

Universidade Federal de Ouro Preto

Programa de Pós-Graduação em Ciências
Física de Materiais

Dissertação

**Estudo sobre a
dopagem das
diferentes fases de
 Nb_2O_5 utilizando teoria
do funcional da
densidade**

Ramon Silva Lara

Ouro Preto



UFOP

UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E BIOLÓGICAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
THE NANOSCALE PHYSICS GROUP

RAMON SILVA LARA

ESTUDO SOBRE A DOPAGEM DE DIFERENTES FASES DE
 Nb_2O_5 UTILIZANDO A TEORIA DO FUNCIONAL DA
DENSIDADE

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

OURO PRETO, MG
20 DE OUTUBRO DE 2022

RAMON SILVA LARA

**ESTUDO SOBRE A DOPAGEM DE DIFERENTES FASES DE
Nb₂O₅ UTILIZANDO A TEORIA DO FUNCIONAL DA
DENSIDADE**

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-graduação em Ciências - Física de Materiais (FIMAT) do Departamento de Física da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientador:

Prof. Dr. Matheus Josué de Souza Matos

Co-orientador:

Prof. Dr. Breno Rodrigues Lamaghere Galvão

OURO PRETO, MG

20 DE OUTUBRO DE 2022

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

L318e Lara, Ramon Silva.

Estudo sobre a dopagem das diferentes fases de Nb₂O₅ utilizando teoria do funcional da densidade. [manuscrito] / Ramon Silva Lara. - 2022.

85 f.: il.: color., gráf., tab..

Orientador: Prof. Dr. Matheus Matos.

Coorientador: Dr. Breno Galvão.

Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade Federal de Ouro Preto. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Física de Materiais.

1. Pentóxido de Nióbio. 2. Niobia. 3. Teoria do Funcional da Densidade. 4. Semicondutores. I. Galvão, Breno. II. Matos, Matheus. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU 501:620

Bibliotecário(a) Responsável: Luciana De Oliveira - SIAPE: 1.937.800



FOLHA DE APROVAÇÃO

Ramon Silva Lara

Estudo sobre a dopagem de diferentes fases de Nb₂O₅ utilizando a Teoria do Funcional da Densidade

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências

Aprovada em 15 de julho de 2022.

Membros da banca

Dr. Matheus Josué de Souza Matos - Orientador (Universidade Federal de Ouro Preto)
Dr. Ronaldo Junio Campos Batista - (Universidade Federal de Ouro Preto)
Dr. Mário Sérgio de Carvalho Mazzoni - (Universidade Federal de Minas Gerais)

Matheus Josué de Souza Matos, orientador do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito no Repositório Institucional da UFOP em 20/09/2022.



Documento assinado eletronicamente por **Mariana Cristina Moreira Souza, ASSISTENTE EM ADMINISTRACAO**, em 20/09/2022, às 09:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Matheus Josue de Souza Matos, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 21/09/2022, às 09:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0400413** e o código CRC **55D5EE61**.

*Á minha esposa Camila por estar sempre ao meu lado e
minha filha Olívia que deixa os dias sempre alegres.*

Agradecimentos

O maior agradecimento que eu poderia ter inicialmente seria a Deus, me concedeu o dom da vida, e me conduziu por todo esse caminho a continua comigo em todos os momentos, na pessoa de Jesus.

A minha esposa Camila que foi a maior apoiadora dessa caminhada, aguentando noites sem dormir para me fazer companhia, me alimentando, me amando mesmo nos momentos mais difíceis, e nessa etapa da minha vida foram muitos. Mas no meio de tudo isso me proporcionou o maior amor do mundo através do nascimento da nossa filha Olívia, que tornou tudo mais colorido, mais agradável, gosto de dizer que o amor chegou e como esse amor é simpático. Obrigado pela caminhada que apesar de dura, sempre vale a pena.

Aos meus pais Ana e Onildo, minha mãe me ajudando, me apoiando, orientando para os caminhos que a vida me levaria, sendo dura quando necessário, mas cheia de amor, ao meu pai, por ser o maior alimentador de sonhos que eu já conheci na vida, cheio de sabedoria e conhecimento, em todas as áreas. Ao meu irmão mais velho Renan, pelas conversas, dicas importantes, apoio, sempre acreditando que eu poderia ser o melhor possível. A minha irmã mais nova Isabelle, minha confidente, parceira, meu apoio financeiro. A minha família como um todo, que sempre estivemos juntos em cada lugar que Deus nos mandou. Ao meu orientador Matheus, que chega a ser difícil descrever o que foi, meu amigo, alguns momentos meu irmão, um pouco de sabedoria de avô, realmente foi necessário tudo isso para chegar até aqui, porque foi complicado para esse trabalho ser escrito, começar do zero, com um projeto completamente novo, uma teoria que nunca tinha visto, ensinar tudo como se ensina a uma criança, o que eu sinto é mais do que gratidão, você merece o melhor que a vida tem para dar, obrigado pelo respeito, paciência que não cabe dentro de uma pessoa só. Aos amigos que eu conheci ao longo dessa trajetória, Felipe(parceiro e melhor cozinheiro), Manuel(mais disposição), Maycon(mais educado), Natália(mais bolada), Otto(melhor jogador de fut) e Marlene(a melhor pessoa), muito obrigado pelas conversas, pelos ensinamentos, estudo até altas horas, muito sucesso e carinho para vocês.

Aos professores do programa Ronaldo, Thiago, Ana Paula, Alan, Júlio, Taise obrigado pelo grande trabalho que fizeram e fazem.

A Mariana sempre presente e disponível, conversas longas na hora do café, uma grande profissional disposta a ajudar.

Ao grupo NANO, pelo acolhimento e ensinamentos.

Agradeço ao coorientador Breno, o qual é o idealizador do projeto, através da tentativa de colaboração teórico-experimental com a professora Flávia Moura da UFMG e sua estudante Iza Silva (professora do CEFET/MG), a quem também agradeço a oportunidade. Agradeço ao Breno por todas as reuniões instrutivas, discussões do projetos, correções sugeridas, pelo acesso fácil aos recursos computacionais do seu grupo e por entender a forma como o projeto se desenvolveu.

Ao CESUP-UFRGS, pela oportunidade de usar uma estrutura tão bem montada disponível para a pesquisa brasileira.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Agradeço, ao **CNPq**, à **FAPEMIG** e à **UFOP** pelo apoio financeiro para o desenvolvimento da pesquisa.

*No final de tudo eu vou poder dizer, que lutei o bom
Combate, acabei a carreira, guardei a fé
Hei de terminar minha batalha em pé
Um dia desses que não sei ao certo qual é
Isso acontecerá, até lá não deixarei de acreditar que
Maior é O que está em mim do que o que está no mundo...*

—PREGADOR LUO (Já Posso Suportar)

Resumo

O Brasil é um dos maiores produtores de nióbio do mundo e a pesquisa com esse material torna-se muito importante para encontrar nichos para sua aplicação. O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) contém grandes quantidades de nióbio. Este é um material semicondutor que possui diferentes fases. Existem pelo menos três polimorfos Nb_2O_5 importantes e sua cristalização depende se temos baixa (600°C a 800°C), média (800°C a 950°C) ou alta (acima de 1000°C) temperatura. As fases em temperatura média são conhecidas como fase B e para temperatura alta temos a fase H. No processo de síntese desses materiais, é possível que existam átomos metálicos dopantes como Co e Ni. Aqui, apresentamos um estudo utilizando a teoria do funcional da densidade sobre a estrutura eletrônica e propriedades estruturais e energéticas das fases B e H dopadas com átomos de cobalto e níquel. Nossos cálculos são baseados na teoria do funcional da densidade como implementada no código SIESTA. Na primeira parte do estudo, discutimos as propriedades estruturais e energéticas das fases do Nb_2O_5 puras. Os resultados obtidos na primeira parte estão de acordo com que já existe na literatura. A energia de formação das fases B e H diferem em apenas 0,2 eV e, de acordo com nossos cálculos, a fase B é a mais estável em $T=0$. Também descobrimos que a lacuna de energia desses materiais é de aproximadamente 1,5 eV. Para $\text{Nb}_2\text{O}_5 / \text{H}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5 / \text{B}$ dopado com átomos de cobalto, surgem estados de defeito localizados próximos ao mínimo da banda de condução (CBM) e ao máximo da banda de valência (VBM). Por outro lado, para dopagem com átomos de níquel, os estados de defeito surgem no meio do gap. Outro resultado foi obtido realizando cálculos com efeito de polarização do spin, indicando a componente de spin que participa da criação de estados, quando a nióbia é dopada.

Palavras-chave: Pentóxido de Nióbio , Niobia , Teoria do Funcional da Densidade, Semicondutores

Abstract

Brazil is one of the largest niobium producers in the world and research with this material is very important to find niches for its application. Niobium pentoxide (Nb_2O_5) contains large amounts of niobium. This is a semiconductor material that has different phases. There are at least three important Nb_2O_5 polymorphs and their crystallization depends on whether we have low, medium or high temperature. The phases at medium temperature are known as B phase and at high temperature we have the H phase. In the process of synthesis of these materials, there may be dopant metallic atoms such as Co and Ni. Here, we present a study using density functional theory on the electronic structure and structural and energetic properties of B and H phases doped with cobalt and nickel atoms. Our calculations are based on density functional theory as implemented in the SIESTA code. In the first part of the study, we discussed the structural and energetic properties of pure Nb_2O_5 phases. The results obtained in the first part agree with what already exists in the literature. The energy of formation of the B and H phases differ by only 0.2 eV and, according to our calculations, the B phase is the most stable. We also found that the energy gap of these materials is approximately 1.5 eV. For Nb_2O_5 / H and Nb_2O_5 / B doped with cobalt atoms, defect states appear located close to the band minimum. conduction (CBM) and the maximum of the valence band (VBM). On the other hand, for doping with nickel atoms, the defect states appear in the middle of the gap. Another result was obtained by performing calculations with spin polarization effect, indicating the spin component that participates in the creation of states, when niobia is doped.

Keywords: Niobium pentoxide, Niobia, Density Functional Theory, Semiconductors

Sumário

Agradecimentos	7
Resumo	10
Abstract	11
Lista de Figuras	14
Lista de Tabelas	17
INTRODUÇÃO	18
1 OXÍDOS DE NIÓBIO	22
1.1 Introdução	22
1.2 Pentóxido de Nióbio	22
1.2.1 Cristalização a baixa temperatura	25
1.2.2 Cristalização a média temperatura	27
1.2.3 Cristalização em altas temperaturas	31
1.3 Dopagem de Semicondutores	32
2 METODOLOGIA	34
2.1 Introdução	34
2.2 Born-Oppenheimer	35
2.3 Aproximação de Hartree e Hartree-Fock	36
2.4 Teoria de Pseudopotencial	39
2.5 Teoria do Funcional da Densidade	41
2.5.1 Teoria de Thomas-Fermi(Modelo do Gás de Elétrons)	42
2.5.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn	43
2.5.3 Equações de Kohn-Sham	45
2.6 Método SIESTA	48
2.6.1 Cálculo de propriedades ópticas no SIESTA	48
2.7 Detalhes da Simulação	49
2.8 Recursos Utilizados	50

3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
3.1	Introdução	51
3.2	Análise de diferentes fases do Nb ₂ O ₅ puro	51
3.2.1	Propriedades energéticas	54
3.2.2	Propriedades eletrônicas	57
3.3	Análise das fases de B e H dopados com átomos de Níquel e Cobalto	61
3.3.1	Introdução	61
3.3.2	Propriedades estruturais e energéticas dos defeitos substitucionais	63
3.3.3	Propriedades Eletrônicas e Ópticas dos defeitos substitucionais	66
3.3.4	Propriedades Eletrônicas e Ópticas dos defeitos substitucionais com polarização de Spin	70
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	74
4.1	Conclusões	74
4.2	Perspectivas	75
	Referências Bibliográficas	76

Lista de Figuras

1	Mineral Columbita, de onde é extraído o elemento Nióbio [1]	18
2	Nióbio puro, cristalizado, cúbico de corpo centrado.[Fonte: Autor]	19
3	Natureza química e espécies de Nióbio na catálise heterogênea. Figura adaptada da referência [2].	20
1.1	Esquema contendo os diferentes estados de oxidação do Nióbio. Figura adaptada de [3].	23
1.2	Diagrama de fases do sistema Nióbio-Oxigênio. Figura adaptada de [3].	23
1.3	Formação das fases do pentóxido de nióbio. Com base nas temperaturas de obtenção dos cristais. Figura Adaptada [4].	25
1.4	Diferentes fases do Nb ₂ O ₅ . Figura Adaptada de [3].	26
1.5	Estrutura de bandas e densidade de estados calculados para fase T-Nb ₂ O ₅ . Figura Adaptada de [5]	27
1.6	Tubo usado no transporte químico contendo B-Nb ₂ O ₅ e N-Nb ₂ O ₅ . Figura adaptada da referência [6]	27
1.7	Relação de dispersão ao longo da linha de alta simetria na primeira zona de Brillouin da fase B utilizando a)PBEsol e b)HSE06.Densidade total de estados (DOS) e Densidade projetada de estados (PDOS) utilizando c)PBEsol e d)HSE06. Figura adaptada da referência [7]	28
1.8	Parte imaginária do tensor dielétrico da fase B-Nb ₂ O ₅ ao longo dos três vetores da rede de Bravais. Figurada adaptada [8]	29
1.9	Espectro de absorção óptica de Pontos Quânticos crescidos em várias durações de crescimento.[9]	30
1.10	Espectro de absorção feita à 14k por <i>Laser Floating Zone</i> (LFZ) até temperatura ambiente(RT).Figura adptada de Soares [10]	32
2.1	Fluxograma simplificado ilustrativo do algoritmo utilizado no método Hatree-Fock	39
2.2	Perspectiva para o tratamento quântico dos elétrons, por meio da equação de Schödinger para muitos corpos e por meio da Teoria do funcional da densidade. Figura adaptada da referência [11]	42

2.3	Esquema autoconsistente de kohn-Sham. A seta central indica que KS conecta ambos métodos, tanto de partículas independentes e sistema de muitos corpos. Portanto essa conexão determina todas as propriedades do sistema de muitos corpos	46
3.1	Células unitárias das fases a) B-N ₂ O ₅ , b) H-N ₂ O ₅ , c) M-N ₂ O ₅	52
3.2	Células unitárias das fases a) N-Nb ₂ O ₅ , b) R-Nb ₂ O ₅ , c) Z-Nb ₂ O ₅	53
3.3	Ligações encontradas nas estruturas de Pentóxido de Nióbio	54
3.4	Gráfico comparativo entre as energias de formação calculadas por esse trabalho e por Valência <i>et. al</i> [12]	57
3.5	Densidade estados projetada das fases estudadas nesse trabalho.	58
3.6	Densidade projetada de estado dos níveis mais profundos das fases B e H	59
3.7	Estrutura de bandas das fases B, H, M, N, R e Z.	59
3.8	Estruturas projetadas em supercélulas, com a quantidade de átomos.	62
3.9	Estrutura da fase H com átomos dopantes e as distâncias entre as ligações do átomo que foi substituído, no topo temos a dopagem com Cobalto, no meio com Níquel e por último o caso puro.	64
3.10	Estrutura da fase B com átomos dopantes e as distâncias entre as ligações do átomo que foi substituído, no topo temos a dopagem com Cobalto, no meio com Níquel e por último o caso puro.	65
3.11	Geometria da supecélula da fase Z relaxada com e sem os defeitos substitucionais. No caso do defeito substitucional de Ni o cálculo foi feito utilizando os parâmetros de redes fixos do caso puro. No caso do defeito do Co usamos um cálculos com célula variável.	67
3.12	Estrutura de bandas da fase B dopada com Cobalto e Níquel, com Nível de Fermi deslocado para o 0 eV, as linhas vermelhas indicam o último nível ocupado e o primeiro nível desocupado.	68
3.13	Estrutura de bandas da fase H dopada com Cobalto e Níquel, com Nível de Fermi deslocado para o 0 eV, as linhas vermelhas indicam o último nível ocupado e o primeiro nível desocupado.	68
3.14	Cálculos de absorção das fases B e H com e sem defeitos de Co e Ni.	69
3.15	Densidade Local de Estados na faixa energética -6.20eV até -5.80eV da fase H-Nb ₂ O ₅ dopada com Níquel.	69
3.16	Estrutura de bandas com polarização de spin. Linhas pretas representam spin up e linhas vermelhas representam spin down. A linha tracejada representa o nível de Fermi transladado para 0 eV.	71

3.17 Densidade projetada de estados com polarização de spin. A linha tracejada representa a o nível de Fermi de cada um adas fases.	72
3.18 Parte imaginária das função dielétrica com polarização de spin.	73

Lista de Tabelas

3.1	Parâmetros cristalográficos das fases estudadas calculados nesse trabalho com funcional GGA PBE [13] e PBEsol [14] comparados com os resultados reportados na literatura, teóricos e experimentais.	55
3.2	Energia de formação em eV das fases de Nb ₂ O ₅ estudadas. Cálculos realizados com GGA/PBE.	56
3.3	Valores de gap de energia reportados na literatura e neste trabalho para diferentes fases do Nb ₂ O ₅ experimentalmente e teoricamente. As últimas colunas apresentam os resultados desse trabalho para os funcionais GGA/PBE e GGA/PBEsol com o programa SIESTA.	60
3.4	Energia de formação de defeitos. Os potenciais químicos usados foram: $\mu_{Nb} = -160,71$ eV, $\mu_O = -444,80$ eV, $\mu_{Ni} = -978,66$ eV, $\mu_{Co} = -721,28$ eV.	66
3.5	Diferenças de energia (eV) entre cálculos para os defeitos com e sem polarização de spin. O sinal negativo mostra que o caso com polarização de spin é mais estável. Para cada caso o valor momento de spin é apresentado em unidades do spin do elétron 1/2.	70

INTRODUÇÃO

Os que questionam são sempre os mais perigosos. Responder não é perigoso. Uma única pergunta pode ser mais explosiva do que mil respostas..

—JOSTEIN GAARDER-O MUNDO DE SOFIA

O elemento químico Nióbio, cujo número atômico é 41 e massa atômica relativa de 92,90 u, pode ser encontrado em uma pedra de tonalidade bem escura e bem pesada com algumas listras douradas conforme a Fig 1. Inicialmente descrita em uma coleção de pedras em meados 1844 no catálogo de "Metalls" de Sir Hans Sloane, a amostra original foi transferida para o Museu de História Natural de Londres. Apesar de não ser mais exposta, ainda é possível visualizar no site do museu [15].



Figura 1: Mineral Columbita, de onde é extraído o elemento Nióbio [1]

As maiores concentrações exploradas de Nióbio atualmente ficam no Brasil, nos estados de Minas Gerais e Goiás, porém as aplicações diretamente voltadas a tecnologia são escassas, se analisarmos as potencialidades do material. A supercondutividade, reforço de ligas de aço e componentes de aviação, são alguns exemplos. Por ser praticamente monopolizado pelo Brasil, alguns países como Japão e China optam por explorar suas próprias reservas de Titânio e Vanádio para evitar o processo de importação. Apesar de substituível, esse metal possui propriedades exclusivas e pouco exploradas. [16, 17]

O Nióbio cristaliza em uma rede do tipo cúbica de corpo centrado, conforme apresentado na Figura 2, seu grupo espacial é o O_h^9 , densidade de $8,57 \text{ g/cm}^3$, ponto de fusão e ebulição de 2477°C e 4744°C respectivamente e talvez a característica que chame mais atenção é o fato de apresentar propriedades supercondutivas abaixo da temperatura crítica [18]. É um metal refratário com boa condutividade térmica e tem uma resistividade elétrica $15\mu\Omega$ a 273K . O átomo de Nióbio pode apresentar alguns estados de oxidação, Nb^0 , Nb^{+2} , Nb^{+4} , Nb^{+5} . Dentro dos estados citados o mais estável(a condições ambientes) termodinamicamente é o +5, sendo também o que da origem ao principal composto estudado nesse trabalho, o Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5) ou Nióbia [3].

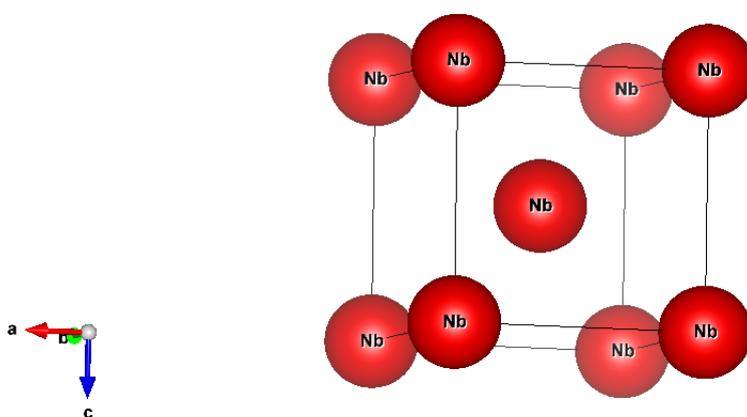


Figura 2: Nióbio puro, cristalizado, cúbico de corpo centrado.[Fonte: Autor]

O átomo de Nb possui uma forte reatividade química com o oxigênio por conta disso, nunca surge livre na natureza. Nesse trabalho serão investigadas algumas propriedades relatadas na literatura, do Nb_2O_5 , o composto mais abundante do sistema formado por Nióbio e Oxigênio. A nióbia existe em diferentes fases cristalinas, por exemplo, a pseudo-hexagonal (H), ortorrômbica (O), tetragonal (T) e monoclinica (M), que surgem em diferentes temperaturas. Há na literatura trabalhos reportando o Nb_2O_5 em diferentes aplicações para suas diferentes fases. É possível encontrar aplicações em células solares, LEDs, armazenamento de energia eletroquímica entre outras [19–21]. Sendo um semicondutor do tipo n, o Nb_2O_5 pode, também, ser utilizado em catálise e fotocatálise uma vez que sua energia de banda proibida (ou *band gap*) está localizada na faixa de 3,1 a 4,0 eV [22, 23]. A catálise é uma propriedade que chama bastante atenção para o estudo do Nb_2O_5 , isso porque existe alguns compostos que fazem parte dessa propriedades conforme mostrado na Figura 3. Para esse material a temperatura de Tamman é 893K e é considerada uma temperatura alta em relação a outras reações catalíticas em geral que estão entre 473 e 873 K [2]. Essa temperatura define quando os átomos na superfície de um sólido começam a difundir.

Diante de tantas aplicações tecnológicas é possível ver as possibilidades de utilização desse

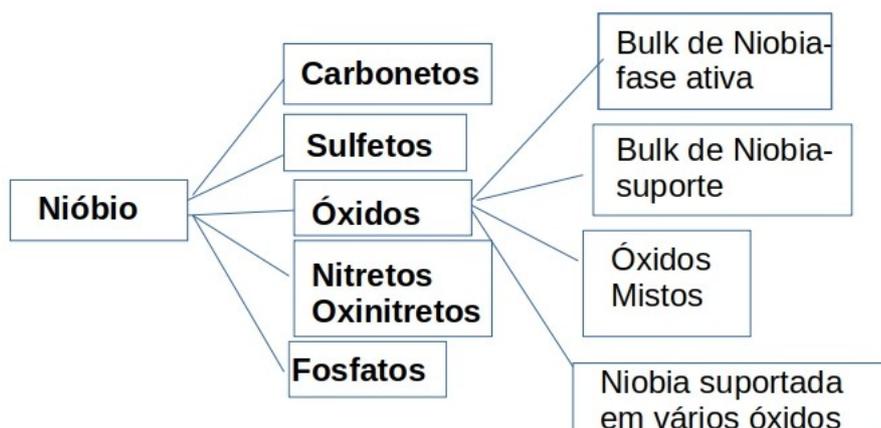


Figura 3: Natureza química e espécies de Nióbio na catálise heterogênea. Figura adaptada da referência [2].

material em diferentes áreas. Esse potencial é alavancado quando se tem a mistura do Nióbio com outras espécies químicas. Em um trabalho recente, publicado em 2019, pesquisadores norte americanos investigaram como o transporte de calor ocorre no Pentóxido de Nióbio em sua fase amorfa. O estudo foi feito em filmes finos de 48 nm de espessura, utilizando teoria e experimento para caracterizar, entre outras coisas, a condutividade térmica desses filmes. Uma análise do ponto de vista de vacâncias do oxigênio também foi realizada. Os autores concluem que a condutividade é dominada pela difusão viabilizando o material para ser aplicado como memoristor (*memory resistor*) por conta da sua estabilidade e baixa condutividade térmica [19].

É possível ver, portanto, que modificações estruturais nesse material o torna ainda mais versátil em aplicações tecnológicas. Mudanças químicas também podem ser igualmente importantes. Junções do tipo p-n podem ser feitas com materiais como NiO [24]. Além de junções, dopagens do Nb_2O_5 com metais de transição também são possíveis. Em um trabalho experimental as pesquisadoras Iza Fonte Boa e Silva (CEFET-MG) e Flávia Cristina Camilo Moura (UFMG). Nessa pesquisa elas sintetizaram, caracterizaram e estudaram os materiais a base de Nb_2O_5 , com objetivo de verificar reações catalíticas. Para caracterização foram utilizadas diversas técnicas, DRX, Espectroscopia Raman, Redução em Temperatura programada, Adsorção/Dessorção de nitrogênio, Reflectância difusa Microscopia Eletrônica de Transmissão, Análise Térmica, XPS e FRX [25]. Durante a síntese da nióbia é possível adicionar diferentes sais com o objetivo da dopagem. Dois tipos de sais podem ser usados para esse caso: o $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A caracterização dos materiais obtidos foi feita com difração de raio x, espectroscopia Raman, UVvis, XPS, entre outros. A partir da difração de raio x foi possível verificar que a estrutura do material sintetizado não é muito afetada pela dopagem com os átomos de Co e Ni. A indicação a partir disso é que a dopagem não deve ser maior que 5%. Os experimentos de espectroscopia Raman também dão indício da incorporação dos metais de

transição à estrutura sintetizada com o surgimento de *shifts* em picos característicos e a formação de um ombro no espectro em 122 cm^{-1} . Utilizando espectroscopia de reflectância difusa (DRS) as pesquisadoras determinaram o *bandgap* dos materiais, através de diferentes tipos de extrapolações de curva de energia, com e sem dopagem. Foi possível observar uma redução no *bandgap* de aproximadamente 0,2 eV. Assim, o estudo teórico de dopagens da nióbia com átomos de Co e Ni pode ajudar a esclarecer alguns aspectos dos resultados dos experimentos descritos.

Dessa forma, baseado nesses resultados, propomos nesse estudo teórico, através de cálculos de primeiros princípios, da dopagem de diferentes fases de nióbia com átomos de Co e Ni, e, também, o estudo de vacâncias de Nb ou oxigênio. Alguns objetivos específicos podem ser apresentados como:

- Descrever as características das fases de Nb_2O_5 apresentadas na literatura e identificá-las;
- Calcular a energia de formação de cada uma das fases e determinar, segundo nosso método, a fase mais estável.
- Calcular energia de formação de defeitos dopantes, serão utilizados os átomos de Cobalto e Níquel.
- Calcular e comparar as estruturas de bandas e analisar a energia de gap para nióbia com e sem dopagem.
- Analisar o espectro de absorção para as diferentes fases e dopagens.

Dessa forma, apresentamos a seguir como será a distribuição dos capítulos nesse projeto. No capítulo 1 apresentaremos uma Revisão Bibliográfica sobre o pentóxido de nióbio, discutindo as propriedades das diferentes fases e apresentando resultados já reportados na literatura e a dopagem de semicondutores. No capítulo 2, apresentaremos a metodologia a ser empregada nesse trabalho. Discutiremos o estudo por primeiros princípios de sistemas de muitos corpos e as aproximações fundamentais dessa teoria. Além disso, discutiremos o DFT e a implementação do método com os detalhes computacionais das simulações. No capítulo 3, apresentaremos os resultados e análises obtidas até o momento. No capítulo 4, apresentaremos as conclusões e perspectivas de estudo a cerca do material.

OXÍDOS DE NIÓBIO

Agora, pois, permanecem a fé, a esperança e o amor, estas três, mas o maior destes é o amor.

—1 CORÍNTIOS 13:13

1.1 Introdução

Nesse capítulo trataremos do Óxidos de Nióbio dando destaque para o Pentóxido de Nióbio, fazendo uma revisão da literatura sobre as suas principais propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas. Serão mostrados alguns processos de dopagem identificados na literatura.

O Monóxido de Nióbio é o composto mais raro formado por Nióbio e Oxigênio, cristaliza em uma estrutura cúbica de face centrada, o átomo de Nióbio tem coordenação 4 em um matriz quadrada plana. Esse material é o que possui o maior número de defeitos pontuais e apresenta um comportamento metálico[26–28]. O NbO não tem aplicações tecnológicas em larga escala, no entanto, suas propriedades são melhoradas devido a difusão de oxigênio, esse processo da origem a outros compostos do sistema Nb-O.

Outro composto é o de número de oxidação Nb^{+4} , Dióxido de Nióbio, sua cristalização é tetragonal distorcido, caracterizado por cadeias de octaedros, o átomo de Nióbio possui coordenação 6. O NbO_2 é um semicondutor do tipo n com *gap* em torno de 0,5 e 1,2 eV. Existem algumas aplicações para esse material, eletrocatalisadores, células à combustível, reações de redução de oxigênio para aplicação de membrana de troca de prótons. [28–31]

1.2 Pentóxido de Nióbio

Conforme discutido na introdução deste capítulo a Figura 1.1 [32, 33] indica o sentido em que cresce a estabilidade do composto discutido.

O pentóxido de nióbio é a forma mais comum e mais termodinamicamente estável, responsável pela maioria dos compostos e ligas de nióbio, enquanto o monóxido de nióbio a mais rara. No Nb_2O_5 com estado de carga Nb^{+5} os elétrons 4d do Nb (distribuição eletrônica $[Kr]4d^0$) estão ligados aos estados 2p do oxigênio [3]. As outras formas de oxidação podem ser geradas

através de soluções alcalinas ou em óxidos de metais alcalinos. A Figura 1.2 apresenta o diagrama de fases para o sistema Nióbio-óxido. É possível notar as quatro fases do sistema que são termodinamicamente estáveis. Há campos monofásicos muito estreitos e os desvios estequiométricos são tão pequenos que podem ser desprezados. É necessário levar em consideração que o diagrama não descreve fases não estequiométricas a temperatura ambiente e a formação de diferentes polimorfos, isso porque o diagrama começa a partir de 400K.

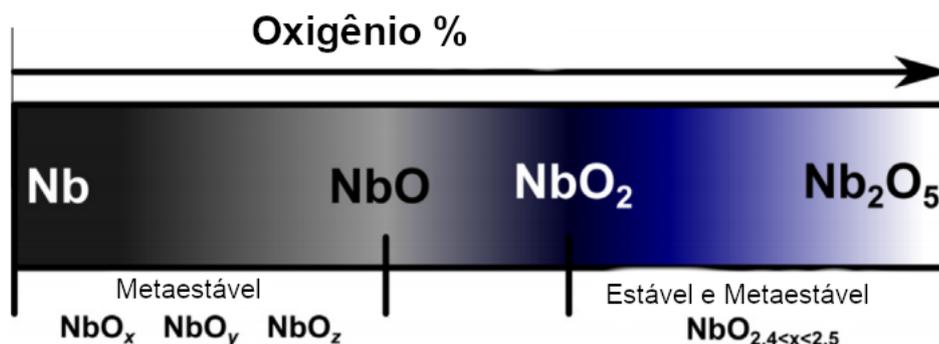


Figura 1.1: Esquema contendo os diferentes estados de oxidação do Nióbio. Figura adaptada de [3].

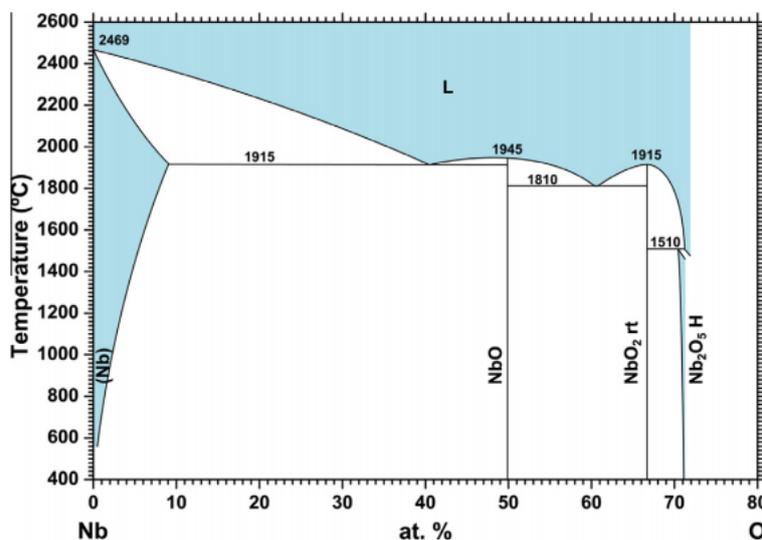


Figura 1.2: Diagrama de fases do sistema Nióbio-Oxigênio. Figura adaptada de [3].

Naturalmente, o óxido de nióbio ocorre pelo menos de três maneiras [34]:

- A principal fonte é por meio do mineral Columbita $(\text{Fe,Mn})(\text{Ta,Nb})_2\text{O}_6$, ele pode ser obtido através de formas comuns de mineração como flotação por espuma ou separação por gravidade.

- A segunda forma vem do tratamento da escória proveniente do derretimento do Estanho. Na escória tem-se em média 3% em peso de Nb_2O_5 . A obtenção é feita pela lixiviação com uma solução ácida ou básica. Como resultado tem-se um resíduo insolúvel de Nb-Ta
- a última vem da reciclagem de metais de alta dureza, que contém carbonetos de tântalo e nióbio, sendo o resultado também um resíduo de Nb-Ta.

O concentrado de Nb-Ta tem o tamanho dos grãos reduzidos por moagem e dissolvidos em ácido fluorídrico e sulfúrico (HF , H_2SO_4), gerando uma solução aquosa de hidrogenofluoretos de tântalo (H_2TaF_7) e nióbio (H_2NbF_7). A separação do nióbio e tântalo é feita por extração de solvente líquido-líquido pois grande parte depende da troca iônica entre a fase aquosa e a fase orgânica. Os dois produtos mais utilizados como matéria-prima para preparar o metal são: heptafluorotantalato de nióbio (K_2NbF_7) e pentóxido de nióbio (Nb_2O_5). O K_2NbF_7 é obtido adicionando fluoreto do potássio, depois os cristais sedimentados são removidos por centrifugação e filtração enfim secos. O pentóxido de nióbio é preparado por precipitação de hidróxido de nióbio, depois de assentar é lavado seco e calcinado.

Além da forma natural descrita acima, o Nb_2O_5 pode ser obtido por diferentes rotas de sínteses. Devido a todos os parâmetros envolvidos no processo de síntese o Nb_2O_5 apresenta um polimorfismo com alta complexidade estrutural. Variáveis como tempo, temperatura e diferentes rotas de síntese e precursores podem gerar diferentes fases do material [23]. Na literatura ainda não existe uma forma padrão de nomear as diferentes fases do Nb_2O_5 . Diferentes autores tem formas de nomear com base em parâmetros diferentes, como por exemplo Georg Brauer em seu trabalho de 1941 [35], utilizando raio-x e aumentando a temperatura dos compostos, conseguiu dividir em três grupos as diferentes fases cristalinas do óxido, grupo T (baixas temperaturas, 600°C à 800°C), grupo M (médias temperaturas 800°C à 950°C) e grupo H (altas temperaturas, acima de 1000°C). Em 2017 um grupo de cientistas ingleses estudou as propriedades estruturais (experimental e teórica) das fases do pentóxido de nióbio, utilizando um substrato $[\text{Nb}(\text{OEt})_5]$ e metanol a 450°C . A temperatura foi variada para 800 , 1000 e 1200°C , e o resultado foi o surgimento de três fases: ortorrômbica (o), tetragonal (t) e monoclinica (m) [36].

Embora o Nb_2O_5 existir em sua forma amorfa, ele pode cristalizar em formas e propriedades bem diferentes. A Figura 1.3 apresenta um diagrama de temperatura para o surgimento de diferentes fases, enquanto na Figura 1.4 apresenta os aspectos estruturais dessas fases. Temos as fases T (D_{2h}^9 , ortorrômbica), B (C_{2h}^6 , monoclinico), H (C_{2h}^1 , monoclinico), N (C_{2h}^3 , monoclinico), Z (C_2^1 , monoclinico), R (C_{2h}^3 , monoclinico), M (D_{4h}^{17} , tetragonal), P (D_4^{10} , tetragonal) e TT (pseudohexagonal ou monoclinico), entre outras [3, 35, 37]. A seguir detalharemos as propriedades de cada fase listada.

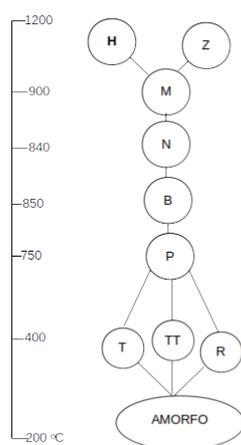


Figura 1.3: Formação das fases do pentóxido de nióbio. Com base nas temperaturas de obtenção dos cristais. Figura Adaptada [4].

1.2.1 Cristalização a baixa temperatura

Durante uma investigação por meio difração de raios-X, Brauer [35], conseguiu identificar três fases. A primeira fase observada T, será discutida nessa seção. Essa fase geralmente é encontrada após a limpeza das amostras provindas do pentóxido de nióbio amorfo. Ela possui uma rede cristalina ortorrômbica e faz parte do grupo espacial Pbam [3, 5, 12]. Sua distribuição cristalina na célula unitária são 16,8 átomos de Nióbio e 42 átomos de Oxigênio. Existem 16 átomos localizados em 4 posições de Wyckoff com meia ocupação e são distribuídas de maneira tal que forme um plano paralelo ao plano (0 0 1) [12].

A estrutura T-Nb₂O₅ teve suas dimensões investigadas experimentalmente via difração de raio-X [38]. Os parâmetros teóricos calculados por DFT são apresentados para comparação no capítulo de resultados. A energia de formação (ΔH_f), encontrada por Valencia-Balvín *et al.* [12] é de $-21,25$ eV utilizando como referência para os cálculos a energia da molécula de O₂ e a energia do bulk bcc do Nb. Os cálculos foram realizados com o funcional PBEsol [14]. Similarmente, a energia de coesão calculada com o funcional GGA/PBE [13] por Mirele Bastos *et al.* [5] foi encontrada de -6.59 eV/átomo, usando como referência a energia dos átomos isolados.

Para as diferentes fases do Nb₂O₅ é também importante descrever suas propriedades eletrônicas, sendo um semicondutor com *gap* experimental para filmes variando de 3,4 a 5,3 eV [39]. Mirele Bastos *et al.* [5] calcularam a estrutura eletrônica para a presente fase e encontraram o valor de *gap* 2,10 eV numa transição indireta ($Z \rightarrow X$), como mostra a Figura 1.5.

O diagrama indica que o cristal possui uma característica de semicondutor com *gap* indireto. O *gap* experimental descrito na literatura, para a fase T, é 3,5 eV [10], sendo que a diferença

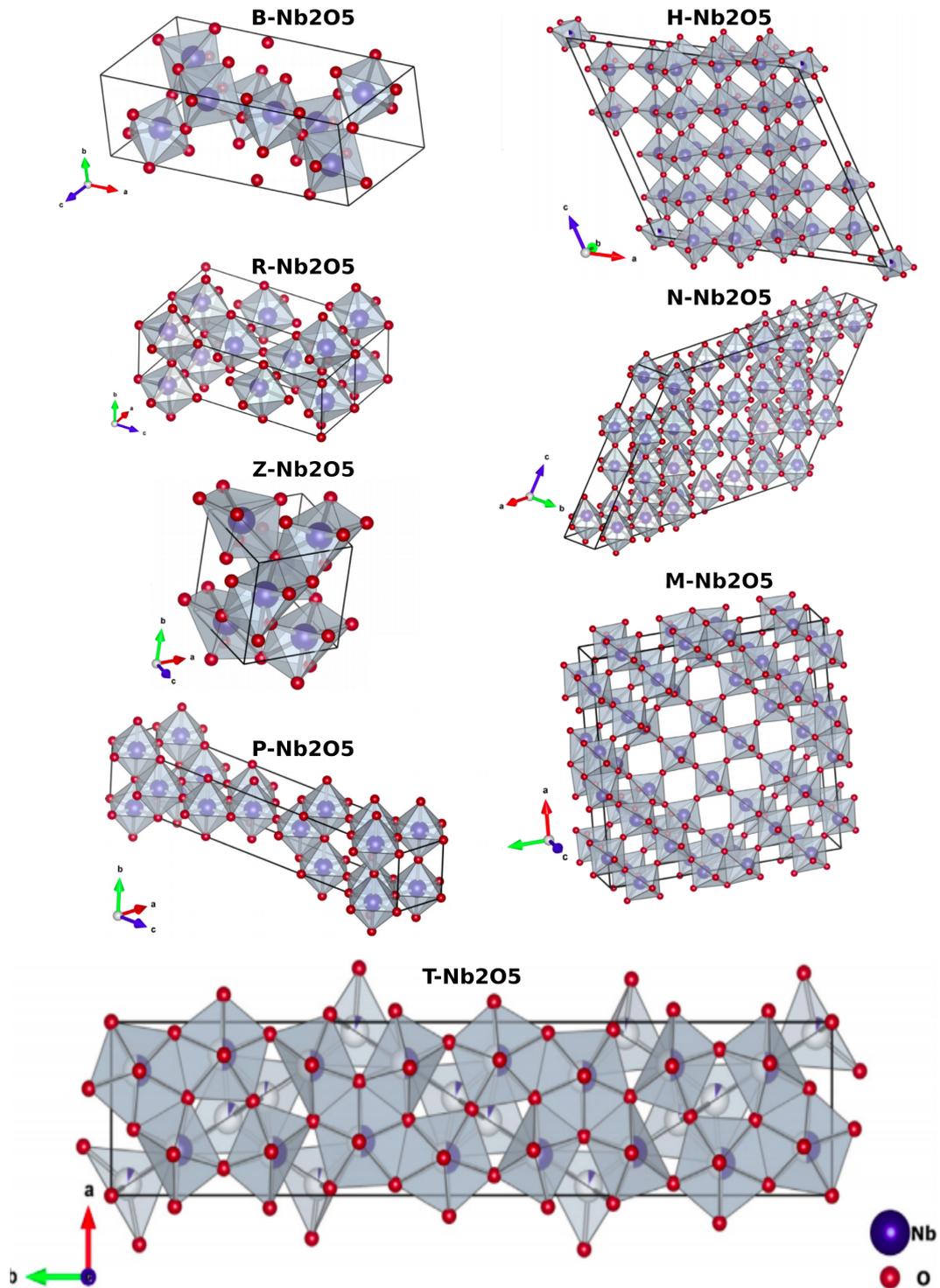


Figura 1.4: Diferentes fases do Nb_2O_5 . Figura Adaptada de [3].

é esperada pelo uso do funcional GGA/PBE que tende sempre a subestimar o *bandgap* [40, 41].

Existe o interesse pelo estudo do processo de dopagem do Nb_2O_5 , em especial a fase ortorrômbica, isso se dá devido a sua estabilidade térmica. Inicialmente a dopagem de niobatos se deu com com íon de Li^{+3} formando LiNb_2O_3 devido aos seus bons resultados como dispo-

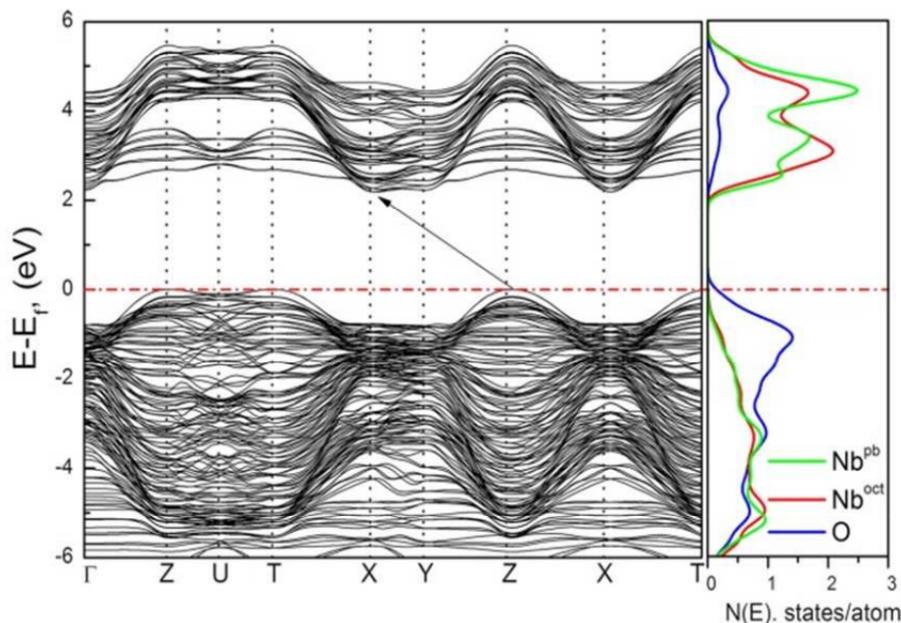


Figura 1.5: Estrutura de bandas e densidade de estados calculados para fase T-Nb₂O₅. Figura Adaptada de [5]

sitivos optoeletrônicos e emissores de luz. A dopagem dessa fase com íon de Európio (Eu⁺³) também já foi reportada [42].

1.2.2 Crítalização a média temperatura

Para chegar à fase B Schäfer *et. al.* [6] utilizou a técnica de transporte químico de Nb₂O₅. A fase foi encontrada quando a temperatura da fase amorfa variou entre 750 a 850K conforme o fluxograma da Fig. 1.3 . Nessa faixa de temperatura também é formada as fases N-Nb₂O₅ e P-Nb₂O₅. Os cristais crescem em um substrato de sílica fundida conforme a Figura 1.6, sendo posteriormente separados por seleção de núcleos, podendo-se obter B-Nb₂O₅ sem a contaminação por outras fases.



Figura 1.6: Tubo usado no transporte químico contendo B-Nb₂O₅ e N-Nb₂O₅. Figura adaptada da referência [6]

Essa fase possui estrutura cristalina monoclina com célula unitária cúbica de corpo centrado e faz parte do grupo espacial $C2/c$. Os átomos de Nb são localizados em uma posição de Wyckoff 8f enquanto os átomos de O estão em três posições de Wyckoff: 4e e duas 8f conforme a figura 1.4. [12] O estudo estrutural dessa fase foi feita por Schäfer [6]. A entalpia de formação ΔH_f encontrado por Valencia *et. al* [12] é $-21,29\text{eV}$. Para o cálculo de energia de coesão foi utilizado o funcional GGA encontrado o valor por Mirele Bastos *et. al.* de $6,63\text{eV}/\text{atom}$, esse valor foi comparado ao resultado experimental da fase H $9,56\text{eV}/\text{atom}$ [18]. Para esse resultado foi utilizado o funcional GGA+U(parâmetro de Hubbard), porém os autores alertam quanto ao fator de Hubbard(U) pois pequenas mudanças no valor de U podem levar a uma estabilidade relativa incorreta. Isso ocorre nessa referência, pois o resultado se afasta do valor experimental para energia. [5]

A fase B tem um comportamento semicondutor com *gap* indireto. A energia de *gap* calculada por Mirele Bastos [5] é $2,55\text{eV}$. O seu valor experimental utilizado para comparação no trabalho citado varia em torno de $3,7\text{eV}$, independente da fase.

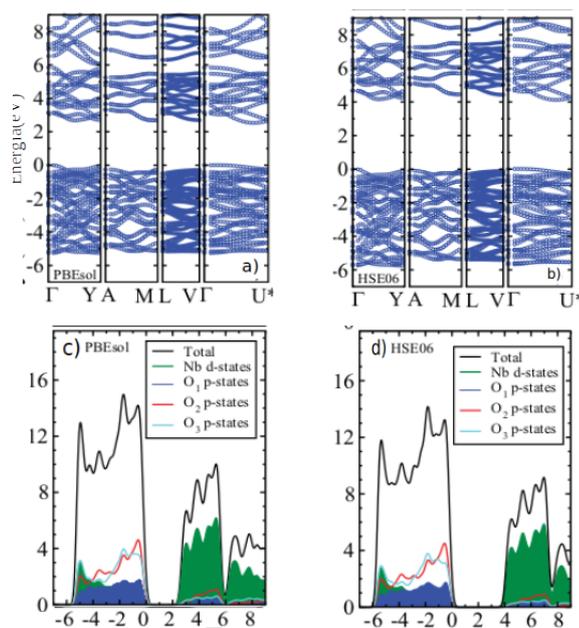


Figura 1.7: Relação de dispersão ao longo da linha de alta simetria na primeira zona de Brillouin da fase B utilizando a)PBEsol e b)HSE06.Densidade total de estados (DOS) e Densidade projetada de estados (PDOS) utilizando c)PBEsol e d)HSE06. Figura adaptada da referência [7]

Os resultados teóricos e experimentais investigados por Zhang Weibin *et. al.* [43] indicam a existência concordância entre os resultados citados no parágrafo anterior de Mireles Bastos [5], o resultado teórico usando GGA e GGA+U o *gap* foi $2,55\text{eV}$, enquanto o resultado experimental utilizando *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy* (UPS) foi $3,7\text{eV}$.

Em uma investigação conduzida por Perez *et. al.* em 2013 [7], foram calculadas a densidade

de estados (DOS) e a estrutura de bandas (BS) utilizando funcional PBEsol obtendo $2,5eV$ e utilizando o funcional híbrido HSE06 $4,1eV$ para os valores de gap conforme a Fig 1.7. Observando a densidade de estados projetada utilizando PBEsol e HSE06, pode-se notar que a maior contribuição para banda de valência vem dos estados p de O_2 e O_3 , a maior contribuição para banda de condução vem estado d efeito observado Figura 1.7.

Essa fase também possui propriedades ópticas bem definidas que podem ser observadas no trabalho de Perez [7] e Weibin [43]. As propriedades ópticas do material são determinadas pelo tensor dielétrico, Valencia *et. al.* [8] utilizou o formalismo *Projector Augmented Wave* (PAW) para o cálculo do tensor nas três direções x, y e z de acordo com a Figura 1.8. Conforme observado, os picos em $4,4eV$ estão associados a transição entre bandas dos estados p do Oxigênio e dos estados d do Nióbio, concordando com a Figura 1.7. [8]

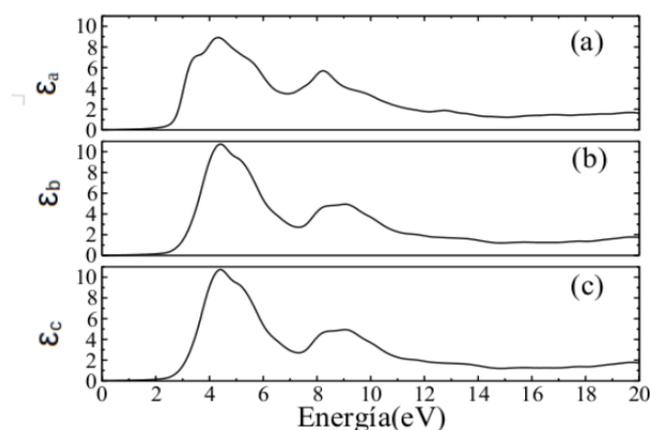


Figura 1.8: Parte imaginária do tensor dielétrico da fase B-Nb₂O₅ ao longo dos três vetores da rede de Bravais. Figurada adaptada [8]

A fase N-Nb₂O₅ é encontrada no trabalho de Schafer [6], foi sintetizada via transporte químico, em uma temperatura média de 1100 K. Pode também ser encontrada junto com a fase M, por meio de ácidos nióbcicos. Formalmente pode-se dizer que a fase M é derivada da fase N. Pertencendo ao espaço de grupo $C2/m$, a fase N, possui 16 unidades de Nb₂O₅ por célula unitária. Átomos de Nb estão localizados em oito posições de Wyckoff 4i enquanto átomos de Oxigênio estão em 20 posições 4i de Wyckoff e sua estrutura cristalina é monoclinica. Schafer em seu trabalho publicado em 1966 previu a existência da fase descrita nessa seção, porém foi no ano anterior que Andersson [44] publicou um trabalho onde por meio de difração de raio-x conseguiu determinar os parâmetros cristalográficos [8].

A fase M-Nb₂O₅ é encontrada depois do aquecimento de um ácido nióbcico (cloreto ou sulfato) à temperatura média de 1173 K[3], isolar o cristal se torna uma tarefa difícil pois sua formação se da juntamente com a fase N, como foi descrito na seção anterior.

Schafer [6] citou que a fase dessa seção geralmente evolui para fase H muito rápido em

sua investigação por difração de Raio-X, porém em seu trabalho não identificou os cristais. Ele descreve a fase M como uma antecessora desordenada da fase H. Os parâmetros cristalográficos foram indentificados por Mertin, Andersson e Gruehn em seu trabalho de 1970 [45]. Essa fase pertence ao espaço de grupo $I4/mmm$ e semelhante a fase N possui 16 fórmulas de Nb_2O_5 por célula unitária e sua energia de formação $-21,17 eV$ [12]. Os átomos de Nióbio estão localizados em três posições de Wyckoff: dois em $8j$ e um em $16l$. Enquanto os átomos de Oxigênio estão em sete: dois $8j$, dois em $8h$ e três $16l$.

Essa fase atualmente tem sido bastante citada para o estudo de *Quantum Dots*(Pontos Quânticos: nanopartículas ou nanocristais de material semicondutor de dimensão que varia de 2 a 10 nm). Para cada um dos QD's foi medido o valor do gap variando entre $3,36-4,15 eV$, isso foi feito a partir do gráfico da Fig. 1.9 a partir de seguinte relação(A-Absorbância e α -coeficiente de absorção): $\alpha = \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{I_0}{I} = \frac{2.303A}{t}$. Visto que é um material bastante emergente na área de dispositivos optoeletrônicos, o pentóxido de nióbio tem elevada absorção, fotoestabilidade, larga região do espectro de excitação entre outras características.[9]

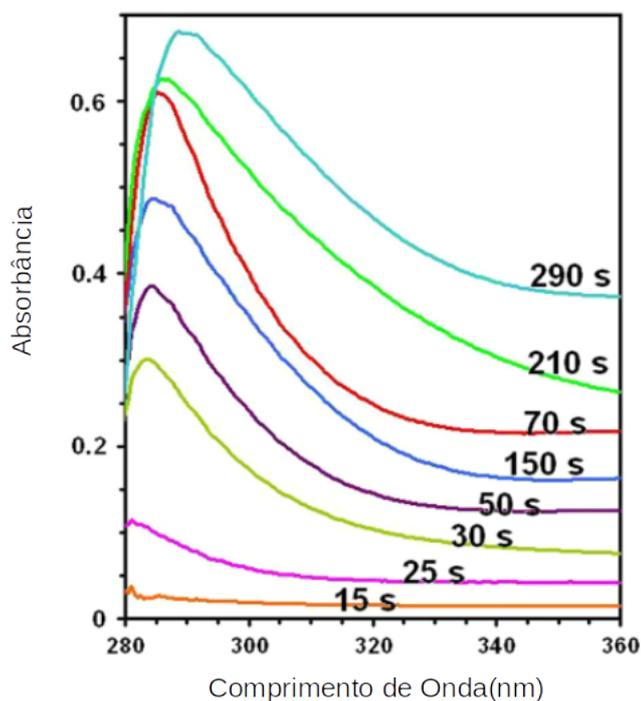


Figura 1.9: Espectro de absorção óptica de Pontos Quânticos crescidos em várias durações de crescimento.[9]

Gruehn foi o primeiro cientista a reportar a fase R em 1966 [46]. Esse polimorfo é cristalizado à uma temperatura média de $873K$, a obtenção desse material se dá por transporte químico, mas também pode ser encontrado na hidrólise do $NbOCl_3$ aquecido à $548K$. Importante citar o fato de que essa fase não é encontrada isolada pelos métodos citados, geralmente cristaliza-se juntamente com as fases P e TT. Com um sistema pequeno a fase R possui apenas duas unidades

por célula unitária, faz parte do espaço de grupo $C2/m$, os átomos de Nióbio estão localizados na posição $4i$ de Wyckoff e os átomos de Oxigênio nas posições $2a$ e $4i$. Os parâmetros cristalográficos encontrados por Gruehn [46] são: $a = 12,79 \text{ \AA}$, $b = 3,82 \text{ \AA}$, $c = 3,98 \text{ \AA}$. O volume da célula unitária como já citado é pequena $\Omega = 194,89 \text{ \AA}^3$.

1.2.3 Cristalização em altas temperaturas

Conforme descrito na literatura a fase H é obtida a temperaturas maiores que 1273 K apenas aquecendo o ar, significando que é uma cristalização simples [6]. Tal processo pode ser feito utilizando ácidos niobicos(sulfetos, brometos, fluoretos). Outra forma seria um tratamento hidrotermal que deve acontecer a uma pressão de 170 atmosferas e a 1348 K.

Essa é a fase cuja a temperatura de formação cristalina é maior. Sua rede de Bravais é Monoclínica, possui 14 unidades de Nb_2O_5 por célula unitária. Seu espaço de grupo conforme descrito na literatura já foi $P2$, porém atualmente se encontra em $P2/m$. Existem átomos de Nb localizados nas seguintes posições de Wyckoff: $1g, 2i$ (meia ocupação), seis $2n$ e sete $2m$. Enquanto os átomos de oxigênio são colocados nas seguintes posições de Wyckoff: $1f, 1h$, dezesseis $2n$ e dezoito $2m$. [3]

Os parâmetros estruturais teóricos e experimental são muito discutidos na literatura. Schaffer [6] por meio de difração de raio-X (XRD). A formação dos cristais se dá de acordo com o já foi descrito nesse trabalho por meio de transporte químico. A entalpia de formação calculado por Valencia [12] é $\Delta H_f = -21,30 eV$.

Pela descrição da literatura, o trabalho de Soares [10] em 2011, relatou ser a fase mais estável á altas temperaturas, isso porque depois de 1273 K foi o único cristal observado. Soares no mesmo trabalho de 2011, calculou a energia de gap utilizando fotocondutividade e espectroscopia de transmissão óptica encontrando ($E_g 3,2 eV$), esse resultado é mostrado na Figura 1.10 e quando com a mudança para temperatura ambiente o gap diminui $100 meV$.

Por meio de medidas fotocondutivas(LFZ), as amostras da fase H, demonstram picos de alta absorção indicando a possibilidade de gaps diretos e indiretos, essa observação foi feita na mudança da fase T ortorrômbica para fase H monoclínica. [10]

Um grupo de cientistas chineses testaram o Nióbio como ânodo de alta taxa para o desenvolvimento de baterias de íon de Lítio e capacitores do mesmo material. Esse teste foi feito com fios condutores de Tugstênio Bronze Tetragonal (TTB) e adicionando H- Nb_2O_5 dopado com fluoreto de potássio (KF). O bandgap encontrado para o composto final foi de $1,64 eV$. O óxido resultante da dopagem tornou-se eletroativo a tensões semelhantes da fase H original. Para o auxílio das observações foram feitos calculos de DFT utilizando um código *Vienna ab initio simulation package* (VASP), aproximação de gradiente generalizada (GGA) e Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) como potencial de correlação. O composto final $K(Nb_6O_{15})_nF$, manteve-se

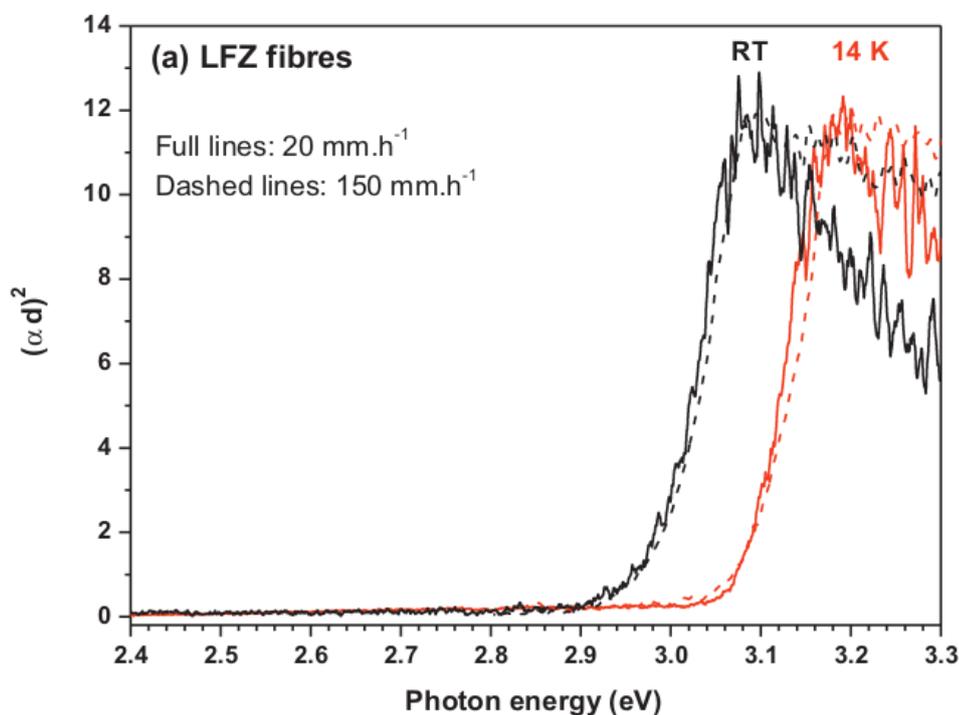


Figura 1.10: Espectro de absorção feita à 14k por *Laser Floating Zone*(LFZ) até temperatura ambiente(RT).Figura adaptada de Soares [10]

ortorrômbico, bastante semelhante a estrutura original $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$. Seu valor de energia de gap $1,64 \text{ eV}$. [47]

A fase Z descrita nessa seção foi encontrada em 1998 por Zibrov [48], ela pode ser obtida após o tratamento térmico da fase H, entre 1073 e 1373 K submetido a uma pressão de 8 GPa. Foi descoberto que é uma das poucas estruturas do pentóxido de nióbio que não possui o átomo de Nióbio com número de coordenação 6. Possui espaço de grupo $C2$, seus átomos de Nb estão localizados na posição $4c$ de Wyckoff enquanto os átomos de O estão nas posições $2b$ e $4c$. Os parâmetros cristalográficos encontrados são: $a = 1,79 \text{ \AA}$, $b = 3,826 \text{ \AA}$, $c = 3,983 \text{ \AA}$ $\Omega = 194,89 \text{ \AA}^3$. [48]

Essa fase tem sido investigada quanto a sua resposta piezoelétrica, tal investigação foi feita por cálculos de primeiros princípios por Giraldo [49].

1.3 Dopagem de Semicondutores

A dopagem de semicondutores consiste no processo de adicionar intencionalmente uma pequena quantidade de impurezas ao material, existem algumas formas experimentais de fazer essa dopagem, difusão, implantação de íons transmutação de nêutrons. A substituição proposi-

tal do átomo por outro, pode afetar o comportamento elétrico do material. O novo átomo pode contribuir com elétrons para rede, se tornando um material semiconductor de tipo n, ou pode contribuir com buracos, tornando com semiconductor do tipo p. [50]

A determinação do tipo p ou n será dada pela valência do átomo original e do átomo dopante, por exemplo, no semiconductor silício é muito comum o fósforo(grupo V da tabela periódica) como contaminante, tendo um elétron a mais que o silício, o fósforo doa o elétron extra, sendo considerado um doador, o silício semiconductor tipo n.[51]

A dopagem causa um efeito de deslocamento do nível de Fermi, para um semiconductor intrínseco, o nível de Fermi está em torno do meio do gap. A probabilidade de que um determinado estado da banda de condução seja preenchido é extremamente baixa, porém para um semiconductor do tipo n, o nível de Fermi está próximo do mínimo da banda de condução, aumentando a probabilidade de povoamento eletrônico, enquanto em um semiconductor do tipo p, o nível de Fermi está próximo ao máximo da banda de valência, onde a probabilidade maior de ter buracos. [51]

METODOLOGIA

Navegar é preciso, viver não é preciso.

—FERNANDO PESSOA

2.1 Introdução

Neste capítulo iremos discutir as metodologias empregadas no trabalho. Em um campo de literatura vasta em métodos de primeiros princípios, nos basearemos principalmente em referências como o livro de Estrutura Eletrônica do professor Jorge Kohanoff [52].

Um sistema quântico qualquer pode ser descrito com clareza resolvendo-se a equação de Schrödinger. Para um sistema composto por M núcleos e N elétrons o Hamiltoniano tem o formato em unidades atômicas:

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (2.1)$$

As contribuições de H podem ser subdivididas em cinco termos. O primeiro termo, $\hat{T}_e = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2$, representa o operador energia cinética eletrônica que leva em consideração apenas o movimento dos elétrons. O segundo termo, $\hat{T}_N = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2$, é o operador energia cinética do núcleo. O terceiro termo $\hat{V}_{Ne} = -\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}$ descreve a interação Coulombiana atrativa entre elétrons e núcleos, enquanto $\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ é a interação Coulombiana de repulsão entre elétrons. E, por fim, $\hat{V}_{NN} = \sum_{A=1}^M \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}$, descreve a interação Coulombiana entre os núcleos [52]. Dessa forma, podemos reescrever o Hamiltoniano como:

$$H = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne}. \quad (2.2)$$

Conhecendo-se o Hamiltoniano, a princípio, é possível se obter as propriedades do sistema resolvendo-se a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$H\psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_n\psi_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (2.3)$$

Contudo, esse é um problema para o qual se conhece soluções analíticas em poucos casos, como o átomo de hidrogênio e a molécula H_2^+ . Há algumas soluções numéricas para uma quantidade maior de átomos e moléculas um pouco maiores. Contudo, resolver completamente essa

equação para sistemas de muitos corpos é tarefa muito complicada e requer uso de cálculos computacionais e métodos aproximativos que permitam a devida descrição das propriedades do sistema físico diante das aproximações. A seguir discutiremos algumas aproximações envolvidas nesse problema e teorias alternativas que permitem o correto tratamento de sistemas eletrônicos.

2.2 Born-Oppenheimer

O primeiro nível de aproximação que podemos tratar diz respeito ao movimento dos elétrons e núcleos. Essa aproximação leva em conta apenas o movimento dos elétrons e considera o núcleo estacionário. Essa proposição pode ser feita devido ao fato de que a diferença entre a massa dos núcleos e a massa dos elétrons é muito grande. Para um único próton a razão de massa já se torna 1/1836. Os elétrons sendo mais leves sofrem com mais intensidade às interações Coulombianas e logo sua energia cinética também é maior. Simplificando a descrição da aproximação, pode-se dizer que os elétrons seguem instantaneamente o movimento dos núcleos, com isso os elétrons ajustam sua função de onda conforme a função de onda nuclear varia dinamicamente [52].

Inicialmente separa-se a função de onda eletrônica e nuclear fazendo:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\Psi_N(\mathbf{R}). \quad (2.4)$$

Nessa equação $\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ é a função de onda que representa o movimento dos elétrons, enquanto $\Psi_N(\mathbf{R})$ representa o movimento dos núcleos. Substituindo a expressão 2.2 na equação de autovalores 2.3 com 2.4 obtemos:

$$(\mathbf{T}_N + \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{Ne} + \mathbf{V}_{NN} + \mathbf{V}_{ee})\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\Psi_N(\mathbf{R}) = E\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\Psi_N(\mathbf{R}) \quad (2.5)$$

Feito a substituição pode-se estabelecer o seguinte:

$$\mathbf{T}_N\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\Psi_N(\mathbf{R}) = \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\mathbf{T}_N\Psi_N(\mathbf{R}) \quad (2.6)$$

que o operador energia cinética nuclear não atua na função de onda dos elétrons, com isso pode-se desprezar a energia cinética do núcleo do cálculo eletrônico.

Estabelecido que \mathbf{T}_N não participa da parte eletrônica pode-se reescrever (2.6):

$$\Psi_e\mathbf{T}_N\Psi_N + \Psi_N\mathbf{T}_e\Psi_e + (\mathbf{V}_{Ne} + \mathbf{V}_{NN} + \mathbf{V}_{ee})\Psi_e\Psi_N = E\Psi_e\Psi_N \quad (2.7)$$

Prosseguindo com a separação de variáveis proposta em (2.5), dividindo todos os termos da equação (2.7) pelo produto $\Psi_e\Psi_N$ obtemos:

$$\frac{1}{\Psi_N}\mathbf{T}_N\Psi_N + \frac{1}{\Psi_e}\mathbf{T}_e\Psi_e + (\mathbf{V}_{Ne} + \mathbf{V}_{NN} + \mathbf{V}_{ee}) - E = 0 \quad (2.8)$$

Agora podemos separar parte eletrônica de nuclear:

$$\frac{1}{\Psi_e} \mathbf{T}_e \Psi_e + (\mathbf{V}_{Ne} + \mathbf{V}_{NN} + \mathbf{V}_{ee}) = E - \frac{1}{\Psi_N} \mathbf{T}_N \Psi_N = E(\mathbf{R}) \quad (2.9)$$

Resultando para os elétrons,

$$(\mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{Ne} + \mathbf{V}_{NN} + \mathbf{V}_{ee}) \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \mathbf{H}_e \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E(\mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.10)$$

e para os núcleos,

$$[\mathbf{T}_n + E(\mathbf{R})] \Psi_N(\mathbf{R}) = \mathbf{H}_N \Psi_N(\mathbf{R}) = E \Psi_N(\mathbf{R}) \quad (2.11)$$

Solucionando a equação (2.9) é possível obter a energia dos elétrons para vários valores fixos de \mathbf{R} [53]. A publicação do trabalho de Born-Oppnheimer gerou um novo horizonte para Física do Estado Sólido, pois foi o primeiro a trazer um resultado analítico para um problema quântico diatômico(descrevendo movimento nuclear). Sendo atualmente usado em diversos códigos, no presente trabalho é implementado via método SIESTA.[54]

2.3 Aproximação de Hartree e Hartree-Fock

A proposição do método de Hartree e posteriormente Hartree-Fock [55], surgiu segundo do modelo atômico de Bohr(elétrons girando em órbitas sobre o núcleo), o autor do artigo propôs com base nesse modelo aplicar a "nova mecânica quântica"de Schroodinger.

Hartree nesse mesmo trabalho de 1928 considerou a distribuição de carga para um átomo em estado estacionário(uma aproximação). Com isso pôde supor que a função de onda de vários elétrons pode ser descrita como um produto de orbitais eletrônicos. Essa suposição ficou conhecida como produto de Hartree:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_n) \approx \Phi(\mathbf{r}) = \prod_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{r}_i) \quad (2.12)$$

Para o trabalho de 1928, citado no parágrafo anterior, Hartree utilizou um campo autoconsistente (*self-consistent field*). Basicamente, é um campo eletrostático sentido por um elétron, porém gerado por um núcleo e o restante de elétrons do átomo.[55] Slater [56] concluiu que o produto proposto por Hartree possuía três fatores negligenciados. Distribuições dos elétrons não são realmente esféricas, interações ressonantes entre elétrons e a energia de polarização foi desconsiderada.

Apesar de ter sido um trabalho bastante importante a equação de Hartree não trazia a informação da energia das ligações químicas entre átomos, isso porque férmions possuem funções de onda antissimétricas e são indistinguíveis para o caso do elétron, violando o princípio da

exclusão de Pauli, fato até então desconhecido por Hartree, tornando a descrição eletrônica incompleta [52]. Fock e Slater em seus trabalhos de 1930 conseguiram resolver o problema com a simetria das equações de Hartree. Isso foi feito introduzindo o Princípio da Exclusão de Pauli através da proposição de uma função de onda para muitos elétrons antissimétrica no formato de determinante de Slater.

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_n) = \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_n(\mathbf{r}_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_n(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_n) & \psi_2(\mathbf{r}_n) & \dots & \psi_n(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix} \quad (2.13)$$

Sendo Ψ descrito acima a representação que satisfaz o Princípio da Exclusão de Pauli, o que não acontece no produto simples de Hartree apresentado na equação (2.12). Partindo de Ψ representa-se a função de onda dos elétrons por meio do determinante de Slater que podem ser definidos como:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \dots & \psi_n(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \dots & \psi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(n) & \psi_2(n) & \dots & \psi_n(n) \end{vmatrix}, \quad \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}, \quad \begin{cases} \psi_i = \phi_i \alpha \text{ ou} \\ \psi_i = \phi_i \beta \end{cases} \quad (2.14)$$

As funções resultantes do determinante de Slater são ortonormais e representam os spin-orbitais, isso ocorre porque são o produto de uma função ϕ com uma função de spin (α e β). Baseado nos orbitais do determinante de Slater o problema agora se baseia em determinar a energia e a função de onda do estado fundamental.

Utilizando uma função de teste qualquer ω a energia da mesma pode ser calculada utilizando o valor esperado do Hamiltoniano dividido pela norma:

$$W = \frac{\langle \omega | \mathbf{H} | \omega \rangle}{\langle \omega | \omega \rangle}. \quad (2.15)$$

Utilizando a definição do Princípio Variacional temos:

$$W \geq E_0 = \frac{\langle \Psi_0 | \mathbf{H} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle}, \quad (2.16)$$

onde Ψ_0 e E_0 são a função de onda exata do estado fundamental e energia do estado fundamental.

Para essa aproximação temos o seguinte Hamiltoniano:

$$\mathbf{H} = \sum_i \mathbf{h}_i + \sum_i \sum_{j>i} \mathbf{g}_{ij} + \mathbf{V}_{NN} \quad (2.17)$$

onde

$$\mathbf{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A'} \frac{Z_{A'}}{|\mathbf{R}_{A'} - \mathbf{r}_i|} \quad (2.18)$$

, e

$$\mathbf{g}_{ij} = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.19)$$

Os termos da equação (2.17) são: V_{NN} é um termo constante pois depende apenas das coordenadas do núcleo, \mathbf{h}_i é operador de uma partícula pois é a soma de operadores dependente apenas da coordenadas de apenas 1 elétron, \mathbf{g}_{ij} é o operador que atua em duas partículas.

Conhecendo os operadores pode-se obter a expressão para energia da função W:

$$W = \sum_i \langle \phi_i | \mathbf{h}_i | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \langle \phi_i \phi_j | \mathbf{g}_{ij} | \phi_i \phi_j \rangle + V_{NN} \quad (2.20)$$

Essa processo de minimização de energia leva a uma equação de autovalores, conhecida como equação canônica de Hartree-Fock

$$\mathbf{F}_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i, \quad (2.21)$$

o operador \mathbf{F}_i tem esse formato,

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{h}_i + \sum_j (\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j), \quad (2.22)$$

e os operadores \mathbf{J}_j e \mathbf{K}_j ,

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_j \phi_i(i) &= \langle \phi_j(j) | \mathbf{g}_{ij} | \phi_j(j) \rangle \phi_i(i) \\ \mathbf{K}_j \phi_i(i) &= \langle \phi_j(j) | \mathbf{g}_{ij} | \phi_j(i) \rangle \phi_i(j) \end{aligned} \quad (2.23)$$

\mathbf{F}_i operador de Fock, \mathbf{J}_j é o operador de Coulomb, e \mathbf{K}_j é o operador de *exchange*.

Chegando então a energia eletrônica obtida pelo método Hartree-Fock pode ser escrita em função da energia dos orbitais.

$$E_{HF} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \langle \phi_i \phi_j | \mathbf{g}_{ij} | \phi_i \phi_j \rangle + V_{NN} \quad (2.24)$$

Os dois teoremas descrevem com exatidão a função de onda para troca de partículas (*exchange*) [52, 56]. É importante levar em conta que devido as interações Coulombianas, um sistema de muitos corpos não pode ser descrito com um único determinante de Slater.

O método Hartree-Fock é um método autoconsistente como mostra a figura 2.1. Existe uma equação para cada orbital que depende dos outros orbitais através do operador de Fock. As equações devem ser resolvidas de forma acoplada. Existem algumas limitações quanto ao método, imprecisão associada a expansão de conjunto de bases finito (para o conjunto ser completo deve ser infinito), supõe que a função de onda que descreve do sistema pode ser representado por um único determinante e detalhes particulares entre cada par de elétrons não é descrito, porque desconsidera o potencial efetivo. [53]

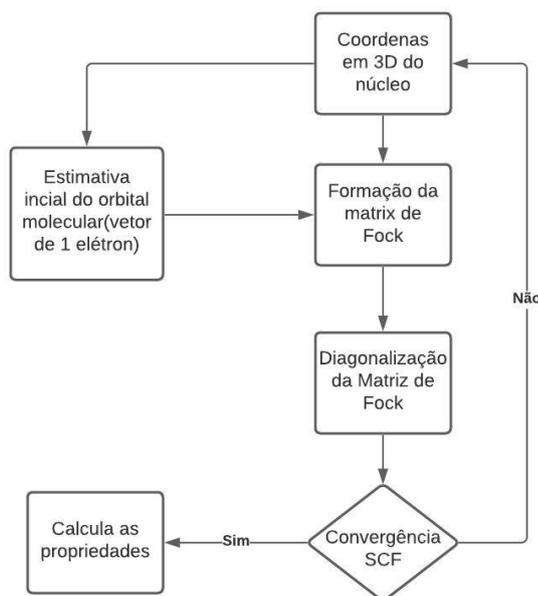


Figura 2.1: Fluxograma simplificado ilustrativo do algoritmo utilizado no método Hartree-Fock

2.4 Teoria de Pseudopotencial

O conceito mais importante da aproximação se baseia em uma concepção que os átomos em geral podem ser divididos em duas regiões a região de valência e a região do caroço. A relevância dessa conclusão o poder de considerar que apenas os elétrons mais externos (valência) participam das ligações, enquanto os elétrons mais próximos ao núcleo (caroço) ficam inativos nas reações químicas. Os elétrons mais próximos ao núcleo estão mais fortemente ligados enquanto os elétrons mais distantes estão mais fracamente ligados [57]. Essa separação entre regiões do caroço e de valência, torna o potencial efetivo de atração dos elétrons mais externos, mais suave, sendo esse o pseudopotencial. [58, 59]

No método de Ondas Planas Ortogonalizadas considera-se o caroço congelado, significando que ele não é perturbado pelo rearranjo dos elétrons de valência. Sabendo que a Equação de Schrödinger, $H\psi = \epsilon\psi$, pode ser satisfeita com a função de onda de um elétron, na aproximação de partícula única. O Hamiltoniano H é o operador energia cinética, T_s , somado com a energia potencial efetiva de atração, V_a , sendo esta a energia de interação do núcleo com os demais elétrons.

Expandindo a função de onda ψ ,

$$\psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c. \quad (2.25)$$

As funções ϕ_c são os estados ligados do caroço e são ortogonais entre si, $\langle \phi_c | \phi_{c'} \rangle = \delta_{c,c'}$. Os coeficientes b_c são determinados por construção e também a ortogonalidade entre ψ e ϕ_c ,

$$b_c = -\langle \phi | \phi_c \rangle. \quad (2.26)$$

Introduzindo as equações 2.25 e 2.26 na equação de Schödinger,

$$(T_e + V_A)\phi + \sum_c (\epsilon - \epsilon_c) |\phi_c\rangle \langle \phi_c| \phi = \epsilon\phi, \quad (2.27)$$

considerando que os autovalores do estado do caraço ϵ_c são sempre menores que ϵ , chegamos em um potencial repulsivo V_R ,

$$V_R = \sum_c (\epsilon - \epsilon_c) |\phi_c\rangle \langle \phi_c| \quad (2.28)$$

Ficando o Hamiltoniano na equação de Schödinger,

$$(T_e + V_A + V_R)\phi = \epsilon\phi. \quad (2.29)$$

Os autores Phillips e Kleinman [58] concluíram que o potencial resultante,

$$V^{ps} = V_A + V_R, \quad (2.30)$$

é denominado Pseudopotencial e a função de onda ϕ é a pseudofunção de onda, consequência do cancelamento do potencial atrativo V_A e o potencial repulsivo V_R .

O estudo de pseudopotenciais é bastante amplo com diferentes formalismos, Harmann, Schlüter e Chiang (HSC), Bachelet, Hamman e Schlüter (BHS), Vanderbilt (Van), Kerker (Ker), Troullier e Martins (TAM) e Wadt e Hay (WH) são alguns dos pseudo utilizados [60].

Dois pseudopotenciais serão discutidos nesse trabalho o primeiro é o de Troullier-Martins [61] onde é definida a pseudo função como,

$$\phi_{nl}^{ps}(r) = \begin{cases} \Psi_{nl}(r) & \text{se } r \geq r_c \\ r^l e^{p(r)} & \text{se } r \leq r_c, \end{cases} \quad (2.31)$$

onde o polinômio $p(r)$ de quarto grau é,

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_3 r^3 + c_4 r^4. \quad (2.32)$$

Os coeficientes c_n podem ser alcançados pela conservação da norma e pela continuidade da pseudofunção e suas duas primeiras derivadas em $r \geq r_c$. Há ainda a possibilidade de suavizar ainda mais o pseudo aumentando o grau do polinômio,

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}. \quad (2.33)$$

Para determinar os coeficientes seguimos as relações:

- conservação da norma para $r < r_c$,

$$2c_0 + \ln \left\{ \int_0^{r_c} r^{2(l+1)} e^{2p(r)-2c_0} dr \right\} = \ln \left\{ \int_0^{r_c} |R_l(r)|^2 dr \right\}; \quad (2.34)$$

- continuidade da pseudofunção e suas quatro primeiras derivadas,

$$\left. \frac{\partial^n \phi_l^{ps}}{\partial r^n} \right|_{r=r_c} = \left. \frac{\partial^n \psi_l^{ps}}{\partial r^n} \right|_{r=r_c}, \quad \text{para } n = 0, \dots, 4; \quad (2.35)$$

- derivada nula da pseudo-função em $r=0$,

$$\left. \frac{\partial \phi_l^{ps}}{\partial r} \right|_{r=0} = 0. \quad (2.36)$$

O segundo pseudo a ser discutido será o proposto por Kleinman e Bylander. Esse esquema propõe transformar um potencial semi-local em um potencial não local, reduzindo a quantidade de integrais necessárias para calcular a parte semi-local.

Conhecendo o pseudopotencial de primeiros princípios,

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_L^{ps}(r) + \sum_{l,m} |lm\rangle \Delta V_{SL,l}^{ps}(r) \langle lm|, \quad (2.37)$$

$\langle lm|$ são harmônicos esféricos normalizados e $V_{SL,l}^{ps}(r)$ é a parte semi-local do potencial que se anula em $r > r_c$. Esse potencial semi-local é transformado em uma forma não local, utilizando processo sugerido por Kleinman e Bylander [62]. O potencial não-local resultante,

$$V_{NL,l}^{KB}(r) = \frac{\left| V_{SL,l}^{ps}(r) \phi_l^{ps}(r) \right\rangle \left\langle \phi_l^{ps}(r) V_{SL,l}^{ps}(r) \right|}{\left\langle \phi_l^{ps}(r) \left| V_{SL,l}^{ps}(r) \right| \phi_l^{ps}(r) \right\rangle} \quad (2.38)$$

e esse resultado permite reduzir o número de integrais de onda plana necessários para cada l de $mn(n+1)/2$ para mn . Diminuindo significativamente o custo computacional.

Conforme já descrito o presente trabalho utiliza o método SIESTA para os cálculos de primeiros princípios, o SIESTA utiliza pseudopotencial de norma conservada se destacando o Troullier-Martins[63].

2.5 Teoria do Funcional da Densidade

Inicialmente a teoria propõe que qualquer sistema de muitas partículas interagentes pode ser descrito como um funcional único da densidade do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$, essa função escalar da posição, a princípio pode-se determinar todas as informações nas funções de onda de muitos corpos no estado fundamental e estados excitados, a forma como é analisado cada

perspectiva está presente na Fig. 2.2. Essas funções foram encontradas por meio de um ansatz feito por Kohn e Sham. Nos trabalhos de Hohenberg e Kohn e de Mermin são encontradas as existências desses funcionais[64]. No entanto os primeiros a descrever um sistema quântico por meio do funcional da densidade foram Thomas[65] e Fermi[66], a aproximação desenvolvida por ambos não tem precisão para as necessidades atuais porém ilustra o funcionamento da teoria. Eles negligenciariam os efeitos de troca e correlação entre elétrons, problema que foi resolvido por Dirac[67] em 1930, com a aproximação local de troca.

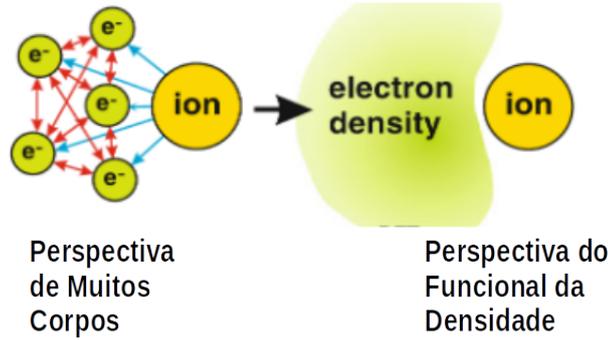


Figura 2.2: Perspectiva para o tratamento quântico dos elétrons, por meio da equação de Schrödinger para muitos corpos e por meio da Teoria do funcional da densidade. Figura adaptada da referência [11]

2.5.1 Teoria de Thomas-Fermi (Modelo do Gás de Elétrons)

A teoria desenvolvida então com a contribuição de Dirac chega a uma energia funcional para elétrons em um potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$,

$$E_{TF}[n] = C_1 \int d^3r n(\mathbf{r})^{5/3} + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + C_2 \int d^3r n(\mathbf{r})^{4/3} + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (2.39)$$

sendo o primeiro termo aproximação local para energia cinética $C_1 = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}$, o terceiro termo é a troca local $C_2 = -\frac{3}{4}(\frac{3}{\pi})^{1/3}$ e por último é a energia eletrostática clássica de Hartree.[64]

Quando o funcional $E[n]$ é minimizado obtém-se a densidade e a energia do estado fundamental a partir da equação 2.39, com a limitação da quantidade de elétrons,

$$\int d^3r n(\mathbf{r}) = N. \quad (2.40)$$

Utilizando μ como multiplicador de Lagrange que representa a energia de Fermi, pode-se encontrar a relação entre a densidade eletrônica o potencial e a energia de Fermi,

$$\frac{1}{2} (3\pi^2)^{2/3} n(\mathbf{r})^{2/3} + V(\mathbf{r}) - \mu = 0, \quad (2.41)$$

sendo $V(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{Hátre}}(\mathbf{r}) + V_x(\mathbf{r})$ o potencial total.

A demonstração feita nessa seção é importante para mostrar que a descrição de um sistema por meio do funcional da densidade é mais simples do que utilizando a equação de Schödinger para muitos corpos com $3N$ graus de liberdade.

2.5.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn

O objetivo de Hohenberg e Kohn era formular uma teoria de funcional da densidade exata para sistemas de muitos corpos, isso por meio do comportamento de um gás de elétrons em um potencial externo $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. A formulação desenvolvida se aplica a qualquer sistema de partículas interagentes em um potencial. A teoria se baseia em dois teoremas. [64]

- **Teorema 1-** Para um sistema de partículas interagentes em um potencial externo $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, o potencial pode ser determinado exclusivamente, exceto por uma constante, pela densidade no estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$.

Resultado- Sendo as funções de onda de muitos corpos completamente determinadas para os estados fundamentais e excitados, todas as propriedades do sistema são determinadas pela densidade do estado fundamental.

Prova do Teorema 1- Supondo a existência de dois potenciais externos diferentes $V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r})$ e $V_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r})$ que são diferentes por mais de uma constante e levam a mesma densidade eletrônica no estado fundamental. Os potenciais trazem hamiltonianos diferentes $\hat{H}^{(1)}$ e $\hat{H}^{(2)}$, conseqüentemente funções de onda diferentes $\Psi^{(1)}$ e $\Psi^{(2)}$. Sabendo que $\Psi^{(2)}$ não é o estado fundamental de $\hat{H}^{(1)}$,

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle. \quad (2.42)$$

O último termo da desigualdade da equação 2.42 pode ser escrito,

$$\langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \quad (2.43)$$

$$= E^{(2)} + \int d^3r [V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}), \quad (2.44)$$

de modo que a energia fica,

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int d^3r [V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}) \quad (2.45)$$

Realizando o mesmo procedimento para $E^{(2)}$ o resultado é o mesmo porém há uma troca dos sob-escritos,

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int d^3r \left[V_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r}) - V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}) \right] n_0(\mathbf{r}). \quad (2.46)$$

Somando as equações 2.45 e 2.46, $E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(1)} + E^{(2)}$, chega-se a uma desigualdade contraditória, estabelecendo que não podem haver dois potenciais externos diferentes, que resultam na mesma a densidade de carga do estado fundamental não degenerado.

- **Teorema 2-** Pode-se definir um funcional universal para energia $E[n]$ em função da densidade $n(\mathbf{r})$ para qualquer potencial externo. Com isso a energia do estado fundamental é o mínimo para esse funcional, sendo a densidade $n(\mathbf{r})$ que minimiza o funcional a densidade exata do estado fundamental.

Resultado- O funcional universal $E[n]$ é o suficiente para determinar a densidade e a energia no estado fundamental.

Prova do Teorema 2- O funcional proposto por Hohenberg e kohn descrevem interações exclusivamente eletrônicas e inclui todas as energias internas, cinéticas e potencial do sistema conforme a equação,

$$F_{\text{HK}}[n] = T[n] + E_{\text{int}}[n]. \quad (2.47)$$

Aplicando o Princípio Variacional no funcional da energia $E_{\text{HK}}[n]$ com relação a densidade $n(\mathbf{r})$, podemos chegar as equações de Kohn-Shan.

$$\begin{aligned} E_{\text{HK}}[n] &= T[n] + E_{\text{int}}[n] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{II} \\ &\equiv F_{\text{HK}}[n] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{II}, \end{aligned} \quad (2.48)$$

sendo E_{II} a interação com o núcleo, F_{HK} definido na equação 2.47 e o termo de interação entre os elétrons.

Considerando duas densidades do estado fundamental diferentes com funções de ondas diferentes, seguindo a discussão de Hohenberg-kohn o resultado para energia será,

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = E^{(2)}. \quad (2.49)$$

Considerando a energia funcional da equação 2.48 avaliada para densidade correta do estado fundamental, é menor do que a energia para qualquer outro estado do sistema. É importante compreender que só a propriedades do estado fundamental são obtidas.[64]

2.5.3 Equações de Kohn-Sham

A principal ideia de kohn-Sham [68] foi substituir as difíceis interações do Hamiltoniano de muitos corpos da Eq 2.1, por um outro sistema mais simples de ser resolvido. Esse sistema é conhecido como ansatz de kohn-Sham, consiste em assumir que o estado fundamental do sistema interagente original é igual a densidade do estado fundamental de um sistema não interagente, levando a equações de partículas independentes para o novo sistema não interagente que é considerado solúvel.

Aplicando o Hamiltoniano auxiliar em um sistema de partículas independentes auxiliares,

$$\hat{H}_{\text{aux}}^{\sigma} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{\sigma}(\mathbf{r}), \quad (2.50)$$

nesse ponto o potencial $V^{\sigma}(\mathbf{r})$ não foi especificado, sabe-se que as expressões devem ser aplicadas a todos os $V^{\sigma}(\mathbf{r})$, para definir os funcionais para um intervalo de densidades. A densidade do sistema auxiliar é quadrado dos orbitais para cada spin,

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} n(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} |\psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})|^2. \quad (2.51)$$

A energia cinética de partícula independente é,

$$T_S = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} \langle \psi_i^{\sigma} | \nabla^2 | \psi_i^{\sigma} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} \int d^3r |\nabla \psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})|^2, \quad (2.52)$$

e podemos definir a energia de interação clássica de Coulomb(energia de Hartree),

$$E_{\text{Hartree}}[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.53)$$

Tendo definido as grandezas, kohn e Sham reescreveram a expressão de Hohenberg-kohn para o funcional da energia do estado fundamental Eq. 2.48 na forma,

$$E_{\text{KS}} = T_S[n] + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{\text{Hartree}}[n] + E_{\text{II}} + E_{\text{xc}}[n]. \quad (2.54)$$

Sendo V_{ext} o potencial externo dos núcleos e quaisquer outros campos externos e E_{II} é interação do núcleos. Ficando a soma de termos V_{ext} , E_{Hartree} e E_{II} ficam um agrupamento neutro. A energia cinética de partícula independente T_S é um funcional dos orbitais. Os efeitos de troca e correlação de muitos corpos são agrupados na E_{xc} . Com isso a energia de troca e correlação pode ser escrita em termos do funcional de Hohenberg-kohn como,

$$E_{\text{xc}}[n] = F_{\text{HK}}[n] - (T_S[n] + E_{\text{Hartree}}[n]), \quad (2.55)$$

$[n]$ é o funcional da densidade $n(\mathbf{r}, \sigma)$ com dependência do spin e da posição. Se o funcional de troca e correlação fosse conhecido, a energia do estado fundamental exato e a densidade do

problema eletrônico de muitos corpos poderia ser encontrado resolvendo as equações de kohn-Sham para partículas independentes. Porém mesmo por meio de aproximações para o termo E_{xc} , o método de kohn-Sham fornece meios viáveis para calcular as propriedades do estado fundamental do sistema eletrônico de muitos corpos[64].

A solução para o sistema auxiliar de kohn-Shan, se baseia na minimização de energia em relação a densidade,

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_S}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})} + \left[\frac{\delta E_{ext}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} \right] \frac{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})} = 0, \quad (2.56)$$

sujeito as restrições de ortonormalizações,

$$\langle \psi_i^\sigma | \psi_j^{\sigma'} \rangle = \delta_{ij} \delta_{\sigma, \sigma'}. \quad (2.57)$$

Alcançando a equação do tipo kohn-Sham Schödinger,

$$(H_{KS}^\sigma - \varepsilon_i^\sigma) \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.58)$$

onde ε_i são os autovalores, H_{KS} é o Hamiltoniano efetivo,

$$H_{KS}^\sigma(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}^\sigma(\mathbf{r}), \quad (2.59)$$

e o potencial V_{KS}^i ,

$$\begin{aligned} V_{KS}^\sigma(\mathbf{r}) &= V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} \\ &= V_{ex}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{xc}^\sigma(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (2.60)$$

As Equações 2.58 e 2.60 são as equações de kohn-Sham, resultado da densidade $n(\mathbf{r}, \sigma)$ Eq. 2.51 e a energia total E_{KS} da Eq. 2.54. As equações são de partículas independentes com um potencial que deve ser encontrado de forma auto-consistente conforme Fig. 2.3.

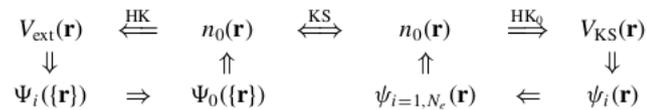


Figura 2.3: Esquema autoconsistente de kohn-Sham. A seta central indica que KS conecta ambos métodos, tanto de partículas independentes e sistema de muitos corpos. Portanto essa conexão determina todas as propriedades do sistema de muitos corpos

Até aqui toda a teoria é descrita exata, a partir desse ponto existem algumas aproximações, isso se deve ao fato de o formato analítico da energia de troca e correlação não ser conhecido. Ainda nessa seção serão discutidos as duas aproximações utilizadas para a troca e correlação.

Primeiramente será discutido a aproximação de densidade local(LDA), que assume que a densidade varia lentamente e pode ser tratada como um gás uniforme de elétrons, podendo a energia de troca e correlação ser tratada(sem spin),

$$E_{xc} = \int \epsilon_{xc}[n]n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.61)$$

sendo assim o potencial de troca e correlação é dado por,

$$V_{xc}[n] = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} = \epsilon_{xc}[n] + n(\mathbf{r})\frac{\delta \epsilon_{xc}[n]}{\delta n}. \quad (2.62)$$

Nessa aproximação a troca e a correlação são tratados separadamente, $\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c$, a energia de troca podendo ser tratada analiticamente com a formulação de Hartree-Fock,

$$\epsilon_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} [n(\mathbf{r})]^{\frac{1}{3}} = \frac{-0.4582}{r_s(\mathbf{r})}, \quad (2.63)$$

a densidade $n(\mathbf{r})$ é descrita como uma função do raio de Wigner-Seitz, $r_s(\mathbf{r})$,

$$r_s(\mathbf{r}) = \left[\frac{3}{4\pi n(\mathbf{r})} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2.64)$$

A expressão analítica para a correlação só existe em $r_s < 1$ ou $r_s > 2$. Sendo o intervalo de descontinuidade pequeno, é possível realizar uma interpolação numérica para essa energia,

$$\epsilon_c = \begin{cases} -0,1423 / (1 + 1,9529\sqrt{r_s} + 0,3334r_s) & , \text{ se } r \geq 1 \\ -0,0480 + 0.0311 \ln r_s - 0,0116r_s + 0,0020r_s \ln r_s & , \text{ se } r < 1 \end{cases} \quad (2.65)$$

A limitação dessa aproximação está em sistemas muito localizados e pouco homogêneos, fazendo-se necessário o desenvolvimento de outra aproximação.

A aproximação de gradiente generalizada (GGA) é utilizada quando a aproximação LDA não descreve bem o sistema, que são inhomogêneos, visto que os elétrons são submetidos a variação do campo elétrico. A aproximação GGA propõe uma função para energia de troca e correlação que depende da densidade $n(\mathbf{r})$ e do seu gradiente $\nabla n(\mathbf{r})$,

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f(n(\mathbf{r}); \nabla n(\mathbf{r}))d\mathbf{r}. \quad (2.66)$$

Existem diversas formas de parametrização da expressão descrita acima, que significa qual função f será escolhida, PBE,BLYP, PW, são alguns dos funcionais conhecidos para aproximação GGA. Nesse trabalho os cálculos tem sido realizado utilizando os funcionais PBE e PBEsol, a diferença entre os dois é que o PBEsol é projetado para melhorar as propriedades de equilíbrio de sólidos e suas superfícies. O PBEsol é exato para sólidos sob grande compressão. [69]

Fazendo uma breve comparação entre os funcionais PBE [13] e PBEsol[69].O funcional PBE(com spin), temos que a energia de troca e correlação,

$$E_{XC}^{GGA} [n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3 r n \epsilon_X^{\text{unif}}(n) F_{XC}(r_s, \zeta, s), \quad (2.67)$$

essa energia representa o GGA exato para ζ independente de \mathbf{r} . O alcance de interesse para os sistemas reais, $0 \lesssim s \lesssim 3$ e $0 \leq r_s/a_0 \lesssim 10$. Para altas densidade a parte de troca é dominante.[13]

Com o caso do funcional PBEsol a energia de troca e correlação,

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3 r e_x^{\text{unif}}(n(\mathbf{r})) F_{xc}(r_S(\mathbf{r}), s(\mathbf{r})), \quad (2.68)$$

o limite de alta densidade ($r_S \rightarrow 0$) é $F_x(s)$. A não localidade ou dependência do fator de troca diminui do PBE para o PBEsol, aproximando PBEsol do LSDA. Na faixa de $s \lesssim 1$ o PBEsol está próximo de $1 + \mu_{GE}s^2$, a faixa $0 \lesssim s \lesssim 3$ é importante energeticamente porque descreve propriedades do sistema real, enquanto $0 \lesssim s \lesssim 1$ e $1 < r_S < 10$ são intervalos de valência-elétron de muitos sólidos densamente compactados. Por isso esse funcional torna-se exato para sólidos sob intensa compressão.[69]

2.6 Método SIESTA

Sabe-se da complexidade de uma solução exata para equação de Schrödinger para um sistema composto por muitos corpos. A seções anteriores descrevem aproximações apropriadas para simplificação de um Hamiltoniano de muitos corpos. O SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) é um método implementado para computadores, para cálculos de estrutura eletrônica e simulações de dinâmica molecular *ab initio* e sólidos. Ele usa o método funcional de densidade auto-consistente de Kohn-Shan padrão com aproximações de densidade local e gradiente generalizado. Utilizando pseudopotenciais de norma conservada Kleinman-Bylander, conjunto de base que permite múltiplos zetas e vários momentos angulares. Projeta as funções de onda e densidade eletrônica em uma grade real para calcular os potenciais de Hartree e troca e correlação e seus elementos de matriz. Escrito em Fortran 95 e memória alocada dinamicamente. O método resulta em diversos parâmetros, energia total e parcial, força atômica, tensor de estresse, momento de dipolo elétrico, densidade de elétrons, geometria relaxa em célula fixa ou variável, entre outros. [63]

2.6.1 Cálculo de propriedades ópticas no SIESTA

O SIESTA realiza alguns cálculos de propriedades ópticas como reflexão, absorção e refração, utilizando funções escalares que dependem da radiação incidente. Isso porque uma

radiação eletromagnética se propagando através de um semicondutor, obedece as equações de Maxwell. Assumindo que a densidade de carga ε é zero, podemos chegar na parte imaginária da função dielétrica,

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (2.69)$$

que é descrita por,

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4e^2}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int d\vec{k} \left| \vec{e} \cdot \vec{M}_{vc} \right|^2 \delta(\varepsilon_c - \varepsilon_v - \hbar\omega), \quad (2.70)$$

onde \vec{e} é o vetor unitário de polarização do campo elétrico, \vec{k} é o vetor de onda da radiação incidente, ω frequência, ε_c estado da banda de condução, ε_v estado da banda de valência e $\vec{e} \cdot \vec{M}_{vc}$ é um elemento de matriz do operador momento projetado na direção do campo elétrico.

No presente trabalho foram calculadas a parte imaginária da função dielétrica para interpretação da absorção do Pentóxido de Nióbio dopado, conforme demonstrado nos resultados.

2.7 Detalhes da Simulação

Fazem parte dos detalhes computacionais, a criação do espaço real *MeshCutoff* de 350 Ry, o funcional de troca e correlação utilizado é o gradiente de aproximação generalizada (GGA), dentro desse funcional as aproximações utilizadas são PBE[13] e PBEsol[69]. A otimização das estruturas foram feitas levando em consideração que a força máxima é $0,01 \frac{eV}{\text{Ang}}$. O conjunto de base utilizada foi *double- ζ* com orbitais polarizados, considerando um desvio energético de $0,01Ry$. Foram utilizados pseudopotenciais conservadores de norma de Kleinman-Bylander, e o grid do espaço recíproco foi de 20 Ang. Conforme discutiremos posteriormente alguns dos nossos resultados foram obtidos levando em conta a polarização de spin do SIESTA. Para os casos de dopagens foram necessárias células maiores com isso foi incluindo um bloco *SuperCell*,

$$\begin{aligned} &\%block SuperCell \\ &\quad M(1,1) \quad M(2,1) \quad M(3,1) \\ &\quad M(1,2) \quad M(2,2) \quad M(3,2) \\ &\quad M(1,3) \quad M(2,3) \quad M(3,3) \\ &\%endblock Supercell . \end{aligned} \quad (2.71)$$

Essa matriz é inserida dentro do programa SIESTA, ela indica quantas vezes e em qual eixo será replicada a célula unitária da estrutura. O processo de expansão da célula unitária se fez necessário pois há uma necessidade de manter uma proporção de 5% na quantidade de dopantes, esse fator não seria alcançado utilizando apenas a célula unitária.

Os dados e informações dos materiais estudados foram encontrados na base de dados *Materials Project* [70], que consiste em um conjunto de dados abertos que pode ser acessado por vários canais, no presente trabalho foram obtidas as geometrias necessária para relaxação e pela quantidade de informações relevantes presentes no *Materials Project* alguns resultados foram comparados com resultados presentes no site.

2.8 Recursos Utilizados

Para execução do projeto, que consiste em simulações computacionais descritas anteriormente, utilizamos os recursos computacionais do cluster Dínamo, instalado no Laboratório de Dinâmica Molecular e Estrutura Eletrônica do grupo Nano [71] do departamento de Física da UFOP e cluster GAUSS do Centro Nacional de Supercomputação (CESUP) localizado no campus da UFRGS [72]. O cluster GAUSS opera com o sistema Novell SUSE Linux Enterprise Server 11-SP1 e conta, basicamente, com uma unidade de conexão e 64 unidades de processamento. Cada qual com 64 GB de RAM e 2 processadores dodecacore AMD Opteron (32 unidades com o modelo 6176 SE, de 2.3 GHz e 32 outras com o modelo 6238, de 2.9 GHz de frequência), totalizando 1536 núcleos de processamento e um desempenho teórico de 24 TFlops (precisão simples).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tenho a audácia de acreditar que os povos em todos os lugares podem fazer três refeições por dia para seus corpos, ter educação e cultura para suas mentes e dignidade, igualdade e liberdade para seus espíritos.

—MARTIN LUTHER KING JR.

3.1 Introdução

Este capítulo está subdividido em duas partes. Inicialmente serão apresentados análises e resultados no que diz respeito as fases puras, célula unitária e supercélula, dentro destes resultados estão presentes: propriedades energéticas, propriedades estruturais e propriedades eletrônicas. Posteriormente a discussão tem como base a adição de defeitos substitucionais e as alterações, energéticas, eletrônicas e estruturais que as redes sofrem com a substituição de um átomo de Nióbio por átomos de Níquel e Cobalto. Os detalhes computacionais de entrada do código SIESTA utilizados bem como pseudopotenciais, foram detalhados na Seção 2.7 deste trabalho.

3.2 Análise de diferentes fases do Nb_2O_5 puro

As Figuras 3.1 e 3.2 mostram todas as fases de Nb_2O_5 estudadas no presente trabalho. As imagens apresentam as configurações estruturais das células unitárias puras. As estruturas cristalográficas foram obtidas por meio de cálculos de primeiros princípios a partir da otimização das posições atômicas encontradas em alguns bancos de dados como o *Materials Project*[70], *Bilbao Crystallographic Server*[73].

Os resultados estruturais obtidos para a fase B (Fig. 3.1(a)), mostram que os átomos de Nióbio possuem número de coordenação 6 (apresentado na Fig 3.3), NbO_6 , sendo essa uma estrutura distorcida conforme a figura 3.1(a). Esse resultado é esperado e já foi reportado na literatura [12]. A Tabela 3.1 mostra os valores calculados para os parâmetros cristalográficos utilizando como funcional de troca e correlação as aproximações PBE[13] e PBEsol[69]. Em comparação com os resultados experimentais, os resultados deste trabalho estão em concordância com erros relativos médios de 2% para os vetores de rede e 4% para o volume da célula

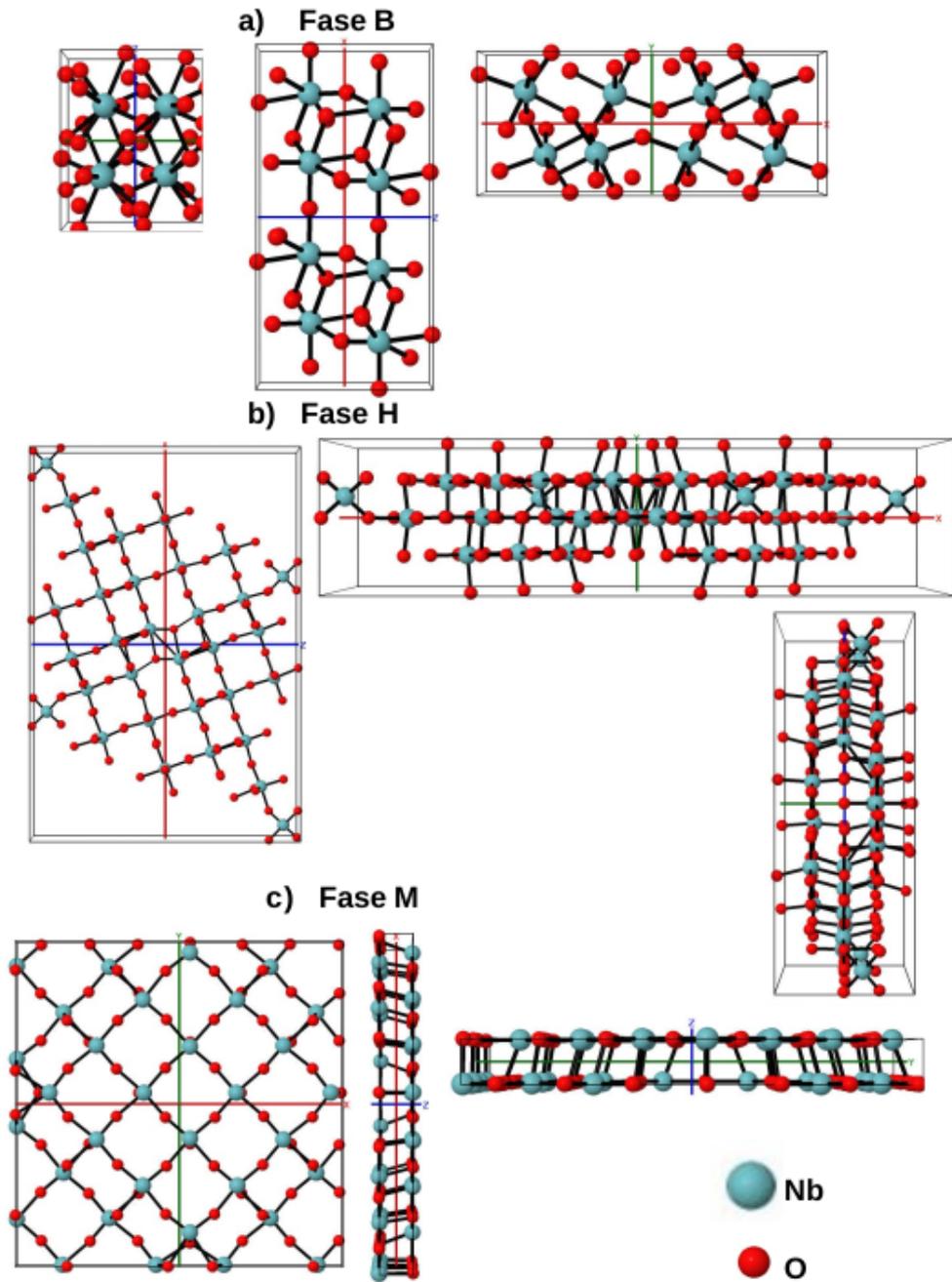


Figura 3.1: Células unitárias das fases a) B- N_2O_5 , b) H- N_2O_5 , c) M- N_2O_5

unitária. É interessante chamar atenção para o resultado obtido na literatura para HSE06 que é um funcional híbrido onde há uma concordância melhor com os experimentos, com erro de menos de 1%.

Os resultados para estrutura da fase H presente na Figura 3.1(b) são descritos na Tabela 3.1. Essa estrutura possui em sua rede as ligações: NbO_6 , NbO_5 e NbO_3 . Os funcionais utilizados são também PBE e PBEsol. Comparando os resultados experimentais e da literatura, em relação aos valores experimentais o erro relativo com PBEsol é de 7% para os vetores de rede e 5% para o volume da célula. Para o PBE houve variação com erro relativo de aproximadamente 8% no

vetores e no volume da célula. O resultado encontrado na literatura apesar de utilizar o mesmo funcional tem um erro menor, em torno de 0,7%, essa diferença pode ter origem no método utilizado, uma vez que a referência [12] utiliza o programa VASP com pseudopotenciais do tipo PAW.

A geometria otimizada da fase M do Nb_2O_5 está apresentada na Figura 3.1(c). Esta fase possui número de coordenação 6 (Nb_6). É importante destacar que essa estrutura é uma fase metaestável da fase H[74] (este fato indica uma fase mais distorcida em relação a B, que é mais estável). Considerando este aspecto pode-se notar alguma semelhança entre as duas fases, principalmente em seus valores de vetores de rede e volume da célula unitária, conforme os cálculos mostrados na tabela 3.1. Na comparação dos resultados com experimento, o erro relativo está abaixo de 1,5% com funcional PBEsol, e pouco acima de 2% utilizando PBE.

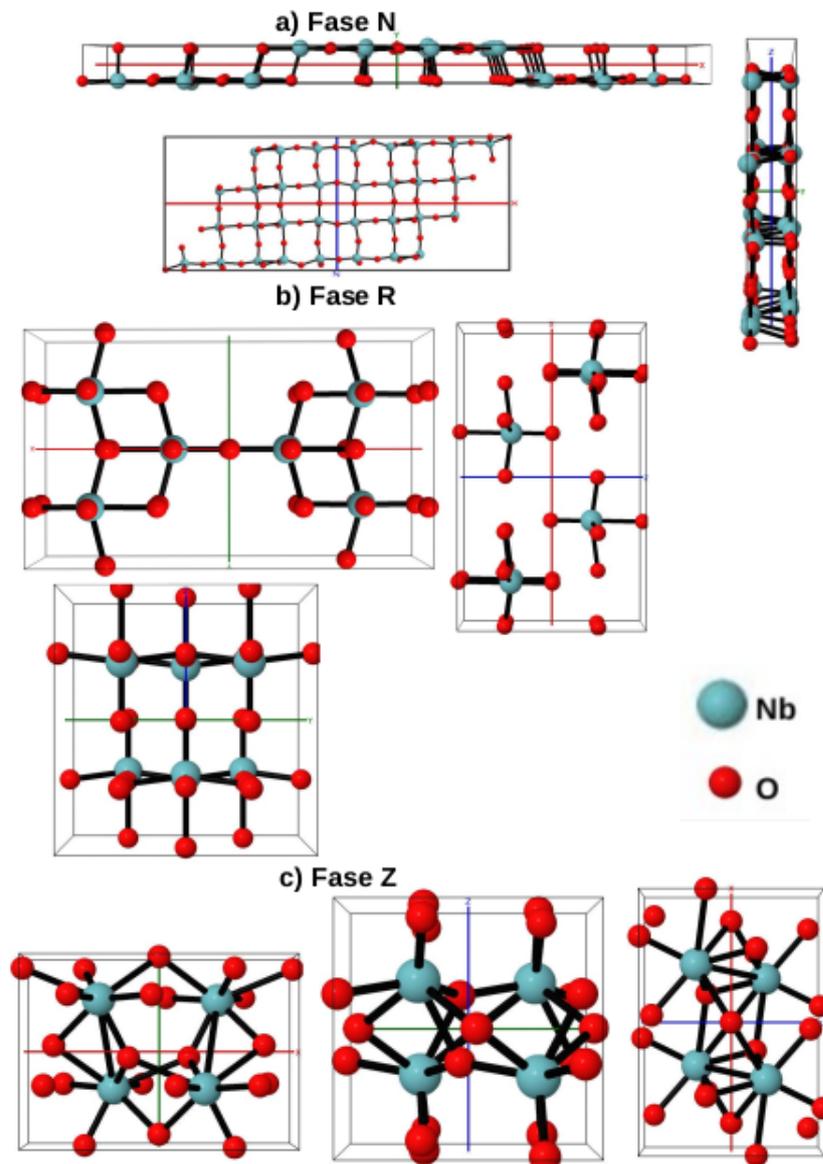


Figura 3.2: Células unitárias das fases a) N- Nb_2O_5 , b) R- Nb_2O_5 , c) Z- Nb_2O_5

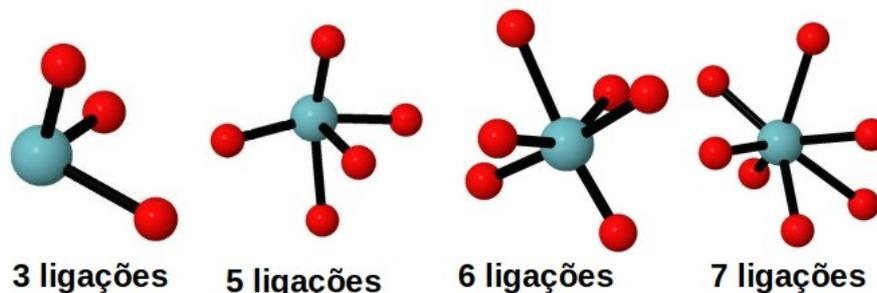


Figura 3.3: Ligações encontradas nas estruturas de Pentóxido de Nióbio

Considerando a semelhança entre as fases M e N [3, 12] espera-se que os resultados sejam próximos, no entanto a fase N (Fig. 3.2(a)) não está tão presente na literatura para efeito de comparação com os resultados do presente trabalho, contudo os cálculos foram realizados. A estrutura dessa fase possui NbO_6 e NbO_4 . O funcional de troca e correlação utilizado para essa fase foi apenas o PBE, com resultados apresentados na tabela 3.1, o erro relativo é 3% tanto para os vetores de rede quanto para o volume da célula unitária, um resultado aceitável comparando com funcional PBEsol reportado na literatura.

A fase R está apresentada na Fig. 3.2(b) e é considerada a estrutura mais simples no que diz respeito as fases que cristalizam a temperatura média (600 a 800 $^{\circ}C$), com uma célula pequena os átomos de Nióbio estão ligados a 6 átomos de Oxigênios (NbO_6). A tabela 3.1 indica bons resultados com erro relativo de 2,5% em relação aos valores experimentais utilizando o funcional PBEsol.

A ocorrência da fase Z (Fig. 3.2(c)), foi reportada apenas em coexistência com a fase B, porém conforme é mostrado na Figura 3.2, o Nióbio faz 7 ligações com Oxigênio (NbO_7), possui a menor célula desse trabalho. Os resultados referentes a essa fase tiveram um faixa de erro maior em relação a valores experimentais, 10%. Este resultado pode ter ocorrido por ser uma fase metaestável que necessita de altas pressões.

3.2.1 Propriedades energéticas

Nesta subseção a investigação se baseou na estabilidade energética de cada uma das fases, por meio do cálculo da energia de formação, grandeza que mede a quantidade de calor absorvido ou liberado necessário para formação de um composto. Seguindo os trabalhos de Valencia-Balvín et. al. [12] calculamos a energia de formação de diferentes fases do Nb_2O_5 . Para o

¹Material não identificado dentro das fases da literatura retirado: <https://materialsproject.org/materials/mp-776896/>

²Resultados obtidos nesse trabalho

Tabela 3.1: Parâmetros cristalográficos das fases estudadas calculados nesse trabalho com funcional GGA PBE [13] e PBEsol [14] comparados com os resultados reportados na literatura, teóricos e experimentais.

Fase	Referência	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\gamma(^{\circ})$	$\Omega(\text{Å}^3)$
Z	PBE ^[2]	6,018	5,161	5,844		162,62
	PBEsol ^[2]	5,904	5,033	5,793		155,31
	Experimental[48]	5,219	4,699	5,928		137,85
	PBEsol[12]	5,759	5,0824	5,992		154,93
B	PBE ^[2]	13,026	5,027	5,729	104,99	362,465
	PBEsol ^[2]	12,930	4,968	5,625		348,91
	Experimental [75]	12,740	4,883	5,560	105,02	334,11
	PBEsol [8]	12,822	4,902	5,549		337,71
	HSE06 [12]	12,748	4,879	5,569		335,61
M	PBE ^[2]	20,890	20,890	3,883		1694,759
	PBEsol ^[2]	20,741	20,741	3,868		1664,28
	Experimental[45]	20,440	20,44	3,832		1600,99
	PBEsol[12]	20,558	20,558	3,746		1583,37
N	PBE	29,354	3,897	18,053		1692,407
	Experiemental[76]	28,51	3,830	17,48		1639,50
	PBEsol[12]	28,970	3,744	17,839		1580,46
H	PBE ^[2]	19,920	3,911	21,025		1470,831
	PBEsol ^[2]	19,679	3,885	20,808		1430,01
	Experimental[77]	21,153	3,8233	19,356		1358,4
	PBEsol [12]	21,267	3,815	19,436		1368,00
R	PBE ^[2]	13,108	3,885	4,157		211,716
	PBEsol ^[2]	13,030	3,855	4,097		205,76
	Experimental[46]	12,790	3,826	3,983		194,89
	PBEsol[12]	13,255	3,776	3,858		193,13
mp-776896 ^[1]	Este Trabalho	5,390	9,864	9,616		511,146

cálculo de energia de formação foi utilizada a expressão,

$$E_F = E_T - \mu_{Nb}n_{Nb} - \mu_O n_O, \quad (3.1)$$

onde E_T é a energia total da fase estudada, e μ_i e N_i são o potencial químico e o número de átomos de cada espécie envolvida (Nb e O). Valencia-Balvín et. al. [8] utilizaram a seguinte

expressão para o cálculo da energia de formação no seu trabalho,

$$\Delta H_F(Nb_2O_5^{fase}) = \frac{E(Nb_2O_5^{fase})}{z} - \left[2 \cdot E(Nb^{bcc}) + \frac{5}{2} E(O_2^{molecula}) \right], \quad (3.2)$$

onde z é o número de $Nb_2O_5^{fase}$ na célula unitária, $E(Nb^{bcc})$ é a energia por átomos da fase sólida BCC de nióbio e $E(O_2)$ é a energia da molécula de oxigênio.

Tabela 3.2: Energia de formação em eV das fases de Nb₂O₅ estudadas. Cálculos realizados com GGA/PBE.

fases	n_{Nb}	n_O	E_F	$\frac{E_F}{n_{Nb}+n_O}$	ΔH_F	ΔH^{rel}	Referência [12]
B	8	20	-76,0	-2,72	-19,01	0,00	-21,29
H	28	70	-264,5	-2,70	-18,89	0,12	-21,3
M	32	80	-301,6	-2,69	-18,85	0,16	-21,17
N	32	80	-302,9	-2,70	-18,93	0,08	-21,25
Z	4	10	-34,6	-2,41	-17,28	1,73	-19,09
R ^[78]	4	10	-37,85	-2,70	-18,93	0,08	-21,13
mp-776896 ^[79] ^[1]	8	20	-73,5	-2,63	-18,38	0,63	

A Tabela 3.2 juntamente com a Figura 3.4 apresenta os valores calculados para energia de formação usando as equações 3.1 e 3.2 acima. Nossos resultados mostram uma sequência de estabilidade das fases B, N-R, H, M, mp-776896 e Z. Onde as fases N e R apresentam o mesmo valor de energia de formação. A fase com maior estabilidade é a fase B, segundo nossos cálculos. Importante notar o valor da energia de formação obtida para para fase H. Resultados experimentais para entalpia de formação da fase H dão $E_F = -19,67$ eV [8, 80] (usando equação 3.1). Nossos resultados mostram uma diferença em relação ao resultado experimental de aproximadamente 4,0%. De maneira geral, para todas as fases, o erro absoluto em relação a esse único valor experimental encontrado está na faixa de 3,4% (fase B) à 12,2% (fase Z), enquanto o erro absoluto de Valencia et. al. [8] é de 8,2%. O que mostra que nossos resultados estão próximos aos resultados reportados tanto experimentalmente, quanto teoricamente, na literatura. No entanto, a sequência de estabilidade apresentada por Valencia et. al. [8] é diferente da nossa. Eles encontra a sequência H, B, N, T, M, R, T', P, TT, Z, respectivamente. Eles apresentam como mais estável, por uma diferença de 10 meV em relação a fase B, a fase H. Nossos resultados, contudo, mostram a fase B como mais estável com uma diferença de 0,12 eV em relação a fase H. A literatura descreve a fase H como termodinamicamente mais estável para temperaturas elevadas, enquanto a fase B pode surgir para temperaturas inferiores,

conforme apresentado no Capítulo 1. Sob pressão e à temperatura ambiente a fase B é sempre mais estável que a fase H e temos uma transição de fase B->H para 0.24 kbar [12]. Em contrapartida a fase Z possui um valor de entalpia muito distante da referência, indicando ser uma fase metaestável. Alguns fatores podem ter influenciado nas diferenças entre os cálculos

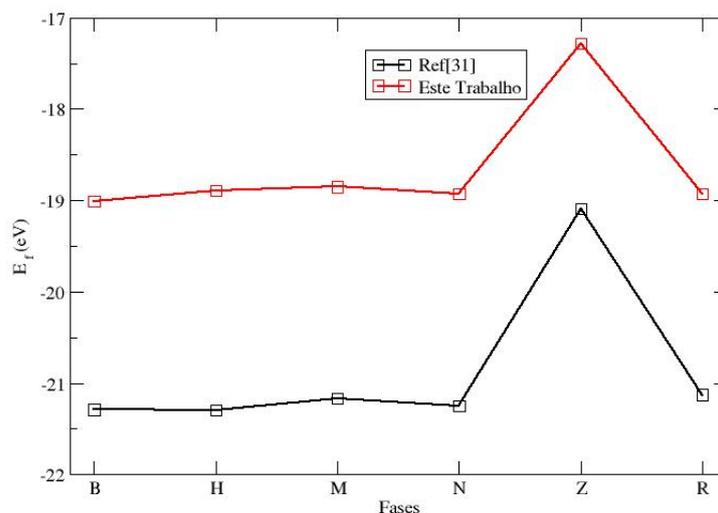


Figura 3.4: Gráfico comparativo entre as energias de formação calculadas por esse trabalho e por Valência *et. al*[12]

teóricos. Primeiramente o método de otimização da estrutura feito pela referência [12] consiste na construção de curvas de estado de energia (Energia x volume) para determinar os parâmetros cristalográficos do sistema. Neste trabalho, no entanto, usamos o algoritmo de minimização CG (gradiente conjugado) do SIESTA. Nesse caso, no processo de otimização, pode ser que alguns ângulos e posições atômicas sejam variadas de maneira inadequada resultando em estruturas de energia maior. Os cálculos dos potenciais químicos também podem influenciar nos resultados. E por fim, o potencial de troca e correlação e o método, na referência foi usado o potencial PBEsol/VASP/PAW enquanto no presente trabalho foram utilizados PBE/SIESTA.

3.2.2 Propriedades eletrônicas

Para caracterizar a estrutura eletrônica das fases puras, fizemos análises nas estruturas de bandas e nas densidade de estados projetadas (PDOS) do Nb_2O_5 . Como reportado na literatura o caráter de contribuições dos orbitais de átomos no PDOS está apresentado na Figura 3.5 para a maioria das fases. Neste resultado é importante observar a contribuição de cada orbital para as bandas de condução e de valência. Em todas as fases observa-se que o orbital p do oxigênio

é o que mais contribui para banda de valência e, no caso da banda de condução, observa-se a contribuição principal dos orbitais d do Nb.

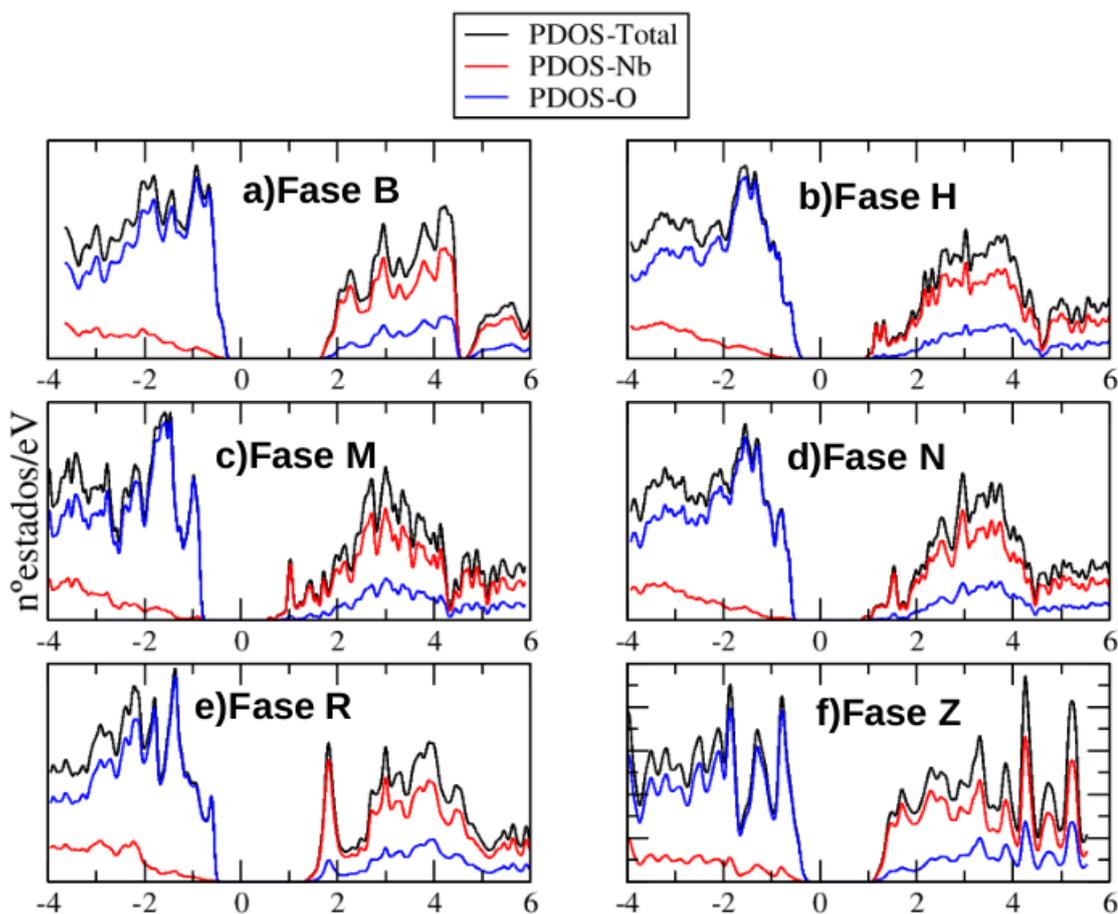


Figura 3.5: Densidade estados projetada das fases estudadas nesse trabalho.

Feita análise da densidade projetada de estados, observou-se uma possível hibridização entre os estados p do oxigênio com os estados d do nióbio. Baseado nessa discussão foi feita uma análise mais profunda nos níveis de energia das fase B e H, conforme demonstrado na 3.6, é possível notar que há contribuição tanto dos estado p do oxigênio na banda de condução, quanto dos estados d do nióbio na valência, em ambas fases avaliadas.

Como já revisado no Capítulo 1, o caráter semicondutor de gap indireto do Nb₂O₅ não muda de acordo com a fase, porém sua energia de gap varia de uma fase para outra conforme descrito por Nico et. al [3] e apresentado na Tabela 3.3. Os resultados obtidos das estruturas de bandas estão apresentados na Figura 3.7. Para plotarmos a estrutura de bandas usamos os caminhos na primeira Zona de Brillouin (ZB) sugeridas pelo site *Seek Path* [81]. Experimentalmente, a energia de *gap* varia entre 3,4 e 4,2 eV para nanopartículas de Nb₂O₅. Também já foi obtido um valor constante para o *gap* de 3,4 eV para diferentes fases (H, T, TT, e amorfo) [3]. Diferentes valores teóricos já foram reportados na literatura [5, 12, 82–84]. Os valores teóricos diferem

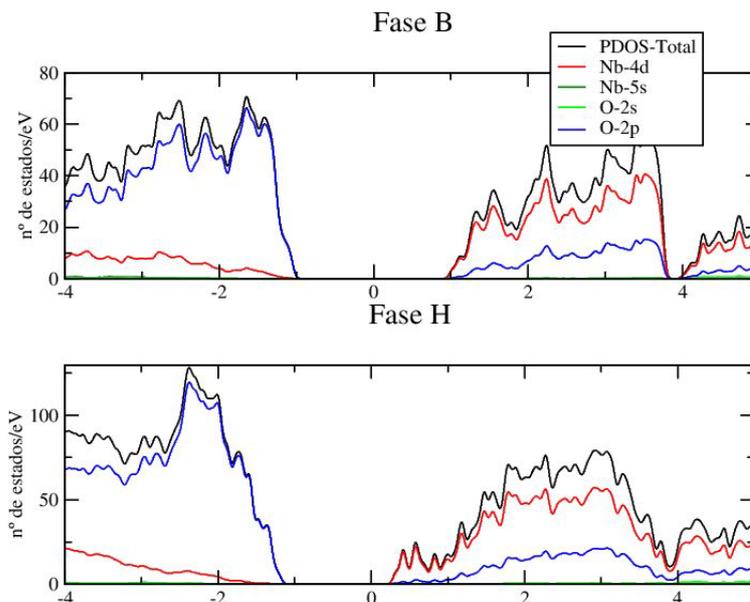


Figura 3.6: Densidade projetada de estado dos níveis mais profundos das fases B e H

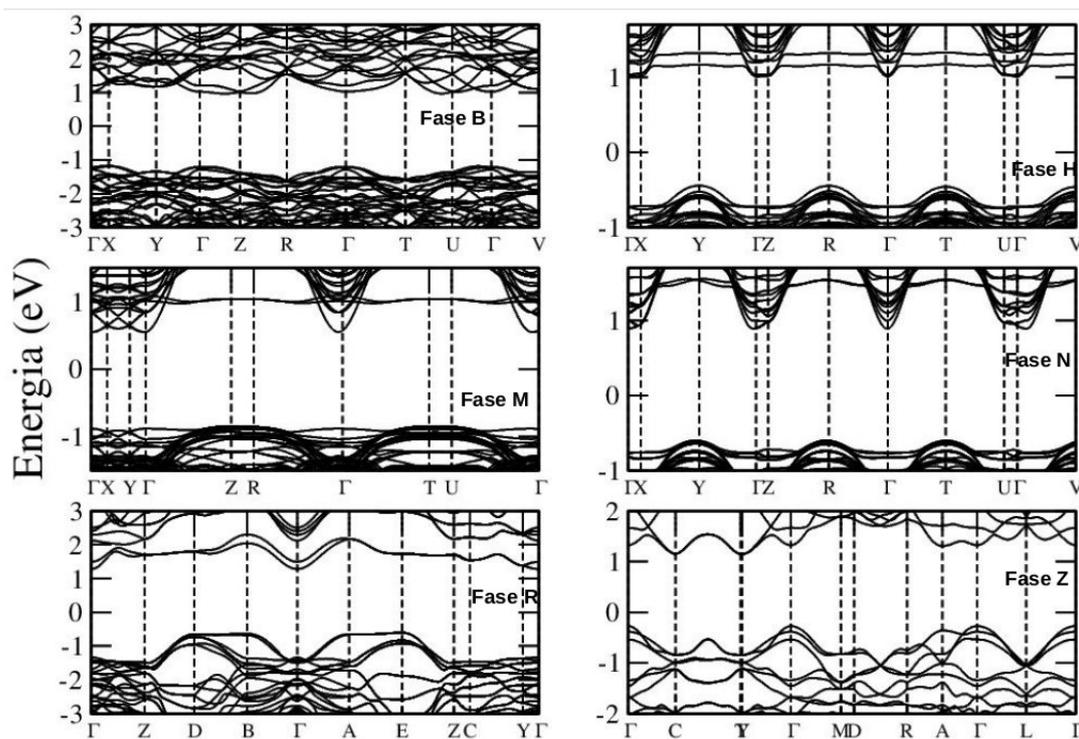


Figura 3.7: Estrutura de bandas das fases B, H, M, N, R e Z.

dos valores experimentais devido ao problema de subestimação de gap de funcionais como GGA/PBE e PBEsol conforme o que está demonstrado nos trabalhos das referências [85, 86]. Usando o programa WIEN2k [87] com o funcional PBE, eles obtiveram o gap de 2,8 eV para a fase B, uma diferença de aproximadamente 18% em relação à valores experimentais reportados (3,4 eV). Usando GGA/PBE+U, Pinto et. al. [5], obtiveram o valor de 2,1 eV para fase

T e 2,55 eV para fase B. O que resulta em um erro absoluto de aproximadamente 40 e 25%, respectivamente. Todos esses valores apresentam uma subestimação em relação ao valor experimental. É possível sempre melhorar o valor do gap usando métodos computacionais mais caros como os funcionais híbridos. Pérez-Walton et al. [7] conseguiram obter o valor de 4,1 eV, acima do valor experimental, para a fase B usando o funcional HSE06, com um erro absoluto de aproximadamente 20%.

Tabela 3.3: Valores de gap de energia reportados na literatura e neste trabalho para diferentes fases do Nb₂O₅ experimentalmente e teoricamente. As últimas colunas apresentam os resultados desse trabalho para os funcionais GGA/PBE e GGA/PBEsol com o programa SIESTA.

Fase	E _g (eV)	E _g (eV)	E _g (eV)	E _g (eV)
	Experimental ^c	Teórico	Este Trabalho ^f	Este Trabalho ^g
B		2,8 ^a , 2,67 ^d , 2,55 ^c	2,02	2,15
H	3,4	2,0 ^e	1,45	1,23
M	3,75	1,0 ^a	1,40	1,28
N			1,49	
Z			1,42	1,4
R		2,65 ^a	1,88	1,8
mp-776896 [79]			2,38	
T	3,4	2,1 ^b		
TT	3,4			
amorfo	3,4			

Ref. ^a (WIEN2k, PBE) [82], Ref. ^b (QE, GGA+U/PBE) [5], Ref. ^c [3], Ref. ^d (CASTEP, PBEsol) [83], Ref. ^e (CASTEP, GGA+U/PBE) [84], ^f (SIESTA, PBE), ^g (SIESTA, PBEsol)

Nossos resultados, estão de acordo com as estimativas apresentadas na literatura. A fase B apresenta uma diferença de aproximadamente 41%. A fase H, no entanto, chega a apresentar diferença de aproximadamente 57% no gap, enquanto a fase M 63%. Nossos cálculos utilizando o funcional PBEsol melhoram um pouco o cálculo da fase B por exemplo apresentou um diferença de 37%, mas em contrapartida aumentam a diferença de +3,5% para fase M e +6,5% para fase H. Embora a diferença seja grande a descrição qualitativa dos defeitos substitucionais, como de Co e Ni, ainda são viáveis [83].

Um fato interessante acontece quando olhamos para o gap óptico do material. A Figura 3.14 apresenta o cálculo da absorção para a fase pura e defeitos na fase B. O primeiro pico na absorção tem um pico em aproximadamente 2,58 eV. Isso significa que nem todas as menores transições que ocorrem na banda de valência-banda de condução serão permitidas. Similarmente, a fase H possui um gap óptico próximo de 2 eV. Esses resultados nos levanta uma questão im-

portante sobre a análise que deve ser feita no momento de comparação dos resultados teóricos com os experimentais. Uma vez que o método experimental usado para medição do gap pode ser importante para comparação.

3.3 Análise das fases de B e H dopados com átomos de Níquel e Cobalto

3.3.1 Introdução

Há bastante potencial de inovação e de controle das propriedades dos semicondutores no processo de dopagem das fases do pentóxido de nióbio e essa é uma discussão que já existe há algum tempo na literatura. O papel desse trabalho é contribuir com essa discussão com os resultados obtidos.

Falcomer *et al.* [42] realizaram o processo de dopagem da fase T-Nb₂O₅ com íons de Európio para estudo das propriedades fotoluminescentes. Stognei *et al.* [88] fazem a dopagem com Níquel sem especificar a fase para obtenção de propriedades eletrônicas e magnéticas, enquanto El-Shazly *et al.* [83] estuda teoricamente a dopagem da fase B-Nb₂O₅ com um defeito substitucional do oxigênio por Flúor. Neste caso, a dopagem transforma o B-Nb₂O₅ em um semicondutor degenerado do tipo n. O processo de dopagem em óxido, seja em defeitos substitucionais no oxigênio ou nos metais de transição, parece ser uma rota importante para modulação das propriedades desses materiais.

Nessa seção iremos apresentar os resultados parciais de defeitos substitucionais dos átomos Nb por átomos de Co e Ni em algumas fases do Nb₂O₅. O Cobalto é um excelente suporte para catálise e acrescenta boas propriedades eletrônicas ao material [89], enquanto o Níquel tem um baixo custo e atividade catalítica parecida a de alguns metais nobres e semelhante ao Cobalto modifica as propriedades eletrônicas do Nb₂O₅ [90], conforme será discutido nas próximas seções. Além disso, como apresentado na introdução do trabalho, Silva *et. al.* estudaram a presença desses átomos nesses materiais [22, 25].

Inicialmente os resultados experimentais de Silva *et. al.* indicavam uma dopagem com esses átomos de cerca de 5%. Nessa concentração é necessário o uso de supercélulas para o estudo do defeito aproximadamente isolado. Algumas fases do Nb₂O₅, no entanto, possuem muitos átomos e dificultam esse processo de isolamento do defeito substitucional. Assim, nesse trabalho, tentamos aliar o que é viável computacionalmente do ponto de vista de recursos computacionais que nosso grupo de pesquisa possui. As supercélulas utilizadas nos cálculos estão apresentadas na Figura 3.8. Os valores dos parâmetros de rede e volume de célula são apresentados na tabela 3.2. É esperado que a construção da supercélula ajude a isolar o defeito, melhorando a compreensão do comportamento do átomo substitucional na estrutura, em relação a sua ligação

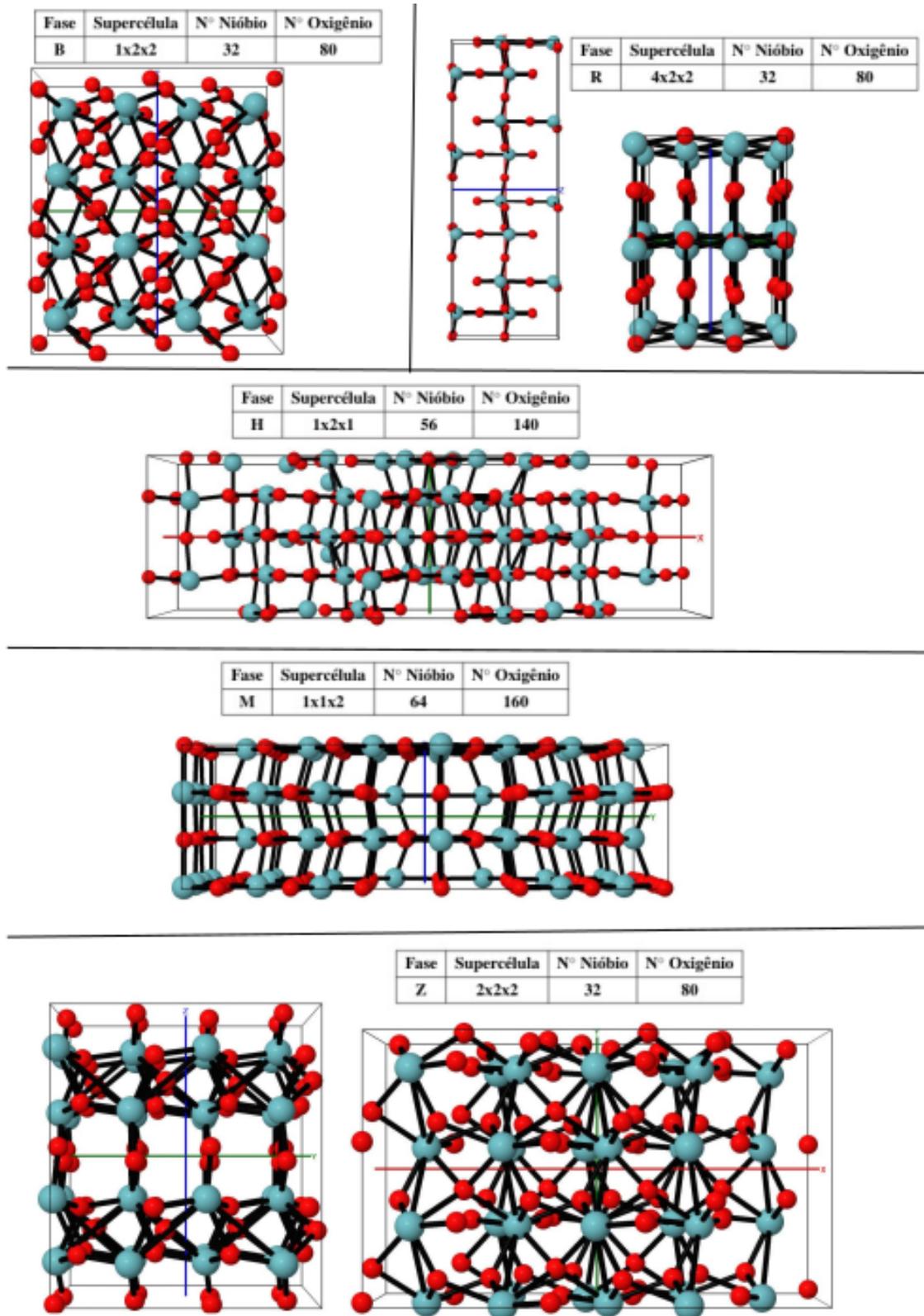


Figura 3.8: Estruturas projetadas em supercélulas, com a quantidade de átomos.

com os oxigênios e qual a contribuição na estrutura de bandas, essa investigação será feita nas próximas seções por meio da densidade estados local.

3.3.2 Propriedades estruturais e energéticas dos defeitos substitucionais

A Figura 3.9 apresenta a geometria dos defeitos substitucionais de Co (em cima) Ni (no meio) comparado com o caso puro (na parte de baixo) da fase H. A tabela ao lado de cada geometria apresenta as distâncias de ligação para os oxigênios primeiros vizinhos. Em geral, há uma diminuição no comprimento das ligações quando se troca o Nb por Co ou Ni. Para o O₃₂ (o índice indica qual átomo da rede está sendo analisado) temos uma variação de aproximadamente 20% para o Ni e 17% para o Co. Em seguida, o O₆₂ apresenta uma variação de aproximadamente 14% e 15% para o Ni e Co, respectivamente. Depois dessas temos encurtamentos abaixo de 4%.

Similarmente à fase H, a fase B, apresentada na Figura 3.10 também apresenta uma diminuição no comprimento das ligações dos com os átomos de oxigênios, primeiros vizinhos do defeito. Os átomos O₁₅, O₄₅ e O₅₀ são os que apresentam a maior variação de comprimento entre 10 e 15%. Os outros átomos apresentam variações entre 1 e 4%.

Os resultados para dopagem Nb₂O₅ não introduzem variações muito bruscas na geometria do material. Para uma dopagem de 5% o custo energético pode ser aceitável.

A energia de formação do defeito foi calculada usando a seguinte expressão:

$$E_{form} = E_{cell} - E_{puro} + \mu_{Nb} - \mu_M, \quad (3.3)$$

onde E_{cell} e E_{puro} são as energias totais da supercélula que inclui os defeitos e o caso puro, respectivamente. μ_{Nb} é o potencial químico calculado a partir da energia total por átomo do cristal BCC de Nb e μ_M é o potencial químico do átomo de Cobalto ou Níquel, calculado a partir de suas fases estáveis [91, 92]. A Tabela 3.4 apresenta os dados calculados da energia de formação. Inicialmente discutiremos a fase B, H, M. A fase Z por ser a menos estável e ser formada em temperaturas mais altas discutiremos no fim. Olhando para os defeitos substitucionais de Ni e Co é possível ver para as três fases apontadas que a que tem a menor energia de formação do defeito é a fase M. Para o Ni, a fase B e H possuem uma energia de 0,65 eV e 76 meV acima da M, respectivamente. Já para o caso de defeitos substitucionais de Co a diferença é um pouco maior. A fase H fica aproximadamente 1,1 eV acima da M enquanto a fase B fica 0,98 eV. Na Tabela também apresentamos os resultados para fase Z com energia de formação negativa. Apesar de parecer um resultado animador, por se tratar de uma fase pouco estável, a fase Z apresenta uma distorção muito grande com a inserção dos defeitos substitucionais. Isso dá a entender que houve, na verdade, uma mudança de fase do Nb₂O₅, e, portanto, a utilização da fase Z original como referência fica prejudicada. A Figura 3.11 ilustra esse efeito. No caso do defeito substitucional de Ni o cálculo foi feito utilizando os parâmetros de redes fixos do caso puro devido à problemas de convergência com cálculos com célula variável. Nesse caso ficamos com o Tensor de Stress (Voigt) em kbar:((-34,61),(-19,94), (9,70), (8,18), (2,78), (-1,32)). Esses valores são um pouco acima do valor de padrão de referência do SIESTA (<1GPa), o

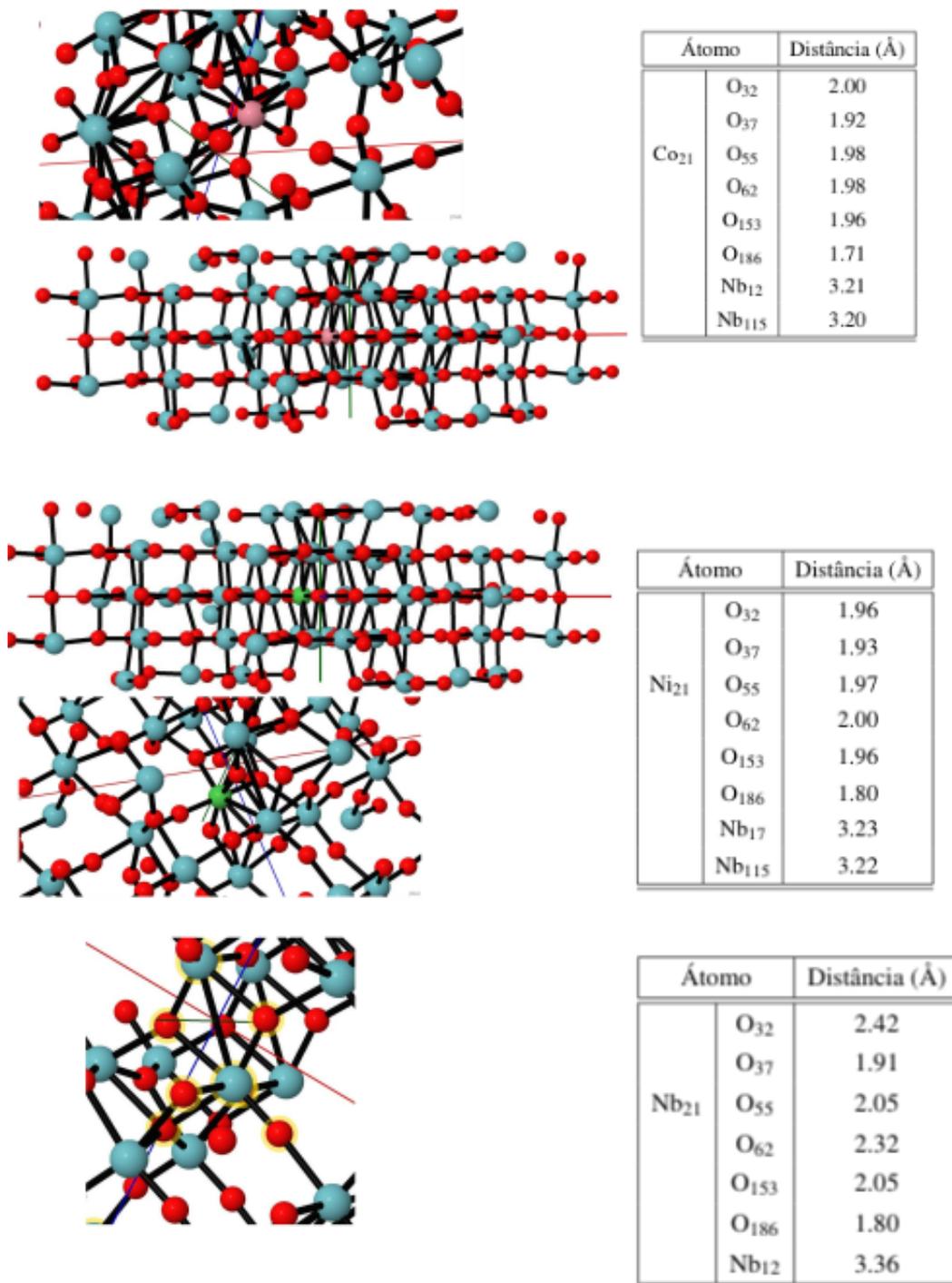


Figura 3.9: Estrutura da fase H com átomos dopantes e as distâncias entre as ligações do átomo que foi substituído, no topo temos a dopagem com Cobalto, no meio com Níquel e por último o caso puro.

que indica que com a inserção do defeito precisamos de uma relaxação dos vetores de rede. No caso do defeito do Co usamos um cálculo com célula variável. Contudo, como podemos ver na figura, a geometria da estrutura muda completamente.

Nesta seção foi possível ver o custo energético dos defeitos substitucionais em diferentes

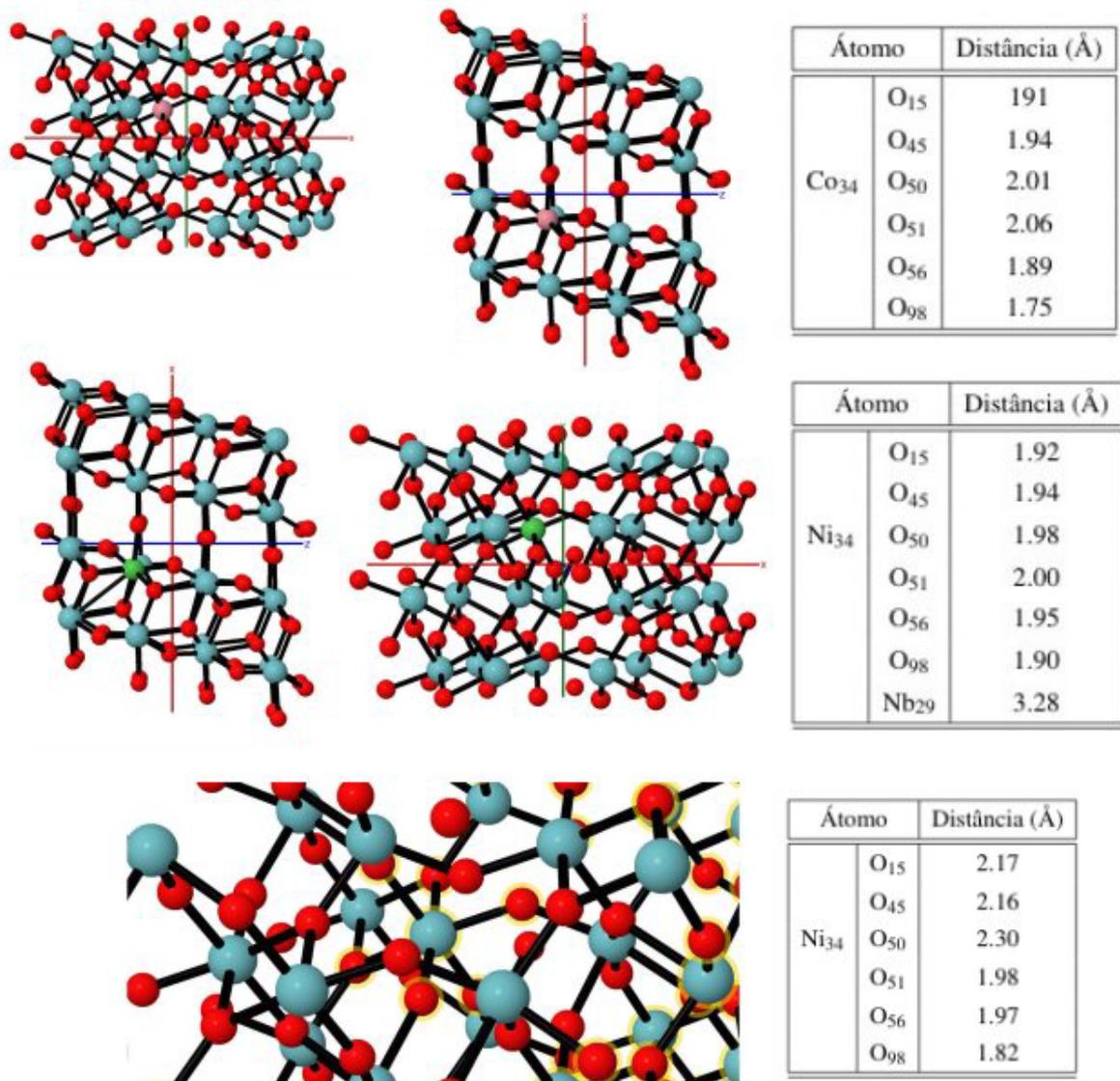


Figura 3.10: Estrutura da fase B com átomos dopantes e as distâncias entre as ligações do átomo que foi substituído, no topo temos a dopagem com Cobalto, no meio com Níquel e por último o caso puro.

fases da nióbia bem como aspectos relacionados à sua estrutura. Ainda é preciso fazer essa análise para algumas outras fases e estabelecer uma interpretação física plausível para as diferenças nos valores de energia de formação. Algumas fases possuem diferentes coordenações para o Nb e, portanto, a inserção dos defeitos pode resultar em diferentes fenomenologias. Nas fases B, H e M, os defeitos apresentam deformações estruturais pequenas, mas ainda assim possuem um custo energética elevado. É possível que no processo de síntese do material esse custo seja superado. Na próxima seção discutiremos a estrutura eletrônica dos defeitos nessas fases.

Tabela 3.4: Energia de formação de defeitos. Os potenciais químicos usados foram: $\mu_{Nb} = -160,71$ eV, $\mu_O = -444,80$ eV, $\mu_{Ni} = -978,66$ eV, $\mu_{Co} = -721,28$ eV.

Fases	E_F (eV)	E_{form} (eV)
B	-304,1	0,0
B_{Ni}	-294,7	9,5
B_{Co}	-295,9	8,2
H	-528,8	0,0
H_{Ni}	-519,9	8,9
H_{Co}	-520,5	8,3
M	-603,1	0,0
M_{Ni}	-594,3	8,8
M_{Co}	-595,8	7,2
Z	-276,4	0,0
Z_{Ni}	-279,3	-5,2
Z_{Co}	-286,1	-9,7

3.3.3 Propriedades Eletrônicas e Ópticas dos defeitos substitucionais

Nesta seção discutiremos as alterações nas propriedades eletrônicas, com vista na estrutura de bandas e densidade de estados, e nas propriedades ópticas, olhando para a parte imaginária da função dielétrica (absorção), nas fases B e H do Nb_2O_5 devido aos defeitos substitucionais. Nesta parte do projeto nossos cálculos foram realizados com o funcional GGA/PBE, como descritos na metodologia, considerando a polarização de spin. Consideramos importante a polarização de spin para o correto tratamento de impurezas em semicondutores.

A Figura 3.12 apresenta os resultados para estrutura de bandas para a fase B com e sem os defeitos e sem levar em consideração a polarização de spin, fato que será discutido posteriormente. Na Figura 3.12 (b) é apresentado o caminho tomado na primeira zona de Brillouin. Temos, nestes casos, estruturas de bandas da supercélula do material, uma vez que este está repetido como mencionado anteriormente.

Os defeitos substitucionais de Co introduzem dois estados doadores desocupados no meio do gap (próximo a 1,5eV e 1,75eV, respectivamente), além de estados cruzando o nível de Fermi, como pode ser visto na Figura 3.12. A PDOS apresentada na Figura 3.17 mostra que esses estados estão localizados principalmente no Cobalto, mas com contribuições também vindo da hibridização com o Oxigênio e Nb. Esses estados de defeitos podem ser opticamente ativos, como mostra a Figura 3.14 (a). É possível ver na figura que o Cobalto introduz picos na região

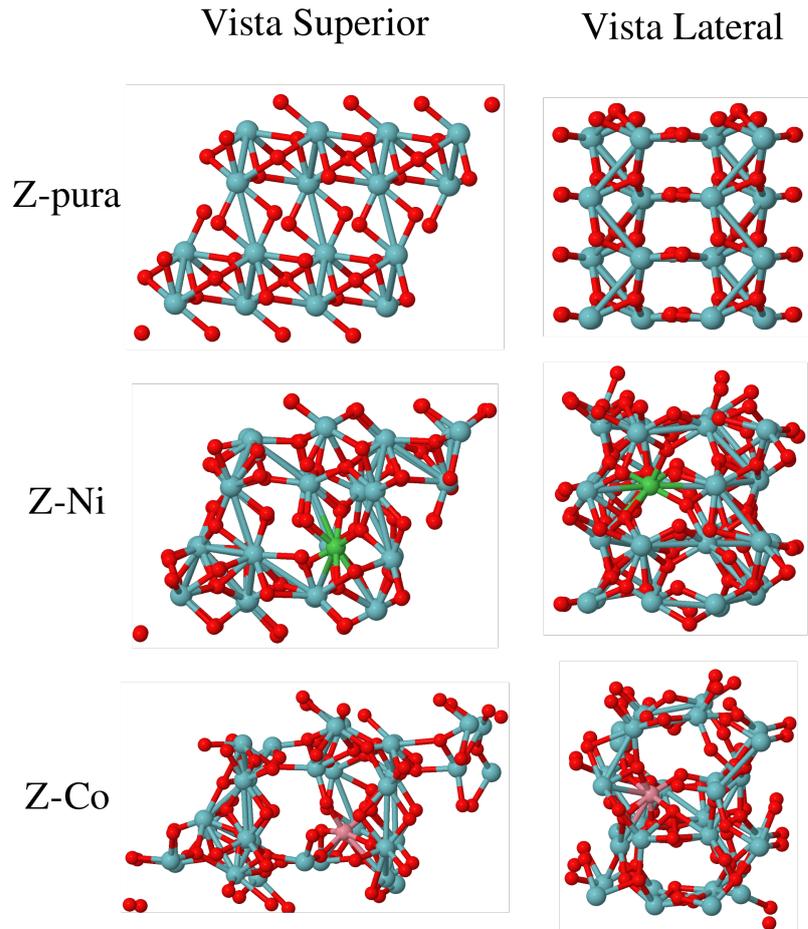


Figura 3.11: Geometria da supecélula da fase Z relaxada com e sem os defeitos substitucionais. No caso do defeito substitucional de Ni o cálculo foi feito utilizando os parâmetros de redes fixos do caso puro. No caso do defeito do Co usamos um cálculos com célula variável.

do visível e ultravioleta e indo para o infravermelho. Defeitos opticamente ativos podem ser importantes para caracterização do material quanto a presença de impurezas específicas.

Uma fenomenologia similar acontece para o átomos de Ni, contudo, os estados doadores agora surgem próximo à 1 eV. Neste caso também temos estados cruzando o nível de Fermi. A PDOS apresentada na Figura 3.17 (b) mostra que os estados que cruzam o nível de Fermi tem pouca contribuição dos átomos da impureza, mas os estados próximos à 1 eV mostram uma contribuição maior dos átomos de Ni com uma hibridização com os átomos ao seu redor de oxigênio e Nb. No caso do Ni a absorção apresentada na Figura 3.14 (a) também mostra elementos de matriz diferentes de zero para transições entre defeitos dentro do gap do Nb_2O_5 , tendo uma contribuição maior que o Co para a faixa de 1 à 2 eV.

Nos dois casos das impurezas para a fase B o comportamento é do Nb_2O_5 é de um semicondutor degenerado, pois há superposição do nível de Fermi com a banda de valência [93]. Tal efeito pode ser alterado em um cálculo com polarização de spin por conta da quebra de degenerescência dos estados próximo ao nível de Fermi.

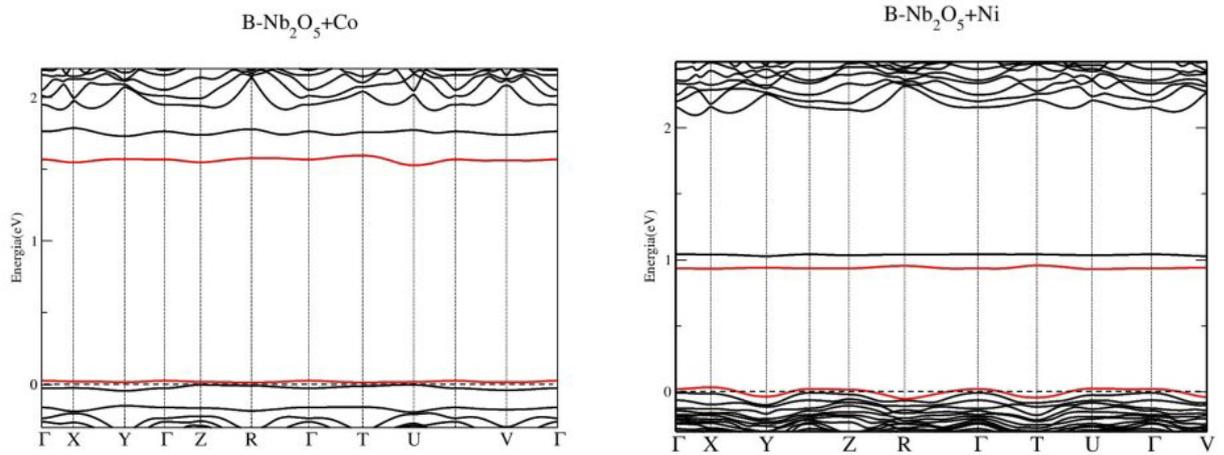


Figura 3.12: Estrutura de bandas da fase B dopada com Cobalto e Níquel, com Nível de Fermi deslocado para o 0 eV, as linhas vermelhas indicam o último nível ocupado e o primeiro nível desocupado.

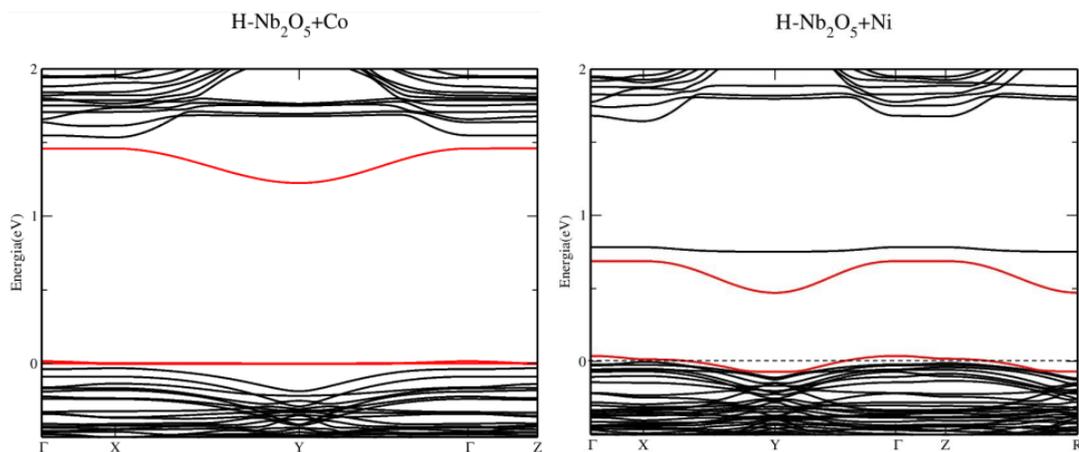


Figura 3.13: Estrutura de bandas da fase H dopada com Cobalto e Níquel, com Nível de Fermi deslocado para o 0 eV, as linhas vermelhas indicam o último nível ocupado e o primeiro nível desocupado.

A Figura 3.13 mostra a estrutura de bandas para a fase H nos casos puros, dopados com Ni e Co. Os resultados são parecidos com os da fase B. Para o caso do Ni estados desocupados doadores de hibridização Ni/O surgem entre 0,5 e 1,0 eV. Já para o caso do Co, os estados surgem entre 1,0 e 1,5 eV. Nos dois casos temos um semiconductor degenerado com estados cruzando o nível de Fermi. No caso do Ni os estados que passam em E_F possuem pouca contribuição do Ni, diferentemente para o caso do Cobalto, que mostra um estado com hibridização com Co/O cruzando o E_F . É interessante notar que a absorção para a fase H apresenta uma força de oscilador um pouco menos intensa do que para fase B, como mostra a Figura 3.14. As contribuições mais relevantes surgem para o caso do Ni na faixa de 1 à 2 eV dentro de uma parte do visível. Nota-se que por conta do tamanho da supercélula da fase H o defeito não fica isolado completamente conforme demonstrado no LDOS de um dos estados localizados na Figura 3.15. É possível notar uma linha de defeitos de Ni em uma das direções.

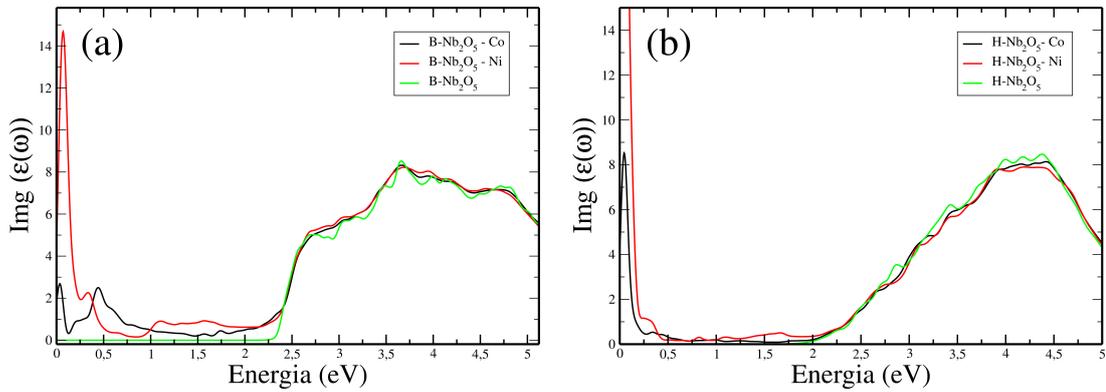


Figura 3.14: Cálculos de absorção das fases B e H com e sem defeitos de Co e Ni.

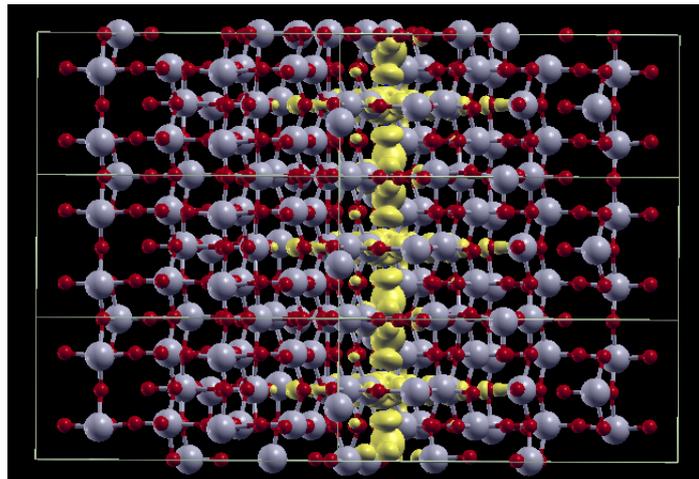


Figura 3.15: Densidade Local de Estados na faixa energética -6.20eV até -5.80eV da fase H- Nb_2O_5 dopada com Níquel.

3.3.4 Propriedades Eletrônicas e Ópticas dos defeitos substitucionais com polarização de Spin

O correto tratamento para cálculos de defeitos substitucionais é aquele em que consideramos a polarização de spin nos cálculos. Devido a diferença de elétrons de valência (Nb: $4d^4 5s^1$, Co: $3d^7 4s^2$ e Ni: $3d^8 4s^2$) teremos o surgimento de elétrons desemparelhados na estrutura. Isso pode ter um efeito importante na energia, geometria e nas propriedades eletrônicas das estruturas. Dessa forma, os cálculos apresentados na seção anterior servirão como base para, inclusive, uma análise de estabilidade quando a consideração ou não da polarização de spin nos cálculos.

Uma análise energética mostra que a maioria dos casos com polarização de spin possui energia menor que o caso sem polarização de spin. Para as fases testadas com dopagem de Cobalto as diferenças de energia são sempre negativas e maiores que -1eV com a maior diferença surgindo para a fase H de -1.63 eV. Para a dopagem de Co a polarização de spin é igual a 6, em unidades do spin do elétron, para todas as fases. Por outro lado, para a dopagem com Ni, a fase H mostra uma maior estabilidade para o caso sem polarização de spin por aproximadamente 60meV, enquanto a fase B mostra uma maior estabilidade, por aproximadamente 150 meV, quando a estrutura apresenta uma polarização de spin igual a 1.

Tabela 3.5: Diferenças de energia (eV) entre cálculos para os defeitos com e sem polarização de spin. O sinal negativo mostra que o caso com polarização de spin é mais estável. Para cada caso o valor momento de spin é apresentado em unidades do spin do elétron 1/2.

fase	ΔE_{Co}	Spin	ΔE_{Ni}	Spin
H	-1,63	5,98	0,06	0,94
B	-1,35	6,00	-0,15	1,00
M	-1,14	6,00		

A análise com acoplamento de spin traz uma discussão mais enriquecedora do que com spin zero, pois é possível observar a contribuição das componentes de spin nos estados criados devido a presença de defeitos. No caso dessas fases estudadas, conforme demonstrado pela Fig. 3.16, a dopagem do Cobalto cria estados acima do nível de Fermi apenas das componentes down de spin, enquanto a dopagem com Níquel cria estados tanto pela componente de spin up quando down. É possível observar para a fase B dopada com Co que as bandas que cruzavam o nível de Fermi no caso com degenerescência de spin agora não cruzam mais. A polarização de spin faz gera o split das bandas e faz surgir um gap no material de aproximadamente 0,3 eV com uma banda de defeito logo acima do nível de Fermi. Esse mesmo fenômeno acontece para a fase B dopada com Ni, abrindo um gap de 0,6 eV. Por outro lado, as fases H e M ainda mantêm estados cruzando o nível de Fermi, mesmo quando se considera a polarização de spin.

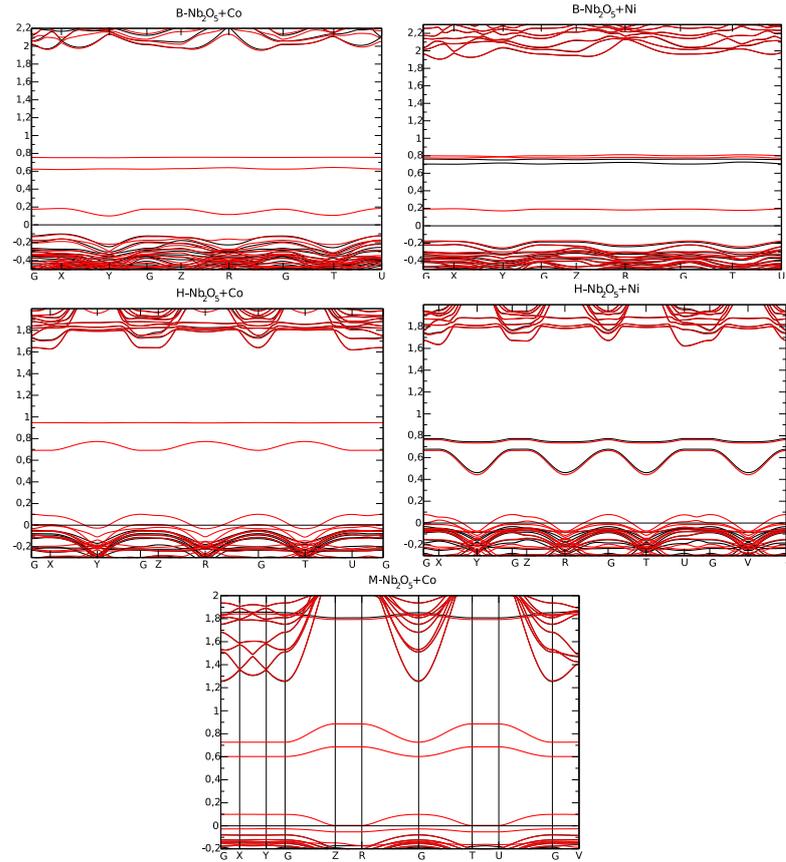


Figura 3.16: Estrutura de bandas com polarização de spin. Linhas pretas representam spin up e linhas vermelhas representam spin down. A linha tracejada representa o nível de Fermi transladado para 0 eV.

Quando analisamos os gráficos da densidade de estados projetada, na Fig. 3.17, a conclusão do parágrafo anterior fica mais clara. A polarização de spin fica evidente para todas as fases. A PDOS da fase B dopada com Co, por exemplo, que possui spin = 6 mostra que apenas estados de spin down participam dessa polarização. Um fenômeno semelhante acontece para a dopagem com Ni e para as outras fases. Além disso é possível observar que a criação dos novos estados ocorrem pela hibridização entre os átomos de Cobalto e Níquel com átomos de Oxigênio, nos casos onde a dopagem é feita com Cobalto não há evidenciado no gráfico participação na criação de novos estados, porém a participação do mesmo está presente, mesmo que mínima, quando a dopagem é feita com Níquel.

No que diz respeito a transições ópticas, a Fig. 3.18 apresenta como os resultados da absorção óptica no material mudam por componente de spin. É possível notar que os estados de defeitos, advindos da componente de spin down para os Co e Ni, nas fases B, M e H são opticamente ativos. Na fase B, com dopagem de Níquel, as transições possíveis são observadas na faixa que inicia em 0,2 eV até 1,5 eV com uma predominância um pouco maior do spin Down. Da mesma forma, para as fases B e M dopadas com Cobalto, as transições possíveis estão em

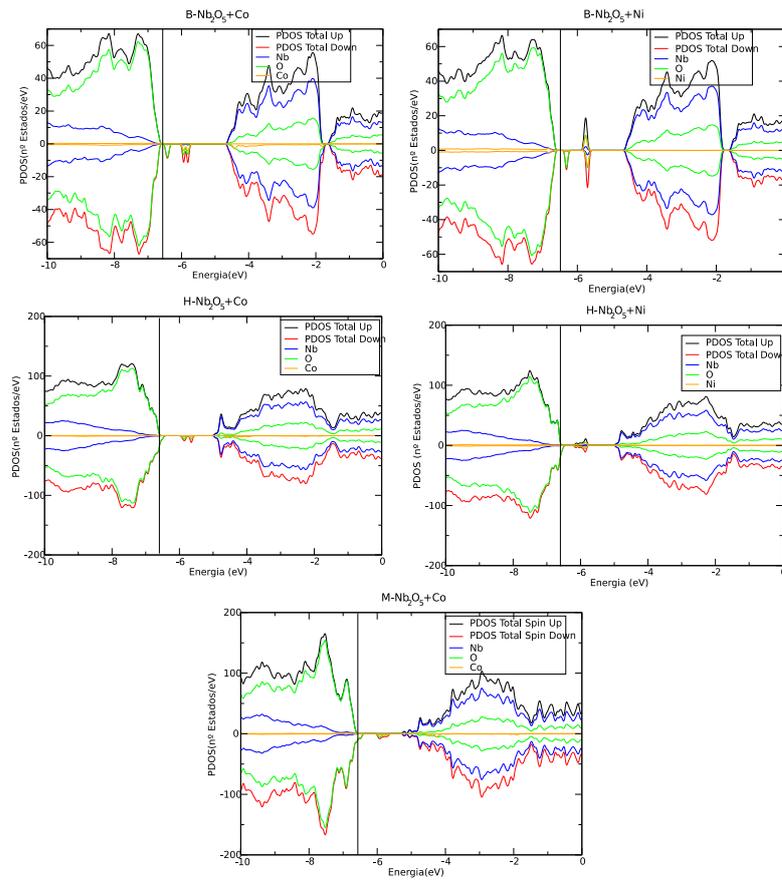


Figura 3.17: Densidade projetada de estados com polarização de spin. A linha tracejada representa a o nível de Fermi de cada um adas fases.

uma faixa de energia semelhante entre 0,2 eV a 1,5 eV. As transições da componente de spin Up surgem a partir de 1,5, 0,8 e 2,25eV na fase M, B_{Ni} e B_{Co} . A fase H, por possuir estados cruzando o nível de Fermi, apresenta um pico pronunciado para energia 0eV e, para ambas componentes de spin, começa a absorver depois de 2eV, com defeito de Ni. Dessa forma, esses resultados mostram que os estados que surgem e foram apresentados na estrutura de bandas e na densidade projetada de estados devido aos defeitos permitem transições ópticas que antes não estavam presentes no material.

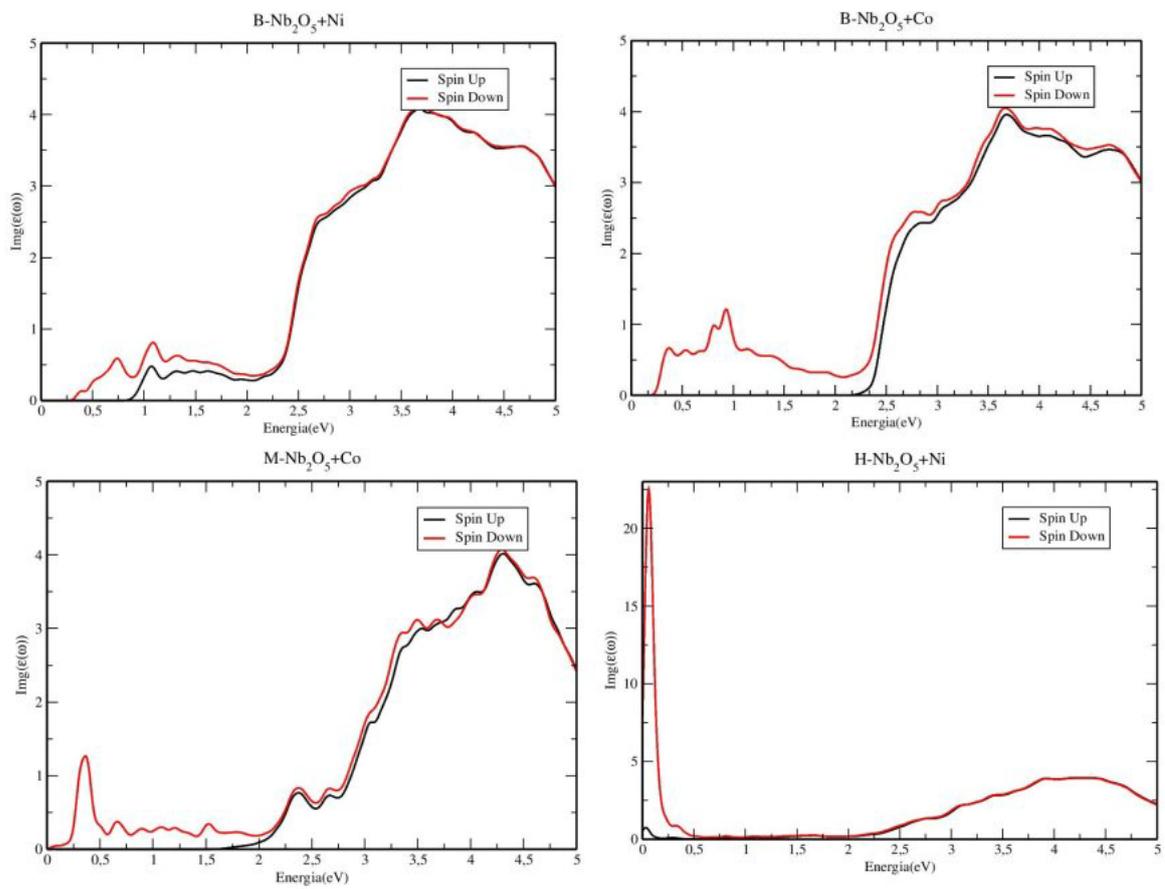


Figura 3.18: Parte imaginária das função dielétrica com polarização de spin.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

*Escrevo sem pensar, tudo o que o meu inconsciente grita.
Penso depois: não só para corrigir, mas para justificar o
que escrevi.*

—MÁRIO DE ANDRADE

4.1 Conclusões

Neste trabalho, utilizamos a teoria do funcional da densidade como implementado no código SIESTA para estudar o efeito de dopagem em diferentes fases de Nb_2O_5 com impurezas de átomos de Cobalto e Níquel. As dopagens foram motivadas por experimentos de síntese desses materiais. No processo do estudo, realizamos uma revisão bibliográfica extensa sobre as diferentes fases do Nb_2O_5 e estudamos com DFT aspectos energéticos e estruturais que nos permitiram comparar com dados da literatura. Nossos resultados mostram razoável acordo com dados experimentais e teóricos já reportados na literatura para esses materiais puros. Também foi possível discutir aspectos relacionados à estrutura eletrônica das fases puras do Nb_2O_5 . Descrevemos o caráter semicondutor de gap indireto do material e comparamos nossos resultados de cálculos de gap com os já reportados na literatura para resultados experimentais e teóricos. Também discutimos os aspectos relacionadas à absorção desses materiais e encontramos um gap óptico diferente do eletrônico, indicando que uma transição topo da banda de valência para o fundo da banda de condução pode não ser permitido. Para fase B, o gap salta de 2,15 eV para 2,55 eV, se consideramos o primeiro pico mais intenso do espectro de absorção. Por fim estudamos as propriedades energéticas, estruturais, eletrônicas e ópticas das impurezas substitucionais de Ni e Co. Vimos que os defeitos possuem energias de formação elevadas. Esse resultado pode ser explicado uma vez que os átomos possuem elétrons de valência diferentes ($\text{Nb}:4d^4 5s^1$, $\text{Co}:3d^7 4s^2$ e $\text{Ni}:3d^8 4s^2$). As impurezas possuem mais elétrons na camada de valência que o Nb e isso pode levar à um custo elevado na energia de formação. Também vimos que na fase Z essas impurezas introduzem grandes deformações na rede. A inserção das impurezas no Nb_2O_5 faz surgir estados doadores no meio da gap e estados aceitadores cruzando o nível de Fermi, tornando o Nb_2O_5 um semicondutor degenerado. Isso tem alterações importantes na absorção do material levando a surgir absorção na faixa de 0 a 2 eV, que na fase pura não existia.

As características semicondutoras do material são um objeto de grande importância nesse trabalho, pois devido a diversidade polimórfica a quantidade de trabalhos ainda é baixa. A descrição do material por meio da Teoria do Funcional da Densidade foi uma rota muito útil pois os resultados teóricos são em diversos aspectos muito semelhantes a literatura para os funcionais utilizados GGA/(PBE e PBEsol). Por fim, a introdução de impurezas em semicondutores pode ser usadas de diversas maneiras como na melhora da condutividade elétrica, aumento da resistência mecânica, aumento da resistência a corrosão, etc. O que mostra que esse tipo de estudo pode ser o caminho de aplicação do Nb_2O_5 em outras campos da área de materiais.

4.2 Perspectivas

A investigação para o pentóxido de nióbio tem se mostrado bastante ampla, inicialmente pela quantidade de fases em que o material se apresenta na literatura, no trabalho foram citadas as fases encontrada experimentalmente no entanto ainda existem fases que são encontradas em bancos de dados cristalográficos. A continuação do trabalho possui algumas perspectivas relevantes, como avaliar a dopagem de outras fases, considerando que esse processo se tornou inviável devido ao tamanho das células necessitando de um grande custo computacional, porém com mais tempo essa investigação pode ser feita.

Outro ponto importante é avaliar a dopagem com outros materiais, no presente trabalho foram citados dopagem com átomos de Ferro e Európio no lugar do Nióbio, também tivemos a oportunidade de encontrar a dopagem com Flúor no lugar do Oxigênio que gerou alterações positivas nas propriedades semicondutoras, considerando que o material seria povoado por buracos.

Para finalizar temos o objetivo de aumentar a concentração de dopantes no material alterando assim sua natureza, descrevendo melhor um semicondutor degenerado, com propriedades muito semelhantes a de um metal.

Bibliografia

- [1] Terra brasilis didáticos. <https://terrabrasilisdidaticos.com.br/produto/columbita-3/>. acessado em 18/03/2013.
- [2] Maria Ziolk. Niobium-containing catalysts—the state of the art. *Catalysis Today*, 78(1-4):47–64, 2003.
- [3] Claudio Nico, T Monteiro, and Manuel PF Graça. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. *Progress in Materials Science*, 80:1–37, 2016.
- [4] Izabela Nowak and Maria Ziolk. Niobium compounds: preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. *Chemical Reviews*, 99(12):3603–3624, 1999.
- [5] Mirele B Pinto, Antonio Lenito Soares Jr, Andy Mella Orellana, Helio A Duarte, and Heitor A De Abreu. Structural, electronic, and thermodynamic properties of the t and b phases of niobia: first-principle calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 121(12):2399–2409, 2017.
- [6] Harald Schäfer, R Gruehn, and F Schulte. The modifications of niobium pentoxide. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 5(1):40–52, 1966.
- [7] Santiago Pérez-Walton, Camilo Valencia-Balvín, Gustavo M Dalpian, and Jorge M Osorio-Guillén. Electronic, dielectric, and optical properties of the b phase of niobium pentoxide and tantalum pentoxide by first-principles calculations. *physica status solidi (b)*, 250(8):1644–1650, 2013.
- [8] Camilo Valencia-Balvín, Santiago Pérez-Walton, and Jorge Osorio-Guillén. Un estudio teórico de la estructura electrónica y las propiedades dieléctricas de b-nb₂o₅. *Tecnológicas*, (27):103–117, 2011.
- [9] Sahil Dhawan, Tanuj Dhawan, and Agnikumar G Vedeshwar. Growth of nb₂o₅ quantum dots by physical vapor deposition. *Materials letters*, 126:32–35, 2014.
- [10] MRN Soares, S Leite, C Nico, M Peres, AJS Fernandes, MPF Graça, M Matos, R Monteiro, T Monteiro, and FM Costa. Effect of processing method on physical properties of nb₂o₅. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(4):501–506, 2011.

- [11] Friedhelm Bechstedt. *Many-body approach to electronic excitations*. Springer, 2016.
- [12] C Valencia-Balvín, S Pérez-Walton, GM Dalpian, and JM Osorio-Guillén. First-principles equation of state and phase stability of niobium pentoxide. *Computational materials science*, 81:133–140, 2014.
- [13] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996.
- [14] John P. Perdew, Adrienn Ruzsinszky, Gábor I. Csonka, Oleg A. Vydrov, Gustavo E. Scuseria, Lucian A. Constantin, Xiaolan Zhou, and Kieron Burke. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 100:136406, Apr 2008.
- [15] William P Griffith and Peter JT Morris. Charles hatchett frs (1765-1847), chemist and discoverer of niobium. *Notes and Records of the Royal Society of London*, 57(3):299–316, 2003.
- [16] José Maria Gonçalves Lima. Relatório técnico 20–perfil da mineração do nióbio. *Projeto de Assistência Técnica ao setor de Energia, Ministério de Minas e Energia–MME*, 2010.
- [17] DNPM-Sumário Mineral. Ministério de minas e energia. *Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) V*, 14, 1999.
- [18] David R Lide. *CRC handbook of chemistry and physics*, volume 85. CRC press, 2004.
- [19] Zhe Cheng, Alex Weidenbach, Tianli Feng, M. Brooks Tellekamp, Sebastian Howard, Matthew J. Wahila, Bill Zivasatienraj, Brian Foley, Sokrates T. Pantelides, Louis F. J. Piper, William Doolittle, and Samuel Graham. Diffusion-driven ultralow thermal conductivity in amorphous Nb₂O₅ thin films. *Phys. Rev. Materials*, 3:025002, Feb 2019.
- [20] Jong Woung Kim, Veronica Augustyn, and Bruce Dunn. The effect of crystallinity on the rapid pseudocapacitive response of nb₂o₅. *Advanced Energy Materials*, 2(1):141–148, 2012.
- [21] M. V. Reddy, G. V. Subba Rao, and B. V. R. Chowdari. Metal oxides and oxysalts as anode materials for li ion batteries. *Chemical Reviews*, 113(7):5364–5457, 2013. PMID: 23548181.
- [22] Iza F.B. Silva, Amanda R. Martins, Klaus Krambrock, Marcelo G. Rosmaninho, Ildefonso Binatti, and Flávia C.C. Moura. Understanding photocatalytic activity and mechanism of nickel-modified niobium mesoporous nanomaterials. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 388:112168, 2020.

- [23] Osmando F Lopes, Vagner R de Mendonça, Fernando BF Silva, Elaine C Paris, and Caue Ribeiro. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb_2O_5 e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. *Química Nova*, 38:106–117, 2015.
- [24] Fatemeh Hashemzadeh, Ali Gaffarinejad, and Rahmatollah Rahimi. Porous p-nio/n- Nb_2O_5 nanocomposites prepared by an eisa route with enhanced photocatalytic activity in simultaneous Cr(VI) reduction and methyl orange decolorization under visible light irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 286:64–74, 2015.
- [25] Iza Fonte Boa e Silva. NANOMATERIAIS MESOPOROSOS A BASE DE ÓXIDO DE NIÓBIO (V) MODIFICADO E SUAS APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS EM FOTOCATALISE. Projeto de Qualificação de Doutorado, 2019.
- [26] Edward Riley Pollard Jr. *Electronic properties of niobium monoxide*. PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1968.
- [27] JK Hulm, CK Jones, RA Hein, and JW Gibson. Superconductivity in the TiO and NbO systems. *Journal of Low Temperature Physics*, 7(3):291–307, 1972.
- [28] EZ Kurmaev, A Moewes, OG Bureev, IA Nekrasov, VM Cherkashenko, MA Korotin, and DL Ederer. Electronic structure of niobium oxides. *Journal of alloys and compounds*, 347(1-2):213–218, 2002.
- [29] DS Rimai and RJ Sladek. Pressure dependences of the elastic constants of semiconducting NbO_2 at 296 k. *Physical Review B*, 18(6):2807, 1978.
- [30] RF Janninck and DH Whitmore. Electrical conductivity and thermoelectric power of niobium dioxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 27(6-7):1183–1187, 1966.
- [31] Ye Zhao, Zhengjun Zhang, and Yuanhua Lin. Optical and dielectric properties of a nanostructured NbO_2 thin film prepared by thermal oxidation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37(24):3392, 2004.
- [32] Norman Neill Greenwood and Alan Earnshaw. *Chemistry of the Elements*. Elsevier, 2012.
- [33] Michel A Aegerter. Sol–gel niobium pentoxide: a promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis. *Solar energy materials and solar cells*, 68(3-4):401–422, 2001.
- [34] François Cardarelli. *Materials handbook*. Springer, 2000.

- [35] Georg Brauer. Die oxyde des niobs. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 248(1):1–31, 1941.
- [36] Sanjayan Sathasivam, Benjamin AD Williamson, Shael A Althabaiti, Abdullah Y Obaid, Sulaiman N Basahel, Mohamed Mokhtar, David O Scanlon, Claire J Carmalt, and Ivan P Parkin. Chemical vapor deposition synthesis and optical properties of nb₂o₅ thin films with hybrid functional theoretical insight into the band structure and band gaps. *ACS applied materials & interfaces*, 9(21):18031–18038, 2017.
- [37] David Bach. Eels investigations of stoichiometric niobium oxides and niobium-based capacitors. 2009.
- [38] K Kato and SYUZO Tamura. Die kristallstruktur von t-nb₂o₅. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 31(3):673–677, 1975.
- [39] Joachim Walter Schultze and MM Lohrengel. Stability, reactivity and breakdown of passive films. problems of recent and future research. *Electrochimica Acta*, 45(15-16):2499–2513, 2000.
- [40] Fabien Tran and Peter Blaha. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Physical review letters*, 102(22):226401, 2009.
- [41] John P. Perdew. Density functional theory and the band gap problem. *International Journal of Quantum Chemistry*, 28(S19):497–523, 1985.
- [42] Daniele Falcomer, Adolfo Speghini, Giulio Ibba, Stefano Enzo, Carla Cannas, Anna Musinu, and Marco Bettinelli. Morphology and luminescence of nanocrystalline nb₂o₅ doped with eu³⁺. *Journal of Nanomaterials*, 2007, 2007.
- [43] Zhang Weibin, Wu Weidong, Wang Xueming, Cheng Xinlu, Yan Dawei, Shen Changle, Peng Liping, Wang Yuying, and Bai Li. The investigation of nbo₂ and nb₂o₅ electronic structure by xps, ups and first principles methods. *Surface and interface analysis*, 45(8):1206–1210, 2013.
- [44] Sten Andersson. The crystal structure of n nb₂o₅, prepared in the presence of small amounts of lif. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 351(1-2):106–112, 1967.
- [45] Wilhelm Mertin, Sten Andersson, and Reginald Gruehn. Über die kristallstruktur von m-nb₂o₅. *Journal of Solid State Chemistry*, 1(3-4):419–424, 1970.
- [46] R Gruehn. Eine weitere neue modifikation des niobpentoxids. *Journal of the Less Common Metals*, 11(2):119–126, 1966.

- [47] Dunping Cao, Zhenguo Yao, Jianjun Liu, Jincang Zhang, and Chilin Li. H-nb2o5 wired by tetragonal tungsten bronze related domains as high-rate anode for li-ion batteries. *Energy Storage Materials*, 11:152–160, 2018.
- [48] IP Zibrov, VP Filonenko, P-E Werner, B-O Marinder, and M Sundberg. A new high-pressure modification of nb2o5. *Journal of solid state chemistry*, 141(1):205–211, 1998.
- [49] Olga M Giraldo-Giraldo, Santiago Pérez-Walton, and Jorge M Osorio-Guillén. Propiedades piezoeléctricas del pentóxido de niobio y pentóxido de tantalio: un estudio desde primeros principios. *TecnoLógicas*, 20(40):43–51, 2017.
- [50] Neil W Ashcroft, N David Mermin, et al. *Solid state physics*, 1976.
- [51] Matthew D McCluskey and Eugene E Haller. *Dopants and defects in semiconductors*. CRC press, 2018.
- [52] Jorge Kohanoff. *Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods*. Cambridge University Press, 2006.
- [53] Daniel Rodrigo Ferreira Trzesniak. *Modelagem quântica de inibidores enzimáticos*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2002.
- [54] Max Born and J Robert Oppenheimer. On the quantum theory of molecules. *Collection of articles for a multimedia electronic educational-methodical complex on the discipline guillemotleft atomic physics and atomic phenomena guillemotright / ed. ed. Shundalov MB; BSU, Faculty of Physics*, 1927.
- [55] Douglas R Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 24, pages 89–110. Cambridge University Press, 1928.
- [56] J. C. Slater. The self consistent field and the structure of atoms. *Phys. Rev.*, 32:339–348, Sep 1928.
- [57] Peter Schwerdtfeger. The pseudopotential approximation in electronic structure theory. *ChemPhysChem*, 12(17):3143–3155, 2011.
- [58] James C. Phillips and Leonard Kleinman. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Phys. Rev.*, 116:287–294, Oct 1959.
- [59] Conyers Herring. A new method for calculating wave functions in crystals. *Phys. Rev.*, 57:1169–1177, Jun 1940.

- [60] Antonio Jose Silva Oliveira et al. Estudos de diferentes pseudopotenciais de norma conservada em cálculo de espalhamento de elétrons por molécula. 1997.
- [61] N. Troullier and José Luís Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43:1993–2006, Jan 1991.
- [62] Leonard Kleinman and D. M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 48:1425–1428, May 1982.
- [63] José M Soler, Emilio Artacho, Julian D Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón, and Daniel Sánchez-Portal. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11):2745, 2002.
- [64] Richard M Martin. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge university press, 2020.
- [65] Llewellyn H Thomas. The calculation of atomic fields. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 23, pages 542–548. Cambridge University Press, 1927.
- [66] Enrico Fermi. Zur wellenmechanik des stoßvorganges. *Zeitschrift für Physik*, 40(5):399–402, 1927.
- [67] Paul AM Dirac. Note on exchange phenomena in the thomas atom. In *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, volume 26, pages 376–385. Cambridge University Press, 1930.
- [68] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A):A1133, 1965.
- [69] John P Perdew, Adrienn Ruzsinszky, Gábor I Csonka, Oleg A Vydrov, Gustavo E Scuseria, Lucian A Constantin, Xiaolan Zhou, and Kieron Burke. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical review letters*, 100(13):136406, 2008.
- [70] Anubhav Jain, Shyue Ping Ong, Geoffroy Hautier, Wei Chen, William Davidson Richards, Stephen Dacek, Shreyas Cholia, Dan Gunter, David Skinner, Gerbrand Ceder, et al. Commentary: The materials project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL materials*, 1(1):011002, 2013.
- [71] The nanoscale physics group. <https://nano.ufop.br/>.
- [72] Centro nacional de supercomputação (cesup). <https://cesup.ufrgs.br/>.

- [73] Mois Ilia Aroyo, Juan Manuel Perez-Mato, Cesar Capillas, Eli Kroumova, Svetoslav Ivantchev, Gotzon Madariaga, Asen Kirov, and Hans Wondratschek. Bilbao crystallographic server: I. databases and crystallographic computing programs. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 221(1):15–27, 2006.
- [74] Chinatsu Oki, Go Sajiki, Shinichi Sakida, Yasuhiko Benino, and Tokuro Nanba. Investigation of electronic structure of amorphous niobium oxide based on the density functional theory calculation of crystalline niobium pentoxide polymorphs. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 124(12):1221–1225, 2016.
- [75] TS Ercit. Refinement of the structure of ζ - Nb_2O_5 and its relationship to the rutile and thoreaulite structures. *Mineralogy and petrology*, 43(3):217–223, 1991.
- [76] Bill X Huang, Kang Wang, Jeffrey S Church, and Ying-Sing Li. Characterization of oxides on niobium by raman and infrared spectroscopy. *Electrochimica acta*, 44(15):2571–2577, 1999.
- [77] KATSUO Kato. Structure refinement of $\text{h-Nb}_2\text{O}_5$. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 32(3):764–767, 1976.
- [78] Kristin Persson. Materials data on Nb_2O_5 (sg:12) by materials project, 11 2014. An optional note.
- [79] Kristin Persson. Materials data on Nb_2O_5 (sg:19) by materials project, 2 2016. An optional note.
- [80] K. T. Jacob, Chander Shekhar, M. Vinay, and Yoshio Waseda. Thermodynamic properties of niobium oxides. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(11):4854–4863, 2010.
- [81] Yoyo Hinuma, Giovanni Pizzi, Yu Kumagai, Fumiyasu Oba, and Isao Tanaka. Band structure diagram paths based on crystallography. *Computational Materials Science*, 128:140–184, 2017.
- [82] Chinatsu OKI, Go SAJIKI, Shinichi SAKIDA, Yasuhiko BENINO, and Tokuro NANBA. Investigation of electronic structure of amorphous niobium oxide based on the density functional theory calculation of crystalline niobium pentoxide polymorphs. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 124(12):1221–1225, 2016.
- [83] Tamer S El-Shazly, Walid MI Hassan, Sayed S Abdel Rehim, and Nageh K Allam. Dft insights into the electronic and optical properties of fluorine-doped monoclinic niobium pentoxide ($\text{h-Nb}_2\text{O}_5$: F). *Applied Physics A*, 122(9):1–7, 2016.

- [84] Can P. Koçer, Kent J. Griffith, Clare P. Grey, and Andrew J. Morris. First-principles study of localized and delocalized electronic states in crystallographic shear phases of niobium oxide. *Phys. Rev. B*, 99:075151, Feb 2019.
- [85] Flavia Pirola Rosselli. *Nova abordagem matemática para o cálculo da descontinuidade do potencial de troca e correlação de Kohn-Sham e sua aplicação para sistemas atômicos e moleculares (fragmentos de poliacetilenos)*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2007.
- [86] John P. Perdew. Density functional theory and the band gap problem. *International Journal of Quantum Chemistry*, 28(S19):497–523, 1985.
- [87] Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Fabien Tran, Robert Laskowski, Georg K. H. Madsen, and Laurence D. Marks. Wien2k: An apw+lo program for calculating the properties of solids. *The Journal of Chemical Physics*, 152(7):074101, 2020.
- [88] OV Stognei, AJ Maliki, AA Grebennikov, KI Semenenko, EO Bulovatskaya, and AV Sitnikov. Matrix-type effect on the magnetotransport properties of ni–alo and ni–nbo composite systems. *Semiconductors*, 50(6):709–714, 2016.
- [89] Camila Pacelly Brandão de Araújo. Óxidos e carbetos de mo com adição de co: estudo do efeito da metodologia de adição de dopante e da cinética da obtenção por reação gás-sólido. 2018.
- [90] Luis Felipe Pilonetto. Síntese, caracterização e avaliação de catalisadores obtidos a partir de efluente oriundo da confecção de placas de circuito impresso. B.S. thesis, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2019.
- [91] Kristin Persson. Materials data on ni (sg:225) by materials project, 2 2016. An optional note.
- [92] Kristin Persson. Materials data on co (sg:194) by materials project, 2 2016. An optional note.
- [93] Charles Kittel. *Introdução À Física Do Estado Sólido*. Grupo Gen-LTC, 2000.
- [94] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [95] Robert Grill and Alfred Gnadenberger. Niobium as mint metal: production–properties–processing. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 24(4):275–282, 2006.

- [96] Natural history museum-data portal.
- [97] Emma R Sheard, Anthony E Williams-Jones, Martin Heiligmann, Chris Pederson, and David L Trueman. Controls on the concentration of zirconium, niobium, and the rare earth elements in the thor lake rare metal deposit, northwest territories, canada. *Economic Geology*, 107(1):81–104, 2012.
- [98] KT Jacob, Chander Shekhar, M Vinay, and Yoshio Waseda. Thermodynamic properties of niobium oxides. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(11):4854–4863, 2010.
- [99] Nathan Argaman and Guy Makov. Density functional theory: An introduction. *American Journal of Physics*, 68(1):69–79, 2000.
- [100] Maarten de Jong, Wei Chen, Thomas Angsten, Anubhav Jain, Randy Notestine, Anthony Gamst, Marcel Sluiter, Chaitanya Krishna Ande, Sybrand van der Zwaag, Jose J Plata, Cormac Toher, Stefano Curtarolo, Gerbrand Ceder, Kristin A. Persson, and Mark Asta. Charting the complete elastic properties of inorganic crystalline compounds. *Scientific Data*, 2, 03 2015.
- [101] Maarten de Jong, Wei Chen, Henry Geerlings, Mark Asta, and Kristin Aslaug Persson. A database to enable discovery and design of piezoelectric materials. *Scientific Data*, 2, 09 2015.
- [102] Anubhav Jain, Shyue Ping Ong, Geoffroy Hautier, Wei Chen, William Davidson Richards, Stephen Dacek, Shreyas Cholia, Dan Gunter, David Skinner, Gerbrand Ceder, and Kristin a. Persson. The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Materials*, 1(1):011002, 2013.
- [103] The vault | natural history museum. <https://www.nhm.ac.uk/visit/galleries-and-museum-map/the-vault.html>. acessado em 20/04/2021.
- [104] Roberta Brayner and François Bozon-Verduraz. Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects and quantum size effect. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(7):1457–1466, 2003.

