWELL *et al.*, 1971), u. (POWELL *et al.*, 1972), v. (VESELY *et al.*, 1972), w. (LEY *et al.*, 1974), x. (GIRARD *et al.*, 1997), y. (SCHLEIFE *et al.*, 2011), z. (SCHLEIFE *et al.*, 2009a), aa. (JANOTTI; WALLE, 2007), ab. (ZHU *et al.*, 2008), ac. (LIMPIJUMNONG; LAMBRECHT, 2001)

estão presentes nos resultados XPS (KING *et al.*, 2009). Para facilitar a comparação dos nossos resultados, os picos principais foram ajustados para coincidirem, em amplitude, com os picos correspondentes nos resultados experimentais. Uma boa concordância foi obtida entre o resultado LDA+A-1/2 e o experimento, indicando que os cálculos LDA+A-1/2 corrigem razoavelmente a posição dos níveis Zn3d. Já para a banda de valência, há

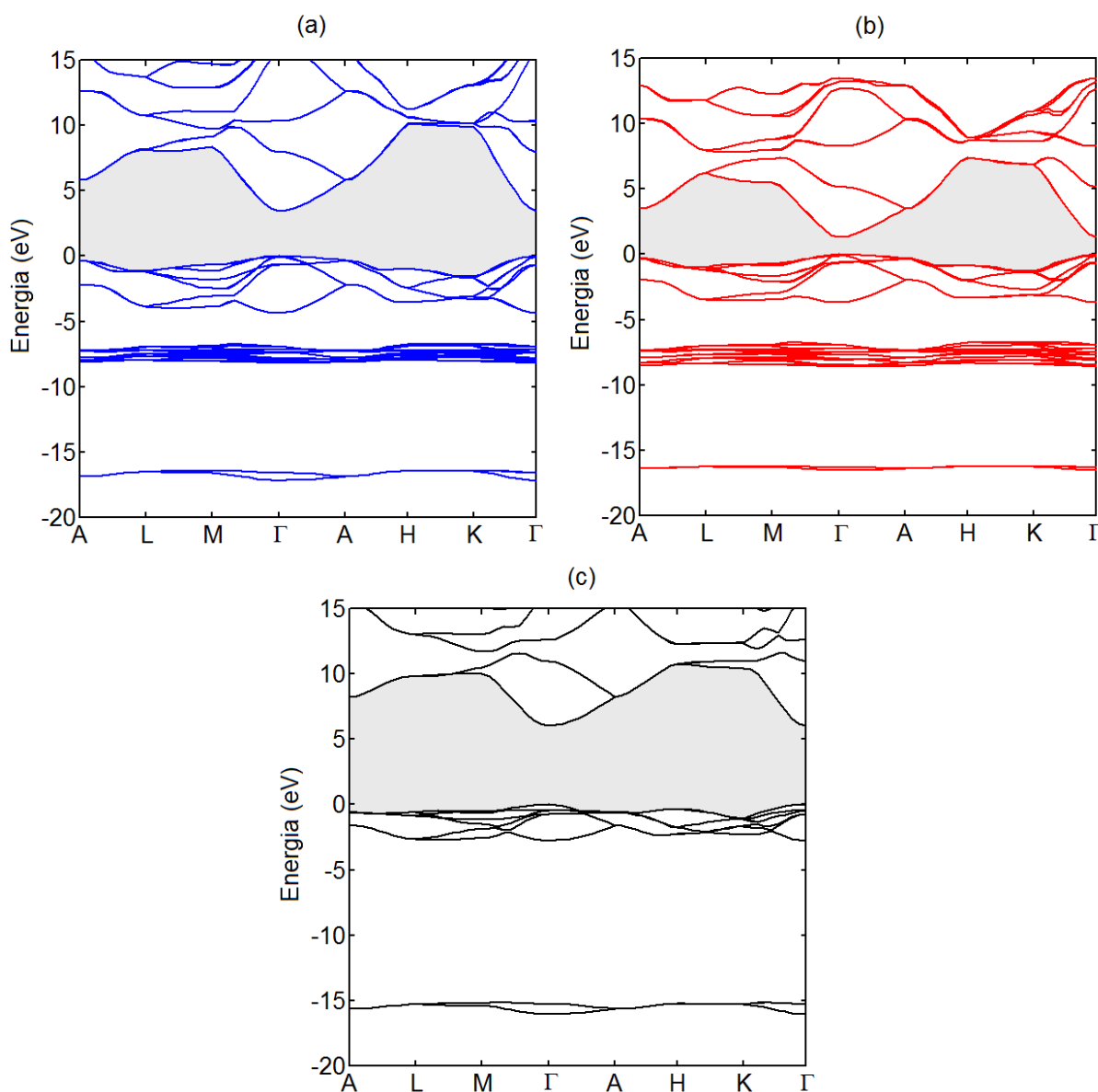


FIGURA 3.5 – Estrutura de bandas LDA+ $A-1/2$ WZ para (a) ZnO, (b) CdO. Estrutura de bandas LDA- $1/2$ WZ para (c) o MgO. Os parâmetros spin-órbita (SO) e campo do cristal (CF) são calculados usando o modelo quase-cúbico no caso do ZnO e CdO. (a) ZnO: $\Delta_{CF} = 35,1$ meV e $\Delta_{SO} = -0,7$ meV. (b) CdO: $\Delta_{CF} = 53,8$ meV e $\Delta_{SO} = -33,1$ meV. (c) MgO: $\Delta_{SO} = 23,1$ meV.

uma concordância qualitativa em termos de forma, com a presença de uma estrutura com duplo pico. No entanto, estes picos estão situados mais perto do TBV, que os resultados XPS, com a largura de banda mais estreita no resultado LDA+ $A-1/2$. Em termos da intensidade relativa dos picos, há uma boa concordância entre a teoria e experimento.

Adicionalmente, a Fig. 3.7 mostra a comparação entre a estrutura de bandas LDA+ $A-1/2$ do ZnO (WZ) e dados de espectroscopia ARPES (MORKOÇ; ÖZGÜR, 2008) ao longo da linha de alta simetria $M - \Gamma$ da zona de Brillouin na região do orbital $2p$ do oxigênio. Vê-se uma boa concordância entre os dados experimentais as bandas $O2p$ mais elevadas.

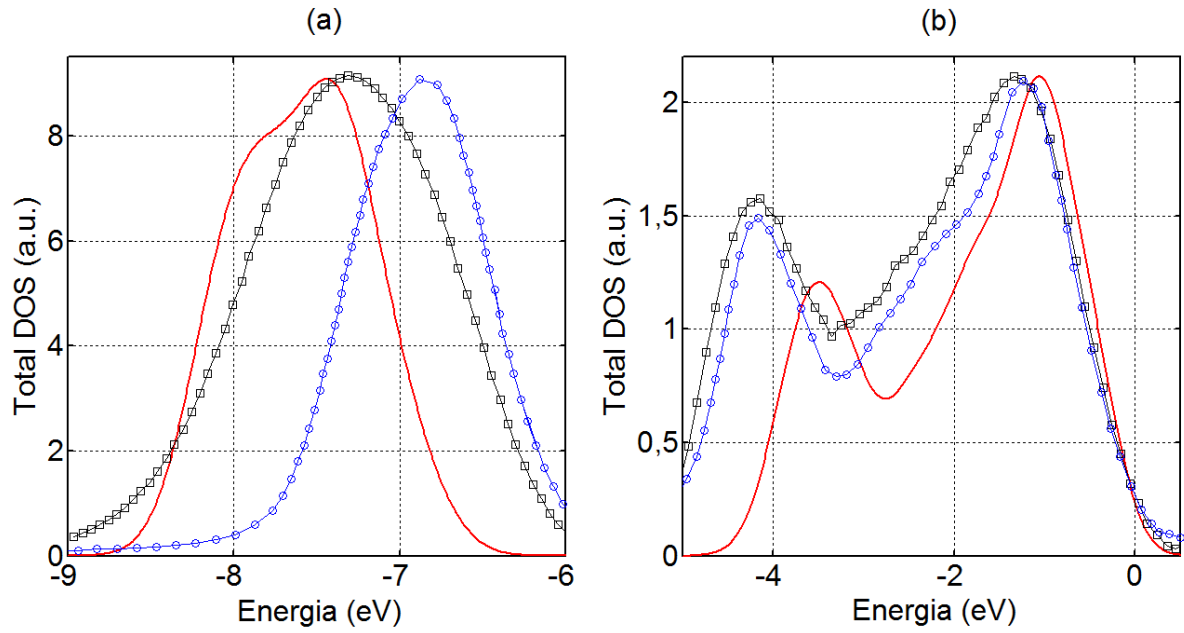


FIGURA 3.6 – Comparação entre a DOS total LDA+A-1/2 (vermelho), a DOS $G_0W_0@HSE03$ (azul) e resultados XPS (preto) para o ZnO WZ, na região Zn3d (a) e O2p (b) das bandas de valência. Dados Exp. e DOS $G_0W_0@HSE03$ foram extraídos de (KING *et al.*, 2009). O TBV foi adotado como referência de energia.

Como mencionado acima, a correção LDA+A-1/2 apresenta uma largura de banda de valência, relativa ao O2p, mais estreita em comparação ao resultado ARPES. No entanto, com adição de 1 eV à quinta banda e de 0,4 eV à sexta os resultados para as bandas O2p ficam bem próximos dos resultados ARPES.

As separações entre as bandas devido ao acoplamento spin-órbita, Δ_{SO} , e ao chamado campo do cristal, Δ_{CF} , foram calculadas usando a modelo quase-cúbico tanto para o ZnO quanto para CdO, obtendo um Δ_{CF} de 35,1 meV para ZnO e 53,8 meV para o CdO. Para o Δ_{SO} obtivemos -0,7 meV para ZnO, -33,1 meV para CdO e 23,1 meV para MgO. Os valores são compatíveis com outros resultados teóricos (SCHLEIFE *et al.*, 2007; SCHLEIFE *et al.*, 2009a).

As separações entre as bandas devido ao acoplamento spin-órbita, Δ_{SO} , e ao chamado campo do cristal, Δ_{CF} , foram calculadas usando a modelo quase-cúbico tanto para o ZnO quanto para CdO, obtendo um Δ_{CF} de 35,1 meV para ZnO e 53,8 meV para o CdO. Para o Δ_{SO} obtivemos -0,7 meV para ZnO, -33,1 meV para CdO e 23,1 meV para MgO. Os valores são compatíveis com outros resultados teóricos (SCHLEIFE *et al.*, 2007; SCHLEIFE *et al.*, 2009a).

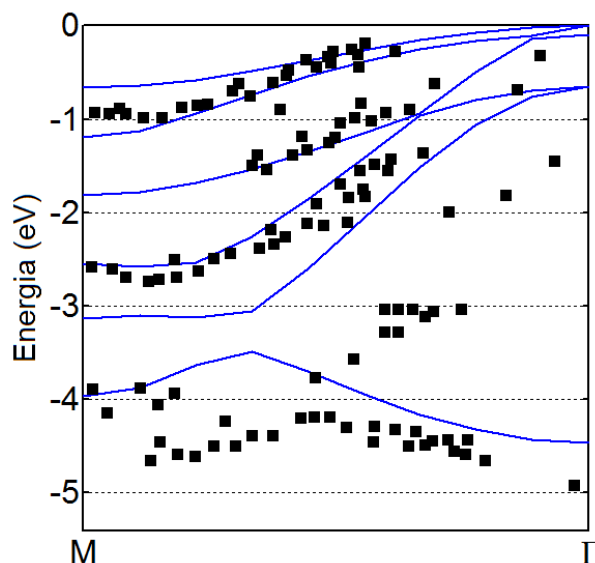


FIGURA 3.7 – Comparação entre a estrutura de banda LDA+A-1/2 WZ do ZnO (azul) and resultados ARPES (preto). Os dados Exp. foram extraídos de (MORKOÇ; ÖZGÜR, 2008).

3.5 Estrutura *rocksalt*

Rocksalt é a estrutura mais estável do CdO e MgO, embora o ZnO nesta fase também possa ser obtido experimentalmente sob condições de pressão elevada (SEGURA *et al.*, 2003). As estruturas de bandas LDA+A-1/2 finais do ZnO e CdO na estrutura *rocksalt* apresentadas na Fig. 3.8 (a) e (b), são muito semelhantes. Ambas apresentam um *gap* indireto com o máximo da banda de valência ocorrendo no ponto L e o mínimo da banda de condução ocorrendo no ponto Γ . Além disso, um segundo ponto de máximo bastante proeminente ocorre ao longo do caminho $\Gamma - K$. Enquanto a dispersão e a posição das bandas de valência são semelhantes nos dois casos, a banda da condução com energia mais baixa (com caráter s), bem como as de energia mais altas, possuem níveis de energia mais baixos para o CdO, quando comparado ao ZnO, por causa da ionicidade mais baixa das ligações Cd-O, assim como do fato do Cd ser um átomo mais pesado. Em contraste, MgO, cuja estrutura de banda está apresentada na Fig. 3.7 (c), possui um *gap* direto mais largo do tipo $\Gamma - \Gamma$.

TABELA 3.5 – *Gaps* direto, $E_g(\Gamma_C - \Gamma_V)$ e indireto, $E_g(\Gamma_C - L_V)$. Largura da região p (topo) da banda de valência, W_p . Posição média da banda d medida em relação ao TBV, E_d . Todos os resultados são para a fase RS, com os valores expressos em eV. Os resultados teóricos estão divididos em Híbrido + GW (colchetes), outras receitas de GW (chaves), Híbrido DFT (parênteses) e outros resultados DFT.

Óxido	$E_g(\Gamma - \Gamma)$	$E_g(\Gamma - L)$	W_p	E_d	Referência
	4,57	3,93	4,40	7,81	LDA+A-1/2
ZnO	1,57 ^d , 1,97 ^e 2,60 ^b , 2,62 ^k 2,73 ^a , {4,28 ^j } {4,74 ^l }, 5,09 ^f 6,54 ^g	0,75 ^d , 1,1 ^b 1,1 ^c , 1,29 ^a 1,47 ^d , 2,88 ^h 4,51 ^f , {4,51 ^l } 5,54 ^g	8,08 ^g	5,57 ^a	Teórico
	4,5 ^c , 4,5 ^j	2,45 ^c , 2,7 ⁱ			Exp,
	2,01	0,90	4,40	7,86	LDA+A-1/2
CdO	0,66 ^e , 0,8 ^u 1,47 ^{aa} , 1,8 ^w [1,90 ⁿ], 2,36 ^x 2,4 ^v , [2,45 ^m] {2,88 ^{aa} }	-0,6 ^{ac} , -0,43 ^c 0,13 ^{aa} , 0,4 ^u [0,68 ^m], 0,8 ^v [0,81 ⁿ], [1,07 ^p] 1,18 ^x , 1,3 ^w {1,68 ^{aa} }, 1,7 ^{ac} 2,0 ^{ac}	3,3 ^e , 4,1 ^v 7,5 ^u	14,4 ^u , {9 ^{aa} } 9,0 ^{ac} , [8,4 ⁿ] [8,3 ^p], 8,2 ^{ac} 7 ^{aa} , 6,2 ^{ac} 4,4 ^x , 4,3 ^v 3,7 ^w	Teórico
	1,2 ^{aa} , 2,0 ^{aa} 2,16 ^{ad} , 2,28 ^s 2,28 ^{af} , 2,4 ^r 2,42 ^q	0,55 ^t , 0,8 ^{ac} 0,84 ^{af} , 0,9 ^r 1,09 ^s , 1,09 ^{ab} 1,2 ^z , 2,2 ^{aa}		12,0 ^y , 12,0 ^{ac} 10,7 ^{ab} , 9,4 ^{ae} 8,8 ^p , 8,8 ^{aa} 8,6 ^o	Exp.

TABELA 3.5 – CONT. DA PÁG. ANTERIOR

Óxido	$E_g(\Gamma - \Gamma)$	$E_g(\Gamma - L)$	W_p	E_d	Referência
	7,35	-	4,06	-	LDA-1/2
	4, 34 ^{aj} , 4, 5 ^e , 4, 56 ^{aj} , 4, 63 ^{am} , 4, 7 ^{ai} , 4, 76 ^{ah} 4, 76 ^{ak} , 4, 79 ^{am} 4, 86 ^{am} , 4, 92 ^{aj} 4, 93 ^{am} , 5, 24 ^{ag} (6, 44 ^{am}), [6, 22 ^{ah}] (6, 50 ^{aj}), (6, 67 ^{am}) (7, 04 ^{am}), 7, 17 ^{ai} MgO (7, 07 ^{am}), (7, 18 ^{am}) {7, 25 ^{ah} }, {7, 25 ^{ak} } (7, 35 ^{am}), [7, 47 ⁿ] [7, 49 ^m], [7, 49 ^h] {7, 72 ^{ak} }, {7, 88 ^{am} } (7, 94 ^{ah}), {8, 12 ^{al} } {8, 25 ^{al} }, {8, 47 ^{ak} } {9, 16 ^{al} }				Teórico
	7, 22 ^{aj} , 7, 7 ^e 7, 77 ^{an} , 7, 77 ^{ao} 7, 83 ^{ap}				Exp.

a. (SUN *et al.*, 2005), b. (AMRANI *et al.*, 2006), c. (SEGURA *et al.*, 2003), d. (CHARIFI *et al.*, 2007), e. (SCHLEIFE *et al.*, 2006), f. (FRITSCH *et al.*, 2006), g. (JAFFE *et al.*, 1991), h. (SCHLEIFE *et al.*, 2011), i. (RODNYI; KHODYUK, 2011), j. (DIXIT *et al.*, 2011), k. (ZHU *et al.*, 2008), l. (NI *et al.*, 2002), m. (SCHLEIFE *et al.*, 2009b), n. (SCHLEIFE *et al.*, 2008), o. (PIPER *et al.*, 2008), p. (KING *et al.*, 2009), q. (SRAVANI *et al.*, 1993), r. (DEMCHENKO *et al.*, 2011), s. (KOFFYBERG, 1976), t. (KÖHLER, 1972), u. (BOETTGER; KUNZ, 1983), v. (MASCHKE; RÖSSLER, 1968), w. (TEWARI, 1973), x. (BREEZE; PERKINS, 1973), y. (VESELY *et al.*, 1972), z. (MCGUINNESS *et al.*, 2003), aa. (DIXIT *et al.*, 2013), ab. (PIPER *et al.*, 2007), ac. (VOGEL *et al.*, 1996), ad. (JEFFERSON *et al.*, 2008), ae. (DOU *et al.*, 1998), af. (MADELUNG, 1982), ag. (LIMPIJUMNONG; LAMBRECHT, 2001), ah. (BECHSTEDT *et*

al., 2009), ai. (TRAN; BLAHA, 2009), aj. (HEYD *et al.*, 2005), ak. (SHISHKIN; KRESSE, 2007), al. (SHISHKIN *et al.*, 2007), am. (GEROSA *et al.*, 2015), an. (CHANG; COHEN, 1984), ao. (ROESSLER; WALKER, 1967), ap. (WHITED *et al.*, 1973)

A tabela 3.5 apresenta as energias características para ZnO, CdO e MgO na fase RS. Para o CdO obtivemos um *gap* direto de 2,01 eV que concorda bem com o resultado de 2,28 eV (KOFFYBERG, 1976). O *gap* fundamental indireto é de 0,90 eV muito próximo da maioria dos resultados experimentais apresentados na Tab. 3.5 que variam de 0,8 a 1,2 eV. Aqui os resultados de *GW* são dispersos, variando de 0,68 eV (SCHLEIFE *et al.*, 2009b) a 1,68 (DIXIT *et al.*, 2013). A largura da banda de valência é 4,40 eV com a posição da banda Cd4*d* de -7,86 eV. Esse é um bom resultado mesmo sendo uma posição menos profunda que a de outros métodos de quase partícula e dados experimentais. Para ZnO RS encontramos um *gap* direto de 4,57 eV que concorda com o valor de 4,5 eV encontrado experimentalmente (SEGURA *et al.*, 2003; DIXIT *et al.*, 2011). O *gap* indireto ZnO RS de 3,93 eV é maior do que o valor experimental (SEGURA *et al.*, 2003; RODNYI; KHODYUK, 2011). Para CdO e MgO não há dados experimentais para comparação com o resultado para W_p . Para MgO RS o *gap* direta obtido foi de 7,35 eV, confirmando que o método LDA-1/2 dá bons resultados para *gap* de compostos sem estados *d* localizados. Outro ponto interessante é a separação spin-órbita das três primeiras bandas de valência em Γ . Há uma mudança no sinal de WZ para RS, para ZnO e CdO, e em geral, um aumento como no caso do MgO em que Δ_{SO} passou de 23,1 para 37,8 meV. Uma boa discussão sobre as razões podem ser encontradas em (SCHLEIFE *et al.*, 2007). O Δ_{SO} é de 48,0 meV para ZnO e de 68,0 meV para CdO, valores são compatíveis com outros resultados teóricos (ZHU *et al.*, 2008; SCHLEIFE *et al.*, 2009a).

A densidade dos estados ocupados é exibida na Fig. 3.9 juntamente com a DOS total LDA+A-1/2 (CdO RS), na figura também apresentamos a DOS total LDA-1/2 para o MgO RS. Na Fig. 3.9 (a), que exhibe os espectros do Cd4*d*, vê-se um correspondência qualitativa entre a DOS LDA+A-1/2, a DOS $G_0W_0@HSE03$ e as medições XPS. Na região do Cd4*d*, tanto a DOS $G_0W_0@HSE03$ quanto a DOS LDA+A-1/2 mostram uma estrutura de duplo pico em contraste com XPS, sendo tal estrutura mais pronunciada no LDA+A-1/2. No entanto, a posição do pico e, portanto, a energia de ligação é um pouco subestimada em comparação com as medições de XPS. Na região do topo da banda de valência do CdO, na Fig. 3.9 (b), a concordância entre $G_0W_0@HSE03$ DOS e LDA+A-1/2 DOS é razoável. Em ambas as aproximações, dois picos são quase coincidentes. O pico de menor energia LDA+A-1/2 é um pouco maior, em energia, do que o pico correspondente para a DOS $G_0W_0@HSE03$. O pico do resultado *GW*, em torno de -4 eV, concorda melhor com as medidas XPS do que os resultados do método LDA+A-1/2.

A Fig. 3.9 (c) apresenta as medições XPS, a DOS total $G_0W_0@HSE03$ e DOS total LDA-1/2 DOS do topo da banda de valência para o MgO RS. Qualitativamente, em

relação à forma dos sinais, com uma estrutura de duplo pico, os gráficos das aproximações de quase partícula são muito semelhantes. A diferença, novamente, é que a DOS LDA-1/2 é mais estreita do que a DOS $G_0W_0@HSE03$. Isto pode ser explicado pelo fato de que o LDA-1/2 localiza as bandas sob as quais a correção é aplicada, aqui a correção é aplicada nos orbitais p do oxigênio.

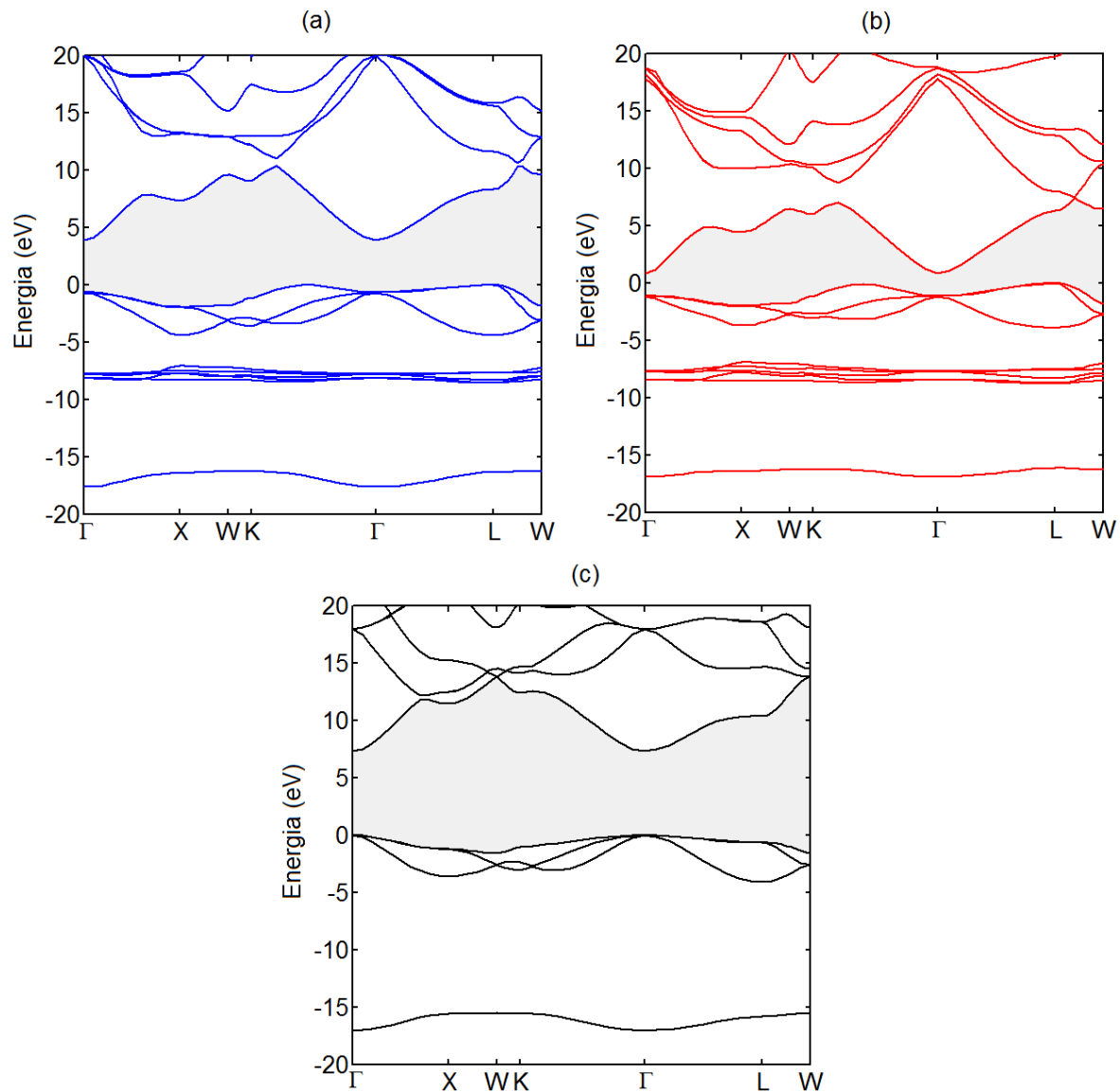


FIGURA 3.8 – Estrutura de bandas LDA+A-1/2 RS para (a) ZnO: $\Delta_{SO} = 48,0$ meV, (b) CdO: $\Delta_{SO} = 68,0$ meV. Estrutura de banda LDA-1/2 RS para (c) MgO: $\Delta_{SO} = 37,8$ meV.

3.6 Estrutura *zincblende*

A estrutura ZB não é a mais estável para nenhum dos óxidos ZnO, CdO e MgO, mas é para muitos outros semicondutores importantes, como arsenetos e fosfetos. Sob certas

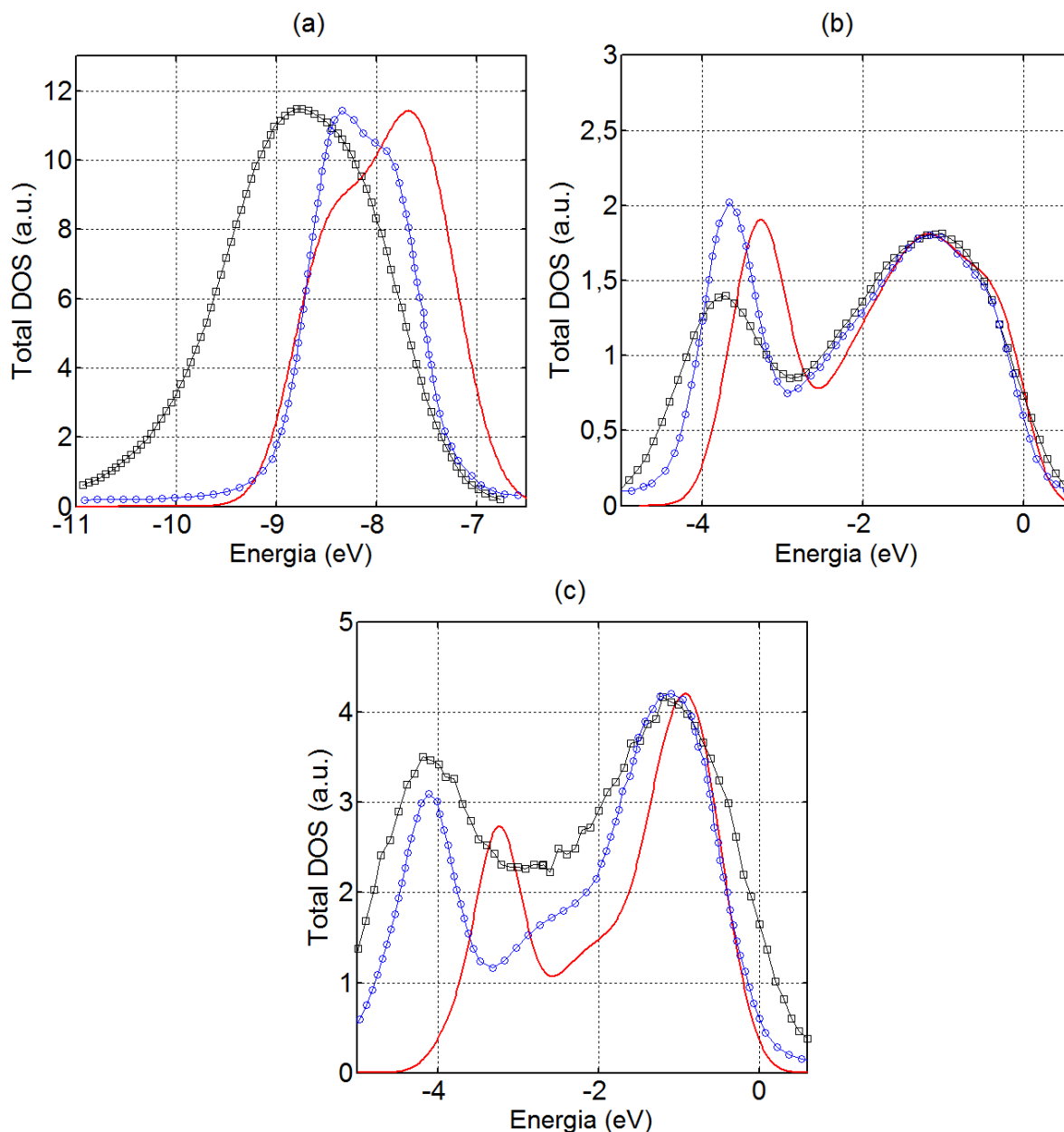


FIGURA 3.9 – Comparação entre a DOS total LDA+ $U-1/2$ (vermelho), a DOS $G_0W_0@HSE03$ (azul) e resultados XPS (preto) para o CdO RS, na região das bandas Cd4d (a) e na região das bandas O2p (b) da valência. (c) DOS total LDA- $1/2$ (vermelho), a DOS $G_0W_0@HSE03$ (azul) e resultados XPS (preto) para o MgO RS, na região O2p das bandas de valência. Os dados Exp. e $G_0W_0@HSE03$ foram extraídos de (KING *et al.*, 2009). O TBV foi adotado como referência de energia.

condições, o ZnO ZB pode ser crescido num substrato GaAs (001) (ASHRAFI *et al.*, 2000b; ASHRAFI *et al.*, 2000a). Portanto, nós estudamos este polimorfo por completude e prever suas propriedades eletrônicas.

ZnO e CdO são semelhantes com valores de 3,37 eV para o ZnO e 1,22 eV para o CdO. A posição média da banda Zn3d é 7,50 eV abaixo do TBV e 7,57 eV para a banda Cd4d. O resultado para a posição da banda Zn3d está em boa correspondência com outros

cálculos (QTEISH, 2000). Em ambos os casos, os *gap* ZB são aproximadamente 0,1 eV menores que os WZ, de forma semelhante ao que ocorre para os nitretos AlN, GaN e InN (CARVALHO *et al.*, 2011). Entretanto, para MgO, o *gap* WZ é 0,14 eV maior do que o ZB.

A Tab. 3.6 apresenta os resultados para o *gap* direto ZB, no ponto Γ , a largura do topo da banda de valência e a posição média da banda *d* em comparação com os resultados experimentais e teóricos para ZnO. Para o CdO e MgO, a comparação é feita com outros cálculos. Novamente, obtivemos uma boa concordância entre nossos cálculos de *gap* e o experimento para o ZnO. Ainda que possuam diferentes zonas de Brillouin, maior para ZB e menor para WZ, as bandas também exibem semelhanças quando se compara as Fig. 3.5 e Fig. 3.10. Mesmo o spin-órbita, Δ_{SO} , são próximos para essas duas diferentes estruturas.

TABELA 3.6 – *Gap* direto, $E_g(\Gamma_C - \Gamma_V)$. Largura da região *p* (parte superior) da banda de valência, W_p . Posição média da banda *d* medida em relação ao TBV, E_d . Todos os resultados são para a fase ZB, com os valores expressos em eV. Os resultados teóricos estão divididos em *GW* (chaves) e outros resultados DFT.

Óxido	$E_g(\Gamma - \Gamma)$	W_p	E_d	Referência
	3,37	4,39	7,50	LDA+A-1/2
ZnO	0, 2 ^b , 0, 75 ^b , 1, 1 ^b 2, 26 ^a , 3, 5 ^b , 3, 50 ^a {3, 6 ^b }, 3, 75 ^b 3, 8 ^b , 11, 70 ^a		8, 9 ^b , 8, 66 ^b 7, 8 ^b , 7, 5 ^b {6, 6 ^b }, 5, 4 ^b 5, 3 ^b , 5, 0 ^b	Teórico
	3, 12 ^h , 3, 22 ^h , 3, 26 ⁱ 3, 27 ^d , 3, 27 ^e , 3, 27 ^f 3, 28 ^g , 3, 368 ^c			Exp,
CdO	1,22	3,84	7,57	LDA+A-1/2
	-0, 42 ^j , 0, 0 ^k			Teórico
MgO	6,20	2,47	-	LDA+A-1/2
	3, 5 ^k , 3, 59 ^j			Teórico

a.(JAFPE; HESS, 1993), b.(QTEISH, 2000), c.(ASHRAFI; JAGADISH, 2007), d. (ASHRAFI *et al.*, 2000b), e.(KUMANO *et al.*, 2000), f.(ASHRAFI *et al.*, 2000a), g.(KIM *et al.*, 2003), h.(LEE *et al.*, 2005), i.(YOO *et al.*, 2001), j.(ZHU *et al.*, 2008), k.(SCHLEIFE *et al.*, 2006)

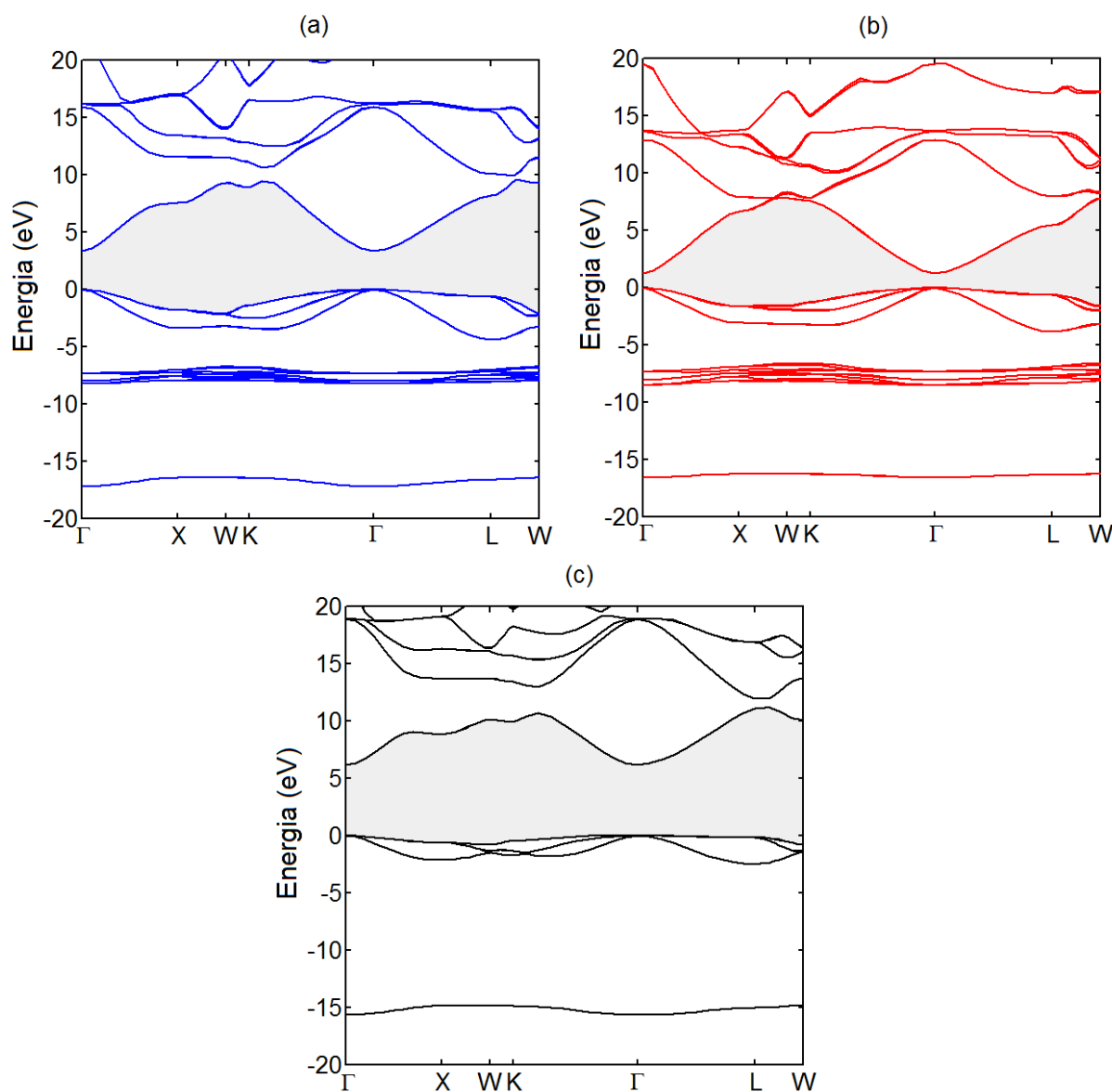


FIGURA 3.10 – Estrutura de bandas LDA+A-1/2 ZB para (a) ZnO: $\Delta_{SO} = 2,1$ meV, (b) CdO: $\Delta_{SO} = -28,1$ meV. Estrutura de banda LDA-1/2 ZB para (c) MgO: $\Delta_{SO} = 34,0$ meV.

3.7 Comentários gerais

Neste capítulo desenvolvemos um método de baixo custo computacional para cálculos de estruturas eletrônicas no nível de quase partícula para não-metais que possuem níveis de caroço mais superficiais. Esta abordagem é conseguida através da introdução no método LDA-1/2 de um fator de amplitude A , o qual foi responsável pela colocação das bandas d na posição experimental, demonstrando-se ser eficiente e com um baixo custo computacional. Esta nova metodologia, denominada LDA+A-1/2, foi aplicada nos cálculos de estrutura de bandas dos monóxidos ZnO, CdO e MgO em três estruturas polimórficas diferentes (WZ, RS e ZB) com a obtenção de bons resultados.

ZnO e CdO apresentam *gap* direto nas estruturas WZ e ZB, mas indireto na estrutura RS. Os *gaps* fundamentais não mudam muito considerando estes dois polimorfos. Enquanto que o MgO é sempre um material de *gap* direto com dispersão de banda baixa. Em geral, as propriedades eletrônicas de WZ e ZB são muito semelhantes para todos os compostos. O *gap* de energia é cerca de 1,0 eV maior para RS em comparação com WZ e ZB. Comparando-se o *gap* de energia e a posição da banda *d* diretamente com os resultados experimentais, verificamos a boa qualidade desse novo esquema para correção de quase partícula adotado. Além disso, a comparação com outras abordagens teóricas, incluindo correções de quase-partículas, nos mostra que a nossa abordagem possui ao menos o mesmo nível de precisão, verificando a boa confiabilidade do método, apesar de sua simplicidade na implementação e baixo custo computacional. Também obtivemos uma concordância razoável, quanto forma de linha e pico, na comparação com resultados XPS na região próxima ao topo da banda de valência. O Δ_{SO} é de 2,1 meV para o ZnO, -28,1 meV para o CdO e 34,0 meV para o MgO.

Estes resultados mostram o potencial do método LDA+A-1/2 para o ZnO e CdO, bem como para sistemas complexos compostos por estes óxidos, como heterojunções, e ligas. Sobretudo, em casos que o custo computacional para a aplicação de GW sobre funcionais híbridos seja proibitivo. A metodologia usada para o tratamento dos estados *d* pode ser facilmente aplicada das mesmas questões relativas às bandas *f*. Algumas vantagens adicionais são que a metodologia também pode ser aplicada para incluir contribuições de gradiente nos potenciais de troca e correlação.

4 Ligas de Óxidos

Neste trabalho investigamos a possibilidade de ajuste da estrutura eletrônica por meio da engenharia de *gap* do MgO, ZnO e CdO, os quais são candidatos particularmente interessantes para a formação de ligas, pois seus *gaps* abrangem vários eV de a faixa do visível até o UV profundo.

Neste capítulo estudaremos as propriedades estruturais, termodinâmicas e eletrônicas das ligas CdZnO e MgZnO, além de considerar a influência de diferentes estruturas em suas propriedades. Para isso utilizaremos toda metodologia desenvolvida no capítulo anterior para conseguirmos bons resultados de *gaps* desses compostos dentro de um custo computacional baixo. Aqui, utilizaremos a correção $+A-1/2$ aplicada ao funcional AM05 com a obtenção de resultados de *gaps* tão bons quanto os obtidos com o LDA. Além disso, por possuir resultados de constante de rede melhores que o LDA para os compostos aqui estudados, como ficará evidente ao longo do estudo, e por apresentar melhores valores de energia de coesão que o LDA, é mais indicado para ser combinado ao GQCA e por esses motivos foi escolhido.

Conforme dito anteriormente, faremos uso da metodologia GQCA para ligas pseudo-binárias conforme apresentado em (CAETANO, 2009). Aqui, foram adotadas como células primitivas, células contendo 8 átomos na rede de cátions e 8 na rede ânions, tanto para a estrutura RS quanto para WZ, conforme apresentados nas Fig. 4.1 4.2. Ainda sobre o GQCA, para o cálculo das degenerescências, foi utilizada a metodologia apresentada na seção (2.4). No estudo das propriedades estruturais e termodinâmicas, foi utilizado a DFT com funcional de troca e correlação AM05 (ARMIENTO; MATTSSON, 2005; MATTSSON; ARMIENTO, 2009) e para as propriedades eletrônicas, foi aplicada a metodologia desenvolvida na seção (2.4), só que agora com o AM05 no lugar do LDA.

Em todos os cálculos, na solução da equação de Kohn-Sham, foi empregado o método PAW, como implementado no pacote VASP (KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996). Os elétrons mais externos *s*, *p*, e *d* (Cd e Zn) são tratados como elétrons de valência. As integrações na zona de Brillouin foram realizadas com um conjunto de $4 \times 4 \times 4$ pontos-k, utilizando o esquema de Monkhorst-Pack (MONKHORST; PACK, 1976). O número de ondas planas ficou limitado por uma energia de corte de 700 eV.

O estudo começa com o cálculo das degenerescência para as células primitivas que serão empregadas para a estrutura RS, Fig. 4.1, e para a estrutura WZ, Fig. 4.2. Nesse caso, foram obtidos 9 tipos de configurações com 16 *clusters* diferentes para RS e 22 para WZ. Em seguida, são obtidos os parâmetros de rede que minimizam a energia total. Para isso foi utilizado o próprio algoritmo do VASP (parâmetro ISIF=3). Adicionalmente, no caso das propriedades eletrônicas, é aplicada a correção QP AM05+A-1/2 originalmente desenvolvida por (FERREIRA *et al.*, 2008) e modificada para aplicação nos óxidos conforme seção (3.3).

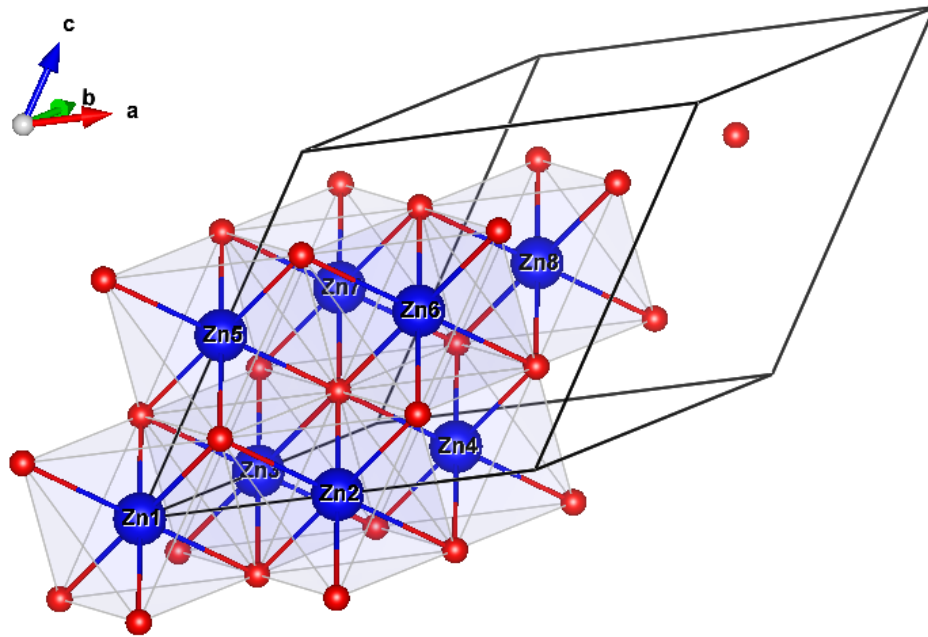


FIGURA 4.1 – Ilustração de um *cluster* com 16 átomos na estrutura RS. As esferas azuis representam átomos de Zn, que serão substituídos por átomos de Cd ou Mg. As esferas vermelhas representam os átomos de O.

A Tab. 4.1 apresenta os valores de *CUT* e *A* utilizados nos cálculos dos *gaps*. O valor do *CUT* do oxigênio utilizado no caso das ligas foi o valor médio dos *CUT* dos binários. Para a parte final da correção AM05+A-1/2 de todas as configurações, foi retirada uma fração de elétron do orbital de cada átomo (Zn e/ou Cd e O), proporcionalmente a presença desse orbital no topo da banda valência, de forma que no total fosse retirado 1/2 elétron.

4.1 Liga $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$

Nesta seção são apresentados os resultados das propriedades estruturais, eletrônicas e termodinâmicas obtidas no estudo teórico da liga $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ nas estruturas RS e WZ.

Para obtenção deste tipo de liga, são empregadas várias técnicas de crescimento como: MBE, com temperaturas de crescimento da ordem de 450 K (SADOFEV *et al.*, 2006);

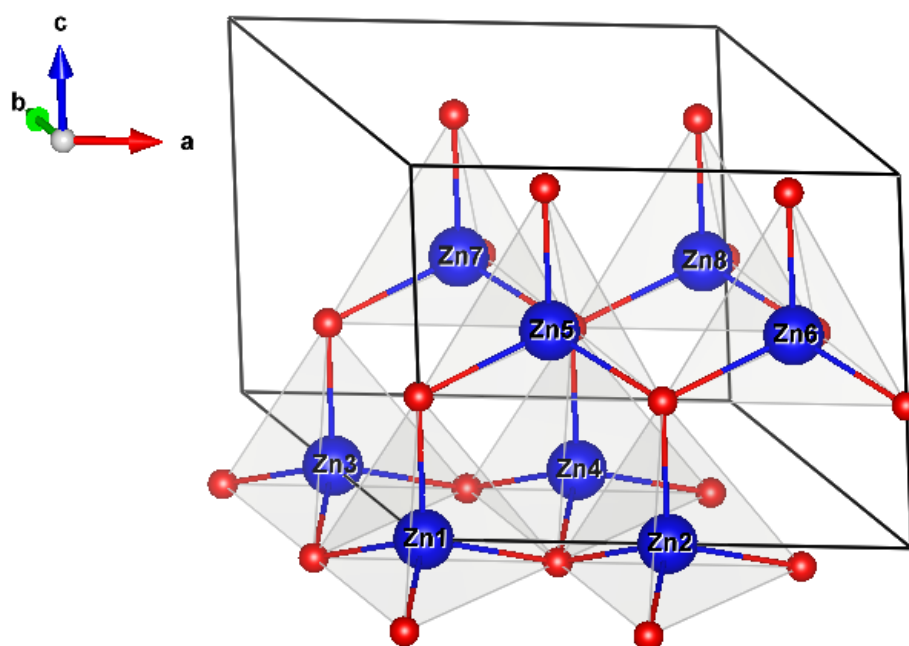


FIGURA 4.2 – Ilustração de um *cluster* com 22 átomos na estrutura WZ. As esferas azuis representam átomos de Zn, que serão substituídos por átomos de Cd ou Mg. As esferas vermelhas representam os átomos de O.

TABELA 4.1 – Parâmetros A e CUT (em a.u.) utilizados nas correções de quase partícula $AM05-1/2$ e $AM05+A-1/2$,

Composto	Estrutura	A			CUT		
		Zn	Cd	Mg	Zn	Cd	O
ZnO	RS	1,61	-	-	1,67	-	2,60
	WZ	1,47	-	-	1,67	-	2,70
CdO	RS	-	1,10	-	-	2,51	2,70
	WZ	-	1,03	-	-	2,51	2,90
MgO	RS	-	-	1,00	-	-	2,60
	WZ	-	-	1,00	-	-	2,80
CdZnO	RS	1,61	1,10	-	1,67	2,51	2,65
	WZ	1,47	1,03	-	1,67	2,51	2,80
MgZnO	RS	1,61	-	1,00	1,67	-	2,60
	WZ	1,61	-	1,00	1,67	-	2,75

MOCVD (*plasma-enhanced*) a uma temperatura de crescimento de 625 K (SHIGEMORI *et al.*, 2004; BERTRAM *et al.*, 2006); ou PLD a 700 K (MAKINO *et al.*, 2001). Devido as diferentes temperaturas de crescimento observadas, optou-se por escolher uma temperatura intermediária para o cálculo do GQCA, no caso 600 K.

A tabelas 4.2 e 4.3 apresentam os resultados para as energias totais, para os parâmetros de rede e para os *gaps* de energia para cada um dos diferentes *clusters*. Com base nessas tabelas, são obtidas as curvas GQCA para parâmetro de rede em função da composição, *band gaps* em função da concentração, bem como as curvas para a energia livre de mistura utilizadas para estudos de estabilidade.

TABELA 4.2 – Degenerescências, parâmetros de rede, $E_g(\Gamma - \Gamma)$, $E_g(\Gamma - L)$ e energia total (ε), para as 16 configurações não equivalentes (*clusters*) para liga CdZnO na estrutura RS. Os valores das constantes de redes estão expressos em Å, os valores das energias em eV.

<i>Cluster</i>	Tipo	Configuração	Deg.	a	$E_g(\Gamma - \Gamma)$	$E_g(\Gamma - L)$	ε
1	08	0 0 0 0 0 0 0 0	1	4,277	4,179	3,549	-72,434
2	17	0 0 0 0 0 0 0 1	8	4,334	3,794	2,642	-70,740
3	26	0 0 0 0 0 0 1 1	24	4,385	3,458	2,357	-69,336
4	26	0 0 0 1 1 0 0 0	4	4,405	3,502	1,759	-68,654
5	35	0 0 0 0 0 1 1 1	32	4,434	3,151	2,128	-68,169
6	35	0 0 0 1 1 0 0 1	24	4,451	3,201	1,617	-67,560
7	44	0 0 0 0 1 1 1 1	8	4,479	2,832	1,912	-67,196
8	44	0 0 0 1 0 1 1 1	8	4,479	2,834	1,900	-67,191
9	44	0 0 0 1 1 0 1 1	48	4,494	2,882	1,443	-66,644
10	44	0 0 1 1 1 1 0 0	6	4,509	2,941	1,495	-66,078
11	53	0 0 0 1 1 1 1 1	32	4,532	2,689	1,349	-65,873
12	53	0 0 1 1 1 1 0 1	24	4,548	2,739	1,389	-65,364
13	62	0 0 1 1 1 1 1 1	24	4,583	2,512	1,258	-64,768
14	62	0 1 1 1 1 1 1 0	4	4,599	2,568	1,328	-64,299
15	71	0 1 1 1 1 1 1 1	8	4,629	2,370	1,196	-63,836
16	80	1 1 1 1 1 1 1 1	1	4,674	2,225	1,153	-63,067

4.1.1 Propriedades estruturais

A Fig. 4.3 apresenta o resultado para a constante de rede da liga CdZnO RS em função da concentração de Cd. Nela, também são apresentados outros resultados teóricos calculados via DFT padrão por (MILOUA *et al.*, 2007) e (ZAOUI *et al.*, 2010) e são apresentados como comparação. Além disso, os resultados experimentais de (ISHIHARA *et al.*, 2006) e (MAKINO *et al.*, 2001), também na figura, mostram uma boa concordância com a curva GQCA. Os resultados experimentais estão concentrados na região rica em Cd devido à pouca miscibilidade desta liga. Isto era esperado, pois há uma diferença estrutural dos binários mais estáveis (WZ para o ZnO e RS para o CdO).

TABELA 4.3 – Degenerescências, parâmetros de rede, $E_g(\Gamma - \Gamma)$ e energia total (ε), para as 22 configurações não equivalentes (*clusters*) para liga CdZnO na estrutura WZ. Os valores das constantes de redes estão expressos em Å, os valores das energias em eV.

<i>Cluster</i>	Tipo	Configuração	Deg.	a	c	$E_g(\Gamma - \Gamma)$	ε
1	08	0 0 0 0 0 0 0 0	1	3,251	5,219	3,453	-74,424
2	17	0 0 0 0 0 0 0 1	8	3,288	5,283	2,998	-72,749
3	26	0 0 0 0 0 0 1 1	12	3,316	5,386	2,584	-71,083
4	26	0 0 0 1 0 0 0 1	12	3,338	5,308	2,684	-71,185
5	26	0 0 0 1 0 1 0 0	4	3,327	5,354	2,701	-71,278
6	35	0 0 0 0 0 1 1 1	8	3,351	5,473	2,293	-69,415
7	35	0 0 0 1 0 0 1 1	24	3,375	5,383	2,363	-69,616
8	35	0 0 0 1 0 1 0 1	24	3,369	5,412	2,385	-69,708
9	44	0 0 0 0 1 1 1 1	2	3,369	5,622	1,995	-67,736
10	44	0 0 0 1 0 1 1 1	8	3,404	5,491	2,161	-68,108
11	44	0 0 0 1 1 0 1 1	6	3,425	5,421	2,144	-68,024
12	44	0 0 1 1 0 0 1 1	24	3,426	5,391	2,146	-68,147
13	44	0 0 1 1 0 1 0 1	24	3,416	5,444	2,166	-68,225
14	44	0 0 1 1 1 1 0 0	6	3,396	5,520	2,161	-68,316
15	54	0 0 0 1 1 1 1 1	8	3,432	5,611	1,937	-66,476
16	54	0 0 1 1 0 1 1 1	24	3,469	5,469	1,992	-66,719
17	54	0 0 1 1 1 1 0 1	24	3,450	5,544	1,999	-66,796
18	62	0 0 1 1 1 1 1 1	12	3,486	5,630	1,811	-65,218
19	62	0 1 1 1 0 1 1 1	12	3,530	5,470	1,854	-65,370
20	62	0 1 1 1 1 1 0 1	4	3,507	5,576	1,851	-65,448
21	71	0 1 1 1 1 1 1 1	8	3,563	5,593	1,715	-63,954
22	80	1 1 1 1 1 1 1 1	1	3,608	5,666	1,605	-62,616

Assumindo que a curva possui variação quadrática com a concentração x , da forma $a(x) = a_{CdO}x + a_{ZnO}(1 - x) - bx(1 - x)$, a_{CdO} e a_{ZnO} são os valores para o parâmetro de rede dos binários puros e b o chamado parâmetro de *bowing*, que nesse caso é de 0,037 Å, o qual tende a aumentar se utilizarmos uma temperatura maior no GQCA, por exemplo, sobe para 0,043 Å quando se utiliza a temperatura de 1000 K, ainda assim, permanece num valor pequeno.

As curvas dos parâmetros de redes da liga CdZnO WZ são apresentadas na Fig. 4.4. A curva na parte superior é referente ao parâmetro c e a na parte inferior, refere-se ao parâmetro a . Novamente vemos a concentração dos resultados experimentais de (MAKINO *et al.*, 2001), (MORKOÇ; ÖZGÜR, 2008) e (LANGE *et al.*, 2012), só que agora na região rica em ZnO, numa concentração máxima da ordem de 0,25 molar de Cd. Há uma boa concordância entre os resultados experimentais e os resultados do GQCA. A curva do

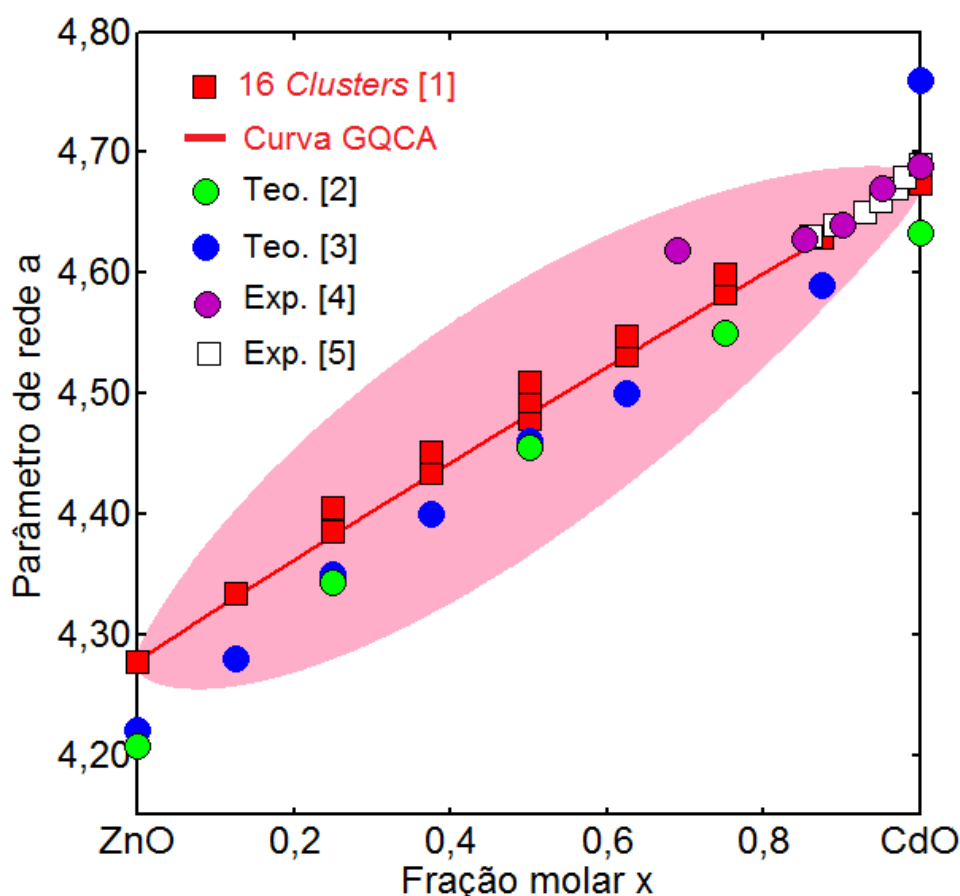


FIGURA 4.3 – Parâmetro de rede a (em Å) em função da fração molar x de Cd na liga CdZnO RS. A linha em vermelho representa a curva GQCA+AM05 para o valor de a . A área hachurada identifica a região de \pm um desvio padrão em relação a curva em vermelho. [1] valores dos parâmetros de rede das 16 configurações apresentados na Tab. 4.2. [2] (MILOUA *et al.*, 2007), [3] (ZAOUÏ *et al.*, 2010), [4] (ISHIHARA *et al.*, 2006) e [5] (MAKINO *et al.*, 2001). A temperatura utilizada no GQCA foi de 600 K.

parâmetro c apresentou uma dispersão maior nos valores das 22 configurações, acarretando um desvio padrão máximo de 0,093 Å, maior que o de 0,072 Å encontrado para a curva do parâmetro a . Os parâmetros de *bowing* para as duas curvas foram de -0,049 Å para a curva de a e de -0,022 Å para a curva de c . Esses dois parâmetros apresentaram pouca variação com a temperatura, aumentando em módulo de apenas 0,002 e 0,005 Å quando a temperatura do GQCA sobe para 1000 K.

4.1.2 Propriedades eletrônicas

As curvas GQCA+AM05+A-1/2 para os *gaps* direto e indireto em função da concentração de Cd para a liga CdZnO RS são apresentadas na Fig. 4.5. A curva em azul é relativa ao *gap* direto $\Gamma_C - \Gamma_V$. Para essa liga há poucos resultados para comparação. Os resultados de (MAKINO *et al.*, 2001) de *gap* direto, ficaram concentrados na região rica em

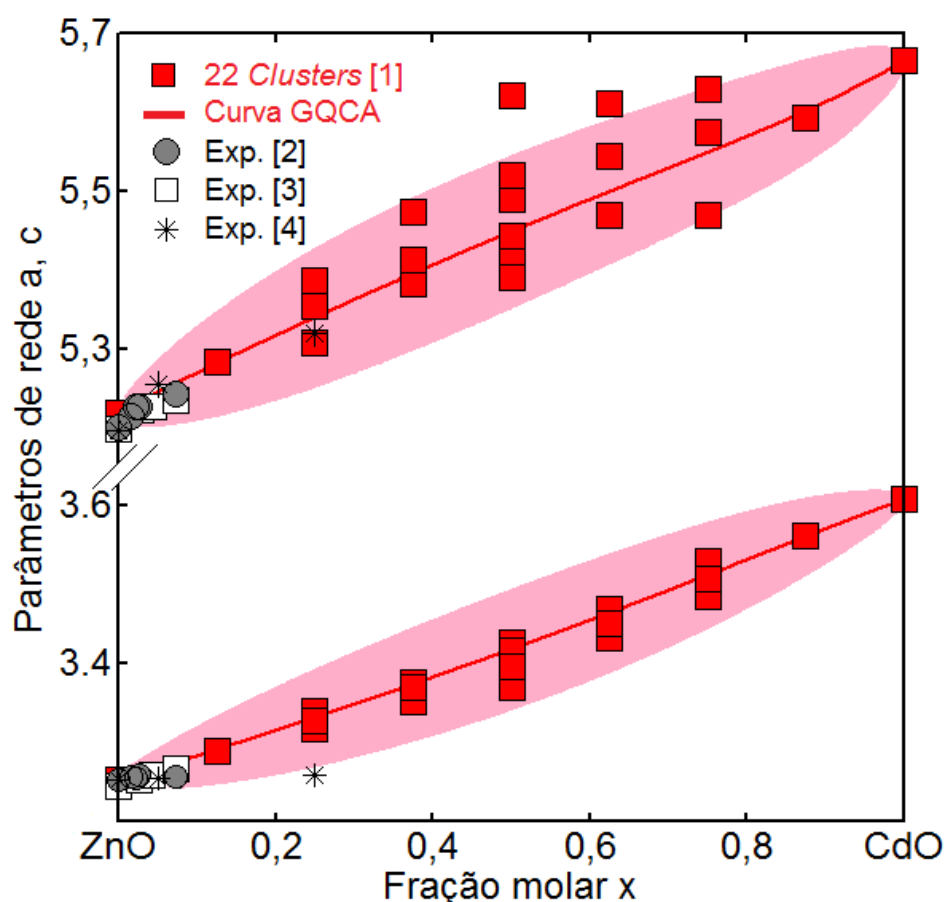


FIGURA 4.4 – Parâmetros de rede a e c (em Å) em função da concentração de Cd na liga CdZnO WZ. A linha em vermelho, na parte inferior, representa a curva GQCA+AM05 do parâmetro a ; a curva na parte superior, representa o parâmetro c . A área hachurada identifica a região de \pm um desvio padrão em relação as curvas em vermelho. [1] valores dos parâmetros das 22 configurações apresentados na Tab. 4.3. Resultados experimentais para comparação: [2] (MAKINO *et al.*, 2001), [3] (MORKOÇ; ÖZGÜR, 2008) e [4] (LANGE *et al.*, 2012). A temperatura utilizada no GQCA foi de 600 K.

Cd com concentrações superiores a 0,7 molar de Cd. Os resultados de *gap* fundamental de (LANGE *et al.*, 2012), por sua vez, ficaram limitados a concentrações menores que 0,1 molar de Cd. A curva em vermelho apresentou uma dispersão maior que a curva em azul, porém, os 16 resultados de base para o GQCA (quadrados em vermelho) apresentaram uma dispersão similar à dispersão apresentada no caso dos resultados GQCA+GW@HSE (círculos verdes) de (SCHLEIFE *et al.*, 2011). Os resultados experimentais concordam melhor com as curvas GQCA+AM05+A-1/2, corroborando os bons resultados de *gap* para o ZnO da metodologia desenvolvida neste trabalho. Os parâmetros de *bowing* para as curvas de *gap* direto e indireto são de 0,946 eV e de 2,33 eV, respectivamente. No trabalho de (SCHLEIFE *et al.*, 2011) foram encontrados valores de 0,023 eV e 0,18 eV para as curvas GQCA do *gap* fundamental nas temperaturas de 300 e 1100 K, respectivamente. No nosso caso, o aumento do *bowing* com a temperatura foi maior para o caso do *gap*

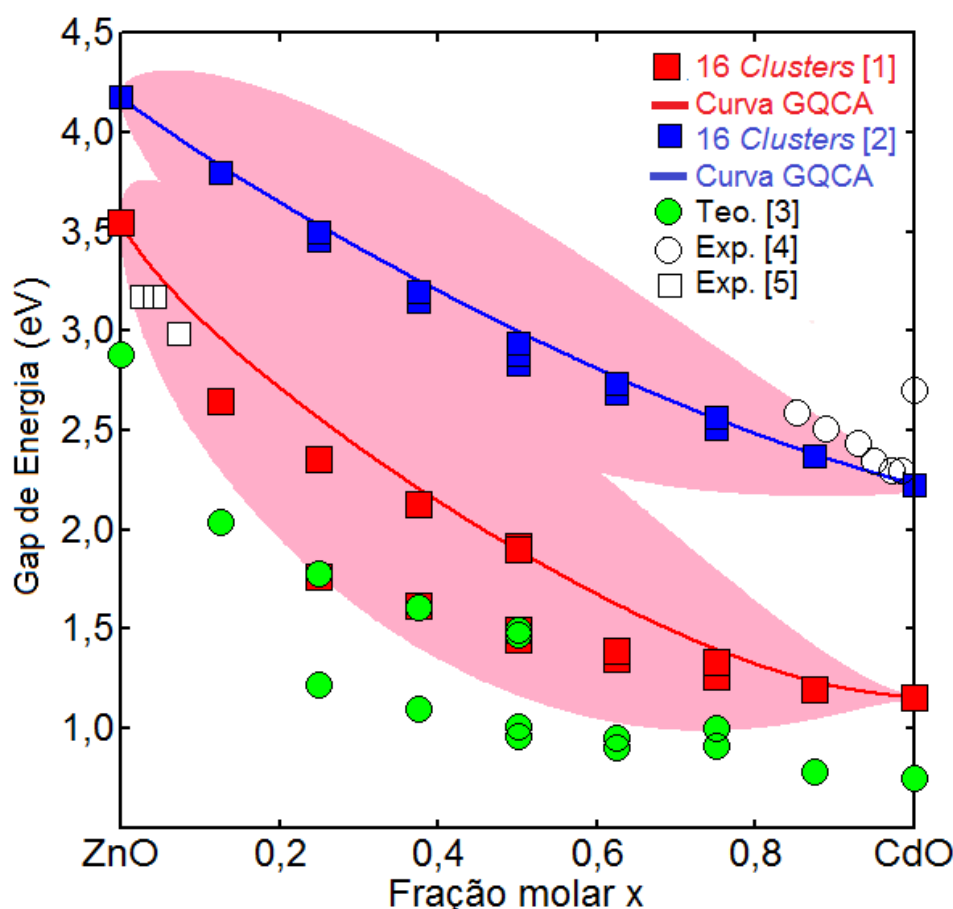


FIGURA 4.5 – *Gap* de energia direto, $E_g(\Gamma - \Gamma)$, e indireto, $E_g(\Gamma - L)$, em função da concentração de Cd para a liga CdZnO RS. A curva em vermelho se refere à $E_g(\Gamma - L)$ e a em azul à $E_g(\Gamma - \Gamma)$. A área hachurada identifica a região de \pm um desvio padrão em relação as curvas em vermelho e em azul. [1] e [2] representam os valores de *gap* obtidos para as 16 configurações na Tab. 4.2. [3] resultados GQCA+GW@HSE em (SCHLEIFE *et al.*, 2011). [4] (MAKINO *et al.*, 2001) e [5] (LANGE *et al.*, 2012). A temperatura utilizada no GQCA foi de 600 K.

indireto (2,52 eV a 1000 K) do que para a curva de *gap* direto (0,983 eV a 1000 K).

No caso da liga CdZnO WZ, há mais dados experimentais para comparação, pois para essa estrutura, a liga possui *gap* direto, um requisito importante para a utilização em foto-dispositivos. A Fig. 4.6 apresenta a curva GQCA+AM05+A-1/2 para o *gap* direto em função da contração de Cd. Os resultados experimentais apresentam boa concordância com a curva GQCA. Novamente, comparamos os nossos resultados com o importante trabalho de (SCHLEIFE *et al.*, 2011), que apresentou o mesmo tipo de dispersão das 22 configurações utilizadas nos dois GQCA (quadrados vermelhos e círculos verdes). Aqui os resultados não estão concentrados nas regiões ricas nos binários puros. Os resultados de (SHIGEMORI *et al.*, 2004) para concentrações mais centrais $0,5 < x < 0,7$ concordam bem com o nosso resultado. O *bowing* da curva de GQCA+AM05+A-1/2 é de 1,28 eV, que concorda razoavelmente com valor de 1,75 apresentado em (ADACHI *et al.*, 2009) , sendo

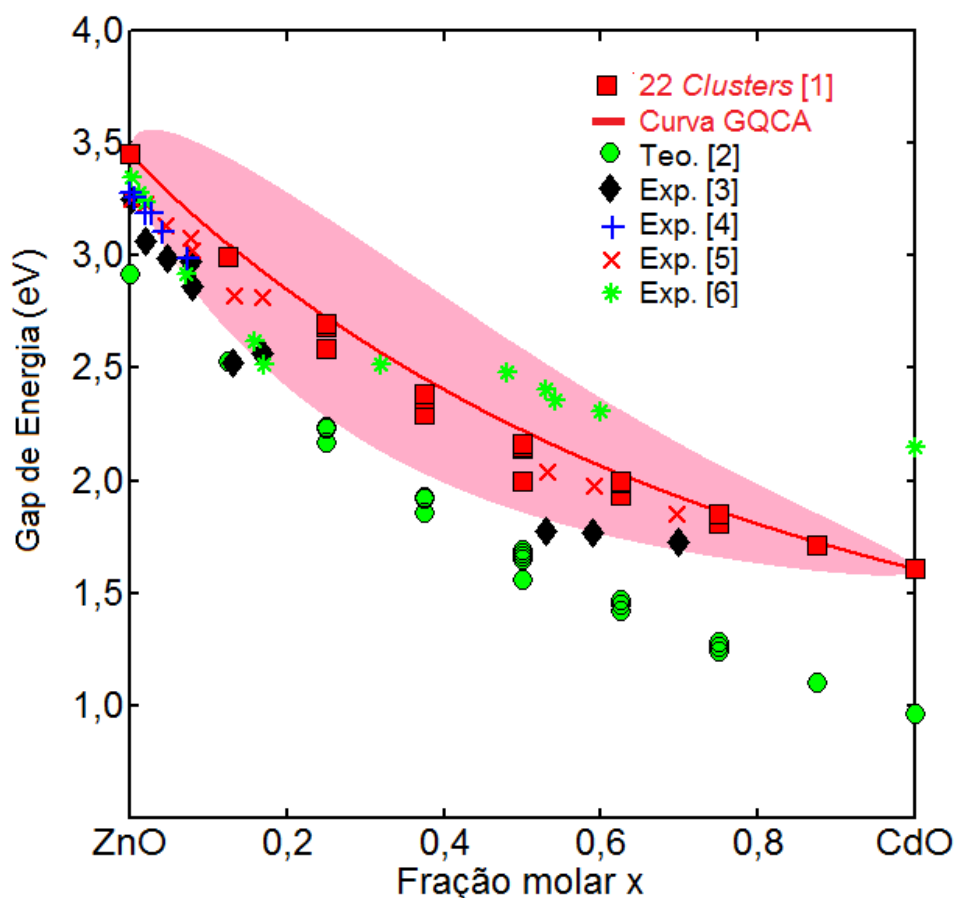


FIGURA 4.6 – *Gap* de energia direto, $E_g(\Gamma - \Gamma)$, em função da concentração de Cd para a liga CdZnO WZ. A curva em vermelho se refere ao resultado GQCA+AM05+A-1/2. A área hachurada identifica a região de \pm um desvio padrão em relação a curva em vermelho. [1] valores de *gap* obtidos para as 22 configurações na Tab. 4.3. [2] resultados GQCA+GW@HSE em (SCHLEIFE *et al.*, 2011). Outros resultados experimentais para comparação (PL): [3] (SHIGEMORI *et al.*, 2004) e [4] (MAKINO *et al.*, 2001). [5] resultados de (SHIGEMORI *et al.*, 2004) e [6] os de (VENKATACHALAPATHY *et al.*, 2011). A temperatura utilizada no GQCA foi de 600 K.

maior que o valor de 0,72 para a curva GQCA+GW@HSE com temperatura de 1100 K de (SCHLEIFE *et al.*, 2011). Aumentando a temperatura do nosso GQCA para 1000 K, o *bowing* aumenta para 1,30 eV.

4.1.3 Propriedades termodinâmicas

A Fig. 4.7 apresenta a energia livre de mistura por par de átomos da liga CdZnO RS para várias temperaturas, conforme Eq. (2.47). Percebe-se que na temperatura de 500 K a liga ainda se apresenta imiscível, para as temperaturas de 1300 a 2100 K há a abertura do *gap* de miscibilidade. A liga é totalmente miscível nas altas temperaturas de 2500 e 2900 K.

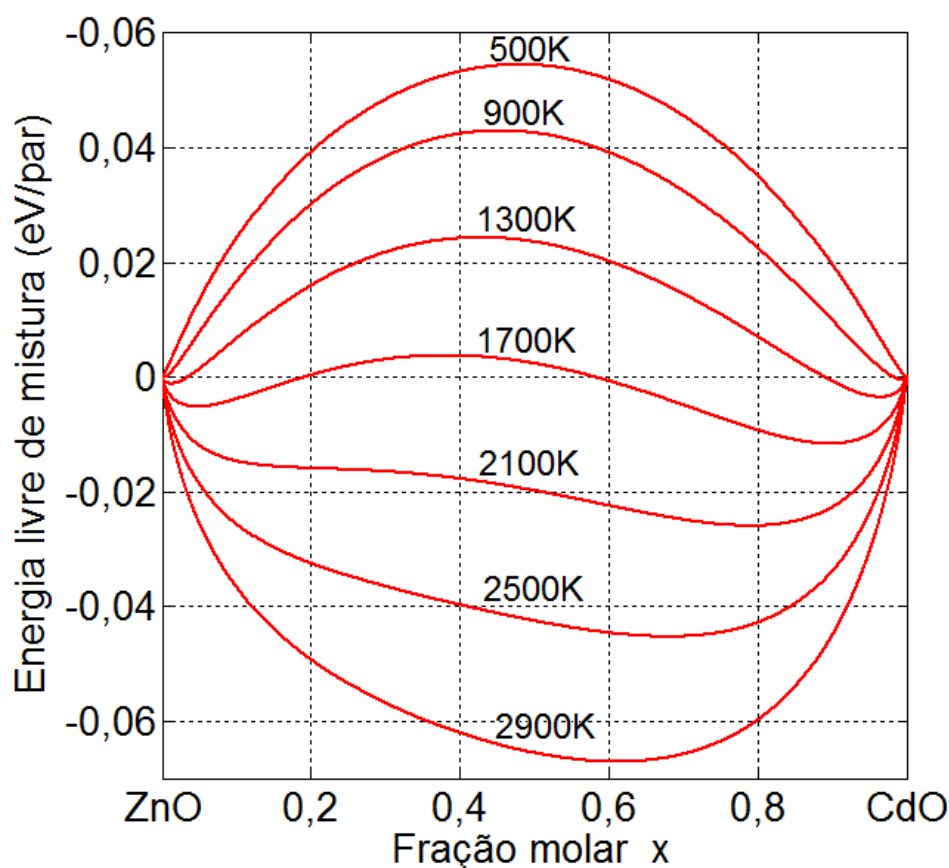


FIGURA 4.7 – Energia livre de mistura por par de átomos da liga CdZnO WZ para vários valores de temperatura

Para a liga CdZnO WZ, o comportamento semelhante, porém para temperaturas bem menores. A Fig. 4.8 mostra que para 500 K a liga já apresenta *gap* de miscibilidade e para as temperaturas de 900 e 1000 a K a liga já é totalmente miscível.

As curvas de energia livre de mistura foram utilizadas para obtenção das curvas binodais e spinodais para da liga CdZnO nas duas estruturas, as quais são apresentadas na Fig. 4.9. Da figura, podemos ver que a liga RS é mais imiscível que a WZ. Porém em ambas, a solubilidade é menor do que apontam os resultados experimentais. Teoricamente, a solubilidade máxima (ou mínima) fica no limite da região metaestável, isto é, até a curva spinodal. Na estrutura WZ, solubilidade máxima para a obtenção da liga nas temperaturas de crescimento de 450 e 700 K obtida foi de 0,07 e 0,15 molar de Cd (na região rica em Zn), respectivamente. Na região rica em Cd, há a possibilidade de obtenção de concentrações de até 0,6 molar de Cd à 450 K e de até 0,78 molar à 700 K. Esses resultados são similares aos encontrados no trabalho de (SCHLEIFE *et al.*, 2010). O valor da temperatura crítica T_c no caso da liga CdZnO RS foi de 893 K com concentração x_c de 0,33 molar de Cd, valor que concorda razoavelmente com o valor de 1030 K, obtido por (SCHLEIFE *et al.*, 2010) com um x_c de 0,34. No caso da liga CdZnO RS, o valor obtido de T_c foi de 2376 K e um x_c de 0,39. Um resultado menos rigoroso, do ponto de vista

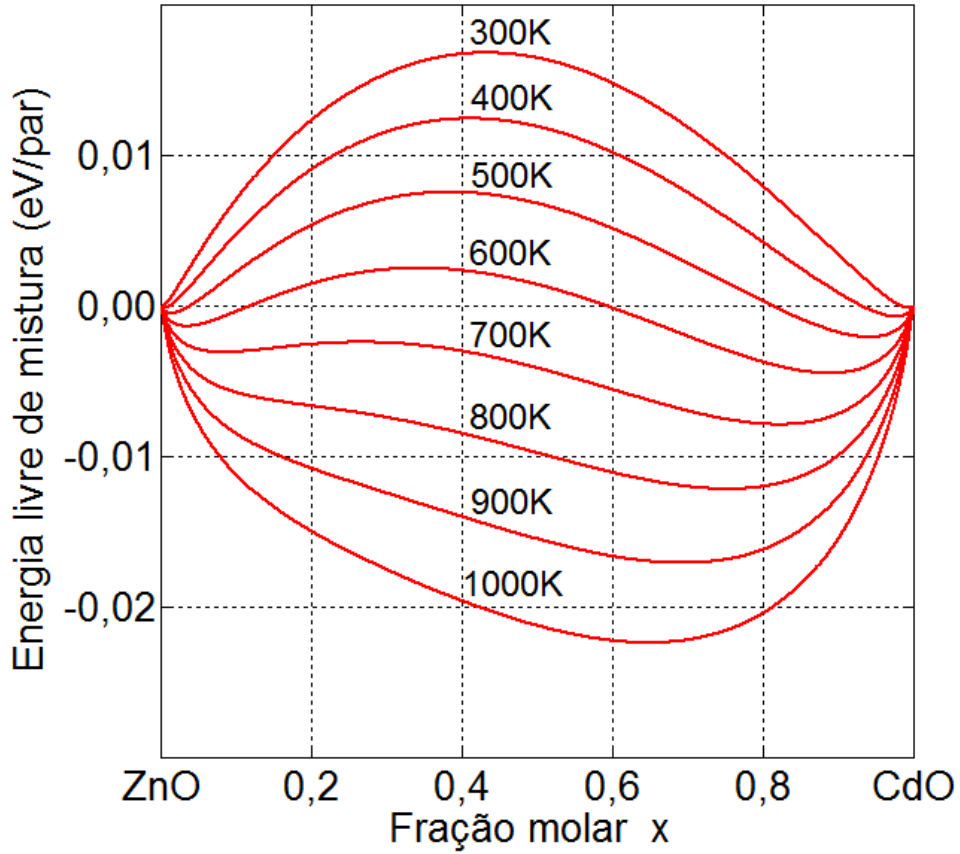


FIGURA 4.8 – Energia livre de mistura por par de átomos da liga CdZnO RS para vários valores de temperatura

estatístico, e com utilização de energias LDA, obteve para T_c o valor de 2535 K, já no trabalho de (SCHLEIFE *et al.*, 2010), utilizando GGA, o valor da temperatura crítica é superior a 2500 K.

Adicionalmente, a Fig. 4.10 apresenta a região na qual a estrutura WZ é mais estável que a RS e vice-versa. Na figura, foi calculada a diferença de energia livre das ligas nas duas estruturas modificando a expressão apresentada em (ZHU *et al.*, 2008), substituindo-se as energias das ligas e energias de mistura, pelas energias livres da liga e energias livres de mistura, conforme a equação:

$$\Delta F^{RS-WZ}(x, T) = \Delta F^{RS}(x, T) - \Delta F^{WZ}(x, T) + (1-x)(\varepsilon_{ZnO}^{RS} - \varepsilon_{ZnO}^{WZ}) + x(\varepsilon_{CdO}^{RS} - \varepsilon_{ZnO}^{WZ}). \quad (4.1)$$

Onde, $\Delta F^{RS-WZ}(x, T)$ é a diferença de energia livre da liga. Quando essa diferença é maior que zero, a estrutura WZ é a mais estável. $\Delta F^{RS}(x, T)$ e $\Delta F^{WZ}(x, T)$ são as energias livres de misturas do GQCA para as fases RS e WZ, respectivamente. ε_X^{RS} e ε_X^{WZ} são as energias dos binários puros.

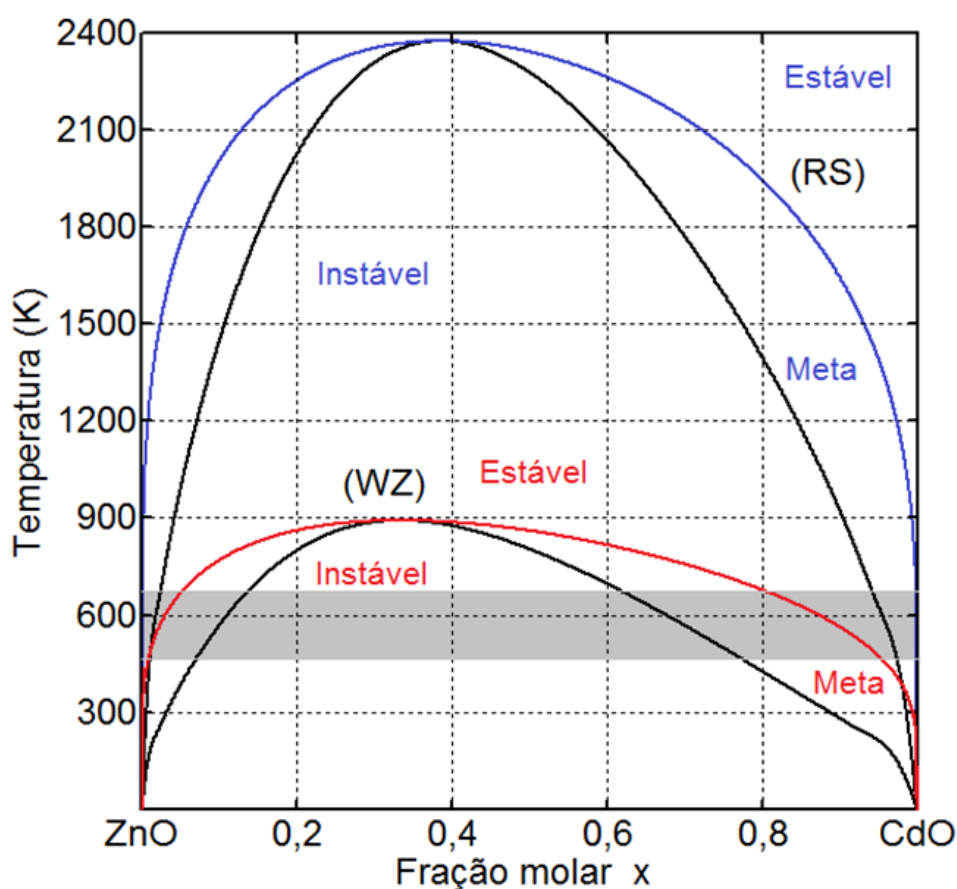


FIGURA 4.9 – Curvas binodal (azul e vermelho) e spinodal (preto) para a liga CdZnO nas estruturas RS e WZ. A faixa em cinza representa a faixa de crescimento da liga na fase WZ.

Da Fig. 4.10 podemos ver que a estrutura WZ é menos estável que RS em grande parte do diagrama $T - x$, com as temperaturas mais baixas favorecendo um pouco mais a obtenção da estrutura WZ. Na região de temperatura de crescimento da liga, a concentração de transição de fase é de aproximadamente 0,11 molar, corroborando o fato de ser baixa a solubilidade na região rica em Zn.

4.2 Liga $Mg_yZn_{1-y}O$

Aqui são apresentados os resultados das propriedades estruturais, eletrônicas e termodinâmicas obtidas no estudo teórico da liga $Mg_yZn_{1-y}O$ nas estruturas RS e WZ.

Por possibilitar o aumento do *gap* do ZnO para a faixa do UV, essas ligas foram bem mais estudadas do que a liga CdZnO e apresentam mais resultados para comparação. Assim como no caso da liga com cádmio, existem várias técnicas para a obtenção da liga MgZnO reportadas na literatura, como por exemplo, RF *magnetron sputtering* com temperatura de crescimento de 700 K (JEONG *et al.*, 2003); a *pulsed laser deposition* (PLD),

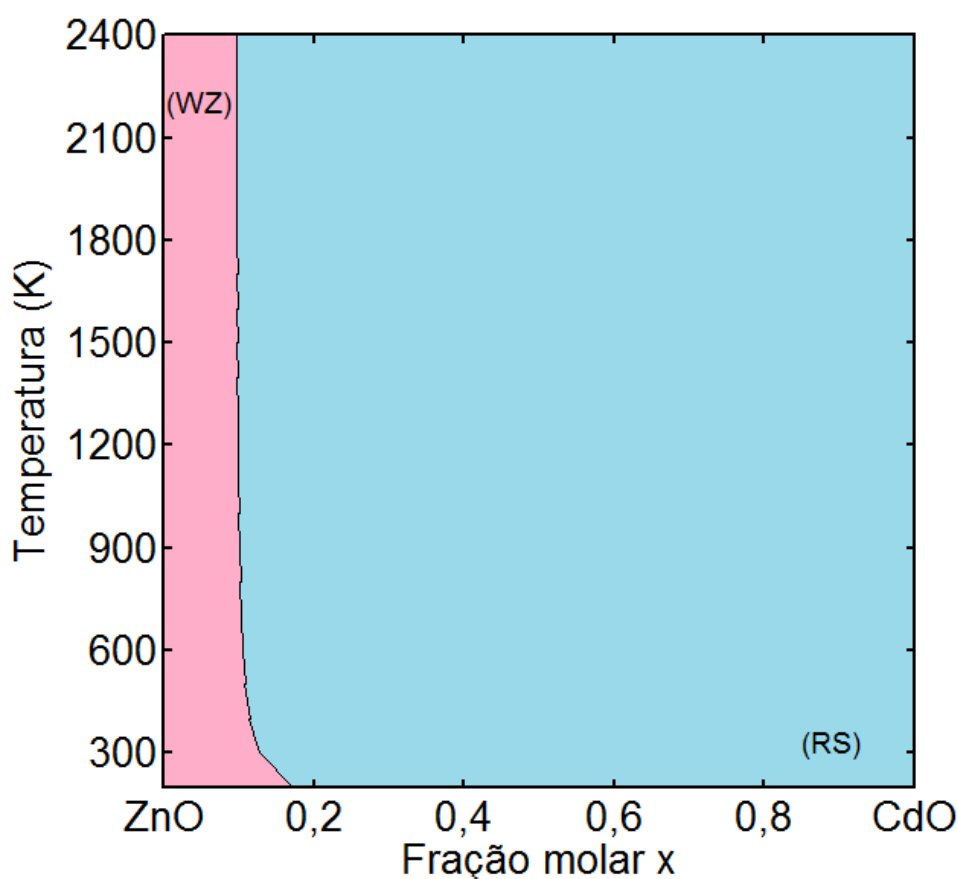


FIGURA 4.10 – Curva de estabilidade das fases WZ e RS para a liga CdZnO em função da temperatura e da concentração de Cd.

com temperaturas de crescimento da ordem de 950 a 1005 K (KAIDASHEV *et al.*, 2003) e a *reactive electron beam evaporation* (REBE) com temperatura do substrato de 550 K (CHEN *et al.*, 2003), dentre outras. Como há varias temperatura de crescimento para esse tipo de liga, escolhemos 800 K para a temperatura a ser utilizada nos cálculos GQCA, por ser uma intermediária a essas várias temperaturas de crescimento.

A tabelas 4.4 e 4.5 apresentam os resultados para as energias totais, para os parâmetros de rede e para os *gaps* de energia para cada um dos diferentes *clusters*. Com base nessas tabelas, são obtidas as curvas GQCA para parâmetro de rede em função da composição, *band gaps* em função da concentração, bem como as curvas para a energia livre de mistura.

4.2.1 Propriedades estruturais

A curva GQCA+AM05 para a constante de rede da liga MgZnO RS em função da concentração de Mg é apresentada na Fig. 4.11 conjuntamente com os resultados apresentados por (KOIKE *et al.*, 2005), (MORKOÇ; ÖZGÜR, 2008), (BUNDESMANN *et al.*, 2002).e (TAKAGI *et al.*, 2003). Os resultados experimentais estão concentrados na região em Mg, com a maioria dos resultados com concentração de Mg superior a 0,6 molar. A curva

TABELA 4.4 – Degenerescências, parâmetros de rede, $E_g(\Gamma - \Gamma)$, $E_g(\Gamma - L)$ e energia total (ϵ), para as 16 configurações não equivalentes (*clusters*) para liga MgZnO na estrutura RS. Os valores das constantes de redes estão expressos em Å, os valores das energias em eV.

<i>Cluster</i>	Tipo	Configuração	Deg.	a	$E_g(\Gamma - \Gamma)$	$E_g(\Gamma - L)$	ϵ
1	08	0 0 0 0 0 0 0 0	1	4,279	4,167	3,547	-72,434
2	17	0 0 0 0 0 0 0 1	8	4,268	4,423	3,779	-75,559
3	26	0 0 0 0 0 0 1 1	24	4,261	4,636	4,023	-78,670
4	26	0 0 0 1 1 0 0 0	4	4,265	4,508	3,879	-78,713
5	35	0 0 0 0 0 1 1 1	32	4,252	4,903	4,387	-81,769
6	35	0 0 0 1 1 0 0 1	24	4,257	4,802	4,186	-81,808
7	44	0 0 0 0 1 1 1 1	8	4,248	5,255	5,209	-84,856
8	44	0 0 0 1 0 1 1 1	8	4,248	5,256	5,207	-84,856
9	44	0 0 0 1 1 0 1 1	48	4,249	5,089	4,541	-84,891
10	44	0 0 1 1 1 1 0 0	6	4,248	4,959	4,362	-84,924
11	53	0 0 0 1 1 1 1 1	32	4,240	5,597	5,529	-87,962
12	53	0 0 1 1 1 1 0 1	24	4,240	5,360	4,793	-87,991
13	62	0 0 1 1 1 1 1 1	24	4,231	5,950	5,916	-91,047
14	62	0 1 1 1 1 1 1 0	4	4,232	5,630	5,088	-91,071
15	71	0 1 1 1 1 1 1 1	8	4,223	6,366	6,392	-94,111
16	80	1 1 1 1 1 1 1 1	1	4,215	7,100	7,658	-97,154

obtida apresenta uma boa concordância com a maioria dos resultados, ficando ligeiramente superior aos resultados para o MgO puro ($y = 1, 0$) e dos resultados de (KOIKE *et al.*, 2005). A curva GQCA praticamente não possui *bowing*, mesmo com o aumento da temperatura até 1100 K.

Na Fig. 4.11 estão apresentadas as curvas dos parâmetros a e c para a liga MgZnO em função da concentração de Mg. Aqui novamente houve uma concentração dos resultados experimentais na região de baixa concentração. A curva do parâmetro a , na parte inferior, apresentou uma excelente concordância com os valores experimentais, incluindo a região do ZnO puro. Percebe-se também o descasamento o baixo descasamento de parâmetro de rede entre o ZnO e o MgO, da ordem de $0,04 \text{ \AA}$, uma das razões que torna esta liga mais fácil de ser obtida que a CdZnO. Os valores de a para as 22 configurações apresentaram uma baixa dispersão, acarretando um baixo desvio padrão do GQCA. O *bowing* é pequeno, da ordem de $0,03 \text{ \AA}$, não sofrendo alteração considerável com o aumento da temperatura até 1100 K. A curva do parâmetro c , por sua vez, não concordou bem com os resultados apresentados por (MORKOÇ; ÖZGÜR, 2008) e (OHTOMO *et al.*, 2000), ficando cerca de $0,5 \text{ \AA}$ acima desses resultados. Porém concordou muito bem com os resultados de (LAUMER

TABELA 4.5 – Degenerescências, parâmetros de rede, $E_g(\Gamma - \Gamma)$ e energia total (ε), para as 22 configurações não equivalentes (*clusters*) para liga MgZnO na estrutura WZ. Os valores das constantes de redes estão expressos em Å, os valores das energias em eV.

<i>Cluster</i>	Tipo	Configuração	Deg.	a	c	$E_g(\Gamma - \Gamma)$	ε
1	08	0 0 0 0 0 0 0 0	1	3,251	5,219	3,460	-74,423
2	17	0 0 0 0 0 0 0 1	8	3,250	5,211	3,736	-77,103
3	26	0 0 0 0 0 0 1 1	12	3,257	5,189	3,985	-79,764
4	26	0 0 0 1 0 0 0 1	12	3,255	5,203	4,006	-79,767
5	26	0 0 0 1 0 1 0 0	4	3,253	5,204	4,059	-79,780
6	35	0 0 0 0 0 1 1 1	8	3,263	5,173	4,242	-82,408
7	35	0 0 0 1 0 0 1 1	24	3,259	5,184	4,268	-82,408
8	35	0 0 0 1 0 1 0 1	24	3,258	5,184	4,339	-82,427
9	44	0 0 0 0 1 1 1 1	2	3,271	5,145	4,485	-85,040
10	44	0 0 0 1 0 1 1 1	8	3,267	5,162	4,610	-85,055
11	44	0 0 0 1 1 0 1 1	6	3,265	5,169	4,565	-85,036
12	44	0 0 1 1 0 0 1 1	24	3,264	5,170	4,531	-85,040
13	44	0 0 1 1 0 1 0 1	24	3,265	5,166	4,623	-85,052
14	44	0 0 1 1 1 1 0 0	6	3,268	5,151	4,662	-85,072
15	54	0 0 0 1 1 1 1 1	8	3,274	5,134	4,927	-87,669
16	54	0 0 1 1 0 1 1 1	24	3,272	5,143	4,949	-87,666
17	54	0 0 1 1 1 1 0 1	24	3,274	5,141	4,998	-87,685
18	62	0 0 1 1 1 1 1 1	12	3,281	5,116	5,311	-90,283
19	62	0 1 1 1 0 1 1 1	12	3,278	5,128	5,325	-90,281
20	62	0 1 1 1 1 1 0 1	4	3,278	5,124	5,378	-90,300
21	71	0 1 1 1 1 1 1 1	8	3,286	5,102	5,724	-92,883
22	80	1 1 1 1 1 1 1 1	1	3,294	5,077	6,198	-95,471

et al., 2013). A dispersão dos valores de c das 22 configurações são maiores que a curva de a , mas também apresenta um *bowing* pequeno, da ordem de 0,07 Å, que também não sofre influência considerável com o aumento da temperatura até 1100 K.

4.2.2 Propriedades eletrônicas

A Fig. 4.13 mostra as curvas GQCA+AM05-1/2 de *gap* direto (azul) e indireto (vermelho). Os resultados experimentais são relativos ao *gap* fundamental na região com concentração molar de Mg maiores que 0,5 molar que os da região rica em Mg. A dispersão dos valores das 16 configurações de base para o GQCA para o *gap* $\Gamma - L$ é maior que a do direto, porém com semelhante à apresentada no trabalho de (SCHLEIFE *et al.*, 2011). A mudança de *gap* indireto para *gap* direto ocorre para concentrações maiores que 0,8 molar de Mg. Os resultados experimentais estão ligeiramente acima do *gap* fundamental

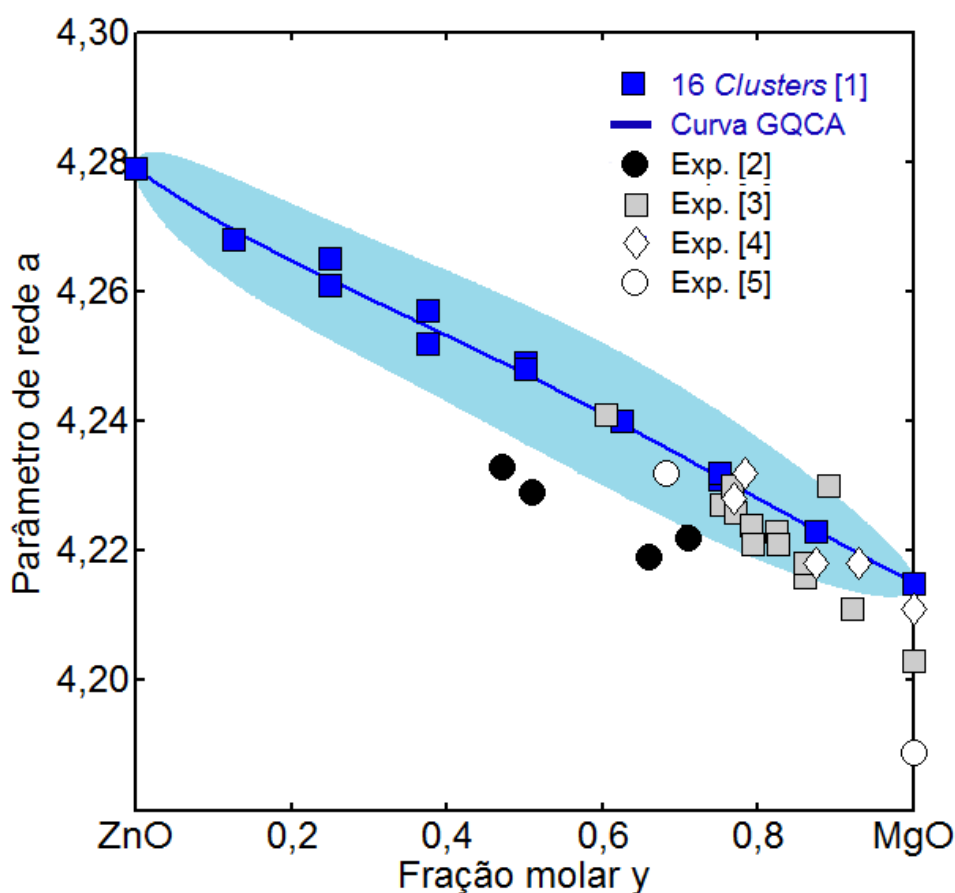


FIGURA 4.11 – Parâmetro de rede a (em Å) em função da fração molar y de Mg na liga MgZnO RS. A linha em azul representa a curva GQCA+AM05 para o valor de a . A área hachurada identifica a região de \pm um desvio padrão em relação a curva em azul. [1] valores dos parâmetros de rede das 16 configurações apresentados na Tab. 4.3. [2] resultados de (KOIKE *et al.*, 2005), [3] (MORKOÇ; ÖZGÜR, 2008), [4] (BUNDESMANN *et al.*, 2002) e [5] (TAKAGI *et al.*, 2003). A temperatura utilizada no GQCA foi de 800 K.

previsto pelo GQCA. Ainda assim, as curvas GQCA concordam razoavelmente com esses resultados. Os parâmetro de *bowing* das curvas de *gap* direto e indireto são 1,78 e 3,36 eV, respectivamente. Esses valores são coerentes com os valores de 2,58, 3,12 e 2,74 eV obtidos por (SCHLEIFE *et al.*, 2011) para o *gap* fundamental e consideravelmente menores que o valor de 5.6 eV apresentado em (ADACHI *et al.*, 2009). O aumento na temperatura até 1100 K diminui o valor do *bowing* em 0,01 eV em ambas as curvas.

A curva de *gap* direto apresentada na Fig. 4.14 mostra vários resultados experimentais, os quais apresentam excelente concordância com a curva GQCA. Os resultados experimentais estão concentrados na região de $y < 0,4$ molar de Mg. Novamente estão presentes os resultados teóricos de (SCHLEIFE *et al.*, 2011) para comparação. Da figura percebemos que os valores de *gap* em verde, na região rica em Zn, são mais baixos que os nossos resultados. Já na região rica em Mg, os resultados são muito próximos. Quanto a dispersão dos valores utilizados como base para os dois GQCA, os dois resultados são

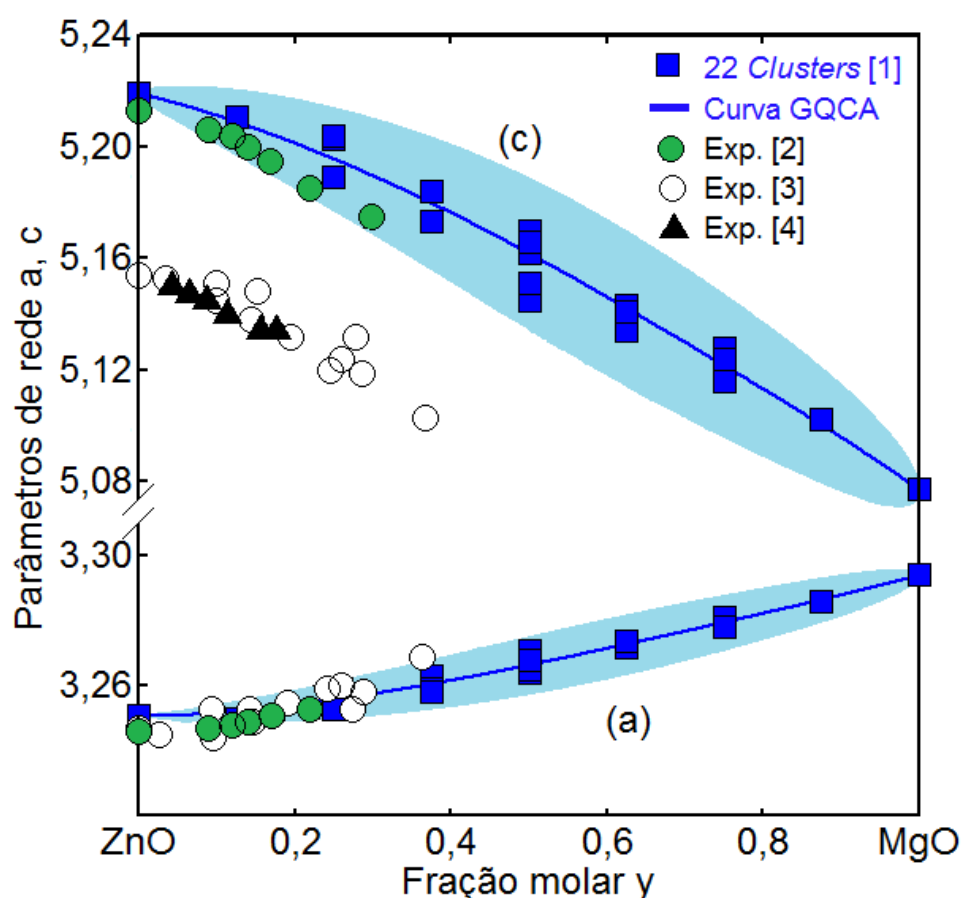


FIGURA 4.12 – Parâmetros de rede a e c (em Å) em função da concentração de Mg na liga MgZnO WZ. A linha em azul, na parte inferior, representa a curva GQCA+AM05 do parâmetro a ; a curva na parte superior, representa o parâmetro c . A área hachurada identifica a região de \pm um desvio padrão em relação as curvas em azul. [1] valores dos parâmetros de redes das 22 configurações apresentados na Tab. 4.3. Resultados experimentais para comparação: [2] (LAUMER *et al.*, 2013), [3] (MORKOÇ; ÖZGÜR, 2008) e [4] (OHTOMO *et al.*, 2000). A temperatura utilizada no GQCA foi de 800 K.

muito semelhantes. Isto demonstra que a correção de quase partícula utilizada nesse trabalho consegue resultados comparáveis aos resultados GW. O valor do *bowing* obtido no nosso GQCA foi de 0,78 eV, o qual é ligeiramente maior que os valores de 0,48 e 0,44 eV encontrados por (SCHLEIFE *et al.*, 2011), já em (ADACHI *et al.*, 2009) foi reportado não haver *bowing* para essa liga na estrutura WZ.

4.2.3 Propriedades termodinâmicas

Diferentemente do que ocorre nas ligas CdZnO, as curvas de energia livre de mistura para as ligas MgZnO não apresentam a abertura de *gap* de miscibilidade, sendo totalmente miscíveis para qualquer concentração de Mg a qualquer temperatura, conforme apresentado nas Fig. 4.15 e 4.16. Além disso, as curvas de energia livre de mistura são

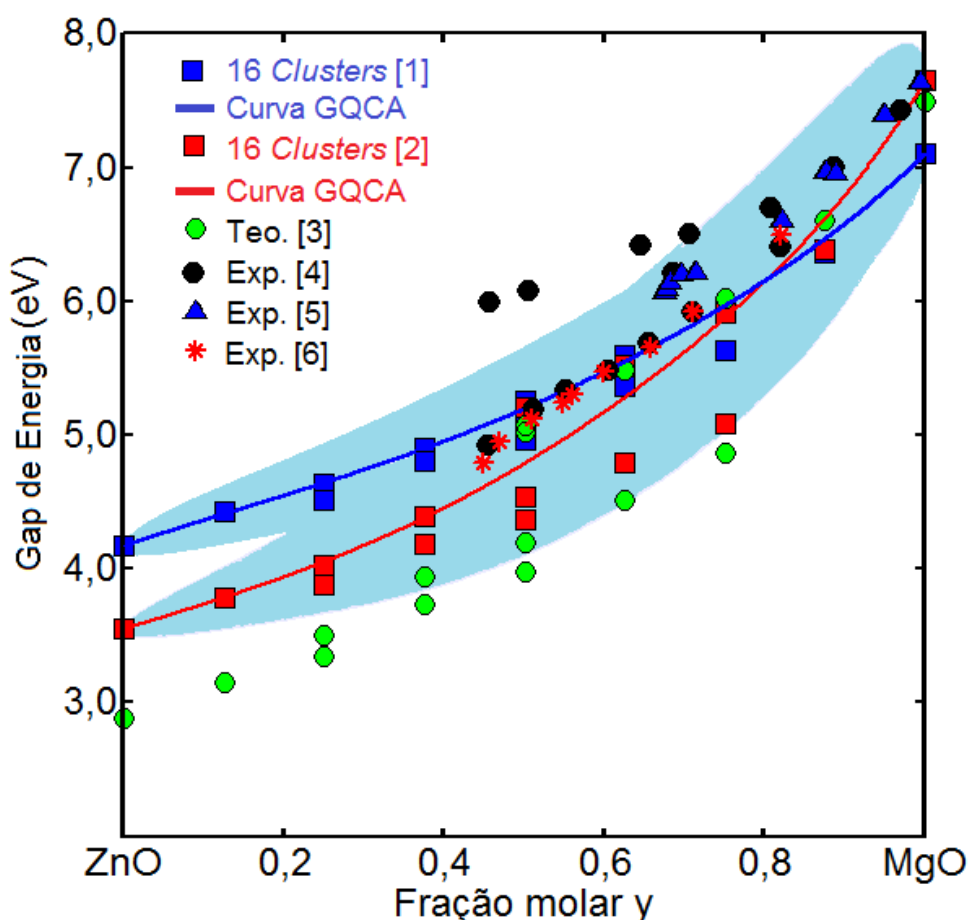


FIGURA 4.13 – *Band gaps* direto, $E_g(\Gamma - \Gamma)$, e indireto, $E_g(\Gamma - L)$, em função da concentração de Mg para a liga MgZnO RS. A curva em vermelho se refere à $E_g(\Gamma - L)$ e a em azul à $E_g(\Gamma - \Gamma)$. A área hachurada identifica a região de \pm um desvio padrão em relação as curvas em vermelho e em azul. [1] e [2] valores de *gap* obtidos para as 16 configurações na Tab. 4.3. [3] resultados GQCA+GW@HSE em (SCHLEIFE *et al.*, 2011). [4] (ADACHI *et al.*, 2009), [5] (OHTOMO *et al.*, 1998) e [6] (CHEN *et al.*, 2003). A temperatura utilizada no GQCA foi de 800 K.

quase coincidentes, o que significa que o efeito da temperatura é praticamente o mesmo para as duas estruturas (RS e WZ).

Porém, ao analisarmos as regiões de estabilidade das estruturas RS e WZ, a semelhança do que foi feito para as ligas CdZnO, podemos perceber na Fig. 4.17 que existe um limite bem claro para a concentração de Mg. A partir de $y = 0,46$, ocorre a inversão de estabilidade. Portanto, podemos esperar que uma mudança de fase (mudança de estrutura) ocorra próximo dessa concentração limitando a obtenção de uma liga MgZnO WZ em concentrações superiores a 0,46 molar de Mg.

Este resultado concorda razoavelmente com os reportes experimentais de (MINEMOTO *et al.*, 2000) e (VASHAEI *et al.*, 2005) de que para concentrações inferiores à 0,46 e 0,34 molar de Mg, encontraram predominantemente a fase WZ, respectivamente. Nos mesmos

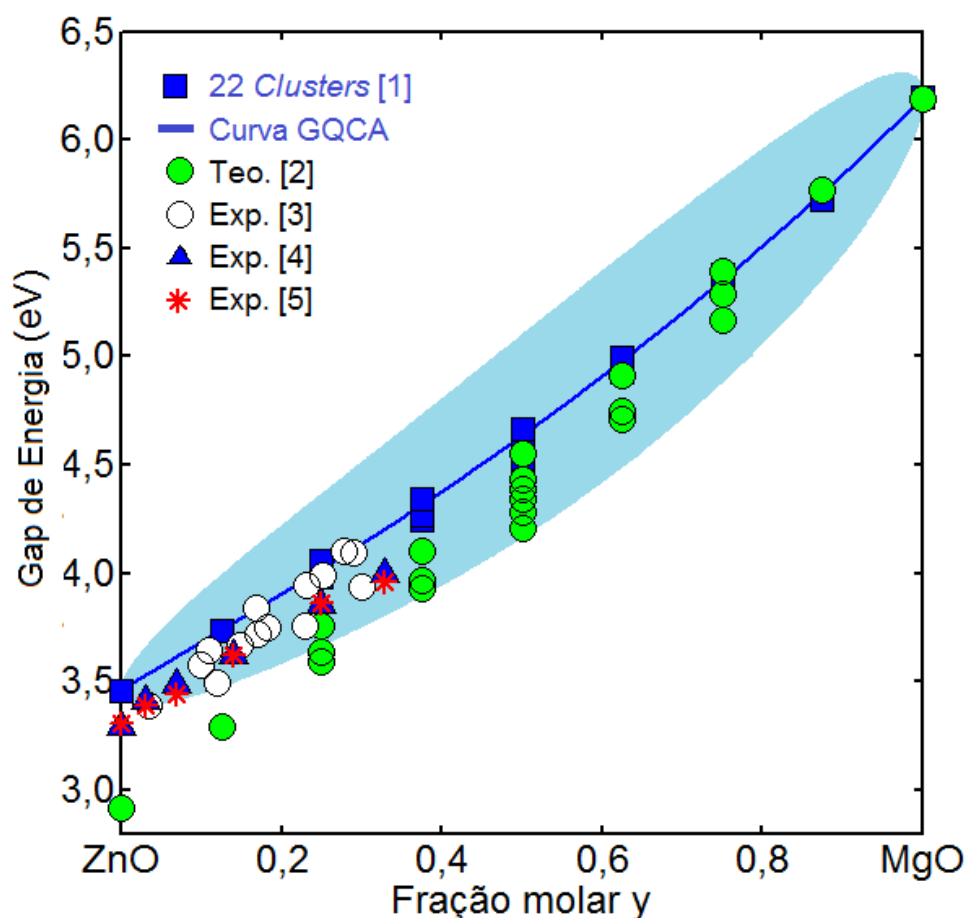


FIGURA 4.14 – *Band gap* direto, $E_g(\Gamma - \Gamma)$, em função da concentração de Mg para a liga MgZnO WZ. A curva em azul se refere ao resultado GQCA+AM05+A-1/2. A área hachurada identifica a região de \pm um desvio padrão em relação a curva em azul. [1] valores de *gap* obtidos para as 22 configurações na Tab. 4.4. [2] resultados GQCA+GW@HSE em (SCHLEIFE *et al.*, 2011). Outros resultados experimentais são apresentados para comparação: [3] (ADACHI *et al.*, 2009), [4] (OHTOMO *et al.*, 1998) e [5] (CHEN *et al.*, 2003). A temperatura utilizada no GQCA foi de 800 K.

trabalhos reportaram a predominância da fase RS para concentrações superiores a 0,62 e 0,65 molar de Mg, respectivamente. No trabalho de (OHTOMO *et al.*, 1998) houve o reporte de impureza na fase WZ na concentração de 0,33 molar. Segundo (SCHLEIFE *et al.*, 2010) há também a possibilidade de uma mistura heteroestrutural no caso dessas ligas.

4.3 Comentários gerais

De maneira geral, os resultados obtidos para as propriedades eletrônicas e estruturais estão em boa concordância com os resultados experimentais, comprovando a eficácia da metodologia utilizada neste capítulo. Isto é, a combinação de um método estatístico mais rigoroso como o GQCA com a metodologia DFT (AM05), em especial a correção +A-

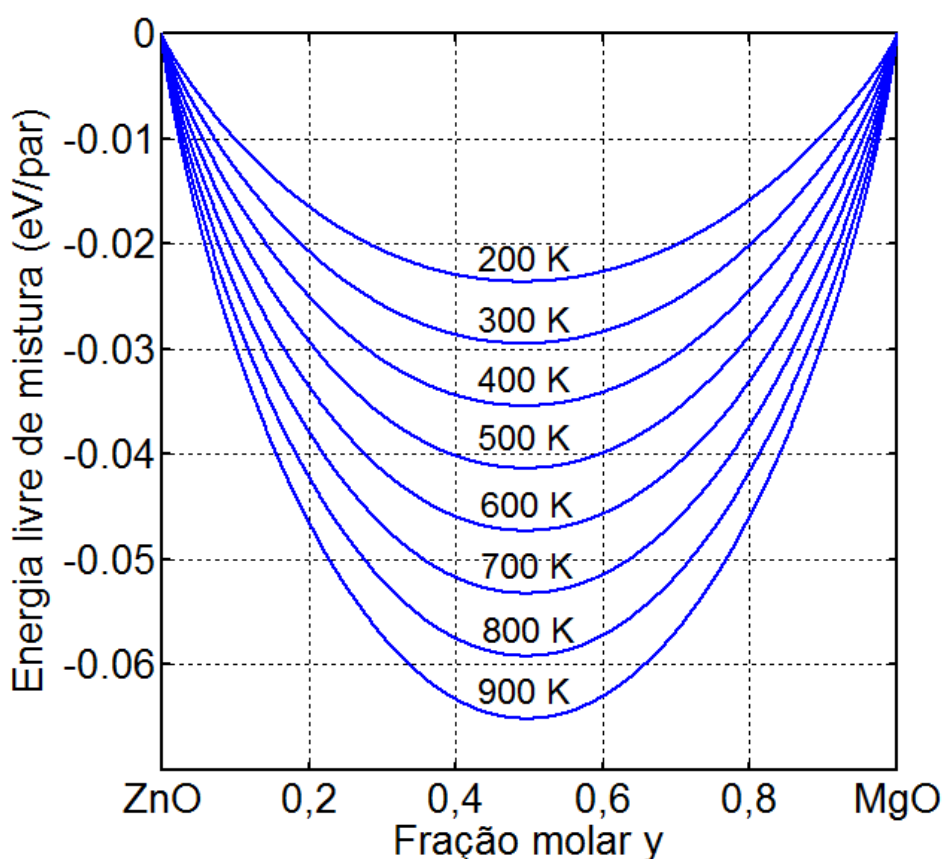


FIGURA 4.15 – Energia livre de mistura por par de átomos da liga MgZnO RS para vários valores de temperatura

1/2. Essa combinação se demonstrou ser poderosa para o cálculo dessas propriedades em sistemas mais complexos como nos casos dessas ligas de óxidos. Os resultados alcançaram o mesmo nível de precisão de outros métodos teóricos mais elaborados, incluindo métodos de quase partícula e funcionais híbridos.

Os resultados de *gaps* obtidos com a utilização do AM05 foram bem similares aos obtidos com LDA no estudo dos óxidos no capítulo 3, demonstrando o potencial dessa nova abordagem para o cálculo de sistemas mais complexos.

Para as propriedades termodinâmicas foram coerentes com os resultados experimentais, explicando de forma razoável a baixa miscibilidade da liga CdZnO WZ na região rica em Zn, bem como sua miscibilidade na região rica em Cd. Com essa abordagem conseguimos demonstrar que a liga MgZnO possui um limite de solubilidade maior que o da liga CdZnO, fato amplamente refletido nos resultados experimentais. Outro fato a se destacar é o diferente mecanismo de mistura nos sistemas estudados. No sistema MgZnO, a liga apresenta uma mudança de fase de rocksalt para wurtzita em concentrações próximas 0,46 molar sem haver, aparentemente, a abertura de *gaps* de miscibilidade em cada fase. No sistema CdZnO a fase WZ é bem mais solúvel que a RS e em ambas há a abertura de *gaps* de miscibilidade.

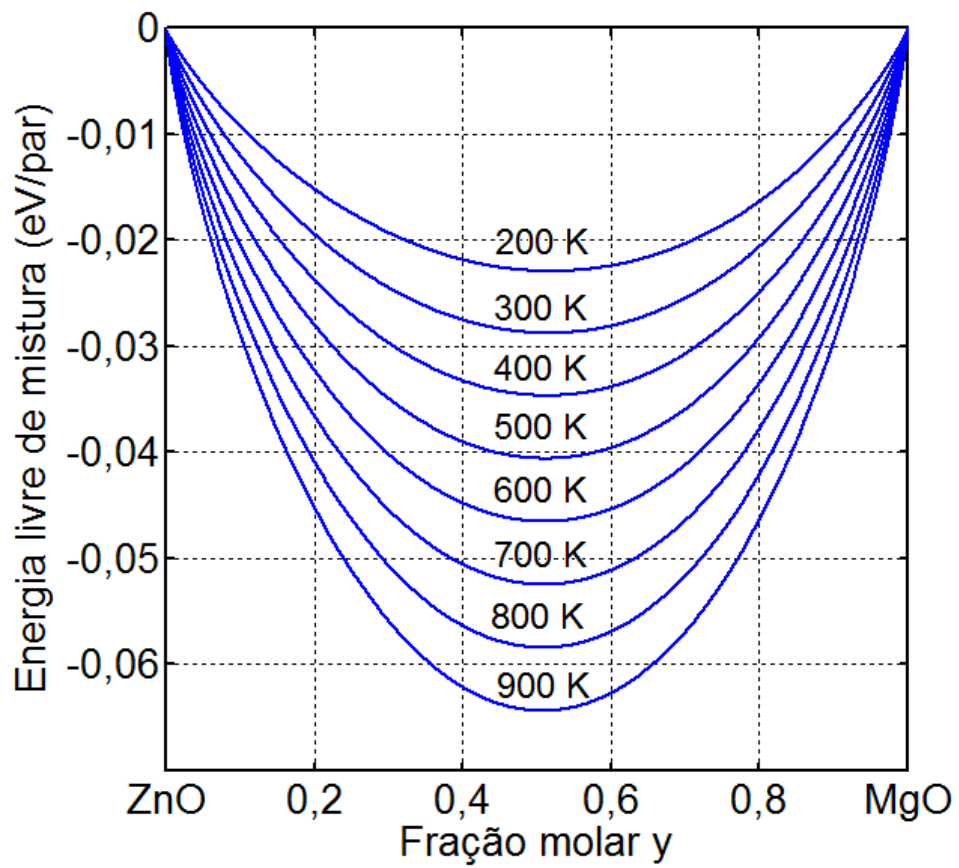


FIGURA 4.16 – Energia livre de mistura por par de átomos da liga MgZnO WZ para vários valores de temperatura

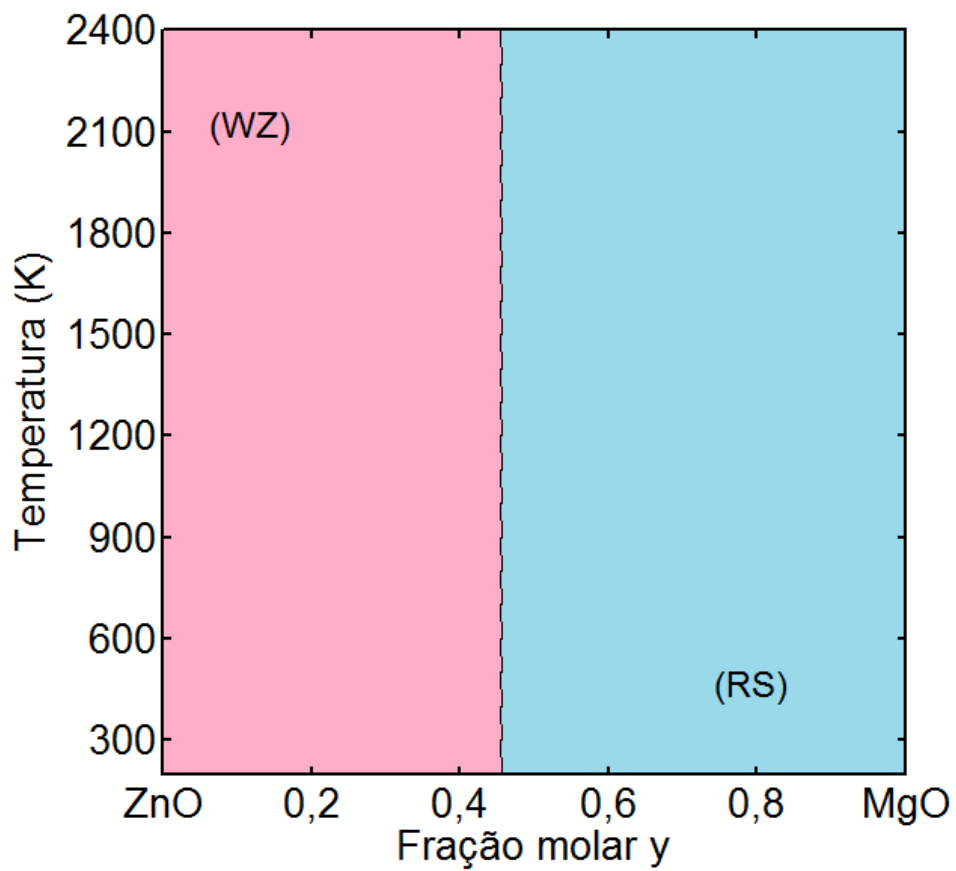


FIGURA 4.17 – Curva de estabilidade das fases WZ e RS para a liga MgZnO em função da temperatura e da concentração de Mg.

5 Modelo GQCA para ligas do tipo $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$

A obtenção de métodos estatísticos mais rigorosos para o cálculo de ligas é uma linha de pesquisa estabelecida no GMSN desde o seu início (TELES *et al.*, 2000; MARQUES, 2005) Este é um importante tópico de estudo, pois possibilita uma compreensão mais precisa das propriedades dos materiais envolvidos. As ligas quaternárias são materiais muito interessantes, pois, por possuírem maior grau de liberdade, possibilitam a otimização estrutural com uma flexibilização do *gap* de energia. Essa flexibilidade pode ser utilizada para evitar um descasamento de constante de rede durante o crescimento de heteroestruturas, por exemplo, que são a base da grande maioria dos dispositivos semicondutores fabricados atualmente. Neste sentido, este trabalho inicia um desenvolvimento de um modelo GQCA para o caso das ligas quaternárias do tipo $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$, com uma aplicação preliminar para a liga InAlSbAs, a qual possui muito poucos resultados na literatura e vem sendo utilizada na fabricação de células solares multi-junção de última geração.

Este desenvolvimento está fortemente baseado nos trabalhos do grupo GMSN do ITA que trataram das ligas pseudo-binárias do tipo $A_xB_{1-x}C$ (TELES *et al.*, 2000; CAETANO, 2009) e quaternárias do tipo $A_xB_yC_{1-x-y}D$ (MARQUES, 2005), e utiliza os conceitos apresentados já apresentados na seção (2.3).

Como hipótese inicial estamos considerando que a liga é homogênea e do tipo substitucional com os átomos A e B se misturando na sub-rede dos cátions e os átomos C e D na sub-rede dos ânions independentemente. No modelo GQCA se supõe que a liga é composta pela mistura de aglomerados, de um número fixo de átomos *clusters*, dispostos aleatoriamente. Assim são contabilizadas outras interações, além da interação entre pares de átomos. Estes aglomerados são considerados independentes estatística e energeticamente de suas vizinhanças. Desta forma, espera-se que esse modelo seja mais rigoroso do que o modelo da solução regular apresentada em (CHEN; SHER, 1995).

Este desenvolvimento é baseado em duas hipóteses iniciais: (i) que a sub-rede dos cátions e a sub-rede dos ânions são completamente independentes, isto é, que o fato da escolha de qual átomo vai estar presente numa dada posição de uma sub-rede não é afetado

pelos tipos de átomos que estão presentes na outra sub-rede, o que obviamente não é uma verdade, mas que como uma primeira aproximação é considerada aqui, pois simplifica o modelo. (ii) que os *clusters* mais importantes para a liga, são justamente os que possuem em suas sub-redes de cátion ou ânion as configurações de maior simetria em cada sub-rede separadamente, neste caso o cálculo da degenerescência pode ser visto como o produto direto das degenerescências de cada sub-rede. Podendo trocar 2 átomos em cada sub-rede num cluster com 8 cátions e 8 ânions o número total de configurações a analisar é de 2^{16} !. Esta é uma hipótese que tem como objetivo reduzir o número de configurações necessárias para a formulação do GQCA para 256 configurações e ainda assim ter um número grande o suficiente para produzir uma boa estatística.

O objetivo aqui é encontrar expressões para a energia de mistura e para a entropia de mistura da liga quaternária. Para tal, passaremos agora a discorrer sobre as expressões para a liga binária para obtermos as adequações necessárias para o caso das ligas quaternárias do tipo $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$. Como primeiro passo, devemos encontrar uma expressão mais geral para a energia de mistura, que no caso da liga quaternária pode ser escrita como sendo:

$$\Delta U = \sum_k^C M_k \varepsilon_k - M [xy\varepsilon_{AC} + x(1-y)\varepsilon_{AD} + (1-x)y\varepsilon_{BC} + (1-x)(1-y)\varepsilon_{BD}]. \quad (5.1)$$

onde,

x e y ,	concentração de átomos A e C , respectivamente, na liga
ε_{XY} ,	energia do <i>cluster</i> num cristal com somente átomos do tipo XY ,
	calculada via DFT
M ,	número total de <i>clusters</i> presentes na liga
M_k ,	quantidade de <i>clusters</i> tipo k presentes na liga
C ,	número de <i>clusters</i> diferentes que compõem a liga

Da expressão (5.1), verifica-se que quando as concentrações tendem para um dos extremos, a energia vai para zero. Nos demais pontos ela fornece uma energia de excesso, isto é, a energia média menos a energia dos compostos puros.

Como estamos assumindo que a rede dos cátions é estatisticamente independente da rede dos ânions, podemos reescrever a expressão acima da forma:

$$\Delta U = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c M_{ij} \varepsilon_{ij} - M [xy\varepsilon_{AC} + x(1-y)\varepsilon_{AD} + (1-x)y\varepsilon_{BC} + (1-x)(1-y)\varepsilon_{BD}]. \quad (5.2)$$

Na expressão (5.2), x_{ij} representa a probabilidade de encontrarmos um *cluster* com a

rede de cátions na configuração i e de ânions na configuração j . Com ε_{ij} sendo a energia do *cluster* com configuração da rede de cátions do tipo i e da rede de ânions do tipo j . Como as redes de cátion e ânions são iguais e com o mesmo número de átomos, c representa o número de aglomerados diferentes (não equivalentes) em cada uma dessas redes.

Baseado na hipótese de independência estatística das redes de cátions e ânions, podemos escrever x_{ij} como sendo o produto $x_i y_j$, onde x_i e y_j são, respectivamente, as probabilidades de encontrarmos um arranjo tipo i na rede dos cátions na liga e a probabilidade de encontrar um arranjo tipo j na rede dos ânions. Assim, podemos finalmente reescrever a expressão (5.2) da seguinte forma:

$$\Delta E = M \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c x_i y_j \Delta \varepsilon_{ij}, \quad (5.3)$$

onde, $\Delta \varepsilon_{ij}$ é energia de excesso (CHEN; SHER, 1995), dada pela expressão (5.4), e ε_{XY} é a energia dos *clusters* de binários XY na liga.

$$\Delta \varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij} - \left(1 - \frac{n_i}{n}\right) \left(1 - \frac{m_j}{n}\right) \varepsilon_{11} - \left(1 - \frac{n_i}{n}\right) \frac{m_j}{n} \varepsilon_{1c} - \frac{n_i}{n} \left(1 - \frac{m_j}{n}\right) \varepsilon_{c1} - \frac{n_i}{n} \frac{m_j}{n} \varepsilon_{cc}, \quad (5.4)$$

onde,

- n_i , número de átomos A presentes num dado *cluster*
- m_j , número de átomos C presentes num dado *cluster*
- ε_{11} , representa configuração com $(n_j, m_j) = (0, 0)$
- ε_{1c} , representa configuração com $(n_j, m_j) = (0, n)$
- ε_{c1} , representa configuração com $(n_j, m_j) = (n, 0)$
- ε_{cc} , representa configuração com $(n_j, m_j) = (n, n)$

O segundo passo é generalizar o termo da entropia de mistura. Agora, podemos misturar os átomos também na sub-rede dos ânions, basta acrescentar mais um termo de entropia de arranjo aleatório para a sub-rede dos ânions na equação de Boltzmann $S = k \ln \Omega$.

$$\Delta S = k_B \ln \left\{ \left[\frac{N!}{N_A! N_B!} \right] \left[\frac{N!}{N_C! N_D!} \right] \left[\frac{M!}{\prod_{k=1}^C M_k!} \right] \left[\prod_{k=1}^C (x_k^0)^{M_k} \right] \right\}, \quad (5.5)$$

em que,

- k_B , constante de Boltzmann
 N , número total de sites em cada sub-rede na liga
 N_A , número total de átomos A na liga
 N_B , número total de átomos B na liga
 N_C , número total de átomos C na liga
 N_D , número total de átomos D na liga
 x_k^0 , probabilidade *a priori* do *cluster* k

Porém, a probabilidade *a priori* (x_k^0), isto é, a probabilidade de cada *cluster*, assumindo que a liga fosse totalmente aleatória, deve ser corrigido para:

$$x_k^0 = g_k (1-x)^{n-n_k} x^{n_k} (1-y)^{n-m_k} y^{m_k}, \quad (5.6)$$

onde, g_k é a degenerescência do *cluster* k , que neste caso pode ser decomposta em fatores distintos um para a rede de cátions e outro para a rede de ânions, lembrando que os *clusters* possuem n sítios para os átomos A ou C na rede de cátions e n sítios para os átomos B ou D na rede de ânions.

Devido as diferentes interações sofridas por cada tipo de *cluster* essa probabilidade é alterada, sendo essa correção um dos valores agregados mais importantes do método.

Desenvolvendo as expressões (5.5) e (5.6) para a entropia de mistura utilizando a aproximação de Stirling e a independência entre as redes de cátions e de ânions, chega-se a:

$$\begin{aligned} \Delta S = & -nMk_B [x \ln x + (1-x) \ln (1-x) + y \ln y + (1-y) \ln (1-y)] \\ & -Mk_B \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c x_i y_j \ln \left(\frac{x_i y_j}{x_i^0 y_j^0} \right), \end{aligned} \quad (5.7)$$

com, x_i^0 e y_j^0 , sendo as probalidades *a priori* para os arranjos das redes de cátions e ânios separadamente, dadas pelas expressões:

$$\begin{aligned} x_i^0 &= g_i^c (1-x)^{n-n_i} x^{n_i}, \\ y_j^0 &= g_j^a (1-y)^{n-m_j} y^{m_j}. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Substituindo-se as expressões (5.3) e (5.7) na equação $\Delta F(x, T) = \Delta U(x, T) - T\Delta S(x, T)$,

a expressão para a energia livre de mistura fica da forma:

$$\begin{aligned} \Delta F = & M \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c x_i y_j \Delta \varepsilon_{ij} + M k_B T [n x \ln x + n(1-x) \ln(1-x) + n y \ln y + n(1-y) \ln(1-y)] + \\ & + M k_B T \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c x_i y_j \ln \left(\frac{x_i y_j}{x_i^0 y_j^0} \right). \end{aligned} \quad (5.9)$$

Por último, devemos encontrar os vínculos a que esse sistema deve estar submetido. Nesse caso é fácil de ver que os vínculos são os seguintes:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^c x_i &= 1, \\ \sum_{j=1}^c y_j &= 1, \\ \sum_{i=1}^c n_i x_i &= n x, \\ \sum_{j=1}^c m_j y_j &= n y. \end{aligned} \quad (5.10)$$

Da expressão (5.10), podemos perceber que a energia livre de mistura depende da probabilidade de cada *cluster* estar presente na liga. Para obtenção de x_i e y_j devemos minimizar $\frac{\Delta F}{M}$, respeitando os vínculos do sistema. Para isso utilizamos o método dos multiplicadores de Lagrange, devendo-se resolver as seguintes equações:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\frac{\Delta F}{M} - \lambda_1 \left(\sum_{i=1}^c x_i - 1 \right) - \lambda_2 \left(\sum_{j=1}^c y_j - 1 \right) - \right. \\ \left. - \lambda_3 \left(\sum_{i=1}^c n_i x_i - n x \right) - \lambda_4 \left(\sum_{j=1}^c m_j y_j - n y \right) \right] = 0, \end{aligned} \quad (5.11)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial y_j} \left[\frac{\Delta F}{M} - \lambda_1 \left(\sum_{i=1}^c x_i - 1 \right) - \lambda_2 \left(\sum_{j=1}^c y_j - 1 \right) - \right. \\ \left. - \lambda_3 \left(\sum_{i=1}^c n_i x_i - n x \right) - \lambda_4 \left(\sum_{j=1}^c m_j y_j - n y \right) \right] = 0, \end{aligned} \quad (5.12)$$

cuja solução é dada por:

$$x_i = \frac{g_i^c \xi^{n_i} \exp \left[- \left(\sum_{j=1}^c \Delta \varepsilon_{ij} y_j \right) / k_B T \right]}{\sum_{r=1}^c g_r^c \xi^{n_r} \exp \left[- \left(\sum_{s=1}^c \Delta \varepsilon_{rs} y_s \right) / k_B T \right]}, \quad (5.13)$$

$$y_j = \frac{g_j^a \eta^{m_j} \exp \left[- \left(\sum_{i=1}^c \Delta \varepsilon_{ij} x_i \right) / k_B T \right]}{\sum_{r=1}^c g_r^a \eta^{m_r} \exp \left[- \left(\sum_{s=1}^c \Delta \varepsilon_{rs} x_s \right) / k_B T \right]}, \quad (5.14)$$

onde,

$$\xi = \left(\frac{1-x}{x} \right) \exp [\lambda_3 / k_B T], \quad (5.15)$$

$$\eta = \left(\frac{1-y}{y} \right) \exp [\lambda_4 / k_B T]. \quad (5.16)$$

Impondo os que os dois últimos vínculos sejam satisfeitos, ficamos com o sistema:

$$\sum_{i=1}^c a_i(x, T, y_j) \xi^{n_i} = 0, \quad (5.17)$$

$$\sum_{j=1}^c b_j(x_j, T, y) \eta^{m_j} = 0, \quad (5.18)$$

onde,

$$a_i(x, T, y_j) = (n_i - nx) g_i^c \exp \left[- \left(\sum_{j=1}^c \Delta \varepsilon_{ij} y_j \right) / k_B T \right], \quad (5.19)$$

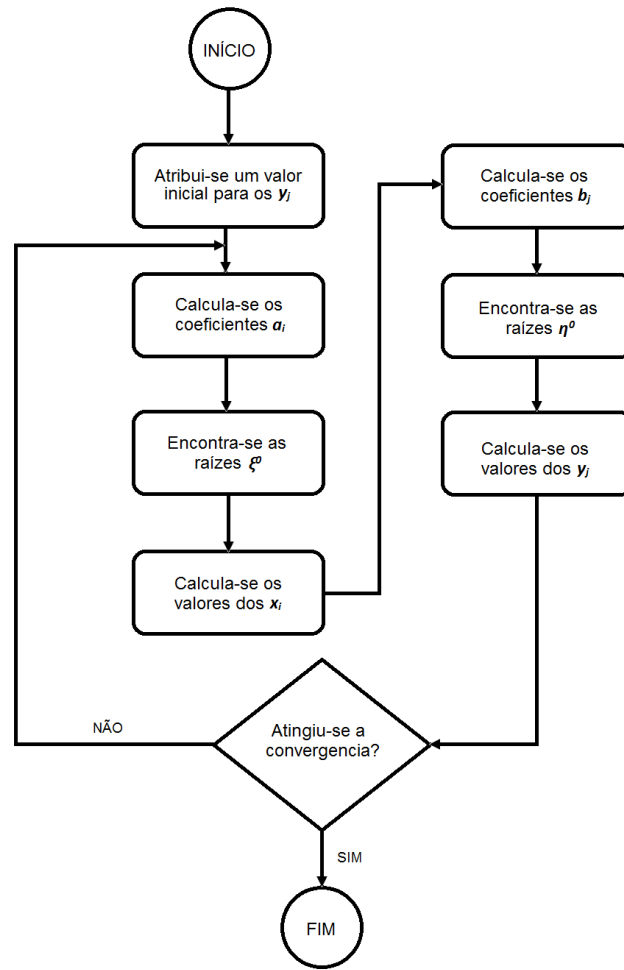
$$b_j(x_j, T, y) = (m_j - my) g_j^a \exp \left[- \left(\sum_{i=1}^c \Delta \varepsilon_{ij} x_i \right) / k_B T \right], \quad (5.20)$$

As soluções de (5.19) e (5.20), podem ser obtidas iterativamente conforme mostrado na Fig. 5.1.

Considerando o sistema físico como um conglomerado dos diversos *clusters* (i, j) , então as propriedades físicas do sistema podem ser calculadas por meio do valor médio dessa propriedade em cada *cluster*. Representando por $P_{ij}(x, y, T)$ a propriedade do *cluster* (i, j) na temperatura T , então a estimativa de $P_{GQCA}(x, y, T)$ será dada por:

$$P_{GQCA}(x, y, T) = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c P_{ij}(x, y, T) x_i y_j. \quad (5.21)$$

Adicionalmente, pode-se calcular a incerteza associada a essa estimativa por meio do

FIGURA 5.1 – Método iterativo para determinação das probabilidades x_i e y_j .

seu desvio padrão, o qual é dado por:

$$\sigma_{GQCA}(x, y, T) = \sqrt{\sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c P_{ij}^2(x, y, T) x_i y_j - \left(\sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c P_{ij}(x, y, T) x_i y_j \right)^2}. \quad (5.22)$$

5.1 Aplicação do Modelo

Utilizando o modelo desenvolvido anteriormente, apresentamos agora um aplicação prática, inicial, desse modelo na liga InAlSbAs. Cabe ressaltar que esta liga possui muito poucos resultados na literatura, porém outras quaternárias importantes como as AlGaInAs, GaInAsSb, AlGaAsP, dentre outras, podem ser estudadas com a aplicação deste modelo.

A Fig. 5.2 apresenta um exemplo de uma das 256 configurações simuladas com 8

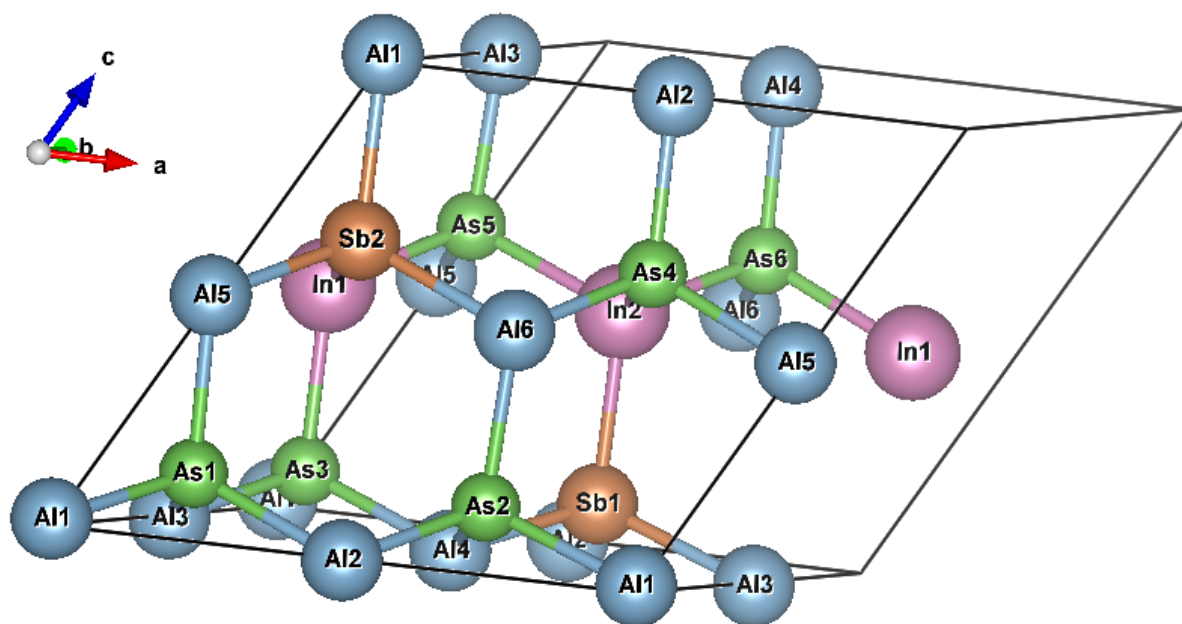


FIGURA 5.2 – Exemplo de uma das 256 configurações simuladas com 8 cátions e 8 ânions. Essa configuração apresenta 2 átomos de In, 6 de Al, 2 de Sb e 6 de As, portanto do tipo (26, 26).

TABELA 5.1 – Energias totais, ϵ_{ij} , para as 256 configurações para aplicação do modelo GQCA. Os tipos das redes de cátions e ânions estão apresentados nas margens da tabela. Todas as energias aqui são negativas e estão expressas em eV.

ϵ_{ij}	08	17	26	26	35	35	44	44	44	44	53	53	62	62	71	80
08	84,24	82,70	81,25	81,30	79,89	79,94	78,59	78,59	78,65	78,71	77,42	77,49	76,32	76,39	75,27	74,27
17	82,63	81,11	79,69	79,83	78,35	78,49	77,16	77,09	77,22	77,37	76,02	76,15	75,01	75,15	74,05	73,14
26	81,03	79,54	78,14	78,38	76,92	77,05	75,75	75,76	75,81	76,02	74,70	74,83	73,71	73,93	72,84	72,02
26	81,11	79,72	78,40	78,45	77,16	77,22	75,99	75,97	76,03	76,10	74,92	74,99	73,91	73,99	72,97	72,06
35	79,46	77,99	76,71	76,94	75,50	75,63	74,35	74,45	74,49	74,71	73,41	73,54	72,51	72,71	71,65	70,91
35	79,54	78,17	76,87	77,02	75,66	75,80	74,59	74,51	74,64	74,79	73,55	73,69	72,64	72,78	71,78	70,95
44	77,90	76,55	75,29	75,52	74,10	74,32	72,98	73,15	73,19	73,42	72,13	72,34	71,32	71,53	70,55	69,81
44	77,90	76,46	75,29	75,51	74,19	74,23	73,15	73,15	73,19	73,40	72,20	72,25	71,31	71,50	70,46	69,81
44	77,99	76,64	75,37	75,60	74,26	74,39	73,22	73,21	73,26	73,48	72,27	72,40	71,37	71,58	70,60	69,86
44	78,08	76,82	75,61	75,68	74,50	74,57	73,46	73,41	73,49	73,55	72,48	72,55	71,57	71,64	70,73	69,91
53	76,45	75,12	73,96	74,19	72,88	73,01	71,86	71,93	71,98	72,19	71,00	71,13	70,19	70,39	69,43	68,77
53	76,54	75,30	74,13	74,28	73,04	73,18	72,10	72,00	72,12	72,27	71,15	71,28	70,32	70,46	69,56	68,82
62	75,03	73,81	72,66	72,89	71,67	71,80	70,75	70,73	70,78	70,98	69,89	70,01	69,09	69,29	68,41	67,75
62	75,12	74,00	72,93	72,98	71,91	71,98	70,99	70,93	71,02	71,07	70,10	70,17	69,30	69,36	68,54	67,80
71	73,62	72,52	71,47	71,60	70,48	70,62	69,66	69,54	69,69	69,81	68,80	68,93	68,08	68,20	67,40	66,74
80	72,24	71,24	70,30	70,33	69,41	69,45	68,57	68,57	68,61	68,64	67,81	67,84	67,08	67,12	66,39	65,74

TABELA 5.2 – Parâmetro de rede, a_{ij} , das 256 configurações simuladas para a liga InAlSbAs. Todos os valores estão expressos em Å.

a_{ij}	08	17	26	26	35	35	44	44	44	44	53	53	62	62	71	80
08	5,631	5,697	5,756	5,756	5,817	5,818	5,879	5,883	5,880	5,876	5,945	5,938	6,003	6,000	6,061	6,120
17	5,680	5,739	5,800	5,802	5,861	5,861	5,925	5,924	5,923	5,923	5,986	5,984	6,043	6,042	6,101	6,160
26	5,731	5,789	5,847	5,848	5,909	5,909	5,969	5,970	5,967	5,968	6,025	6,024	6,085	6,085	6,142	6,202
26	5,726	5,789	5,847	5,845	5,909	5,908	5,969	5,971	5,967	5,965	6,028	6,026	6,084	6,081	6,142	6,200
35	5,780	5,838	5,898	5,899	5,956	5,955	6,014	6,013	6,014	6,014	6,071	6,070	6,127	6,128	6,186	6,243
35	5,777	5,835	5,896	5,896	5,954	5,954	6,014	6,013	6,013	6,012	6,070	6,069	6,127	6,127	6,184	6,242
44	5,829	5,887	5,945	5,946	6,004	6,004	6,061	6,063	6,060	6,060	6,116	6,115	6,173	6,173	6,229	6,286
44	5,831	5,886	5,945	5,946	6,005	6,003	6,063	6,063	6,062	6,060	6,116	6,116	6,172	6,173	6,228	6,285
44	5,826	5,884	5,943	5,944	6,002	6,002	6,060	6,061	6,058	6,059	6,114	6,113	6,169	6,170	6,228	6,284
44	5,824	5,883	5,943	5,940	6,002	6,000	6,060	6,062	6,059	6,057	6,115	6,112	6,172	6,168	6,227	6,282
53	5,880	5,935	5,992	5,994	6,050	6,049	6,105	6,107	6,104	6,105	6,160	6,161	6,216	6,216	6,271	6,327
53	5,874	5,933	5,992	5,992	6,049	6,048	6,106	6,105	6,104	6,103	6,159	6,159	6,216	6,214	6,271	6,324
62	5,930	5,984	6,041	6,041	6,098	6,097	6,152	6,153	6,150	6,151	6,205	6,204	6,258	6,260	6,315	6,369
62	5,927	5,982	6,039	6,039	6,097	6,096	6,151	6,154	6,149	6,147	6,207	6,202	6,260	6,258	6,314	6,367
71	5,978	6,034	6,090	6,089	6,146	6,143	6,200	6,201	6,199	6,199	6,251	6,250	6,304	6,305	6,359	6,412
80	6,034	6,084	6,140	6,139	6,194	6,192	6,249	6,248	6,247	6,244	6,300	6,298	6,350	6,349	6,403	6,455

cátions e 8 ânions. Essa configuração apresenta 2 átomos de In, 6 de Al, 2 de Sb e 6 de As, portanto do tipo (26, 26).

A Tab. 5.1 apresenta as energias totais (LDA) de todas as 256 configurações necessárias para o cálculo das energias livre de mistura da liga.

De posse das energias, calculamos as energia livre de mistura, a qual é apresentada na Fig. 5.3 para 4 temperaturas: 500, 700, 900 e 1100 K. Da figura, podemos perceber como a energia livre de mistura é afetada pelo aumento de temperatura, percebemos que à 700 K começamos a ter uma abertura de *gap* de miscibilidade, a semelhança do que ocorre no caso das ligas apresentadas no Cap. 4.

As Tab. 5.2 e 5.3, apresentam as constantes de redes e os *gaps* fundamentais das 256 configurações estudadas. A partir delas podemos obter a constantes de rede e *gap* fundamental em função das concentrações x e y de In e Sb, respectivamente. Essas curvas são apresentadas na Fig. 5.4.

Percebemos que a curva do parâmetro de rede apresenta, como esperado, um comportamento praticamente linear com as composições x e y . Contudo, para o *gap*, o comportamento é bem diferente. Com os *gaps* maiores na região com x e y próximos à

TABELA 5.3 – Gaps de energia, E_g , das 256 configurações simuladas para a liga InAlSbAs. Os valores estão expressos em eV

E_g	08	17	26	26	35	35	44	44	44	44	53	53	62	62	71	80
08	1,323	0,899	0,692	0,631	0,632	0,517	0,544	0,469	0,455	0,623	0,369	0,585	0,434	0,738	0,602	1,126
17	1,324	0,757	0,498	0,566	0,313	0,360	0,217	0,113	0,237	0,520	0,097	0,391	0,192	0,577	0,382	0,960
26	1,129	0,551	0,225	0,487	0,052	0,220	0,030	0,091	0,045	0,444	0,369	0,201	0,094	0,401	0,137	0,820
26	1,384	0,824	0,611	0,651	0,366	0,435	0,145	0,278	0,412	0,541	0,236	0,423	0,327	0,520	0,398	0,863
35	0,916	0,443	0,109	0,335	0,107	0,074	0,000	0,085	0,096	0,294	0,019	0,093	0,040	0,264	0,008	0,736
35	0,986	0,505	0,253	0,404	0,010	0,198	0,082	0,000	0,167	0,329	0,010	0,171	0,113	0,340	0,172	0,721
44	0,574	0,220	0,073	0,122	0,000	0,089	0,000	0,000	0,030	0,055	0,000	0,009	0,021	0,162	0,000	0,482
44	0,652	0,261	0,009	0,228	0,095	0,000	0,156	0,178	0,003	0,140	0,081	0,000	0,026	0,124	0,000	0,544
44	0,680	0,325	0,020	0,281	0,061	0,108	0,023	0,015	0,119	0,199	0,038	0,051	0,034	0,243	0,055	0,552
44	0,702	0,338	0,213	0,267	0,027	0,092	0,116	0,000	0,027	0,276	0,074	0,107	0,051	0,240	0,075	0,560
53	0,374	0,062	0,136	0,091	0,022	0,025	0,000	0,073	0,043	0,001	0,052	0,021	0,013	0,070	0,000	0,312
53	0,451	0,165	0,091	0,144	0,007	0,041	0,054	0,000	0,081	0,133	0,049	0,098	0,014	0,173	0,022	0,356
62	0,103	0,112	0,234	0,052	0,107	0,063	0,085	0,114	0,102	0,073	0,095	0,085	0,052	0,037	0,067	0,090
62	0,241	0,039	0,086	0,098	0,000	0,018	0,000	0,000	0,012	0,022	0,000	0,041	0,005	0,113	0,013	0,172
71	0,000	0,048	0,132	0,017	0,000	0,059	0,000	0,000	0,027	0,022	0,000	0,028	0,000	0,000	0,043	0,000
80	0,000	0,000	0,098	0,000	0,000	0,000	0,228	0,000	0,024	0,000	0,000	0,000	0,033	0,000	0,000	0,000

zero, intermediários na região x próximo de 1,0 e y e nulos na parte superior da Fig. 5.4 (b).

Cabe ressaltar que aqui, por ser apenas uma aplicação com caráter preliminar, não estamos interessados propriamente em comparar esses resultados com os resultados experimentais, pois o LDA não fornece bons valores de *gap* para os compostos envolvidos.

Ainda assim, demonstramos o potencial dessa abordagem proposta na análise de outras ligas quaternárias de grande interesse como as mencionadas inicialmente.

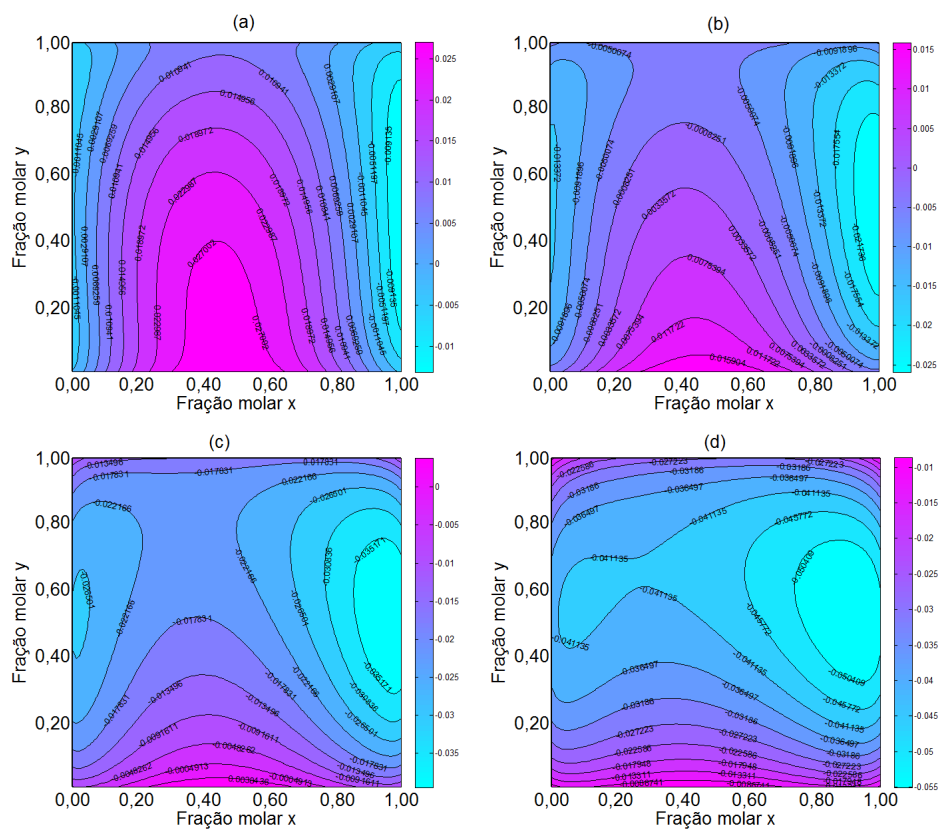


FIGURA 5.3 – Energia Livre de Mistura em eV/par da liga InAlSbAs calculadas nas temperaturas (a) de 500 K; (b) 700 K; 900 K (c) e (d) 1100 K.

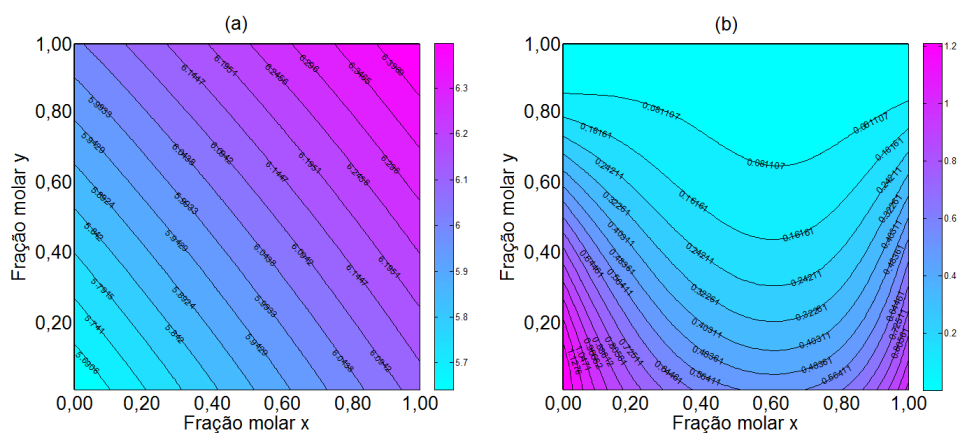


FIGURA 5.4 – Parâmetro de rede, em Å, (a) e *gap* fundamental (LDA), em eV, (b) para a liga InAlSbAs.

6 Conclusão

Neste trabalho apresentamos um novo esquema de correção aproximada de quase partícula para os compostos que possuem níveis de caroços mais superficiais e com grande influência no TBV. Este novo esquema é uma extensão do LDA-1/2 e foi aplicado com sucesso no ZnO e CdO. Esta correção coloca os valores de *gaps*, assim como a posição dos níveis Zn3*d* e Cd4*d*, mais próximos dos resultados experimentais resultando numa melhora global da estrutura de bandas desses compostos. No caso do MgO, que não possui níveis *d*, a correção LDA-1/2 padrão foi aplicada e também rendeu resultados muito bons. Este novo esquema introduz uma amplitude na correção LDA-1/2, cuja variação é responsável por variar linearmente a posição dos níveis *d* no ZnO e CdO. Este fato foi utilizado para colocar a posição do nível *d* na posição experimental e propicia uma melhoria nos valores de *gap* do ZnO e CdO.

Obtivemos, também, uma concordância razoável, quanto forma da curva e quanto à posição do pico, com um erro menor que 5 % para o ZnO e menor que 15 % para o CdO, quando da comparação com resultados XPS na região próxima ao TBV. Os nossos resultados apresentaram ainda um estreitamento das bandas O2*p* da ordem de 20% quando comparado com os dados experimentais. Estes resultados mostram o potencial do método LDA+A-1/2 para o ZnO e CdO, bem como para sistemas complexos compostos por estes óxidos, como heterojunções, e ligas. Sobretudo, nos casos que o custo computacional para a aplicação de GW sobre funcionais híbridos seja proibitivo.

A metodologia usada para o tratamento dos estados *d* pode ser facilmente aplicada das mesmas questões relativas às bandas *f*, bem como pode ser aplicada com a utilização de outros funcionais de XC para incluir contribuição de gradientes, fato que foi explorado com a utilização do AM05 no estudo das ligas CdZnO e MgZnO.

De maneira geral, os resultados obtidos para as propriedades eletrônicas e estruturais no estudo das ligas CdZnO e MgZnO estão em boa concordância com os resultados experimentais, comprovando a eficácia da metodologia. A combinação de um método estatístico mais rigoroso como o GQCA com a metodologia DFT (AM05), em especial a correção +A-1/2 demonstrou ser poderosa para o cálculo das propriedades eletrônicas e estruturais de sistema mais complexos com maior desordem composicional, como é o caso dessas ligas

de óxidos.

Novamente, os resultados alcançaram o mesmo nível de precisão de outros métodos teóricos mais elaborados, incluindo métodos de quase partícula em funcionais híbridos. Conseguimos obter, também, resultados de *gap* para o AM05 muito semelhantes aos obtidos para o LDA, mostrando a versatilidade da abordagem utilizada.

Os resultados obtidos para as propriedades termodinâmicas das ligas foram bastante coerentes com os resultados experimentais, explicando, dentro das limitações da abordagem utilizada, a baixa miscibilidade da liga CdZnO WZ para baixas concentrações em Zn, bem como sua miscibilidade na região rica em Cd. Com essa abordagem conseguimos demonstrar que a liga MgZnO possui um limite de solubilidade maior que o da liga CdZnO, fato amplamente refletido nos resultados experimentais.

Outro fato a se destacar é que conseguimos capturar os diferentes mecanismos de mistura nos sistemas estudados. No sistema MgZnO, a liga apresenta uma mudança de fase de *rocksalt* para wurtzita em concentrações próximas 0,46 molar sem haver, aparentemente, a abertura de *gaps* de miscibilidade quando se estuda cada fase separadamente. No sistema CdZnO a fase WZ é bem mais solúvel que a RS e em ambas há a abertura de *gaps* de miscibilidade.

Por fim, damos também uma contribuição original, desenvolvendo um modelo GQCA para as ligas quaternárias do tipo $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ com uma aplicação preliminar no caso da liga InAlSbAs. Os resultados apresentados, comprovam o potencial da ferramenta desenvolvida e abrindo a possibilidade de se realizar novos estudos teóricos mais rigorosos dessa importante classe de materiais com a utilização desse modelo.

Referências

ADACHI, S.; CAPPER, P.; KASAP, S.; WILLOUGHBY, A. **Properties of Semiconductor Alloys Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors**. [S.l.]: Chichester: Wiley, 2009. (Wiley Series in Materials for Electronic & Optoelectronic Applications). ISBN 9780470744390.

ALAWADHI, H.; TSOI, S.; LU, X.; RAMDAS, A. K.; GRIMSDITCH, M.; CARDONA, M.; LAUCK, R. Effect of temperature on isotopic mass dependence of excitonic band gaps in semiconductors: ZnO. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 75, p. 205207, May 2007.

ALIVOV, Y. I.; KALININA, E. V.; CHERENKOV, A. E.; LOOK, D. C.; ATAEV, B. M.; OMAEV, A. K.; CHUKICHEV, M. V.; BAGNALL, D. M. Fabrication and characterization of *n*-ZnO/*p*-AlGaIn heterojunction light-emitting diodes on 6H-SiC substrates. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 23, p. 4719–4721, 2003.

ALIVOV, Y. I.; NOSTRAND, J. E. V.; LOOK, D. C.; CHUKICHEV, M. V.; ATAEV, B. M. Observation of 430 nm electroluminescence from ZnO/GaN heterojunction light-emitting diodes. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 14, p. 2943–2945, 2003.

AMRANI, B.; CHIBOUB, I.; HIADSI, S.; BENMESSABIH, T.; HAMDADOU, N. Structural and electronic properties of ZnO under high pressures. **Solid State Communications**, v. 137, n. 7, p. 395 – 399, 2006. ISSN 0038-1098.

ANISIMOV, V. I.; ARYASETIWAN, F.; LICHTENSTEIN, A. I. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 9, n. 4, p. 767, 1997.

ARMIENTO, R.; MATTSSON, A. E. Functional designed to include surface effects in self-consistent density functional theory. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 72, p. 085108, Aug 2005.

ARYASETIWAN, F.; GUNNARSSON, O. The GW method. **Reports on Progress in Physics**, v. 61, n. 3, p. 237, 1998.

ASHCROFT, N.; MERMIN, N. **Solid state physics**. [S.l.]: New York: Saunders College, 1976. (Science: Physics). ISBN 9780030839931.

ASHRAFI, A.; JAGADISH, C. Review of zincblende ZnO: Stability of metastable ZnO phases. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 7, 2007.

- ASHRAFI, A.; UETA, A.; KUMANO, H.; SUEMUNE, I. Role of ZnS buffer layers in growth of zincblende ZnO on GaAs substrates by metalorganic molecular-beam epitaxy. **Journal of Crystal Growth**, v. 221, n. 1-4, p. 435 – 439, 2000. ISSN 0022-0248. Proc Tenth Int Conf Metalorganic Vapor Phase Epitaxy.
- ASHRAFI, A. B. M. A.; UETA, A.; AVRAMESCU, A.; KUMANO, H.; SUEMUNE, I.; OK, Y.-W.; SEONG, T.-Y. Growth and characterization of hypothetical zinc-blende ZnO films on GaAs(001) substrates with ZnS buffer layers. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 5, p. 550–552, 2000.
- ATAEV, B.; KAMILOV, I.; BAGAMADOVA, A.; MAMEDOV, V.; OMAEV, A.; RABADANOV, M. Epitaxial ZnO films on non-crystalline substrates. **Materials Science and Engineering: B**, v. 68, n. 1, p. 56 – 58, 1999. ISSN 0921-5107.
- BAE, S. H.; LEE, S. Y.; JIN, B. J.; IM, S. Pulsed laser deposition of ZnO thin films for applications of light emission. **Applied Surface Science**, v. 154 - 155, n. 0, p. 458 – 461, 2000. ISSN 0169-4332.
- BAGNALL, D. M.; CHEN, Y. F.; ZHU, Z.; YAO, T.; KOYAMA, S.; SHEN, M. Y.; GOTO, T. Optically pumped lasing of ZnO at room temperature. **Applied Physics Letters**, v. 70, n. 17, p. 2230–2232, 1997.
- BECHSTEDT, F. **Many-Body Approach to Electronic Excitations**. [S.l.]: Berlin: Springer, 2015.
- BECHSTEDT, F.; FUCHS, F.; KRESSE, G. Ab-initio theory of semiconductor band structures: New developments and progress. **physica status solidi (b)**, WILEY-VCH Verlag, v. 246, n. 8, p. 1877–1892, 2009. ISSN 1521-3951.
- BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 38, p. 3098–3100, Sep 1988.
- BERTRAM, F.; GIEMSCH, S.; FORSTER, D.; CHRISTEN, J.; KLING, R.; KIRCHNER, C.; WAAG, A. Direct imaging of phase separation in ZnCdO layers. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 6, 2006.
- BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 50, p. 17953–17979, Dec 1994.
- BOETTGER, J. C.; KUNZ, A. B. *Ab initio* energy bands for CdO. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 27, p. 1359–1362, Jan 1983.
- BREEZE, A.; PERKINS, P. An LCAO calculation of the band structure of cadmium oxide. **Solid State Communications**, v. 13, n. 7, p. 1031 – 1033, 1973. ISSN 0038-1098.
- BUNDESMANN, C.; SCHUBERT, M.; SPEMANN, D.; BUTZ, T.; LORENZ, M.; KAIKASHEV, E. M.; GRUNDMANN, M.; ASHKENOV, N.; NEUMANN, H.; WAGNER, G. Infrared dielectric functions and phonon modes of wurtzite $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x \leq 0.2$). **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 13, p. 2376–2378, 2002.

BUNN, C. W. The lattice-dimensions of zinc oxide. **Proceedings of the Physical Society**, v. 47, n. 5, p. 835, 1935.

CAETANO, C. **Propriedades físicas de ligas semicondutoras de nitretos do grupo II e de semicondutores magnéticos (III,MT)V**. Tese (Doutorado) — Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA, 2009.

CARVALHO, L. C. de; SCHLEIFE, A.; BECHSTEDT, F. Influence of exchange and correlation on structural and electronic properties of AlN, GaN, and InN polytypes. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 84, p. 195105, Nov 2011.

CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 45, p. 566–569, Aug 1980.

CHANG, K. J.; COHEN, M. L. High-pressure behavior of MgO: Structural and electronic properties. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 30, p. 4774–4781, Oct 1984.

CHARIFI, Z.; BAAZIZ, H.; RESHAK, A. H. Ab-initio investigation of structural, electronic and optical properties for three phases of ZnO compound. **physica status solidi (b)**, WILEY-VCH Verlag, v. 244, n. 9, p. 3154–3167, 2007. ISSN 1521-3951.

CHEN, A.-B.; SHER, A. **Semiconductor Alloys: Physics and Materials Engineering**. [S.l.]: New York: Plenum Press, 1995. (Language of Science). ISBN 9780306450525.

CHEN, J.; SHEN, W. Z.; CHEN, N. B.; QIU, D. J.; WU, H. Z. The study of composition non-uniformity in ternary $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 15, n. 30, p. L475, 2003.

CHEN, W.; PASQUARELLO, A. Band-edge levels in semiconductors and insulators: Hybrid density functional theory versus many-body perturbation theory. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 86, p. 035134, Jul 2012.

CHEN, Y.; BAGNALL, D.; YAO, T. ZnO as a novel photonic material for the UV region. **Materials Science and Engineering: B**, v. 75, n. 2-3, p. 190 – 198, 2000. ISSN 0921-5107.

CHO, S.; MA, J.; KIM, Y.; SUN, Y.; WONG, G. K. L.; KETTERSON, J. B. Photoluminescence and ultraviolet lasing of polycrystalline ZnO thin films prepared by the oxidation of the metallic Zn. **Applied Physics Letters**, v. 75, n. 18, p. 2761–2763, 1999.

CHU, S.; LIM, J. H.; MANDALAPU, L. J.; YANG, Z.; LI, L.; LIU, J. L. Sb-doped p -ZnO/Ga-doped n -ZnO homojunction ultraviolet light emitting diodes. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 15, 2008.

COLE, L. A.; PERDEW, J. P. Calculated electron affinities of the elements. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 25, p. 1265–1271, Mar 1982.

CONNOLLY, J. W. D.; WILLIAMS, A. R. Density-functional theory applied to phase transformations in transition-metal alloys. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 27, p. 5169–5172, Apr 1983.

- DAYAN, N.; SAINKAR, S.; KAREKAR, R.; AIYER, R. Formulation and characterization of ZnO:Sb thick-film gas sensors. **Thin Solid Films**, v. 325, n. 1-2, p. 254 – 258, 1998. ISSN 0040-6090.
- DECREMPS, F.; DATCHI, F.; SAITTA, A. M.; POLIAN, A.; PASCARELLI, S.; CICCIO, A. D.; ITIÉ, J. P.; BAUDELET, F. Local structure of condensed zinc oxide. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 68, p. 104101, Sep 2003.
- DEMCHENKO, I.; CHERNYSHOVA, M.; TYLISZCZAK, T.; DENLINGER, J.; YU, K.; SPEAKS, D.; HEMMERS, O.; WALUKIEWICZ, W.; DERKACHOV, G.; LAWNICZAK-JABLONSKA, K. Electronic structure of CdO studied by soft X-ray spectroscopy. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 184, n. 3-6, p. 249 – 253, 2011. ISSN 0368-2048. Advances in Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics. The 37th International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics (VUVX2010).
- DIETL, T.; OHNO, H.; MATSUKURA, F.; CIBERT, J.; FERRAND, D. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. **Science**, v. 287, n. 5455, p. 1019–1022, 2000.
- DIRAC, P. A. M. Discussion of the infinite distribution of electrons in the theory of the positron. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, Cambridge University Press, Cambridge, UK, v. 30, n. 2, p. 150–163, 004 1934.
- DIXIT, H.; LAMOEN, D.; PARTOENS, B. Quasiparticle band structure of rocksalt-CdO determined using maximally localized wannier functions. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 25, n. 3, p. 035501, 2013.
- DIXIT, H.; SANIZ, R.; LAMOEN, D.; PARTOENS, B. Accurate pseudopotential description of the GW bandstructure of ZnO. **Computer Physics Communications**, v. 182, n. 9, p. 2029 – 2031, 2011. ISSN 0010-4655. Computer Physics Communications Special Edition for Conference on Computational Physics Trondheim, Norway, June 23-26, 2010.
- DOU, Y.; EGDELL, R. G.; LAW, D. S. L.; HARRISON, N. M.; SEARLE, B. G. An experimental and theoretical investigation of the electronic structure of CdO. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 10, n. 38, p. 8447, 1998.
- DRAPAK, I. **Visible luminescence of a ZnO-Cu2O heterojunction**. [S.l.]: AMER INST PHYSICS CIRCULATION FULFILLMENT DIV, 500 SUNNYSIDE BLVD, WOODBURY, NY 11797-2999, 1968. 513 p.
- FERREIRA, L. G.; MARQUES, M.; TELES, L. K. Approximation to density functional theory for the calculation of band gaps of semiconductors. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 78, p. 125116, Sep 2008.
- FERREIRA, L. G.; MARQUES, M.; TELES, L. K. Slater half-occupation technique revisited: the LDA-1/2 and GGA-1/2 approaches for atomic ionization energies and band gaps in semiconductors. **AIP Advances**, v. 1, n. 3, 2011.
- FILHO, O. P. S.; RIBEIRO, M.; PELÁ, R. R.; TELES, L. K.; FERREIRA, L. G.; MARQUES, M. All-out band structure and band offset ab initio predictions for AlN/GaN and AlP/GaP interfaces. **Journal of Applied Physics**, v. 114, n. 3, 2013.

FRIEDRICH, C.; MÜLLER, M. C.; BLÜGEL, S. Band convergence and linearization error correction of all-electron *GW* calculations: The extreme case of zinc oxide. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 83, p. 081101, Feb 2011.

FRITSCH, D.; SCHMIDT, H.; GRUNDMANN, M. Pseudopotential band structures of rocksalt MgO, ZnO, and $Mg_{1-x}Zn_xO$. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 13, 2006.

FUCHS, F.; FURTHMÜLLER, J.; BECHSTEDT, F.; SHISHKIN, M.; KRESSE, G. Quasiparticle band structure based on a generalized kohn-sham scheme. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 76, p. 115109, Sep 2007.

GEROSA, M.; BOTTANI, C. E.; CARAMELLA, L.; ONIDA, G.; VALENTIN, C. D.; PACCHIONI, G. Electronic structure and phase stability of oxide semiconductors: Performance of dielectric-dependent hybrid functional DFT, benchmarked against *GW* band structure calculations and experiments. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 91, p. 155201, Apr 2015.

GHIS, A.; MEYER, R.; RAMBAUD, P.; LEVY, F.; LEROUX, T. Sealed vacuum devices: fluorescent microtip displays. **IEEE Transactions on Electron Devices**, IEEE, v. 38, n. 10, p. 2320–2322, Oct 1991. ISSN 0018-9383.

GIRARD, R.; TJERNBERG, O.; CHIAIA, G.; SÖDERHOLM, S.; KARLSSON, U.; WIGREN, C.; NYLÉN, H.; LINDAU, I. Electronic structure of ZnO(0001) studied by angle-resolved photoelectron spectroscopy. **Surface Science**, v. 373, n. 2, p. 409 – 417, 1997. ISSN 0039-6028.

GODBY, R. W.; SCHLÜTER, M.; SHAM, L. J. Self-energy operators and exchange-correlation potentials in semiconductors. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 37, p. 10159–10175, Jun 1988.

GOKCEN, N. A. **Statistical thermodynamics of alloys**. [S.l.]: New York: Springer Science & Business Media, 2012.

GÖRANSSON, C.; OLOVSSON, W.; ABRIKOSOV, I. A. Numerical investigation of the validity of the Slater-Janak transition-state model in metallic systems. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 72, p. 134203, Oct 2005.

GORLA, C. R.; EMANETOGLU, N. W.; LIANG, S.; MAYO, W. E.; LU, Y.; WRABACK, M.; SHEN, H. Structural, optical, and surface acoustic wave properties of epitaxial ZnO films grown on (011 $\bar{1}$ 2) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 85, n. 5, p. 2595–2602, 1999.

GRAY, T. Sintering of zinc oxide. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley Online Library, v. 37, n. 11, p. 534–538, 1954. ISSN 1551-2916.

GUERRERO-MORENO, R. J.; TAKEUCHI, N. First principles calculations of the ground-state properties and structural phase transformation in CdO. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 66, p. 205205, Nov 2002.

GULINO, A.; CASTELLI, F.; DAPPORTO, P.; ROSSI, P.; FRAGALÀ, I. Synthesis and characterization of novel self-generating liquid MOCVD precursors for thin films of zinc oxide. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 12, n. 2, p. 548–554, 2000.

HAHN, T. **International Tables for Crystallography, Vol. A—Space-Group Symmetry, The International Union of Crystallography, D.** [S.l.]: Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 1987.

HEDIN, L. New method for calculating the one-particle green's function with application to the electron-gas problem. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 139, p. A796–A823, Aug 1965.

HEILAND, G.; MOLLWO, E.; STÖCKMANN, F. Electronic processes in zinc oxide. In: SEITZ, F.; TURNBULL, D. (Ed.). [S.l.]: New York: Elsevier, 1959, (Solid State Physics, v. 8). p. 191 – 323.

HEYD, J.; PERALTA, J. E.; SCUSERIA, G. E.; MARTIN, R. L. Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional. **The Journal of Chemical Physics**, v. 123, n. 17, 2005.

HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential. **The Journal of Chemical Physics**, v. 118, n. 18, p. 8207–8215, 2003.

HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Erratum: "hybrid functionals based on a screened coulomb potential"[j. chem. phys.118, 8207 (2003)]. **The Journal of Chemical Physics**, v. 124, n. 21, 2006.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 136, p. B864–B871, Nov 1964.

HYBERTSEN, M. S.; LOUIE, S. G. Electron correlation and the band gap in ionic crystals. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 32, p. 7005–7008, Nov 1985.

HYBERTSEN, M. S.; LOUIE, S. G. First-principles theory of quasiparticles: Calculation of band gaps in semiconductors and insulators. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 55, p. 1418–1421, Sep 1985.

HYBERTSEN, M. S.; LOUIE, S. G. Electron correlation in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 34, p. 5390–5413, Oct 1986.

ISHIHARA, J.; NAKAMURA, A.; SHIGEMORI, S.; AOKI, T.; TEMMYO, J. $Zn_{1-x}Cd_xO$ systems with visible band gaps. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 9, 2006.

IWATA, K.; FONS, P.; NIKI, S.; YAMADA, A.; MATSUBARA, K.; NAKAHARA, K.; TAKASU, H. Improvement of electrical properties in ZnO thin films grown by radical source(RS)-MBE. **physica status solidi (a)**, WILEY-VCH Verlag Berlin GmbH, v. 180, n. 1, p. 287–292, 2000. ISSN 1521-396X.

JAFFE, J. E.; HESS, A. C. Hartree-fock study of phase changes in ZnO at high pressure. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 48, p. 7903–7909, Sep 1993.

JAFFE, J. E.; PANDEY, R.; KUNZ, A. B. Electronic structure of the rocksalt-structure semiconductors ZnO and CdO. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 43, p. 14030–14034, Jun 1991.

- JAFFE, J. E.; SNYDER, J. A.; LIN, Z.; HESS, A. C. LDA and GGA calculations for high-pressure phase transitions in ZnO and MgO. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 62, p. 1660–1665, Jul 2000.
- JAMES, H. M.; JOHNSON, V. A. Electron distribution in ZnO crystals. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 56, p. 119–119, Jul 1939.
- JANAK, J. F. Proof that $\frac{\partial e}{\partial n_i} = \epsilon$ in density-functional theory. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 18, p. 7165–7168, Dec 1978.
- JANG, S.-H.; CHICHIBU, S. F. Structural, elastic, and polarization parameters and band structures of wurtzite ZnO and MgO. **Journal of Applied Physics**, v. 112, n. 7, 2012.
- JANOTTI, A.; WALLE, C. G. V. de. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. **Reports on Progress in Physics**, v. 72, n. 12, p. 126501, 2009.
- JANOTTI, A.; WALLE, C. G. Van de. Absolute deformation potentials and band alignment of wurtzite ZnO, MgO, and CdO. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 75, p. 121201, Mar 2007.
- JEFFERSON, P. H.; HATFIELD, S. A.; VEAL, T. D.; KING, P. D. C.; MCCONVILLE, C. F.; ZÚÑIGA-PÉREZ, J.; MUÑOZ-SANJOSÉ, V. Bandgap and effective mass of epitaxial cadmium oxide. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 2, 2008.
- JEONG, S.-H.; KIM, B.-S.; LEE, B.-T. Photoluminescence dependence of zno films grown on si(100) by radio-frequency magnetron sputtering on the growth ambient. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 16, p. 2625–2627, 2003.
- JIN, B.; IM, S.; LEE, S. Violet and UV luminescence emitted from ZnO thin films grown on sapphire by pulsed laser deposition. **Thin Solid Films**, v. 366, n. 1-2, p. 107 – 110, 2000. ISSN 0040-6090.
- JR., M. R.; FONSECA, L. R. C.; FERREIRA, L. G. First-principles calculation of the AlAs/GaAs interface band structure using a self-energy-corrected local density approximation. **EPL (Europhysics Letters)**, v. 94, n. 2, p. 27001, 2011.
- KAIDASHEV, E. M.; LORENZ, M.; WENCKSTERN, H. von; RAHM, A.; SEMMELHACK, H.-C.; HAN, K.-H.; BENNDORF, G.; BUNDESMANN, C.; HOCHMUTH, H.; GRUNDMANN, M. High electron mobility of epitaxial ZnO thin films on c-plane sapphire grown by multistep pulsed-laser deposition. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 22, p. 3901–3903, 2003.
- KARZEL, H.; POTZEL, W.; KÖFFERLEIN, M.; SCHIESSL, W.; STEINER, M.; HILLER, U.; KALVIUS, G. M.; MITCHELL, D. W.; DAS, T. P.; BLAHA, P.; SCHWARZ, K.; PASTERNAK, M. P. Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 53, p. 11425–11438, May 1996.
- KIM, K.-K.; SONG, J.-H.; JUNG, H.-J.; CHOI, W.-K.; PARK, S.-J.; SONG, J.-H. The grain size effects on the photoluminescence of ZnO/ α -Al₂O₃ grown by radio-frequency magnetron sputtering. **Journal of Applied Physics**, v. 87, n. 7, p. 3573–3575, 2000.

KIM, S.-K.; JEONG, S.-Y.; CHO, C.-R. Structural reconstruction of hexagonal to cubic ZnO films on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate by annealing. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 4, p. 562–564, 2003.

KING, P. D. C.; VEAL, T. D.; SCHLEIFE, A.; ZÚÑIGA-PÉREZ, J.; MARTEL, B.; JEFFERSON, P. H.; FUCHS, F.; MUÑOZ-SANJOSÉ, V.; BECHSTEDT, F.; MCCONVILLE, C. F. Valence-band electronic structure of CdO, ZnO, and MgO from x-ray photoemission spectroscopy and quasi-particle-corrected density-functional theory calculations. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 79, p. 205205, May 2009.

KLIMEŠ, J.; KALTAK, M.; KRESSE, G. Predictive *GW* calculations using plane waves and pseudopotentials. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 90, p. 075125, Aug 2014.

KOFFYBERG, F. P. Thermoreflectance spectra of CdO: Band gaps and band-population effects. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 13, p. 4470–4476, May 1976.

KÖHLER, H. Optical properties and energy-band structure of CdO. **Solid State Communications**, v. 11, n. 12, p. 1687 – 1690, 1972. ISSN 0038-1098.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 140, p. A1133–A1138, Nov 1965.

KOIKE, K.; HAMA, K.; NAKASHIMA, I.; TAKADA, G. you; OGATA, K. ichi; SASA, S.; INOUE, M.; YANO, M. Molecular beam epitaxial growth of wide bandgap ZnMgO alloy films on (1 1 1)-oriented Si substrate toward UV-detector applications. **Journal of Crystal Growth**, v. 278, n. 1-4, p. 288 – 292, 2005. ISSN 0022-0248. 13th International Conference on Molecular Beam Epitaxy.

KONG, J.; CHU, S.; OLMEDO, M.; LI, L.; YANG, Z.; LIU, J. Dominant ultraviolet light emissions in packed ZnO columnar homojunction diodes. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 13, 2008.

KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 54, p. 11169–11186, Oct 1996.

KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 59, p. 1758–1775, Jan 1999.

KUMANO, H.; ASHRAFI, A.; UETA, A.; AVRAMESCU, A.; SUEMUNE, I. Luminescence properties of ZnO films grown on GaAs substrates by molecular-beam epitaxy excited by electron-cyclotron resonance oxygen plasma. **Journal of Crystal Growth**, v. 214-215, p. 280 – 283, 2000. ISSN 0022-0248.

KURTH, S.; PERDEW, J. P.; BLAHA, P. Molecular and solid-state tests of density functional approximations: LSD, GGAs, and meta-GGAs. **International Journal of Quantum Chemistry**, John Wiley & Sons, Inc., v. 75, n. 4-5, p. 889–909, 1999. ISSN 1097-461X.

- LANGE, M.; DIETRICH, C. P.; BRACHWITZ, K.; BÖNTGEN, T.; LORENZ, M.; GRUNDMANN, M. (zn,cd)o thin films for the application in heterostructures: Structural and optical properties. **Journal of Applied Physics**, v. 112, n. 10, 2012.
- LANGER, D. W.; VESELY, C. J. Electronic core levels of zinc chalcogenides. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 2, p. 4885–4892, Dec 1970.
- LAUMER, B.; SCHUSTER, F.; STUTZMANN, M.; BERGMAIER, A.; DOLLINGER, G.; EICKHOFF, M. Accurate determination of optical bandgap and lattice parameters of $Zn_{1-x}Mg_xO$ epitaxial films ($0 \leq x \leq 0.3$) grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy on a-plane sapphire. **Journal of Applied Physics**, v. 113, n. 23, 2013.
- LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 37, p. 785–789, Jan 1988.
- LEE, G.; KAWAZOE, T.; OHTSU, M. Room temperature near-field photoluminescence of zinc-blend and wurtzite ZnO structures. **Applied Surface Science**, v. 239, n. 3-4, p. 394 – 397, 2005. ISSN 0169-4332.
- LEITE, J. R.; FERREIRA, L. G. Effects of the coulomb correlation on the calculated results for atoms with and without spin polarization. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 3, p. 1224–1230, Apr 1971.
- LEY, L.; POLLAK, R. A.; MCFEELY, F. R.; KOWALCZYK, S. P.; SHIRLEY, D. A. Total valence-band densities of states of III-V and II-VI compounds from x-ray photoemission spectroscopy. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 9, p. 600–621, Jan 1974.
- LI, W.; MAO, D.; ZHANG, F.; WANG, X.; LIU, X.; ZOU, S.; ZHU, Y.; LI, Q.; XU, J. Characteristics of ZnO:Zn phosphor thin films by post-deposition annealing. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 169, n. 1-4, p. 59 – 63, 2000. ISSN 0168-583X.
- LIANG, W. Y.; YOFFE, A. D. Transmission spectra of ZnO single crystals. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 20, p. 59–62, Jan 1968.
- LIECHTENSTEIN, A. I.; ANISIMOV, V. I.; ZAAENEN, J. Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in mott-hubbard insulators. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 52, p. R5467–R5470, Aug 1995.
- LIMPIJUMNONG, S.; LAMBRECHT, W. R. L. Theoretical study of the relative stability of wurtzite and rocksalt phases in MgO and GaN. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 63, p. 104103, Feb 2001.
- MADELUNG, O. (Ed.). **Physics of II-VI and I-VII Compounds, Semimagnetic Semiconductors / Physik der II-VI und I-VII-Verbindungen, semimagnetische Halbleiter Elemente**. [S.l.]: Berlin: Springer-Verlag, 1982.
- MAKINO, T.; SEGAWA, Y.; KAWASAKI, M.; OHTOMO, A.; SHIROKI, R.; TAMURA, K.; YASUDA, T.; KOINUMA, H. Band gap engineering based on $Mg_xZn_{1-x}O$ and $Cd_yZn_{1-y}O$ ternary alloy films. **Applied Physics Letters**, v. 78, n. 9, p. 1237–1239, 2001.

- MANDALAPU, L. J.; YANG, Z.; CHU, S.; LIU, J. L. Ultraviolet emission from Sb-doped p-type ZnO based heterojunction light-emitting diodes. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 12, 2008.
- MANG, A.; REIMANN, K.; RÜBENACKE, S. Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure. **Solid State Communications**, v. 94, n. 4, p. 251 – 254, 1995. ISSN 0038-1098.
- MARDER, M. **Condensed Matter Physics**. [S.l.]: New York: Wiley, 2010. ISBN 9780470949948.
- MARQUES, M. **Estudo teórico das ligas quaternárias semicondutoras $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x}\text{X}$ (X=As, P ou N) e do sistema semicondutor (Ga,Mn)N**. Tese (Doutorado) — Instituto de Física - Universidade de São Paulo, 2005.
- MARTINS, J. L. **Pseudopotential programs maintained by José Luís Martins**. november 2013. Disponível em: <<http://bohr.inesc-mn.pt/~jlm/pseudo.html>>.
- MASCHKE, K.; RÖSSLER, U. The electronic structure of CdO I. the energy-band structure (APW method). **physica status solidi (b)**, WILEY-VCH Verlag, v. 28, n. 2, p. 577–581, 1968. ISSN 1521-3951.
- MATTSSON, A. E.; ARMIENTO, R. Implementing and testing the AM05 spin density functional. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 79, p. 155101, Apr 2009.
- MATUSALEM, F.; MARQUES, M.; TELES, L. K.; BECHSTEDT, F. Stability and electronic structure of two-dimensional allotropes of group-iv materials. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 92, p. 045436, Jul 2015.
- MATUSALEM, F.; RIBEIRO JR., M.; MARQUES, M.; PELÁ, R. R.; FERREIRA, L. G.; TELES, L. K. Combined LDA and LDA-1/2 method to obtain defect formation energies in large silicon supercells. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 88, p. 224102, Dec 2013.
- MCGUINNESS, C.; STAGARESCU, C. B.; RYAN, P. J.; DOWNES, J. E.; FU, D.; SMITH, K. E.; EGDELL, R. G. Influence of shallow core-level hybridization on the electronic structure of post-transition-metal oxides studied using soft X-ray emission and absorption. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 68, p. 165104, Oct 2003.
- MIETZE, C.; LANDMANN, M.; RAULS, E.; MACHHADANI, H.; SAKR, S.; TCHERNYCHEVA, M.; JULIEN, F. H.; SCHMIDT, W. G.; LISCHKA, K.; AS, D. J. Band offsets in cubic GaN/AlN superlattices. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 83, p. 195301, May 2011.
- MILOUA, R.; MILOUA, F.; ARBAOUI, A.; KEBBAB, Z.; BENRAMDANE, N. Theoretical study of phase separation in $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ alloys. **Solid State Communications**, v. 144, n. 1-2, p. 5 – 9, 2007. ISSN 0038-1098.
- MINAMI, T.; TANIGAWA, M.; YAMANISHI, M.; KAWAMURA, T. Observation of ultraviolet-luminescence from the ZnO MIS diodes. **Japanese Journal of Applied Physics**, The Japan Society of Applied Physics, v. 13, n. 9, p. 1475–1476, 1974.

- MINEMOTO, T.; NEGAMI, T.; NISHIWAKI, S.; TAKAKURA, H.; HAMAKAWA, Y. Preparation of $Zn_{1-x}Mg_xO$ films by radio frequency magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 372, n. 1-2, p. 173 – 176, 2000. ISSN 0040-6090.
- MOLLWO, E. Thermal emission of zinc oxide crystals. **Z. Angew. Phys**, v. 6, p. 257, 1954.
- MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 13, p. 5188–5192, Jun 1976.
- MORKOÇ, H.; ÖZGÜR, Ü. **Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology**. [S.l.]: Berlin: John Wiley & Sons, 2008.
- NAGASE, T.; OOIE, T.; MAKITA, Y.; NAKATSUKA, M.; SHINOZAKI, K.; MIZUTANI, N. A novel method for the preparation of green photoluminescent undoped zinc oxide film involving excimer laser irradiation of a sol-gel-derived precursor. **Japanese Journal of Applied Physics**, The Japan Society of Applied Physics, v. 39, n. Part 2, No. 7B, p. L713–L715, 2000.
- NAKAMURA, S.; PEARTON, S.; FASOL, G. **The blue laser diode: the complete story, 2nd updated and extended ed.** [S.l.]: Berlin: Springer, 2000.
- NI, H. Q.; LU, Y. F.; REN, Z. M. Quasiparticle band structures of wurtzite and rock-salt ZnO. **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 3, p. 1339–1343, 2002.
- OHTA, H.; KAWAMURA, K.-i.; ORITA, M.; HIRANO, M.; SARUKURA, N.; HOSONO, H. Current injection emission from a transparent p-n junction composed of p-SrCu₂O₂/n-ZnO. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 4, p. 475–477, 2000.
- OHTOMO, A.; KAWASAKI, M.; KOIDA, T.; MASUBUCHI, K.; KOINUMA, H.; SAKURAI, Y.; YOSHIDA, Y.; YASUDA, T.; SEGAWA, Y. $Mg_xZn_{1-x}O$ as a II-VI widegap semiconductor alloy. **Applied Physics Letters**, v. 72, n. 19, p. 2466–2468, 1998.
- OHTOMO, A.; TAMURA, K.; KAWASAKI, M.; MAKINO, T.; SEGAWA, Y.; TANG, Z. K.; WONG, G. K. L.; MATSUMOTO, Y.; KOINUMA, H. Room-temperature stimulated emission of excitons in ZnO/(Mg,Zn)O superlattices. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 14, p. 2204–2206, 2000.
- PANDEY, S. K.; VERMA, S.; PANDEY, S. K.; MUKHERJEE, S. Theoretical investigation of MgZnO/CdZnO/MgZnO double heterostructure bluish LED with improved internal quantum efficiency. **International Journal of Materials Science and Engineering**, v. 1, n. 1, p. 1 – 4, Jun 2013.
- PARK, Y. S.; LITTON, C. W.; COLLINS, T. C.; REYNOLDS, D. C. Exciton spectrum of zno. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 143, p. 512–519, Mar 1966.
- PARR, R. G.; YANG, W. **Density-functional theory of atoms and molecules**. [S.l.]: New York: Oxford university press, 1989.
- PARRY, D. NRL designs multi-junction solar cell to break efficiency barrier. **2013 News Releases**, 2013. Disponível em: <<https://www.nrl.navy.mil/media/news-releases/2013/nrl-designs-multi-junction-solar-cell-to-break-efficiency-barrier>>.

PEARTON, S. J.; ABERNATHY, C. R.; OVERBERG, M. E.; THALER, G. T.; NORTON, D. P.; THEODOROPOULOU, N.; HEBARD, A. F.; PARK, Y. D.; REN, F.; KIM, J.; BOATNER, L. A. Wide band gap ferromagnetic semiconductors and oxides. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 1, p. 1–13, 2003.

PELÁ, R. R.; CAETANO, C.; MARQUES, M.; FERREIRA, L. G.; FURTHMÜLLER, J.; TELES, L. K. Accurate band gaps of AlGa_N, InGa_N, and AlIn_N alloys calculations based on LDA-1/2 approach. **Applied Physics Letters**, v. 98, n. 15, 2011.

PELÁ, R. R.; MARQUES, M.; FERREIRA, L. G.; FURTHMÜLLER, J.; TELES, L. K. GaMnAs: Position of Mn-*d* levels and majority spin band gap predicted from GGA-1/2 calculations. **Applied Physics Letters**, v. 100, n. 20, 2012.

PERDEW, J. P. Density functional theory and the band gap problem. **International Journal of Quantum Chemistry**, John Wiley & Sons, Inc., v. 28, n. S19, p. 497–523, 1985. ISSN 1097-461X.

PERDEW, J. P.; ERNZERHOF, M.; BURKE, K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 105, n. 22, p. 9982–9985, 1996.

PERDEW, J. P.; WANG, Y. Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 46, p. 12947–12954, Nov 1992.

PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 23, p. 5048–5079, May 1981.

PIPER, L.; JEFFERSON, P.; VEAL, T.; MCCONVILLE, C.; ZÚÑIGA-PÉREZ, J.; MUÑOZ-SANJOSÉ, V. X-ray photoemission studies of the electronic structure of single-crystalline CdO(100). **Superlattices and Microstructures**, v. 42, n. 1-6, p. 197 – 200, 2007. ISSN 0749-6036. E-MRS 2006 Symposium K: ZnO and Related Materials 2006 Spring Meeting of the European Materials Research Society.

PIPER, L. F. J.; DEMASI, A.; SMITH, K. E.; SCHLEIFE, A.; FUCHS, F.; BECHSTEDT, F.; ZÚÑIGA-PÉREZ, J.; MUÑOZ-SANJOSÉ, V. Electronic structure of single-crystal rocksalt CdO studied by soft x-ray spectroscopies and *ab initio* calculations. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 77, p. 125204, Mar 2008.

POWELL, R. A.; SPICER, W. E.; MCMENAMIN, J. C. Location of the Zn3*d* states in ZnO. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 27, p. 97–100, Jul 1971.

POWELL, R. A.; SPICER, W. E.; MCMENAMIN, J. C. Photoemission studies of wurtzite zinc oxide. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 6, p. 3056–3065, Oct 1972.

PRESTON, A. R. H.; RUCK, B. J.; PIPER, L. F. J.; DEMASI, A.; SMITH, K. E.; SCHLEIFE, A.; FUCHS, F.; BECHSTEDT, F.; CHAI, J.; DURBIN, S. M. Band structure of ZnO from resonant x-ray emission spectroscopy. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 78, p. 155114, Oct 2008.

- QTEISH, A. Self-interaction-corrected local density approximation pseudopotential calculations of the structural phase transformations of ZnO and ZnS under high pressure. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 12, n. 26, p. 5639, 2000.
- RECIO, J. M.; BLANCO, M. A.; NA, V. L.; PANDEY, R.; GERWARD, L.; OLSEN, J. S. Compressibility of the high-pressure rocksalt phase of ZnO. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 58, p. 8949–8954, Oct 1998.
- RIBEIRO, M.; FONSECA, L. R. C.; FERREIRA, L. G. Accurate prediction of the Si/SiO₂ interface band offset using the self-consistent *ab initio* DFT/LDA-1/2 method. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 79, p. 241312, Jun 2009.
- ROBERTSON, J.; XIONG, K.; CLARK, S. Band gaps and defect levels in functional oxides. **Thin Solid Films**, v. 496, n. 1, p. 1 – 7, 2006. ISSN 0040-6090.
- RODNYI, P. A.; KHODYUK, I. V. Optical and luminescence properties of zinc oxide (review). **Optics and Spectroscopy**, v. 111, n. 5, p. 776–785, 2011. ISSN 1562-6911.
- ROESSLER, D. M.; WALKER, W. C. Electronic spectrum and ultraviolet optical properties of crystalline MgO. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 159, p. 733–738, Jul 1967.
- RYU, Y. R.; ZHU, S.; BUDAI, J. D.; CHANDRASEKHAR, H. R.; MICELI, P. F.; WHITE, H. W. Optical and structural properties of ZnO films deposited on GaAs by pulsed laser deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 88, n. 1, p. 201–204, 2000.
- SADOFEV, S.; BLUMSTENGEL, S.; CUI, J.; PULS, J.; ROGASCHEWSKI, S.; SCHÄFER, P.; HENNEBERGER, F. Visible band-gap ZnCdO heterostructures grown by molecular beam epitaxy. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 20, 2006.
- SANCHEZ, J.; DUCASTELLE, F.; GRATIAS, D. Generalized cluster description of multicomponent systems. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, v. 128, n. 1, p. 334 – 350, 1984. ISSN 0378-4371.
- SANG, B.; YAMADA, A.; KONAGAI, M. Textured ZnO thin films for solar cells grown by a two-step process with the atomic layer deposition technique. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 37, n. 2B, p. L206, 1998.
- SCHLEIFE, A.; EISENACHER, M.; RÖDL, C.; FUCHS, F.; FURTHMÜLLER, J.; BECHSTEDT, F. *Ab initio* description of heterostructural alloys: Thermodynamic and structural properties of Mg_xZn_{1-x}O and Cd_xZn_{1-x}O. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 81, p. 245210, Jun 2010.
- SCHLEIFE, A.; FUCHS, F.; FURTHMÜLLER, J.; BECHSTEDT, F. First-principles study of ground- and excited-state properties of MgO, ZnO, and CdO polymorphs. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 73, p. 245212, Jun 2006.
- SCHLEIFE, A.; FUCHS, F.; RÖDL, C.; FURTHMÜLLER, J.; BECHSTEDT, F. Band-structure and optical-transition parameters of wurtzite MgO, ZnO, and CdO from quasiparticle calculations. **physica status solidi (b)**, WILEY-VCH Verlag, v. 246, n. 9, p. 2150–2153, 2009. ISSN 1521-3951.

- SCHLEIFE, A.; FUCHS, F.; RÖDL, C.; FURTHMÜLLER, J.; BECHSTEDT, F. Branch-point energies and band discontinuities of III-nitrides and III-/II-oxides from quasiparticle band-structure calculations. **Applied Physics Letters**, v. 94, n. 1, 2009.
- SCHLEIFE, A.; RÖDL, C.; FUCHS, F.; FURTHMÜLLER, J.; BECHSTEDT, F. Strain influence on valence-band ordering and excitons in ZnO: An ab initio study. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 24, 2007.
- SCHLEIFE, A.; RÖDL, C.; FUCHS, F.; FURTHMÜLLER, J.; BECHSTEDT, F.; JEFFERSON, P.; VEAL, T. D.; MCCONVILLE, C. F.; PIPER, L.; DEMASI, A. *et al.* Ab-initio studies of electronic and spectroscopic properties of MgO, ZnO, and CdO. **J. Korean Phys. Soc.**, v. 53, n. 5, p. 2811–2815, 2008.
- SCHLEIFE, A.; RÖDL, C.; FUCHS, F.; FURTHMÜLLER, J.; BECHSTEDT, F. Optical and energy-loss spectra of MgO, ZnO, and CdO from *ab initio* many-body calculations. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 80, p. 035112, Jul 2009.
- SCHLEIFE, A.; RÖDL, C.; FURTHMÜLLER, J.; BECHSTEDT, F. Electronic and optical properties of $Mg_xZn_{1-x}O$ and $Cd_xZn_{1-x}O$ from *ab initio* calculations. **New Journal of Physics**, v. 13, n. 8, p. 085012, 2011.
- SEGURA, A.; SANS, J. A.; Manjón, F. J.; Muñoz, A.; HERRERA-CABRERA, M. J. Optical properties and electronic structure of rock-salt ZnO under pressure. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 2, p. 278–280, 2003.
- SERRANO, J.; ROMERO, A. H.; MANJÓN, F. J.; LAUCK, R.; CARDONA, M.; RUBIO, A. Pressure dependence of the lattice dynamics of ZnO: An *ab initio* approach. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 69, p. 094306, Mar 2004.
- SHIGEMORI, S.; NAKAMURA, A.; ISHIHARA, J.; AOKI, T.; TEMMYO, J. $Zn_{1-x}Cd_xO$ film growth using remote plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 43, n. 8B, p. L1088, 2004.
- SHIH, B.-C.; XUE, Y.; ZHANG, P.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. Quasiparticle band gap of ZnO: High accuracy from the conventional G^0W^0 approach. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 105, p. 146401, Sep 2010.
- SHISHKIN, M.; KRESSE, G. Self-consistent GW calculations for semiconductors and insulators. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 75, p. 235102, Jun 2007.
- SHISHKIN, M.; MARSMAN, M.; KRESSE, G. Accurate quasiparticle spectra from self-consistent GW calculations with vertex corrections. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 99, p. 246403, Dec 2007.
- SLATER, J. C.; JOHNSON, K. H. Self-consistent-field $X\alpha$ cluster method for polyatomic molecules and solids. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 5, p. 844–853, Feb 1972.
- SRAVANI, C.; REDDY, K. R.; REDDY, P. Influence of oxygen partial pressure on the physical behaviour of CdO films prepared by activated reactive evaporation. **Materials Letters**, v. 15, n. 5, p. 356 – 358, 1993. ISSN 0167-577X.

- SRIKANT, V.; CLARKE, D. R. On the optical band gap of zinc oxide. **Journal of Applied Physics**, v. 83, n. 10, p. 5447–5451, 1998.
- STANKOVSKI, M.; ANTONIUS, G.; WAROQUIERS, D.; MIGLIO, A.; DIXIT, H.; SANKARAN, K.; GIANTOMASSI, M.; GONZE, X.; CÔTÉ, M.; RIGNANESE, G.-M. G^0W^0 band gap of ZnO: Effects of plasmon-pole models. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 84, p. 241201, Dec 2011.
- STUDENIKIN, S. A.; GOLEGO, N.; COCIVERA, M. Optical and electrical properties of undoped ZnO films grown by spray pyrolysis of zinc nitrate solution. **Journal of Applied Physics**, v. 83, n. 4, p. 2104–2111, 1998.
- SUN, J.; WANG, H.-T.; HE, J.; TIAN, Y. *Ab initio* investigations of optical properties of the high-pressure phases of ZnO. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 71, p. 125132, Mar 2005.
- TAKAGI, T.; TANAKA, H.; FUJITA, S.; FUJITA, S. Molecular beam epitaxy of high magnesium content single-phase wurzite $Mg_xZn_{1-x}O$ alloys ($x < 0.5$) and their application to solar-blind region photodetectors. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 42, n. 4B, p. L401, 2003.
- TEKE, A.; ÖZGÜR, U.; DOĞAN, S.; GU, X.; MORKOÇ, H.; NEMETH, B.; NAUSE, J.; EVERITT, H. O. Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 70, p. 195207, Nov 2004.
- TELES, L. K.; FURTHMÜLLER, J.; SCOLFARO, L. M. R.; LEITE, J. R.; BECHSTEDT, F. First-principles calculations of the thermodynamic and structural properties of strained $In_xGa_{1-x}N$ and $Al_xGa_{1-x}N$ alloys. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 62, p. 2475–2485, Jul 2000.
- TELL, B.; DAMEN, T. C.; PORTO, S. P. S. Raman effect in cadmium sulfide. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 144, p. 771–774, Apr 1966.
- TEWARI, S. The electronic bandstructure of CdO by the augmented plane wave method. **Solid State Communications**, v. 12, n. 6, p. 437 – 441, 1973. ISSN 0038-1098.
- THOMAS, D. The exciton spectrum of zinc oxide. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 15, n. 1, p. 86 – 96, 1960. ISSN 0022-3697.
- THONKE, K.; GRUBER, T.; TEOFILOV, N.; SCHÖNFELDER, R.; WAAG, A.; SAUER, R. Donor-acceptor pair transitions in ZnO substrate material. **Physica B: Condensed Matter**, v. 308-310, p. 945 – 948, 2001. ISSN 0921-4526. International Conference on Defects in Semiconductors.
- TRAN, F.; BLAHA, P. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 102, p. 226401, Jun 2009.
- TSOI, S.; LU, X.; RAMDAS, A. K.; ALAWADHI, H.; GRIMSDITCH, M.; CARDONA, M.; LAUCK, R. Isotopic-mass dependence of the A, B, and C excitonic band gaps in

- ZnO at low temperatures. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 74, p. 165203, Oct 2006.
- USUDA, M.; HAMADA, N.; KOTANI, T.; SCHILFGAARDE, M. van. All-electron GW calculation based on the LAPW method: Application to wurtzite ZnO. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 66, p. 125101, Sep 2002.
- VALENTIN, C. D.; BOTTI, S.; COCCIONI, M. **First Principles Approaches to Spectroscopic Properties of Complex Materials**. [S.l.]: New York: Springer, 2014.
- VASHAEI, Z.; MINEGISHI, T.; SUZUKI, H.; HANADA, T.; CHO, M. W.; YAO, T.; SETIAWAN, A. Structural variation of cubic and hexagonal $Mg_xZn_{1-x}O$ layers grown on MgO(111)/c-sapphire. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 5, 2005.
- VENKATACHALAPATHY, V.; GALECKAS, A.; TRUNK, M.; ZHANG, T.; AZAROV, A.; KUZNETSOV, A. Y. Understanding phase separation in znco by a combination of structural and optical analysis. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 83, p. 125315, Mar 2011.
- VESELY, C. J.; HENGHELD, R. L.; LANGER, D. W. uv photoemission measurements of the upper d levels in the iib-via compounds. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 5, p. 2296–2301, Mar 1972.
- VESELY, C. J.; LANGER, D. W. Electronic core levels of the IIB – VIA compounds. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 4, p. 451–462, Jul 1971.
- VOGEL, D.; KRÜGER, P.; POLLMANN, J. Self-interaction and relaxation-corrected pseudopotentials for II-VI semiconductors. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 54, p. 5495–5511, Aug 1996.
- VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian Journal of Physics**, v. 58, n. 8, p. 1200–1211, 1980.
- WEI, S.-H.; ZUNGER, A. Role of metal d states in ii-vi semiconductors. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 37, p. 8958–8981, May 1988.
- WHITED, R.; FLATEN, C. J.; WALKER, W. Exciton thermorefectance of MgO and CaO. **Solid State Communications**, v. 13, n. 11, p. 1903 – 1905, 1973. ISSN 0038-1098.
- WIMMER, E. Summary of workshop 'Theory Meets Industry'-the impact of *ab initio* solid state calculations on industrial materials research. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, n. 6, p. 064243, 2008.
- WRÓBEL, J.; KURZYDŁOWSKI, K. J.; HUMMER, K.; KRESSE, G.; PIECHOTA, J. Calculations of ZnO properties using the heyd-scuseria-ernzerhof screened hybrid density functional. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 80, p. 155124, Oct 2009.
- YAMADA, A.; KONAGAI, M. Atomic layer deposition of ZnO films and their application to solar cells. **Solid State Phenomena**, Trans Tech Publications, v. 67, p. 237–248, 1999.

YANG, Z.; CHU, S.; CHEN, W. V.; LI, L.; KONG, J.; REN, J.; YU, P. K. L.; LIU, J. ZnO:Sb/ZnO:Ga light emitting diode on *c*-plane sapphire by molecular beam epitaxy. **Applied Physics Express**, v. 3, n. 3, p. 032101, 2010.

YEARIAN, H. J. Intensity of diffraction of electrons by ZnO. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 48, p. 631–639, Oct 1935.

YOO, Y.-Z.; OSAKA, Y.; FUKUMURA, T.; JIN, Z.; KAWASAKI, M.; KOINUMA, H.; CHIKYOW, T.; AHMET, P.; SETOGUCHI, A.; CHICHIBU, S. F. High temperature growth of ZnS films on bare Si and transformation of ZnS to ZnO by thermal oxidation. **Applied Physics Letters**, v. 78, n. 5, p. 616–618, 2001.

YU, Q.-X.; XU, B.; WU, Q.-H.; LIAO, Y.; WANG, G.-Z.; FANG, R.-C.; LEE, H.-Y.; LEE, C.-T. Optical properties of ZnO/GaN heterostructure and its near-ultraviolet light-emitting diode. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 23, p. 4713–4715, 2003.

ZAOUI, A.; ZAOUI, M.; KACIMI, S.; BOUKORTT, A.; BOUHAFS, B. Stability and electronic properties of $Zn_xCd_{1-x}O$ alloys. **Materials Chemistry and Physics**, v. 120, n. 1, p. 98 – 103, 2010. ISSN 0254-0584.

ZENG, Y.-J.; YE, Z.-Z.; XU, W.-Z.; CHEN, L.-L.; LI, D.-Y.; ZHU, L.-P.; ZHAO, B.-H.; HU, Y.-L. Realization of *p*-type ZnO films via monodoping of Li acceptor. **Journal of Crystal Growth**, Elsevier, v. 283, n. 1-2, p. 180 – 184, 2005. ISSN 0022-0248.

ZHU, Y. Z.; CHEN, G. D.; YE, H.; WALSH, A.; MOON, C. Y.; WEI, S.-H. Electronic structure and phase stability of MgO, ZnO, CdO, and related ternary alloys. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 77, p. 245209, Jun 2008.

Anexo A - Trabalhos apresentados em Congressos

- XXXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada de 2014: CLEITON ALMEIDA ATAIDE, LARA KÜHL TELES, RONALDO RODRIGUES PELÁ AND MARCELO MARQUES. *Combination of statistical model and quasiparticle approximation to study MgZnO and CdZnO alloys* – Apresentação oral.
- XXII International Materials Research Congress de 2013: C. A. ATAIDE, L. K. TELES, M. RIBEIRO JR., R. R. PELÁ, and L.G.FERREIRA, M. MARQUES. *Electronic Properties of Polymorphs ZnO, CdO and MgO* – Oral talk.

Anexo A - Artigos submetidos e aceitos

- C. A. ATAIDE, R. R. PELÁ, M. MARQUES, e L. K. TELES, J. FURTHMÜLLER, F. BECHSTEDT. *Fast and accurate approximate quasiparticle band structure calculations of ZnO, CdO and MgO polymorphs* – Submetido ao periódico Physical Review B em 26/10/2016.

FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO TD	2. DATA 22 de dezembro de 2016	3. DOCUMENTO Nº DCTA/ITA/TD-048/2016	4. Nº DE PÁGINAS 126
5. TÍTULO E SUBTÍTULO: Combinação de método estatístico e aproximação de quase partícula no estudo do óxido de Zinco e materiais relacionados			
6. AUTOR(ES): Cleiton Almeida Ataide			
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES): Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR: Óxido de Zinco; Óxido de Cádmiu, Óxido de Magnésio, óxidos, ligas; LDA-1/2; LDA+A-1/2.			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO: Óxidos de zinco; Teoria de densidade funcional; Dispositivos optoeletrônicos; Óxidos de magnésio; Ligas; Física.			
10. APRESENTAÇÃO: <input checked="" type="checkbox"/> Nacional <input type="checkbox"/> Internacional ITA, São José dos Campos. Curso de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Física. Área de Física Atômica e Molecular. Orientador: Prof. Dr. Marcelo Marques. Defesa em 16/12/2016. Publicada em 2016.			
11. RESUMO: Nos dias atuais, a simulação <i>ab initio</i> de materiais com aplicação da Teoria do Funcional da Densidade tem sua importância muito além de ciência básica. Embora já reconhecida como uma ferramenta muito poderosa, possui algumas importantes limitações como o tamanho e a complexidades dos sistemas e o cálculo de excitações. Neste trabalho procuramos abordar algumas dessas limitações com o desenvolvimento original de um novo esquema para a correção aproximada de quase partícula para cálculo de estados excitados de materiais <i>bulk</i> como o ZnO e CdO e baseado na teoria LDA-1/2. Esse novo esquema é aplicado no estudo do ZnO, CdO e MgO cristalizando em estruturas de <i>rocksalt</i> , <i>wurtzita</i> e <i>zinblende</i> . Estes compostos possuem um grande potencial para serem aplicados em muitas tecnologias como por exemplo dispositivos optoeletrônicos, mas apresentam ao mesmo tempo uma estrutura de banda muito difícil de ser descrita teoricamente. Exceto pelo MgO, no qual o método LDA-1/2 convencional é empregado por meio de um potencial de auto-energia (V_S), as bandas <i>d</i> do ZnO e CdO são tratadas através de uma amplitude aumentada (<i>A</i>) para modular a auto-energia V_S dos estados <i>d</i> para colocá-los próximos da posição experimental. O novo esquema LDA+A-1/2 é aplicado para calcular estruturas de banda e densidade eletrônica de estados de ZnO e CdO. Comparamos os resultados com aqueles de cálculos mais sofisticados e experimentos. Demonstramos que este novo método atinge resultados comparáveis aos métodos do estado-da-arte, abrindo uma porta para estudar sistemas mais complexos (como ligas, heteroestruturas, etc.) com esses compostos à um custo similar ao do LDA, o que é efetivamente realizado neste trabalho no caso das ligas CdZnO e MgZnO nas fases <i>rocksalt</i> e <i>wurtzita</i> . Para isso utilizamos a combinação de um método mais rigoroso (GQCA) para o tratamento estatístico de ligas pseudo-binárias, com a aplicação da correção +A-1/2 ao funcional AM05, a qual apresentou resultados semelhantes aos resultados LDA. Essa combinação demonstrou ser muito eficiente para reproduzir os resultados experimentais das propriedades estruturais e eletrônicas das ligas analisadas, bem como produz resultados bem coerentes para as propriedades termodinâmicas, explicando a diferença de mecanismos de misturas das ligas com Cádmiu das ligas com Magnésio. Esta metodologia para o tratamento estatístico mais rigoroso é estendida, originalmente, para o caso das ligas quaternárias do tipo $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$, com uma aplicação preliminar deste modelo realizada para a liga InAlSbAs.			
12. GRAU DE SIGILO: <input checked="" type="checkbox"/> OSTENSIVO <input type="checkbox"/> RESERVADO <input type="checkbox"/> SECRETO			