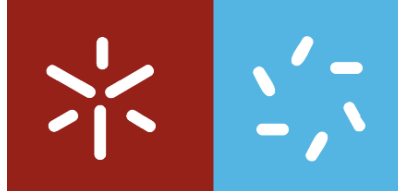


Universidade do Minho

Escola de Ciências

Hugo Manuel Pinto

**Estudo das propriedades físicas do
oxicarboneto de titânio usando a teoria
do funcional da densidade**



Universidade do Minho

Escola de Ciências

Hugo Manuel Pinto

**Estudo das propriedades físicas do
oxicarboneto de titânio usando a teoria
do funcional da densidade**

Dissertação de Mestrado
Área de Especialização em Teoria e Métodos
Computacionais da Matéria Condensada

Trabalho efectuado sob a orientação do
Professor Doutor Luís Silvino Alves Marques

Agradecimentos

Começo por agradecer ao meu orientador, Professor Luís Silvino Marques, não só pela orientação deste trabalho, como também pela confiança em mim depositada para a sua concretização, pelo incentivo e disponibilidade que sempre me dispensou. Agradeço também à Professora Marta Ramos e ao Professor Filipe Vaz as reflexões e os conhecimentos partilhados.

Agradeço ao Professor José Coutinho do Departamento de Física da Universidade de Aveiro, a disponibilidade, o apoio e os conselhos que contribuíram muito para o enriquecimento deste trabalho.

Agradeço também ao projecto SeARCH-Services and Advanced Research Computing with HTC/HPC cluster (CONC-REEQ/443/EEI/2005) o tempo de cálculo fundamental para a realização deste trabalho e agradeço ainda ao Eng.º Albano Serrano o precioso apoio técnico.

Este trabalho foi suportado pela “Fundação para a Ciência e Tecnologia”, projecto PTDC/CTM/69362/2006. Este trabalho teve também o apoio do projecto “SO2/1.3/ E47 - Sud-European cooperative network for a science-industry synergy in the surface treatment sector – CHESS”, do programa INTERREG III “Sudoeste Europeo” (SUDOE).

Por fim, não posso deixar de agradecer todo o carinho e paciência dos meus pais, Francisco e Teresa Pinto, do meu irmão, João Pinto e da minha namorada, Patrícia Lourenço.

Resumo

Neste trabalho é apresentado um estudo teórico sobre as propriedades físicas do oxicarboneto de titânio. Todos os cálculos foram realizados com o código VASP que é uma implementação da teoria do funcional da densidade com pseudopotenciais. Foi calculada a variação do parâmetro de rede do oxicarboneto de titânio na estrutura *rocksalt* em função da concentração de oxigénio e de lacunas na rede não metálica em condições estequiométricas e subestequiométricas. Estudou-se igualmente a estabilidade termodinâmica do $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ e foi feito o cálculo da energia de formação de defeitos, lacunas e substitucionais, em TiC e TiO em função das condições de formação. No caso do composto ternário $\text{TiC}_{0.5}\text{O}_{0.5}$ foi calculada a energia de formação de lacunas de titânio, carbono e oxigénio. Finalmente estudaram-se as propriedades electrónicas e ópticas do material. Assim, foi calculada a densidade de estados total e parcial do $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ e a densidade de carga do TiC e TiO, bem como a parte real da condutividade óptica a partir das transições interbandas de estados ocupados para estados não ocupados. Usando o modelo de Drude foi possível determinar a contribuição interbandas da condutividade óptica experimental e comparar os resultados com os cálculos teóricos.

Abstract

Here is presented a theoretical study of the physical properties of titanium oxycarbide. All the calculations were carried out using the VASP code, which is an implementation of the density functional theory with pseudopotentials. The lattice parameter of titanium oxycarbide was calculated as function of oxygen and vacancy content in the non-metallic lattice in stoichiometric and non-stoichiometric conditions. The thermodynamic stability of $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ was also studied. It was calculated the formation energy of defects, vacancies and substitutionals, for TiC and TiO taking in account the formation chemical environment. For the ternary compound $\text{TiC}_{0.5}\text{O}_{0.5}$ it was calculated the formation energy of titanium, carbon and oxygen vacancies. Finally we studied the electronic and optical properties of this material, calculating the total and parcial density of states and the real part of the optical conductivity for $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$. The theoretical calculation of the real part of the optical conductivity were compared with the experimental results.

Índice

Índice	i
Lista de Tabelas	iii
Lista de Figuras	v
Lista de Publicações e Comunicações	vii
Motivação	1
1 Formalismo teórico	3
1.1 Problema de muitos corpos	3
1.2 Aproximação de Born-Oppenheimer	4
1.3 Princípio Variacional	5
1.4 Teoria do Funcional da Densidade	6
1.4.1 Equações de Kohn-Sham	8
1.4.2 Aproximação da densidade local	10
1.5 Pseudopotenciais	10
1.6 Código VASP	12
1.6.1 Método da supercélula	12
1.6.2 Amostragem da zona de Brillouin	13
1.6.3 PAW	13

1.6.4	Ciclo de autocoerência	15
2	Propriedades estruturais e termodinâmicas	17
2.1	Propriedades estruturais	18
2.2	Diagrama de estabilidade	23
2.3	Energia de formação de defeitos em TiC e TiO	26
2.3.1	Energia de formação de defeitos em TiC	28
2.3.2	Energia de formação de defeitos em TiO	29
2.4	Energia de formação de lacunas em $\text{TiC}_{0.5}\text{O}_{0.5}$	31
2.5	Conclusões	35
3	Propriedades electrónicas e ópticas	37
3.1	Propriedades electrónicas	38
3.1.1	Densidade de estados	38
3.1.2	Densidade de carga	40
3.2	Propriedades ópticas	42
3.2.1	Resultados teóricos	44
3.2.2	Resultados experimentais	49
3.3	Conclusões	54
4	Conclusões	55

Lista de Tabelas

2.1	Varição do parâmetro de rede do $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ (Å) em função de x em supercélulas de 8 átomos.	19
2.2	Parâmetro de rede (Å) do TiC_x e TiO_x para diferentes concentrações de lacunas.	20
2.3	Parâmetro de rede do $\text{TiC}_{0.25}\text{O}_x$ para diferentes concentrações de oxigênio, x	22
2.4	Energia de formação (Ω_D) de lacunas (V_{Ti} e V_C) e de Ti_C e C_{Ti} substitucionais em TiC	28
2.5	Energia de formação (Ω_D) de lacunas (V_{Ti} e V_O) e de Ti_O e O_{Ti} substitucionais em TiO	30
2.6	Energia de formação (Ω_D) de lacunas (V_{Ti} , V_C e V_O) em $\text{TiC}_{0.5}\text{O}_{0.5}$	33
3.1	Varição da composição das amostras em função do fluxo de oxigênio (sccm) usado na deposição das diferentes amostras de TiC_xO_y em estudo.	49

Lista de Figuras

2.1	Supercélulas de $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ com 8 átomos.	18
2.2	Espectros de difracção de raios-X calculados para TiC_x e TiO . . .	21
2.3	Variação da entalpia de formação do $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ para $T=0\text{K}$	24
2.4	Energia livre ΔG para $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ em função da composição x para $T=500, 1000$ e 2000 K	25
2.5	Energia de formação (Ω_D) das lacunas de Ti e de C em TiC em função dos respectivos potenciais químicos. A energia de formação foi calculada entre os dois extremos dos potenciais químicos, Ti-rico e C-rico.	29
2.6	Energia de formação dos defeitos Ω_D em TiO em função dos potenciais químicos.	30
2.7	Condições ricas em Ti ($A \rightarrow B$), C ($B \rightarrow C$) e O ($C \rightarrow A$) representadas em função de $\delta\bar{\mu}$ e $\Delta\bar{\mu}$, que variam de acordo com o triângulo ABC.	33
2.8	Energia de formação de lacunas de Ti, C e O em $\text{TiC}_{0.5}\text{O}_{0.5}$ em atmosferas ricas em Ti ($A \rightarrow B$), C ($B \rightarrow C$) e O ($C \rightarrow A$).	34
3.1	Densidade de estados (DOS) total e parcial para o $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$. A energia 0 eV corresponde ao nível de Fermi.	39

3.2	Mapa da densidade de carga de uma supercélula de 64 átomos de TiC 3.2(a) e TiO 3.2(b).	40
3.3	Densidade de carga de valência ao longo ligação na direcção [100] para o TiC e TiO com as orbitais p no <i>semi-core</i> do pseudopotencial do titânio.	41
3.4	Densidade de carga de valência ao longo ligação na direcção [100] para o TiC e TiO sem as orbitais p no <i>semi-core</i> do pseudopotencial do titânio.	41
3.5	Parte real da condutividade óptica para o $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ determinada a partir das transições directas interbandas de estados ocupados para estados desocupados.	45
3.6	Parte real da condutividade óptica do TiC e TiC_x subestequiométrico determinada a partir das transições directas interbandas de estados ocupados para estados não ocupados.	47
3.7	Parte real da condutividade óptica do TiO e TiO com uma lacuna (tracejado) determinada a partir das transições directas interbandas de estados ocupados para estados desocupados.	48
3.8	Constante dieléctrica para várias amostras de TiC_xO_y obtida através de medidas de elipsometria.	50
3.9	Frequência livre de plasma $\hbar\omega_p$ em função da razão O/Ti.	51
3.10	Constante de amortecimento Γ em função da razão O/Ti.	52
3.11	Parte real da condutividade óptica obtida a partir da contribuição interbandas da constante dieléctrica obtida experimentalmente. . .	52

Lista de publicações e comunicações

Publicações

Optical properties of titanium oxycarbide thin films, L. Marques, H. M. Pinto, A. C. Fernandes, F. Vaz, M. M. D. Ramos, Applied Surface Science.

submetido

Ab initio study of defects formation in titanium oxycarbide compounds H. M. Pinto, L. Marques, M. M. D. Ramos, F. Vaz, Materials Science and Engineering B.

submetido

Comunicações

Optical properties of TiCO from ab initio calculations, H. M. Pinto, L. Marques, M. M. D. Ramos, F. Vaz, comunicação por poster apresentada na

2nd Workshop on Low-Dimensional Structures: Properties and Applications.

(Aveiro-Portugal, 2008)

Optical properties of titanium oxycarbide thin films, H. M. Pinto, L. Marques, A. C. Fernandes, F. Vaz, M. M. D. Ramos, comunicação por poster apresentada na EMRS 2008 Spring Meeting.

(Estrasburgo-França, 2008)

First principles study of point defects in titanium oxycarbides, H. M. Pinto, L. Marques, F. Vaz, comunicação por poster apresentada na 7th Iberian Vacuum Meeting and 5th European Topical Conference on Hard Coatings.
(Caparica-Portugal, 2008)

Ab initio study of defects formation in titanium oxycarbide compounds, H. M. Pinto, L. Marques, F. Vaz, comunicação por poster apresentada na 5th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies.
(Thessaloniki-Grécia, 2008)

Motivação

Nos últimos anos uma nova classe de materiais, designados por materiais multifuncionais, tem despertado a atenção dos investigadores e da indústria. Estes materiais podem apresentar simultaneamente boas características mecânicas/tribológicas para aplicação como revestimento protectores e uma vasta gama de características de superfície como propriedades ópticas e eléctricas. Um dos materiais mais promissores é o oxicarboneto de titânio. Este material pode combinar as excelentes propriedades mecânicas do carboneto de titânio com as propriedades ópticas do óxido de titânio. Variando a razão O/C, é possível obter uma variação progressiva nas propriedades do material entre o óxido e o carboneto metálico. Apesar de já existirem muitos estudos teóricos e experimentais sobre este material, ainda não existe um modelo consensual sobre a sua formação. O TiC forma-se na estrutura *rocksalt* não só na forma estequiométrica mas também na forma subestequiométrica com lacunas na rede do carbono e na forma sobrestequiométrica com carbono amorfo nas fronteiras de grão. A adição de oxigénio introduz uma complexidade adicional ao sistema. O TiO tem uma taxa de ocupação das sub redes, metálica e não-metálica, é de aproximadamente 0.85 o que corresponde a uma elevada concentração de defeitos em ambas as redes. A concentração de lacunas em TiO_x varia em função de x e entre 0.7 e 1.3 passa-se de uma sub rede metálica Ti totalmente ocupada para uma rede não metálica O totalmente ocupada. O objectivo deste trabalho consiste em estudar propriedades físicas do oxicarboneto

de titânio. De modo a compreender a formação deste material pretende-se estudar a variação do parâmetro de rede em função da concentração de oxigénio e de lacunas na rede não metálica. Sob o ponto de vista termodinâmico pretende-se determinar a estabilidade do $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ e calcular a energia de formação de defeitos em TiC, TiO e $\text{TiC}_{0.5}\text{O}_{0.5}$. Como uma das aplicações mais importantes deste material é em revestimentos decorativos é imperativo estudar as propriedades ópticas do material.

Capítulo 1

Formalismo teórico

1.1 Problema de muitos corpos

Para prever teoricamente as propriedades de um dado material é necessário determinar a sua energia e estrutura electrónica. Tal pode ser conseguido resolvendo a equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema de muitos corpos:

$$\hat{H}\psi = E\psi. \quad (1.1)$$

onde \hat{H} representa o hamiltoniano do sistema e os termos ψ e E representam a sua função de onda e a energia total, respectivamente. Para um sistema constituído por M electrões e N núcleos, em unidades atómicas, \hat{H} pode ser escrito na seguinte forma,

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \nabla_i^2 - \frac{1}{2M_\alpha} \sum_{\alpha=1}^N \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^M \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,\alpha=1}^{M,N} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha,\beta=1 \\ \alpha \neq \beta}}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \quad (1.2)$$

onde M_α , Z_α e \mathbf{R}_α são respectivamente a massa, a carga e o vector posição do núcleo α e \mathbf{r}_i é o vector de posição do electrão i .

Devido ao elevado número de graus de liberdade, só é possível resolver analiticamente a equação de Schrödinger para sistemas muito pequenos como é o caso dos átomos e iões hidrogenóides. De seguida são apresentadas algumas aproximações que permitem a resolução da equação de Schrödinger para sistemas mais complexos.

1.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Sabendo que os electrões são aproximadamente 2000 vezes mais leves que os protões e os neutrões que constituem os núcleos dos sistemas em estudo, podemos assumir que os electrões movem-se muito mais rapidamente que os núcleos desses sistemas e por isso se adaptam quase instantaneamente às posições dos núcleos - *aproximação de Born-Oppenheimer ou adiabática* [1]. Desta forma podemos separar $\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ em duas funções - uma para os núcleos $\phi(\mathbf{R})$ e outra para os electrões $\psi(\mathbf{r})$

$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{r})\phi(\mathbf{R}) \quad (1.3)$$

onde \mathbf{r} e \mathbf{R} representam as coordenadas espaciais do conjunto de todos os electrões e núcleos do sistema, respectivamente.

Resolvendo a equação de Schrodinger para os electrões movendo-se no potencial gerado pelos núcleos estacionários, podemos determinar a função de onda electrónica $\psi(\mathbf{r})$

$$\hat{H}_e\psi(\mathbf{r}) = E(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) \quad (1.4)$$

em que

$$\begin{aligned}\hat{H}_e &= \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^M \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,\alpha=1}^{M,N} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|}\end{aligned}\quad (1.5)$$

e $E(\mathbf{R})$ é a energia do sistema, que depende das posições \mathbf{R} dos núcleos que estão fixos.

1.3 Princípio Variacional

O princípio variacional[2] é um método muito usado em cálculos da estrutura electrónica do sistemas quando o objectivo é determinar as propriedades do seu estado fundamental ψ_0 . Neste método, é escolhido um subespaço de Hilbert $\{\phi_1, \dots, \phi_M\}$ para expandir uma função de onda que corresponde à função aproximada ψ_{app} da função de onda do estado fundamental ψ_0 ,

$$\psi_0 \approx \psi_{app} = \sum_i^M c_i \phi_i. \quad (1.6)$$

Usando o valor expectável da energia total do sistema, E , escrito como um funcional da função de onda ψ ,

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (1.7)$$

obtém-se a sua energia aproximada

$$E_{app} = E[\psi_{app}] = \frac{\sum_{i,j=1}^M c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_{i,j=1}^M c_i^* c_j S_{ij}} \quad (1.8)$$

com $H_{ij} = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle$ e $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$. H_{ij} e S_{ij} são os elementos das matrizes hamiltoniano e de sobreposição respectivamente. Derivando E_{app} em ordem a c_i de modo a obter o valor mínimo $E_{app} \equiv \min\{E[\psi_{app}]\}$, obtém-se o seguinte sistema de equações:

$$\sum_{j=1}^M (H_{ij} - E_{app} S_{ij}) c_j = 0 \quad (1.9)$$

com $i = 1, \dots, M$, que pode ser escrito na forma matricial

$$H \cdot \mathbf{c} = E_{app} S \cdot \mathbf{c} \quad (1.10)$$

O menor valor resultante desta equação é sempre maior (ou igual) à energia do estado fundamental do sistema E_0 . Incluindo mais funções de base, o sub-espaço de Hilbert aumenta, e E_{app} diminui ou fica constante. Este é conhecido como o princípio variacional, expresso através do seguinte teorema:

Teorema 1.3.1 (Princípio Variacional). *A energia E_{app} calculada a partir de uma função de onda aproximada ψ_{app} é um majorante da energia do estado fundamental E_0 . A minimização do funcional $E[\psi]$ em relação às funções de base permitidas resultam no verdadeiro estado fundamental ψ_0 e a energia E_0 é dada por,*

$$E_0 = \min_{\psi} E[\psi] \quad (1.11)$$

1.4 Teoria do Funcional da Densidade

Ao contrário da função de onda, a densidade de carga é um observável com significado físico. A teoria do funcional da densidade (DFT)[3, 4] tem por base o teorema de Hohenberg and Kohn (HK), que diz que a energia do estado funda-

mental de um sistema de muitos electrões na presença de um potencial exterior v_{ext} , é um funcional da densidade electrónica $n(\mathbf{r})$ e pode ser escrito na forma,

$$E[n] = F[n] + \int v_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d(\mathbf{r}), \quad (1.12)$$

em que v_{ext} inclui a interacção electrão-núcleo e a interacção do electrão com outros campos externos. O funcional F é universal (independente do sistema), e tem em conta a energia cinética dos electrões e a energia de interacção entre os electrões, que inclui a energia de correlação electrónica e a energia de permuta.

Teorema 1.4.1 (Primeiro teorema de Hohenberg-Kohn). *Para qualquer sistema de partículas na presença de um potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$, o potencial $v_{ext}(\mathbf{r})$ é determinado a menos de uma constante, pela densidade electrónica $n_0(\mathbf{r})$. [3]*

Corolário 1.4.2. *Desde que o hamiltoniano seja completamente conhecido, a menos da multiplicação de uma constante na energia, as funções de onda de muitos corpos para todos os estados (fundamentais e excitados) é determinada. Consequentemente todas as propriedades do sistema são completamente determinadas sabendo apenas a densidade do estado fundamental $n_0(r)$.*

Nesta teoria todas as propriedades electrónicas de um dado material são determinadas através da densidade electrónica.

Teorema 1.4.3 (Segundo teorema de Hohenberg-Kohn). *Para uma densidade electrónica inicial $\tilde{n}(\mathbf{r})$, com $\tilde{n}(\mathbf{r}) \geq 0$ e $\int \tilde{n}(\mathbf{r})dr = M$, [3] temos que:*

$$E_0 \leq E[\tilde{n}] \quad (1.13)$$

Corolário 1.4.4. *O funcional $E[n]$ é por si só suficiente para determinar o estado fundamental exacto da energia e da densidade electrónica. Em geral, estados excitados devem ser determinados por outros meios.*

A equação 1.13 é análoga à equação 1.11, que é a base do principio variacional. Podemos então escrever que,

$$E_0 = \min_n E[n] \quad (1.14)$$

Este teorema garante a existência de uma energia mínima $E[n]$ para a densidade electrónica do estado fundamental.

1.4.1 Equações de Kohn-Sham

Kohn e Sham [4] mostraram que a minimização da energia $E[n]$ pelo método dos multiplicadores de Lagrange, sujeita à condição de conservação do número total de electrões no sistema conduz às seguintes equações:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|} + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right] \psi_{\lambda}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\lambda} \psi_{\lambda}(\mathbf{r}) \quad (1.15)$$

onde a densidade electrónica do sistema n é obtida pela soma da densidade de todos os N estados ocupados,

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda=1}^N |\psi_{\lambda}(\mathbf{r})|^2 \quad (1.16)$$

Os primeiros três termos da equação 1.15 correspondem à energia cinética dos electrões, à energia potencial externa resultante da interacção entre os electrões e os núcleos e à energia de Hartree resultante do campo médio sentido pelo electrão, devido à interacção electrostática com todos os outros electrões, respectivamente. O quarto termo é o funcional de permuta-correlação que reúne todos os efeitos quânticos do sistema de muitos corpos. Este termo depende simplesmente da densidade electrónica n e permite calcular o valor exacto da energia do estado fun-

damental e conhecer a densidade electrónica do sistema nesse estado. A energia electrónica do sistema de M electrões pode ser determinada a partir da densidade electrónica através da expressão:

$$E[n] = \sum_{\lambda=1}^M \epsilon_{\lambda} - J[n] + E_{xc}[n] - \int V_{xc}[n]n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.17)$$

em que a energia de Hartree, J , e o potencial de permuta-correlação, V_{xc} , são dados por,

$$J[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (1.18)$$

$$V_{xc}[n] = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (1.19)$$

Como as equações de Kohn-Sham 1.15 constituem um sistema de equações não lineares acopladas que dependem da densidade electrónica dada por 1.16, estas equações têm de ser resolvidas iterativamente até se atingir a situação de auto-coerência. Primeiro é escolhida uma densidade de electrónica inicial com a qual se resolve a equação 1.15 obtendo-se as orbitais de Kohn-Sham ψ_{λ} e as energias ϵ_{λ} . As orbitais resultantes são introduzidas na equação 1.16 para se calcular uma nova densidade de electrónica, que volta a ser introduzida na equação 1.15. Este processo iterativo repete-se até se obter convergência, isto é, até que a diferença das energias electrónicas ou das densidades electrónicas para duas iterações sucessivas seja inferior à tolerância preestabelecida.

1.4.2 Aproximação da densidade local

Como para a maioria dos sistemas o funcional de permuta-correlação E_{xc} é desconhecido, nas equações de Kohn-Sham é necessário usar um funcional para E_{xc} . A aproximação mais simples e mais usada para o funcional E_{xc} é a aproximação da densidade local (*Local Density Approximation*, LDA), para a qual a energia de permuta-correlação, E_{xc} , é a energia por unidade de volume do gás de electrões, homogéneo, de densidade constante n . Nesta aproximação, assume-se que a energia de permuta-correlação depende apenas do valor da densidade local,

$$E_{xc} = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (1.20)$$

Esta energia é geralmente separada em duas partes, $\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c$ uma correspondente à correlação, ϵ_c , e outra à permuta, ϵ_x . Uma aproximação mais generalizada que a LDA, designada por LSDA (*Local-Spin Density Approximation*) é usada para sistemas com *spin* total diferente de zero. Esta aproximação descreve o sistema em termos das densidades electrónicas com *spin* – *up* ($n\uparrow$) e *spin* – *down* ($n\downarrow$), cuja soma é a densidade electrónica total

$$n(\mathbf{r}) = n\uparrow(\mathbf{r}) + n\downarrow(\mathbf{r}) \quad (1.21)$$

1.5 Pseudopotenciais

O potencial em sólidos apresenta um comportamento muito diferente perto dos núcleos atómicos (região dos electrões interiores) e longe desses núcleos (região dos electrões de valência):

- Perto dos núcleos, o potencial é dominado pela atracção electrostática entre os electrões e os núcleos, variando fortemente, fazendo com que a função

de onda do sistema apresente fortes oscilações nesta região;

- Na zona intersticial, onde o potencial é fraco, este obedece à simetria da rede e a função de onda do sistema varia suavemente.

Quando se usa uma base para as orbitais de Kohn-Sham, que podem ser do tipo ondas planas ou gaussianas, é possível obter uma boa descrição do potencial na zona dos electrões de valência, o que não acontece na zona dos electrões interiores. O método dos pseudopotenciais permite ultrapassar este problema usando um potencial que varia suavemente na região dos electrões interiores, evitando a inclusão dos electrões do cerne dos átomos no cálculo da energia do sistema. Deste modo é possível o cálculo da estrutura electrónica de sistemas com um maior número de átomos, que de outra forma seriam computacionalmente proibitivos.

A maioria das propriedades resultantes das ligações interatómicas dependem apenas dos electrões de valência dos átomos constituintes. Assim, os electrões mais próximos dos núcleos comportam-se como nos átomos isolados, criando um efeito de blindagem para os electrões de valência. Este é o efeito que está na base dos pseudopotenciais, ou seja, a criação de um potencial efectivo que actua sobre os electrões de valência, resultante da interacção destes com o ião constituído pelo núcleo e pelos electrões interiores. Desta forma, só os electrões de valência são tratados explicitamente no cálculo da energia do sistema.

A utilização dos pseudopotenciais baseia-se em duas aproximações, nomeadamente i) a aproximação do cerne congelado, que assume que a distribuição dos electrões interiores dos átomos não sofre grande alteração devido à presença dos outros átomos na vizinhança. Estes electrões são considerados parte integrante de um ião não polarizável. ii) a aproximação do cerne pequeno, que assume uma pequena interacção entre os electrões interiores e os electrões de valência.

1.6 Código VASP

Todos os cálculos deste trabalho foram realizados com o código *Vienna Ab-initio Simulation Package* (VASP)[5, 6, 7]. Este código é uma implementação computacional Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para sistemas periódicos (supercélulas) que utiliza ondas planas para descrever as orbitais de Kohn-Sham e pseudopotenciais para descrever o efeito dos electrões interiores.

1.6.1 Método da supercélula

O método da supercélula simula um cristal infinito a partir de um volume contendo um número finito de átomos que se repete periodicamente nas três direcções do espaço. Este método é ideal para simular sistemas cristalinos perfeitos. No caso da modelação de defeitos, o defeito é criado numa supercélula que é repetida, pelo que a interacção do defeito com as suas imagens é um problema a ter em consideração. Para reduzir este efeito, a supercélula deve ser suficientemente grande para que a interacção entre os defeitos de supercélulas vizinhas possa ser considerado desprezável. As orbitais de Kohn-Sham para um dado ponto \mathbf{k} da zona de Brillouin (BZ) são construídas a partir de combinações lineares de ondas planas

$$\psi_{nk}(\mathbf{r}) = \sum_G c_{nk}(G) e^{i(k+G)\cdot r} \quad (1.22)$$

O número de ondas planas que são usadas nesta expansão das orbitais de Kohn-Sham é determinado pela energia de *cut-off*, E_c . Todas as ondas planas em que $G^2/2 < E_c$ são incluídas nos cálculos.

1.6.2 Amostragem da zona de Brillouin

Os pontos \mathbf{k} usados para fazer a amostragem da zona de Brillouin no espaço dos \mathbf{k} tem uma grande influência nos resultados obtidos e, por isso, os pontos usados na amostragem devem ser escolhidos cuidadosamente. O método utilizado neste trabalho para gerar os pontos \mathbf{k} é o de Monkhorst-Pack [8]. Neste método é gerada uma rede de pontos \mathbf{k} distribuídos uniformemente pela zona de Brillouin. Depois, usando operações de simetria, são eliminados os pontos \mathbf{k} equivalentes ficando apenas um conjunto de pontos \mathbf{k} irreduzíveis, designados pontos \mathbf{k} especiais.

1.6.3 PAW

Nos métodos de ondas Aumentadas (*augmented waves, AW*) [9] o espaço é dividido em duas regiões que possuem diferentes comportamentos do determinante de Slater, construído com orbitais-spin de Kohn-Sham, que representa a função de onda electrónica do sistema: entre os átomos (região intersticial) onde a função de onda varia de um modo suave, e na região à volta do núcleo (*augmentation region* Ω_R) onde a função de onda oscila rapidamente devido ao grande potencial atractivo dos núcleos. Assim, este método usa para a zona intersticial, onde a função de onda varia de forma suave, a função envolvente de uma sobreposição de ondas planas e para a zona do núcleo uma função resultante da sobreposição de ondas parciais, por exemplo do tipo harmónicas esféricas centradas no núcleo do átomo. Seguindo a notação de Blöchl, o determinante de Slater pode ser escrito na forma:

$$|\psi\rangle = \begin{cases} |\psi^{PW}\rangle = \sum_G c_G |e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}\rangle \\ \sum_i a_i |\phi_i\rangle \end{cases} \quad (1.23)$$

onde $|\psi^{PW}\rangle$ é a envolvente de uma sobreposição de ondas planas e $|\phi_i\rangle$ são ondas parciais atómicas. A função ψ deve ser contínua e diferenciável na fronteira entre

a zona intersticial e a zona do núcleo e a função de onda parcial deve-se anular no interior da zona do núcleo. No método de Projecção de Ondas Aumentadas (*Projector Augmented Waves*, PAW)[10] as funções $|\psi\rangle$ são transformadas em pseudo-funções $|\tilde{\psi}\rangle$ de acordo com a seguinte expressão:

$$|\psi\rangle = T|\tilde{\psi}\rangle \quad (1.24)$$

Como na zona intersticial a função $|\psi\rangle$ já apresenta um comportamento suave o operador T deve ter a seguinte forma:

$$T = 1 + \sum_R T_R \quad (1.25)$$

Para cada átomo T_R adiciona a diferença entre $|\psi\rangle$ e $|\tilde{\psi}\rangle$. As ondas parciais $|\phi\rangle$ e as funções auxiliares $|\tilde{\phi}\rangle$ são escolhidas de modo que:

$$T_R|\tilde{\phi}\rangle = |\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle \quad (1.26)$$

então,

$$|\psi^{PW}\rangle = \sum_i a_i |\tilde{\phi}_i\rangle, \text{ dentro de } \Omega_R, \quad (1.27)$$

e

$$|\tilde{\phi}_i\rangle = |\phi_i\rangle, \text{ fora de } \Omega_R, \quad (1.28)$$

Assim o determinante de Slater pode ser escrito como

$$|\psi\rangle = |\psi^{PW}\rangle + \sum_i a_i \left(|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle \right) \quad (1.29)$$

São introduzidas funções de projecção, $\langle p_i |$, para expandir a pseudo-função $|\tilde{\psi}\rangle$ em termos das ondas parciais auxiliares $|\tilde{\phi}_i\rangle$. Então, para o interior de Ω_R podemos escrever:

$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum_i \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle |\tilde{\phi}_i\rangle \quad (1.30)$$

Estas funções de projecção têm de obedecer à relação $\sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i| = 1$, que implica a condição de ortonormalidade $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{i,j}$. Assim, a onda plana contida em Ω_R pode ser escrita como

$$|\psi^{PW}\rangle = \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \psi^{PW} \rangle = \sum_i \langle \tilde{p}_i | \psi^{PW} \rangle |\tilde{\phi}_i\rangle \quad (1.31)$$

Comparando com as Equações 1.27 e 1.31, verifica-se que os coeficientes a_i são dados pelo integral de sobreposição das funções de projecção $\langle \tilde{p}_i |$ e da função $|\psi^{PW}\rangle$.

$$a_i = \langle \tilde{p}_i | \psi^{PW} \rangle \quad (1.32)$$

O determinante de Slater pode então ser escrito na seguinte forma

$$|\psi\rangle = |\psi^{PW}\rangle + \sum_i \langle \tilde{p}_i | \psi^{PW} \rangle \left(|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle \right) \quad (1.33)$$

O método PAW permite obter a precisão de um método AW e a eficiência dos cálculos com o método pseudopotencial *Ultra-Soft* (US).

1.6.4 Ciclo de autocoerência

Para determinar a energia total do estado fundamental de um dado sistema é necessário resolver as equações de Khon-Sham por um método iterativo até se obter

convergência. A partir de uma densidade electrónica inicial n_{input} é resolvida a Equação 1.15 de modo a determinar as orbitais de Kohn-Sham e as suas energias. Através das equações 1.16 e 1.17 são calculadas a energia do sistema e a nova densidade de electrónica n_{output} . Na iteração seguinte a densidade electrónica de *input* é gerada pela combinação de n_{output} com n_{input} usando o método de Broyden e Kerker [11]. Este ciclo continua até que seja atingida a autoconvergência, isto é, até que a variação da densidade electrónica entre duas iterações sucessivas seja menor que um determinado valor pré-definido.

De modo a melhorar a convergência são usados números de ocupação dos níveis de Kohn-Sham fraccionários, o que corresponde a fazer uma distribuição mais suave dos electrões perto da energia de Fermi do sistema. Isto pode ser feito usando o método de preenchimento electrónico de Methfessel-Paxton [12] ou o método do tetraedro [13].

Capítulo 2

Propriedades estruturais e termodinâmicas

O oxicarboneto de titânio é um material multifuncional que cristaliza com a estrutura *rocksalt* NaCl, combinando boas características mecânicas/tribológicas com uma vasta gama de propriedades ópticas e eléctricas [14, 15]. Esta combinação única de características é possível variando a razão oxigénio/carbono. Neste capítulo é apresentado um estudo das propriedades estruturais e termodinâmicas do oxicarboneto de titânio. Foi estudada a variação do parâmetro de rede do composto TiC_xO_y em condições estequiométricas e subestequiométricas, bem como a estabilidade termodinâmica do composto em condições estequiométricas. Estudou-se igualmente o efeito sobre o parâmetro de rede do TiC_x e TiO_x da adição de lacunas à rede não metálica. Sabendo que os defeitos desempenham um papel determinante nas propriedades deste material calculou-se a energia de formação de defeitos, lacunas e substitucionais, em TiC, TiO em função das condições de formação. No caso do composto ternário $TiC_{0.5}O_{0.5}$ foi calculada a energia de formação das lacunas de titânio, carbono e oxigénio.

2.1 Propriedades estruturais

A variação do parâmetro de rede de compostos estequiométricos $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ foi estudada usando métodos *ab initio* baseados na teoria do funcional da densidade. Estes compostos cristalizam na estrutura *rocksalt* tipo NaCl, tendo sido adoptadas supercélulas cúbicas de 8 átomos para efectuar este estudo. Os cálculos foram realizados com o código VASP, adoptando o LDA para o funcional de permuta-correlação e os pseudopotenciais PAW. As integrações da zona de Brillouin foram realizadas utilizando uma grelha de pontos \mathbf{k} de $11 \times 11 \times 11$, segundo o esquema de pontos \mathbf{k} especiais de Monkhorst-Pack [8].

Partindo inicialmente de uma supercélula de TiC, foi-se gradualmente substituindo os átomos de carbono por átomos de oxigénio, tendo sido assim estudadas cinco composições diferentes de $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ ($x=1; 0.75, 0.5; 0.25; 0$), as quais estão representadas na Figura 2.1. É importante referir que os átomos de carbono e oxigénio foram periodicamente distribuídos o que não é o caso das amostras experimentais.

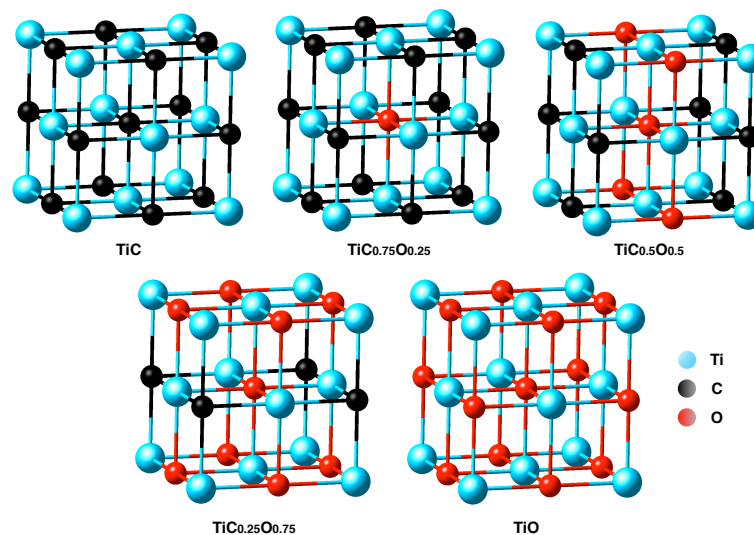


Figura 2.1: Supercélulas de $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ com 8 átomos.

Na tabela 2.1 apresenta-se o parâmetro de rede de equilíbrio obtido para diferentes composições e é feita a comparação com os resultados de outros estudos teóricos e experimentais. Os resultados obtidos para o parâmetro de rede de equilíbrio dos compostos TiC e TiO, estão em bom acordo com os estudos teóricos anteriores. No entanto os cálculos teóricos subestimam o parâmetro de rede quando comparado com estudos experimentais. Isto deve-se ao facto de o funcional de permuta-correlação LDA subestimar as ligações entre os átomos. De notar ainda que a substituição de carbono por oxigénio leva a uma diminuição do parâmetro de rede, dado que o raio atómico do oxigénio é menor que o do carbono.

<i>Cálculos presentes</i>	x	$a_0(\text{Å})$
	1	4.266
	0.75	4.243
	0.5	4.225
	0.25	4.209
	0	4.191
<i>Cálculos anteriores</i>		
	TiC	4.253 [16]
	TiO	4.168 [16]
<i>Medidas experimentais</i>		
	TiC	4.329 [17]
	TiO	4.20 [18]
	TiC _{0.24} O _{0.76}	4.219 [19]

Tabela 2.1: Variação do parâmetro de rede do TiC_xO_{1-x} (Å) em função de x em supercélulas de 8 átomos.

Na sua forma natural os compostos carboneto de titânio e monóxido de titânio ocorrem na forma não estequiométrica. Foi por isso feito um estudo de composições subestequiométricas TiC_x e TiO_x, substituindo nas supercélulas de TiC (e TiO) os átomos de C (O) na rede não metálica por lacunas. Obtiveram-se deste modo

quatro composições TiC_{4-n} (TiO_{4-n}) com $n= 0; 1; 2; 3$ o número de lacunas. As lacunas foram distribuídas periodicamente o que não se verifica experimentalmente. Para cada composição foi calculado o parâmetro de rede de equilíbrio através da equação de estado de Murnaghan [20].

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (2.1)$$

em que V_0 é o volume de equilíbrio, B_0 o módulo volumétrico, B'_0 a primeira derivada do módulo volumétrico e E_0 a energia total de equilíbrio.

Na tabela 2.2 apresenta-se o parâmetro de rede do TiC_x e do TiO_x para diferentes concentrações de lacunas.

x	TiC_x		TiO_x
	Calculado	Ref. [21]	Calculado
1	4.266	4.275	4.194
0.75	4.244	4.252	4.152
0.5	4.207	4.217	4.113
0.25	4.146	4.155	4.069

Tabela 2.2: Parâmetro de rede (Å) do TiC_x e TiO_x para diferentes concentrações de lacunas.

Como era esperado à medida que aumentamos o número de lacunas na rede o parâmetro de rede diminui. Para o TiC os resultados estão em perfeita concordância com os cálculos efectuados por Dridi *et al.* [21]. Através dos cálculos do TiC_x foi calculado o espectro de difracção de raio-X e comparado com o espectro calculado do TiO , figura 2.2. Como se pode verificar com o aumento de lacunas os picos de difracção do TiC_x deslocam-se para maiores ângulos o que faz com que se aproxime do TiO . Para a composição $\text{TiC}_{0.50}$ os picos praticamente coincidem com os picos do TiO tornando-se assim impossível distinguir num espectro de raios-X estes dois compostos tão distintos.

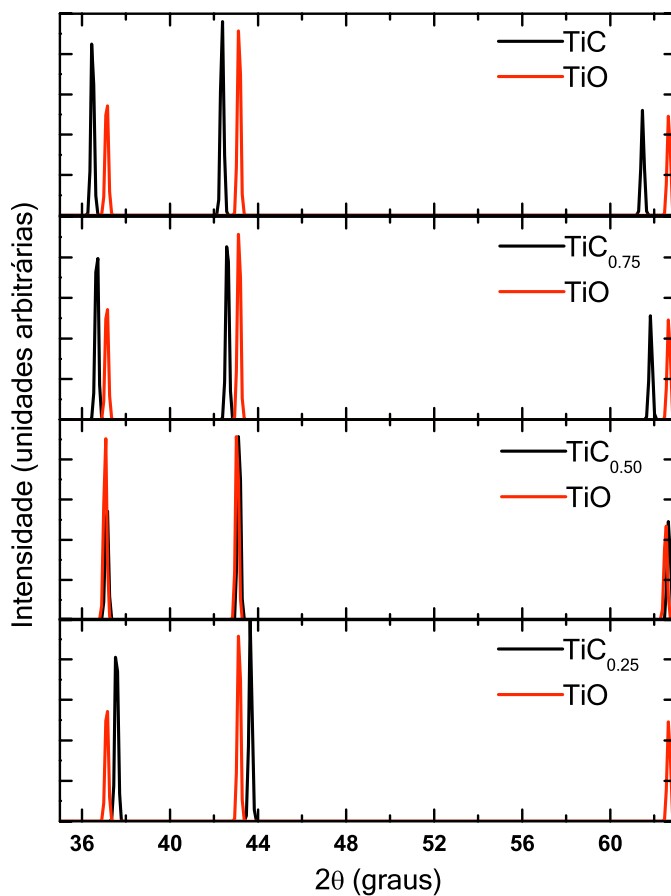


Figura 2.2: Espectros de difracção de raios-X calculados para TiC_x e TiO .

Este facto permite clarificar a interpretação dos espectros de raios-X de amostras de TiC_xO_y ricas em carbono, os quais pareciam indicar a presença de TiO , quando de facto se trata de uma fase TiC_x subestequiométrica.

Finalmente estudou-se o preenchimento com átomos de oxigénio, de posições na rede não metálica em estruturas TiC_x subestequiométrico. Este estudo foi feito partindo da composição $\text{TiC}_{0.25}$, sendo as posições vazias na supercélula de 8 átomos, gradualmente ocupadas por átomos de oxigénio. Na tabela 2.3 estão apresentados os resultados obtidos para o parâmetro de rede de equilíbrio de estruturas $\text{TiC}_{0.25}\text{O}_x$ ($x=0; 0.25; 0.5; 0.75; 1$).

Composto	Parâmetro de rede (Å)
TiC _{0.25}	4.145869
TiC _{0.25} O ₂₅	4.163236
TiC _{0.25} O ₅₀	4.182444
TiC _{0.25} O ₇₅	4.208898

Tabela 2.3: Parâmetro de rede do TiC_{0.25}O_x para diferentes concentrações de oxigénio, x .

Podemos verificar que com a substituição de lacunas por átomos de oxigénio o parâmetro de rede aumenta. Uma vez que o TiC ocorre frequentemente na forma subestequiométrica e dada a elevada reactividade do oxigénio é possível explicar desta forma o aumento do parâmetro de rede com o aumento da concentração de oxigénio na amostra, ao contrário do que seria de esperar para estruturas estequiométricas de TiC_xO_{1-x} como vimos anteriormente (ver Tabela 2.1).

2.2 Diagrama de estabilidade

Num material pode coexistir mais que uma fase em equilíbrio, assim, no estudo de materiais é importante saber quantas fases podem existir e em que condições. Para se estudar a estabilidade termodinâmica de um material é necessário calcular a variação da entalpia de formação ΔH_f e a variação da energia livre de mistura ΔG [22]. A entalpia de formação permite determinar a estabilidade do composto à temperatura do zero absoluto ($T=0$ K), e pode ser calculada por

$$\Delta H_f = H_{f,c-TiC_xO_{1-x}} - [(1-x) \cdot H_{f,c-TiC} + x \cdot H_{f,c-TiO}] \quad (2.2)$$

Aumentando a temperatura do sistema é fundamental ter em consideração entropia. Assim a estabilidade do composto para $T \neq 0$ é dada pela energia livre de mistura ΔG

$$\Delta G = \Delta H_f - T \cdot \Delta S \quad (2.3)$$

em que T é a temperatura e ΔS é a entropia configuracional que para o caso de uma mistura quase ideal é dada por

$$\Delta S = -R[x \cdot \ln(x) + (1-x) \cdot \ln(1-x)] \quad (2.4)$$

onde R é a constante do gás ideal. Através de cálculos por primeiros princípios foi estudada a variação da energia de formação e a energia livre de mistura para o TiC_xO_{1-x} . Os cálculos foram efectuados em supercélulas 8 átomos de TiC_xO_{1-x} com $x=1; 0.75; 0.5; 0.25$ e 0 . Partindo de uma supercélula de TiC com 4 átomos de titânio e 4 átomos de carbono, substitui-se gradualmente os átomos de carbono por átomos de oxigénio obtendo-se 5 composições diferentes. Para as diferentes composições foi calculada a energia total que podemos assumir como entalpia de

formação. Através da equação 2.2 foi calculada a variação da entalpia de formação em relação ao TiC e TiO.

Na figura 2.3 é apresentada a variação da entalpia de formação do $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ para as cinco composições estudadas.

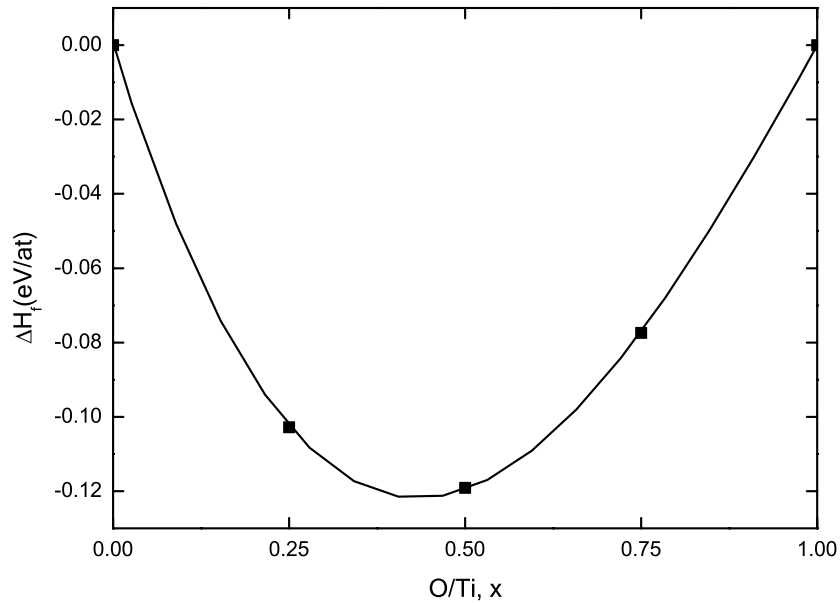


Figura 2.3: Variação da entalpia de formação do $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ para $T=0\text{K}$.

Como era de esperar para os casos ideais, TiC e TiO, a entalpia de formação é igual a 0. O facto da variação da energia de formação ser negativa para todas as composições significa que a mistura de TiC e TiO é energeticamente favorável para todas as composições. O mínimo para a entalpia de formação é obtido para o intervalo 0.4 - 0.5.

Para estudar a estabilidade destes compostos a temperaturas diferentes de 0 K é necessário calcular a energia livre de Gibbs de mistura, equação 2.3. O termo ΔH_f é obtido fazendo um ajuste de um polinómio de grau 3 à curva $\Delta H_f(x)$, figura 2.3. A entropia configuracional, ΔS , é calculada através da equação 2.4.

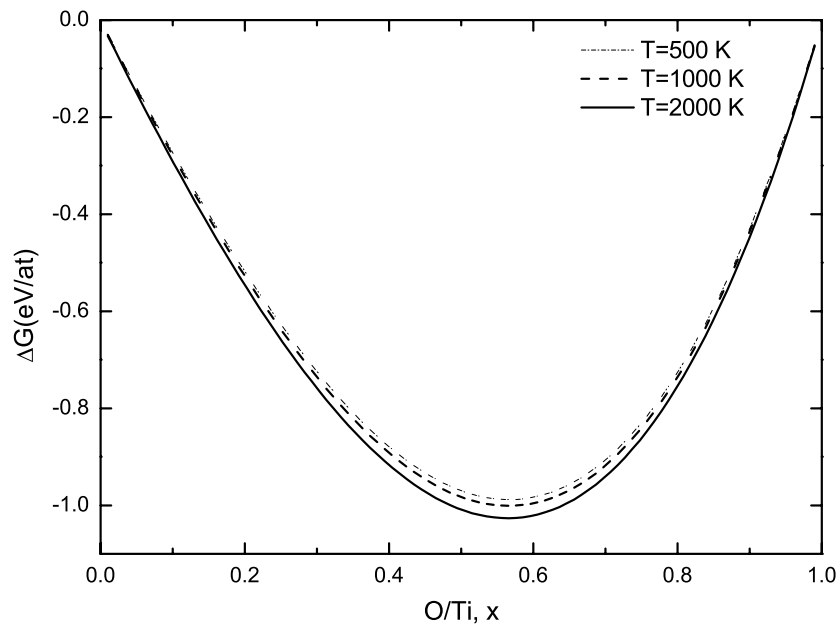


Figura 2.4: Energia livre ΔG para $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ em função da composição x para $T=500, 1000$ e 2000 K.

Na figura 2.4 é apresentada a energia livre de Gibbs de formação do $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ para diferentes temperaturas. Através da variação da energia livre de mistura pode-se concluir que o $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ é um composto estável para qualquer valor de x para as temperaturas estudadas.

2.3 Energia de formação de defeitos em compostos binários, TiC e TiO

Para determinar a estabilidade dos defeitos em materiais é necessário calcular as respectivas energias de formação (E_f). A energia livre de Gibbs é definida por

$$G = E + pV - TS \quad (2.5)$$

em que E é a energia total do sistema, p e V a pressão e o volume, e T e S são respectivamente a temperatura e a entropia do sistema. O termo pV pode ser desprezado tendo em conta as pressões envolvidas nas reacções de estado sólido. O potencial químico μ_i é definido como a derivada da energia livre de Gibbs relativamente ao número de átomos da espécie do tipo i .

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i} \quad (2.6)$$

Em equilíbrio termodinâmico μ_i deve ser o mesmo para todas as fases em contacto, logo pode ser considerado como a energia livre por partícula.

A estabilidade de um defeito intrínseco num sólido binário representado por uma supercélula, por exemplo em TiC, é determinada pelo cálculo da energia de formação [23]

$$\Omega_D = E_D - n_{Ti}\mu_{Ti} - n_C\mu_C \quad (2.7)$$

em que E_D é a energia total da supercélula contendo o defeito, n_{Ti} e n_C é o número de átomos de Ti e de C contidos na supercélula e μ_{Ti} e μ_C é o potencial

químico do Ti e do C. A equação 2.7 pode ser re-escrita na forma

$$\Omega_D = E'_D - \frac{1}{2}(n_C - n_{Ti})\Delta\mu \quad (2.8)$$

em que

$$E'_D = E_D - \frac{1}{2}(n_C + n_{Ti})\mu_{TiC} - \frac{1}{2}(n_C - n_{Ti})(\mu_C^B - \mu_{Ti}^B) \quad (2.9)$$

e

$$\Delta\mu = (\mu_C - \mu_{Ti}) - (\mu_C^B - \mu_{Ti}^B) \quad (2.10)$$

Nestas expressões o índice *B* refere-se ao potencial químico *bulk*. O potencial químico do Ti e do C não pode ser maior que o potencial químico do Ti *bulk* e C *bulk*. Estes limites referem-se aos limites de solubilidade e consequentemente precipitação das fases de Ti metálico e grafite, respectivamente. Assim em equilíbrio termodinâmico

$$\mu_{Ti} + \mu_C = \mu_{TiC}^B \quad (2.11)$$

Deste modo os potenciais químicos ficam compreendidos no intervalo $-\Delta H \leq \delta\mu \leq \Delta H$, em que ΔH é a entalpia de formação do TiC *bulk*. Quando μ_C atinge o valor máximo, significa que a atmosfera é rica em C e $\mu_C = \mu_C^B$ e $\Delta\mu = \Delta H$. No caso de uma atmosfera rica em Ti, temos $\mu_{Ti} = \mu_{Ti}^B$ e $\Delta\mu = -\Delta H$.

Os defeitos de lacunas e de substituição foram estudados recorrendo a supercélulas cúbicas de 64 átomos, suficientemente grandes de modo a evitar a interacção do defeito com os defeitos das imagens vizinhas. O defeito foi colocado no centro da supercélula e as posições iónicas foram relaxadas até se obter a configuração de equilíbrio. Durante a relaxação o preenchimento dos níveis

electrónicos foi realizado segundo o método de Methfell-Paxton enquanto no cálculo da energia total foi utilizado o método do Tetraedro com correcções de Blochl. Para a amostragem da zona de Brillouin foi usada uma grelha de $11 \times 11 \times 11$ pontos \mathbf{k} segundo o esquema desenvolvido por Monkhorst-Pack.

2.3.1 Energia de formação de defeitos em TiC

Foi estudada a formação de vários tipos de defeitos em TiC: lacunas (V_{Ti} e V_C) e substitucionais (Ti_C e C_{Ti}), um titânio a substituir um átomo de carbono e um carbono a substituir um titânio, respectivamente. As energias de formação calculadas Ω_D são apresentadas na tabela 2.4 e na figura 2.5 em função dos potenciais químicos para ambos os casos, atmosfera rica em Ti e rica em C.

Defeito	Ω_D (eV)	
	rico-Ti	rico-C
V_{Ti}	9.34	7.49
V_C	-0.95	0.89
Ti_C	5.88	9.58
C_{Ti}	14.9	11.20

Tabela 2.4: Energia de formação (Ω_D) de lacunas (V_{Ti} e V_C) e de Ti_C e C_{Ti} substitucionais em TiC.

Em qualquer das condições o defeito mais provável é a lacuna de carbono (V_C) embora a energia de formação deste defeito seja mínima numa atmosfera rica em Ti. Nesta condição a energia de formação da lacuna de carbono é sempre negativa o que significa que este defeito se forma espontaneamente, embora a sua formação esteja condicionada ao salto de uma barreira de potencial associada à reacção de formação. O segundo defeito mais provável é o Ti_C com uma energia de formação de 5.88 eV em condições ricas em Ti. Com uma energia de formação de 7.49 eV podem ocorrer lacunas de titânio (V_{Ti}) em condições ricas em carbono.

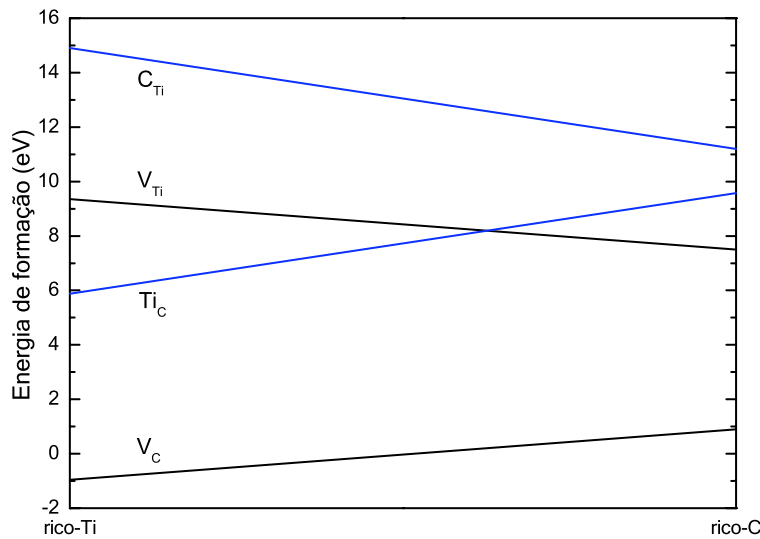


Figura 2.5: Energia de formação (Ω_D) das lacunas de Ti e de C em TiC em função dos respectivos potenciais químicos. A energia de formação foi calculada entre os dois extremos dos potenciais químicos, Ti-rico e C-rico.

Dado que durante as deposições a atmosfera dificilmente é rica em carbono e que a energia de formação é muito elevada a probabilidade de este defeito ocorrer é muito baixa. Pelo que podemos assumir que a concentração de defeitos na rede metálica é muito reduzida, pois o outro defeito estudado nesta rede, C_{Ti} também tem uma energia de formação muito elevada em ambas as atmosferas, 11.20 e 14.9 eV para atmosferas ricas em C e Ti respectivamente.

2.3.2 Energia de formação de defeitos em TiO

Foi também estudada a formação de defeitos em TiO, lacunas (V_{Ti} e V_O) e substitucionais (Ti_O e O_{Ti}). Na tabela 2.5 são apresentadas as energias de formação Ω_D dos vários defeitos em função dos potenciais químicos para ambos os casos extremos, atmosfera rica em Ti e rica em O.

O defeito mais provável no TiO são lacunas de titânio V_{Ti} em condições ricas

Defeito	Ω_D (eV)	
	rico-Ti	rico-O
V_{Ti}	-0.74	-6.82
V_O	-1.37	4.71
Ti_O	6.74	18.91
O_{Ti}	7.75	-4.41

Tabela 2.5: Energia de formação (Ω_D) de lacunas (V_{Ti} e V_O) e de Ti_O e O_{Ti} substitucionais em TiO.

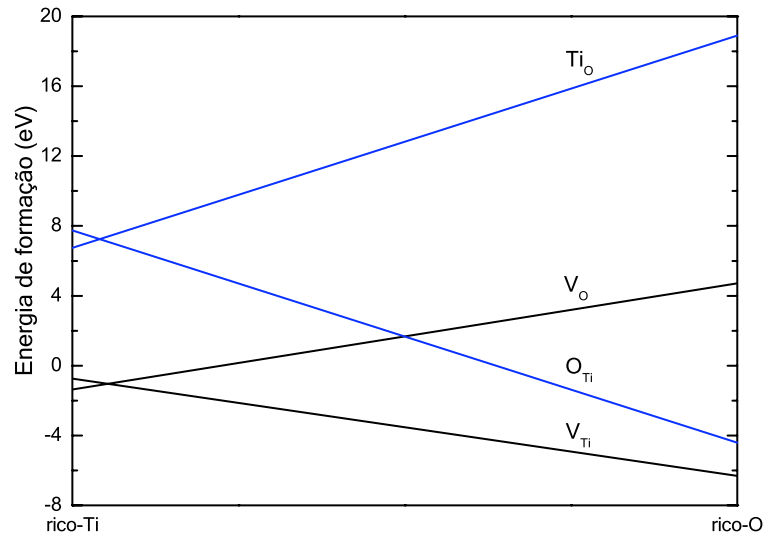


Figura 2.6: Energia de formação dos defeitos Ω_D em TiO em função dos potenciais químicos.

em oxigênio com uma energia de formação de -6.82 eV. Em condições ricas em titânio os defeitos V_{Ti} e V_O têm energias de formação muito próximas com -0.74 e -1.37 eV, respectivamente. Nestas condições existiram lacunas da rede metálica e não metálica, o que é confirmado experimentalmente [24, 25]. Se as condições de crescimento forem ricas em oxigênio a energia de formação do V_O é maior, 4.71 eV. O Ti_O tem uma energia de formação muito grande em ambas as condições e por isso é pouco provável a ocorrência deste tipo de defeitos.

2.4 Energia de formação de lacunas em $TiC_{0.5}O_{0.5}$

A energia de formação de um defeito num composto ternário é calculada de um modo similar ao caso do composto binário. Assim para o caso da composição $TiC_{0.5}O_{0.5}$, a energia de formação de um defeito é calculada por [26]

$$\Omega_D = E_D - n_{Ti}\mu_{Ti} - n_C\mu_C - n_O\mu_O \quad (2.12)$$

O potencial químico dos constituintes (μ_{Ti} , μ_C e μ_O) é menor que os respectivos valores em *bulk* e tem de satisfazer as condições

$$\mu_{Ti} + \mu_C \leq \mu_{TiC} \quad (2.13)$$

e

$$\mu_{Ti} + \mu_O \leq \mu_{TiO} \quad (2.14)$$

Em equilíbrio térmico a soma dos potenciais químicos é igual ao potencial químico do composto

$$2\mu_{Ti} + \mu_C + \mu_O \leq \mu_{TiC_{0.5}O_{0.5}} \quad (2.15)$$

Estas condições limitam o intervalo em que os potenciais químicos podem variar. Definindo os parâmetros $\Delta\bar{\mu}$ e $\delta\bar{\mu}$

$$\Delta\bar{\mu} = (\mu_O + \mu_C - 2\mu_{Ti}) - (\mu_O^B + \mu_C^B - 2\mu_{Ti}^B) \quad (2.16)$$

e

$$\delta\bar{\mu} = (\mu_C - \mu_O) - (\mu_C^B - \mu_O^B) \quad (2.17)$$

a energia de formação da equação 2.12 pode ser reescrita na seguinte forma

$$\Omega_D = E'_D - \frac{1}{4}(n_C + n_O - n_{Ti})\Delta\bar{\mu} - \frac{1}{2}(n_C - n_O)\delta\bar{\mu} \quad (2.18)$$

onde

$$\begin{aligned} E'_D = E_D - \frac{1}{2}(n_C - \frac{n_{Ti}}{2})(\mu_C^B - \mu_{Ti}^B) - \frac{1}{2}(n_O - \frac{n_{Ti}}{2})(\mu_O^B - \mu_{Ti}^B) \\ - \frac{1}{4}(n_C + n_O + n_{Ti})\mu_{TiC_{0.5}O_{0.5}} - \frac{1}{4}(n_C - n_O)(\mu_C^B - \mu_O^B) \end{aligned} \quad (2.19)$$

que é independente dos potenciais químicos dos elementos constituintes do composto. A energia de formação Ω_D só depende de $\Delta\bar{\mu}$ e $\delta\bar{\mu}$. Através das condições já referidas para os potenciais químicos, note-se que $\Delta\bar{\mu}$ tem o valor mínimo para o caso de uma atmosfera rica em Ti e o valor máximo para uma atmosfera pobre em Ti, ou seja

$$-\Delta\bar{H} \leq \Delta\bar{\mu} \leq \Delta\bar{H} \quad (2.20)$$

em que

$$\Delta\bar{H} = (\mu_O^B + \mu_C^B + 2\mu_{Ti}^B) - \mu_{TiC_{0.5}O_{0.5}} \quad (2.21)$$

O parâmetro $\delta\bar{\mu}$ por sua vez está limitado por

$$-\frac{1}{2}(\Delta\bar{H} - \Delta\bar{\mu}) \leq \delta\bar{\mu} \leq \frac{1}{2}(\Delta\bar{H} - \Delta\bar{\mu}) \quad (2.22)$$

Em condições ricas em Ti ($\Delta\bar{\mu} = -\Delta\bar{H}$), $\delta\bar{\mu}$ varia de $-\Delta\bar{H}$ (limite rico em O) até $\Delta\bar{H}$ (limite rico em C). Em condições rica em O e C ($\Delta\bar{\mu} = \Delta\bar{H}$) logo $\delta\bar{\mu}$ é igual a zero.

Foi calculada a energia de formação de lacunas V_{Ti} , V_O e V_C a partir de supercélulas de 64 átomos de $\text{TiC}_{0.5}\text{O}_{0.5}$ com os átomos de carbono e oxigênio distribuído periodicamente. As lacunas foram criadas no centro da supercélula removendo um átomo de titânio, carbono ou oxigênio. As energias de formação calculadas encontram-se apresentadas na tabela 2.6 e na figura 2.8, em função dos limites de atmosferas ricas em Ti, C e O, figura 2.7.

	Ω_D (eV)		
	rico Ti, O	rico Ti, C	rico C, O
V_{Ti}	2.40	2.40	-1.80
V_C	-7.59	0.82	-7.59
V_O	6.10	-2.31	6.10
	pobre C	pobre O	pobre Ti

Tabela 2.6: Energia de formação (Ω_D) de lacunas (V_{Ti} , V_C e V_O) em $\text{TiC}_{0.5}\text{O}_{0.5}$

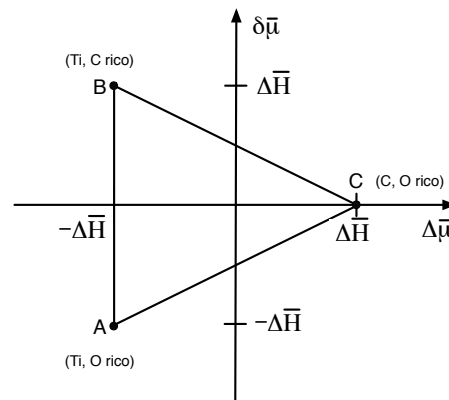


Figura 2.7: Condições ricas em Ti (A→B), C (B→C) e O (C→A) representadas em função de $\delta\bar{\mu}$ e $\Delta\bar{\mu}$, que variam de acordo com o triângulo ABC.

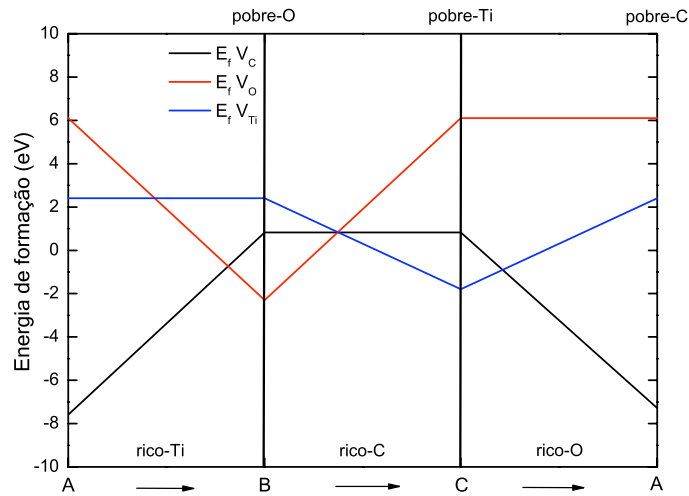


Figura 2.8: Energia de formação de lacunas de Ti, C e O em $\text{TiC}_{0.5}\text{O}_{0.5}$ em atmosferas ricas em Ti ($A \rightarrow B$), C ($B \rightarrow C$) e O ($C \rightarrow A$).

Começando no ponto A da figura 2.7, condições ricas em Ti e O, a lacuna de carbono, V_C é o defeito mais provável com energia de formação de -7.59 eV. Nestas condições a energia de formação da lacuna de oxigénio (V_O) é 6.10 eV, pelo que é pouco provável que ocorra neste material quando produzido nestas condições. À medida se aumenta a quantidade de carbono na atmosfera, em direcção ao ponto B, a energia de formação do V_C aumenta até aos 0.82 eV, enquanto a energia de formação do V_O diminui até aos -2.31. Nestas condições, com a atmosfera rica em carbono, o V_O é o defeito mais provável, no entanto estas condições raramente são usadas experimentalmente. Aumentando a concentração de oxigénio até ao limite rico em O (ponto C), a energia de formação do V_O aumenta até aos 6.10 eV, enquanto a energia de formação do V_{Ti} diminui para -1.8 eV o que indica que nestas condições o defeito forma-se espontaneamente. Experimentalmente um ambiente rico em oxigénio e carbono é raramente utilizado na formação deste material.

2.5 Conclusões

As propriedades estruturais do oxicarboneto de titânio foram estudadas através de métodos *ab initio*. Verificou-se uma forte dependência do parâmetro de rede com a concentração de oxigênio e de lacunas na rede não metálica. Para concentrações elevadas de lacunas de carbono verificou-se que é impossível fazer a distinção entre os compostos TiC_x e TiO no espectro de difracção de raio-X. Em relação ao estudo da formação de defeitos podemos concluir que no caso do TiC o defeito mais frequente são as lacunas de carbono devido à sua baixa energia de formação em ambas as atmosferas. Todos os outros defeitos estudados têm uma baixa probabilidade de ocorrer devido às suas elevadas energias de formação, iguais ou superiores a 5.88 eV. No caso do TiO , em condições de deposição ricas em titânio, são equiprováveis lacunas de titânio e de oxigênio. Enquanto que para condições ricas em oxigênio, o defeito mais provável são lacunas de titânio.

Conhecendo as condições de deposição do TiCO , a partir das energias de formação calculadas podemos concluir que o defeito mais provável são as lacunas de carbono. Os outros defeitos estudados têm uma probabilidade muito baixa de ocorrer ou porque têm energias de formação muito elevadas ou então porque as condições em que podiam ocorrer nunca são criadas experimentalmente.

Capítulo 3

Propriedades electrónicas e ópticas

A variação da concentração relativa C/O reflecte-se na estrutura electrónica e consequentemente nas propriedades físicas do material como por exemplo na condutividade óptica, que está directamente relacionada com as transições entre estados ocupados e estados não ocupados. Outro factor que desempenha um papel determinante nas propriedades ópticas deste material é o tipo de defeitos e a sua concentração [27]. Neste capítulo foi estudada a estrutura electrónica do $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ calculando-se a sua densidade de estados total e parcial. O carácter da ligação Ti C(O) foi estudado através da variação da densidade de carga ao longo da ligação Ti C(O). A partir das transições directas interbandas de estados ocupados para estados não ocupados foi calculada a parte real da condutividade óptica do oxicarboneto de titânio estequiométrico para diferentes composições. Sabendo que os defeitos têm um papel importante nas propriedades deste material estudou-se também a influência das lacunas nas propriedades ópticas do material. Através do modelo de Drude calculou-se a contribuição interbandas na condutividade óptica experimental e é feita a comparação com os resultados teóricos.

3.1 Propriedades electrónicas

3.1.1 Densidade de estados

A densidade de estados (DOS) total e parcial para o $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ foi calculada em supercélulas de 64 átomos com os pseudopotenciais PAW. Partindo de uma supercélula de 64 átomos com 32 átomos de Ti na rede metálica e 32 átomos de C na rede não metálica, os átomos de C foram gradualmente substituídos por átomos de O dando origem a cinco configurações diferentes de $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ com $x=1$; 0.75; 0.50; 0.25 e 0. Na figura 3.1 está representada a densidade de estados total e parcial do $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ para várias concentrações de oxigénio.

Podemos verificar que a banda de valência principal do TiC é constituída por estados $\text{C}2p$ e $\text{Ti}3d$ revelando o carácter covalente da ligação do TiC. A densidade de estados do TiC é quase nula na energia de Fermi, pseudogap, o que resulta do facto dos 4 electrões $3d$ do Ti estarem a participar em ligações covalentes. No caso do TiO é de salientar que a DOS para a energia de Fermi é constituída essencialmente em estados $\text{Ti}3d$, revelando o carácter metálico do material. Isto deve-se ao facto do O necessitar de apenas 2 electrões para preencher as orbitais $2p$ (banda -6 eV a -10 eV), contribuindo o Ti com os restantes 2 electrões $3d$ para o nível de Fermi. Para o TiCO é de notar o aumento gradual do número de electrões no nível de Fermi com o aumento da concentração de O. Integrando a densidade de estados entre o mínimo abaixo do nível de Fermi e o nível de Fermi é possível estimar o número de electrões por molécula no nível de Fermi e a densidade de electrões quase-livres do composto. Verifica-se que o número de electrões no nível de Fermi aumenta com o aumento da concentração oxigénio, de 0.1 electrões por molécula para o caso do TiC até 2 electrões por molécula electrões por molécula para o TiO.

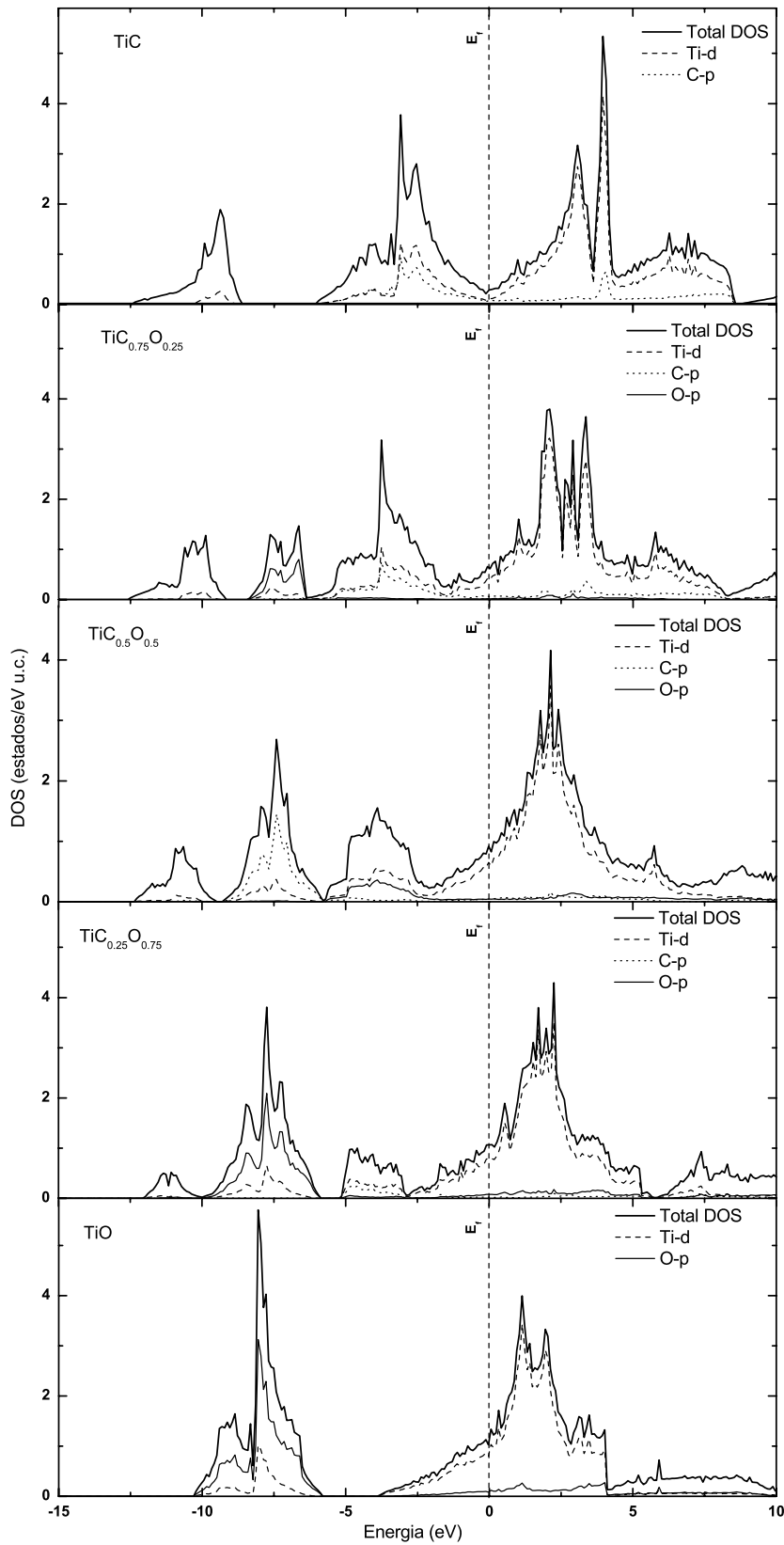
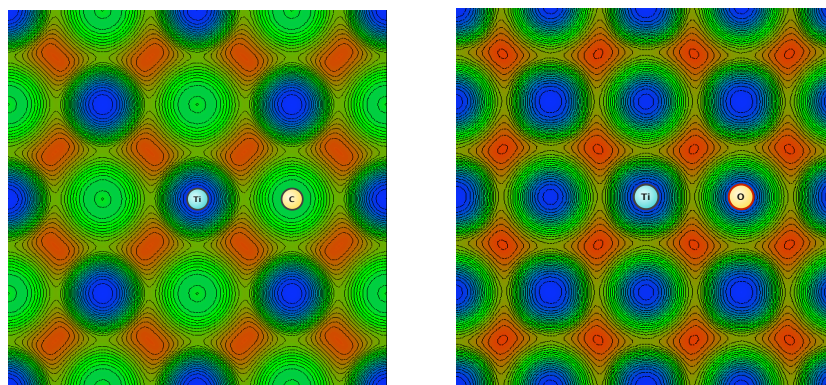


Figura 3.1: Densidade de estados (DOS) total e parcial para o $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$. A energia 0 eV corresponde ao nível de Fermi.

3.1.2 Densidade de carga

Foi estudada a densidade de carga do TiC e TiO. Nas figuras 3.2(a) e 3.2(b) é apresentada a densidade de carga de valência do TiC e TiO. Como é possível



(a) Mapa da densidade de carga de uma supercélula de 64 átomos de TiC.

(b) Mapa da densidade de carga de uma supercélula de 64 átomos de TiO.

Figura 3.2: Mapa da densidade de carga de uma supercélula de 64 átomos de TiC 3.2(a) e TiO 3.2(b).

verificar os átomos do Ti têm uma grande densidade de carga. Isto deve-se ao facto do pseudopotencial usado para o Ti considerar fora do *core* os níveis $d3 s1$ e os níveis p como níveis de *semi-core*. Para comprovar esta teoria foi calculada a densidade de carga ao longo da ligação Ti-C e Ti-O com e sem as orbitais p fora do pseudopotencial do titânio, figuras 3.3 e 3.4, respectivamente. Como se pode observar, a inclusão das orbitais p no pseudopotencial afecta a densidade de carga de valência do titânio. Note-se igualmente a ligeira transferência de carga do titânio para o oxigénio em comparação com o TiC. Isto deve-se ao facto do oxigénio ser mais electronegativo que o carbono. A partir da figura 3.4 pode-se verificar o carácter covalente da ligação titânio carbono uma vez que há partilha de electrões ao longo da ligação. Em relação à ligação titânio oxigénio além do carácter covalente revela também características de uma ligação iónica pois o átomo de oxigénio apresenta uma densidade de carga maior que o átomo de

titânio.

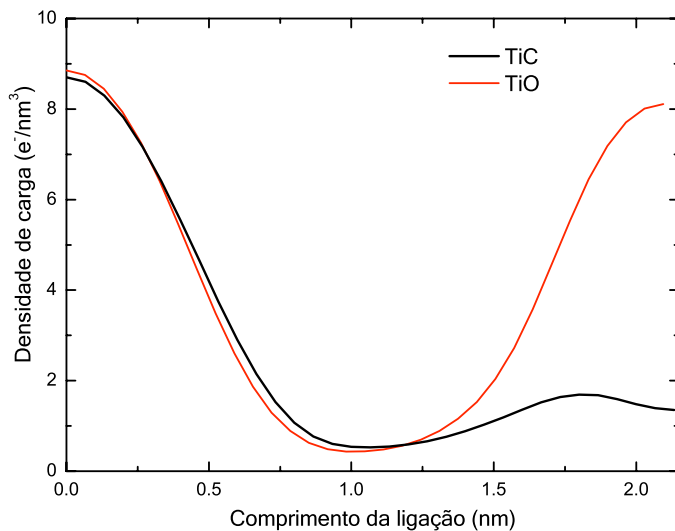


Figura 3.3: Densidade de carga de valência ao longo ligação na direcção [100] para o TiC e TiO com as orbitais p no *semi-core* do pseudopotencial do titânio.

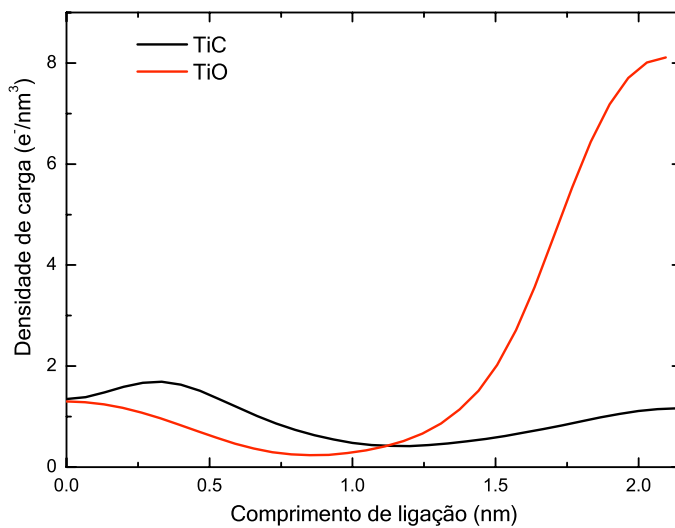


Figura 3.4: Densidade de carga de valência ao longo ligação na direcção [100] para o TiC e TiO sem as orbitais p no *semi-core* do pseudopotencial do titânio.

3.2 Propriedades ópticas

A diferença entre a propagação de uma onda electromagnética no vácuo e noutro material pode ser expressa pelo índice de refacção complexo N ,

$$N = n + ik \quad (3.1)$$

onde n é o índice de refacção do meio dado pela relação

$$n = \frac{c}{v} \quad (3.2)$$

com c a velocidade da luz no vácuo e v a velocidade da onda no meio. A parte imaginária k é o coeficiente de extinção e reflecte o amortecimento da onda à medida que se propaga, devido à absorção de energia electromagnética no meio.

Os materiais em geral são vulgarmente caracterizados pela constante dielétrica, que está relacionada com o índice de refacção complexo por

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = N^2 \quad (3.3)$$

de onde se pode definir

$$\varepsilon_1 = n^2 + k^2 \quad (3.4)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk$$

Mostra-se [28] que a parte real e a imaginária da constante dielétrica obedecem às relações de Kramers-Kronig

$$\varepsilon_1(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} + \text{constante} \quad (3.5)$$

e

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} + \text{constante} \quad (3.6)$$

Assim conhecendo uma das partes para todas as frequências é possível determinar a outra. No caso dos metais, estes são frequentemente caracterizados pela condutividade óptica

$$\sigma = \sigma_1 + i\sigma_2 = -i\frac{\omega}{4\pi}(\varepsilon - 1) \quad (3.7)$$

Experimentalmente a técnica mais comum para determinar as propriedades ópticas de materiais é a elipsometria. Nesta técnica é medida a diferença de polarização entre o feixe incidente na superfície da amostra, em geral com um ângulo de incidência de 70° , e o feixe reflectido por esta. A partir desta informação é possível determinar directamente a constante dieléctrica do material.

Nas propriedades ópticas podemos distinguir duas contribuições importantes. Uma devida à interacção da radiação com os electrões de condução e é descrita pela teoria clássica de Drude, em que $\varepsilon_1(\omega)$ e $\varepsilon_2(\omega)$ são dados por

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{(\hbar\omega_p)^2}{\Gamma^2 + (\hbar\omega)^2} \quad (3.8)$$

e

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{(\hbar\omega_p)^2\Gamma}{(\hbar\omega)(\Gamma^2 + (\hbar\omega)^2)} \quad (3.9)$$

onde ε_∞ é a constante dieléctrica para energias elevadas, $\Gamma = (\hbar/\tau)$ é a constante de amortecimento que está relacionada com o tempo de relaxação dos electrões e

$(\hbar\omega_p)$ é a frequência de plasma do gás de electrões

$$(\hbar\omega_p)^2 = \frac{e^2\hbar N_f}{\varepsilon_0 m^*} \quad (3.10)$$

onde N_f é a densidade de electrões livres e m^* a respectiva massa e ε_0 a permissividade no vácuo.

A segunda contribuição para as propriedades ópticas deve-se à transição de electrões das bandas de valência para a banda de condução, dando origem a zonas de absorção no espectro de frequências. Para frequências no espectro do visível, como o comprimento de onda da radiação é muito maior que o parâmetro de rede do cristal, a variação do vector de onda da radiação difractada é quase nula. Logo o vector de onda, q , do fonão emitido/absorvido é por isso quase nulo e podemos dizer que as transições electrónicas entre bandas são verticais ou directas.

3.2.1 Resultados teóricos

As propriedades ópticas do $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ foram calculadas em supercélulas de 64 átomos com os pseudopotenciais PAW. Partindo de uma supercélula de 64 átomos com 32 átomos de Ti na rede metálica e 32 átomos de C na rede não metálica, os átomos de C foram gradualmente substituídos por átomos de O dando origem a cinco configurações diferentes de $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ com $x=1; 0.75; 0.50; 0.25$ e 0, sempre na condição estequiométrica. Foi também estudado o efeito das lacunas no TiC e no TiO. Sabendo que o O é um elemento muito reactivo a concentração de lacunas na rede não metálica do TiO é pequena. Por isso foi estudada a influência de uma lacuna de O usando uma supercélula de 64 átomos. Já para o TiC é conhecido experimentalmente que este material tem uma grande concentração de lacunas principalmente na rede não metálica. Sendo assim foram estudadas as propriedades ópticas do $\text{TiC}_{0.25}\text{V}_{0.75}$ e $\text{TiC}_{0.5}\text{V}_{0.5}$ e $\text{TiC}_{0.75}\text{V}_{0.25}$. Foi também estudado

o efeito de uma lacuna numa supercélula de 64 átomos de TiC. A integração da zona de Brillouin foi efectuada com uma rede de 13^3 ponto \mathbf{k} especiais segundo o esquema de Monkhorst e Pack.

Na obtenção da constante dieléctrica, $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$, foi calculada em primeiro lugar a parte imaginária $\varepsilon_2(\omega)$, tendo em conta todas as transições directas interbandas permitidas entre estados ocupados e não ocupados. A parte real $\varepsilon_1(\omega)$ foi obtida através da relação de Kramers-Kronig a partir de ε_2 .

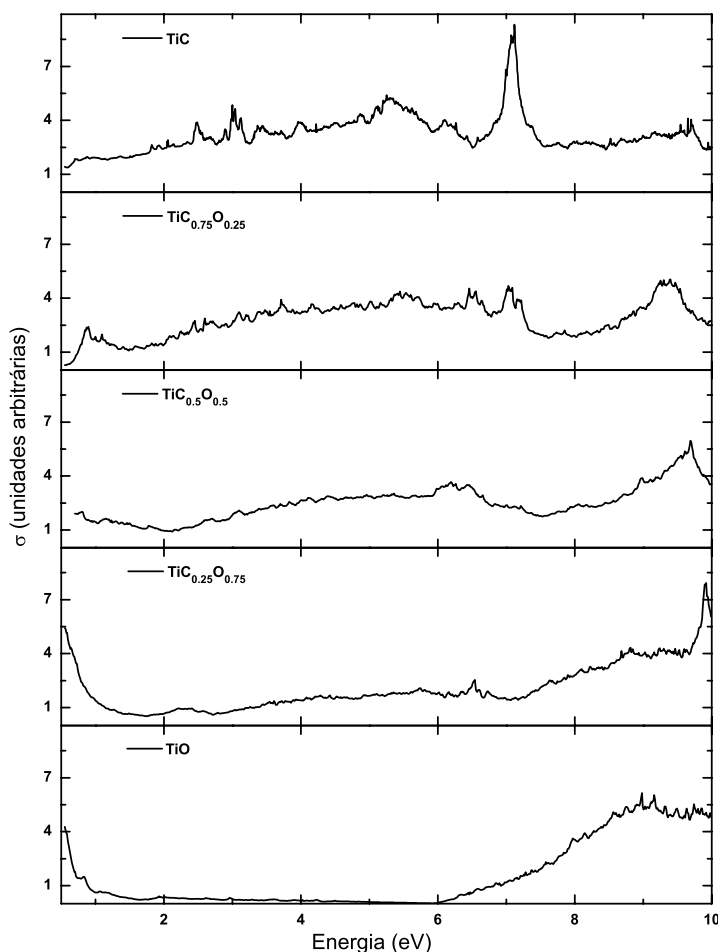


Figura 3.5: Parte real da condutividade óptica para o $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ determinada a partir das transições directas interbandas de estados ocupados para estados desocupados.

Na figura 3.5 é apresentada a parte real da condutividade óptica para o $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ com $x=0; 0.25; 0.50; 0.75$ e 1 . É importante referir que a condutividade óptica calculada só tem em conta as contribuições das transições interbandas directas de estados ocupados para estados não ocupados, ficando assim a faltar uma importante contribuição, principalmente para baixas energias, que é a contribuição intrabandas. Para o TiC e o TiO os resultados obtidos estão em perfeito acordo com os cálculos publicados anteriormente [29]. No entanto, no caso do TiO existe uma discrepância com os resultados experimentais, pois experimentalmente verifica-se um forte aumento das transições ópticas aos 4 eV em vez do 6 eV previstos teoricamente.

As propriedades ópticas do TiCO podem ser explicadas através da análise da densidade de estados parcial do $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$. Para o TiC em torno da energia de Fermi (EF) as contribuições das orbitais metálicas d e das orbitais metalóides p são muito semelhantes e podem dar origem a transições interbandas a baixas energias. Isto explica o facto da reflectância não apresentar as grandes oscilações características do comportamento de Drude para baixas energias. No caso do TiO, para a mesma região do espectro a orbital d domina a densidade de estados, sendo a contribuição dos estados metalóides p muito pequena. Assim no caso do TiO, a baixas energias as transições interbandas são pequenas e as propriedades ópticas são dominadas por transições intrabanda. Esta condição é alterada aos 6 eV onde se verifica um forte aumento das transições interbandas. Estas transições podem ser identificadas como transições entre os estados p , 6 eV abaixo do nível de Fermi, e os estados d localizados no nível de Fermi.

Sabendo que o TiC é um material que apresenta muitos defeitos, nomeadamente na rede não metálica, foram estudadas as propriedades ópticas em supercélulas de 64 átomos de TiC_x ($x=0.75, 0.50$ e 0.25) em que os restantes sites da rede não metálica foram preenchidos com lacunas.

Na Figura 3.6 mostra-se a parte real da condutividade óptica para as diferentes estruturas do TiC_x .

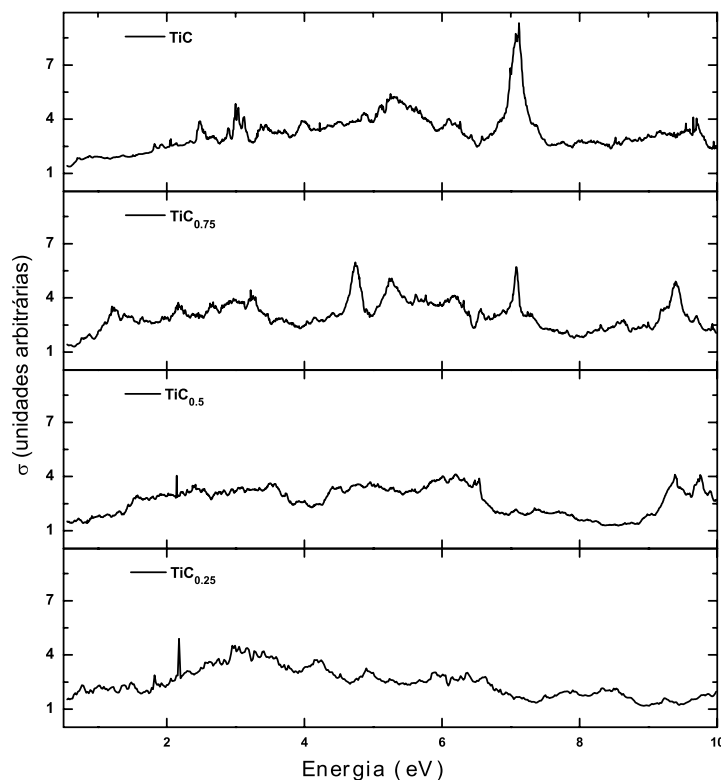


Figura 3.6: Parte real da condutividade óptica do TiC e TiC_x subestequiométrico determinada a partir das transições directas interbandas de estados ocupados para estados não ocupados.

Os resultados obtidos estão em concordância com cálculos realizados anteriormente com o método *Linear Muffin-tin Orbitals with Atomic Sphere Approximation* (LMTO-ASA).[27] À medida que a concentração de carbono diminui a condutividade óptica do TiC_x também se altera. As transições interbanda tornam-se mais prováveis para energias mais baixas.

Foi também estudada a influência de lacunas nas propriedades ópticas do TiO . Como neste material a concentração de defeitos é muito pequena foi colocada uma lacuna numa supercélula de 64 átomos de TiO , retirando um átomo de O do

centro da supercélula. Na Figura 3.7 é apresentada a parte real da condutividade óptica do TiO com e sem lacunas.

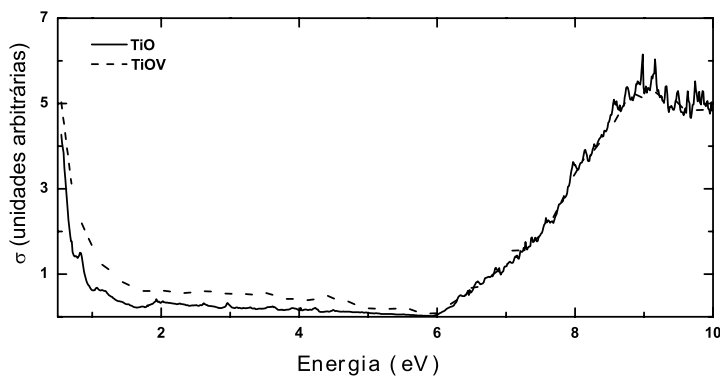


Figura 3.7: Parte real da condutividade óptica do TiO e TiO com uma lacuna (traçado) determinada a partir das transições directas interbandas de estados ocupados para estados desocupados.

A introdução de uma lacuna de oxigénio numa supercélula de 64 átomos de TiO não altera muito as propriedades ópticas do mesmo. A única diferença em relação ao TiO estequiométrico é um ligeiro aumento da condutividade óptica para energias menores que 6 eV.

3.2.2 Resultados experimentais

As propriedades ópticas de filmes de oxicarboneto de titânio foram estudados, na gama de energia 0.75 a 4.5 eV, usando a técnica de elipsometria. As amostras foram depositadas por pulverização catódica DC, com um alvo de titânio com pequenos pedaços de carbono incrustados usando uma atmosfera Ar/O₂. O fluxo de oxigénio dentro da câmara foi ajustado de modo a obter amostras com diferentes estequiometrias. O objectivo é estudar a influência da razão O/Ti das amostras nas propriedades ópticas das mesmas e posteriormente comparar com os resultados teóricos.

	Fluxo Oxigénio (sccm)	Composição			Parâmetro de rede (nm)
		Ti (at. %)	C (at. %)	O (at. %)	
Amostra 1	0.5	67.1	21.5	11.4	4.216
Amostra 2	1.0	55.2	20.0	28.8	4.228
Amostra 3	1.5	49.5	11.9	38.6	4.220
Amostra 4	2.5	42.6	9.4	48.0	4.212
Amostra 5	4.0	38.1	7.2	54.7	4.179

Tabela 3.1: Variação da composição das amostras em função do fluxo de oxigénio (sccm) usado na deposição das diferentes amostras de TiC_xO_y em estudo.

À medida que se aumenta o fluxo de oxigénio dentro da câmara aumenta também a quantidade de oxigénio nas amostras passando-se de uma situação subestequiométrica para amostras sobrestequiométricas. Inicialmente, o aumento do fluxo de oxigénio de 0.5 para 1 sccm, conduz a um aumento do parâmetro de rede, o que evidencia o facto do oxigénio estar a ocupar posições vazias na rede não metálica. Com o aumento do fluxo de oxigénio para 1.5 sccm, o oxigénio passa também a substituir o carbono na rede compensando o aumento do parâmetro de rede, devido à ocupação de posições vagas. Para fluxos de oxigénio elevados, passamos para uma situação de sobrestequiometria, indicando a presença de oxigénio intersticial ou de lacunas na rede metálica.

Na Figura 3.8 apresenta-se a parte real (ϵ_1) e a parte imaginária (ϵ_2) da constante dielétrica das diferentes amostras. Como se pode verificar existe uma relação clara entre a estequiometria das amostras e as constantes dielétricas, que se reflecte no deslocamento da frequência para a qual $\epsilon_1(\omega)=0$, e na diminuição da parte imaginária $\epsilon_2(\omega)$ em função da quantidade de oxigénio na amostra.

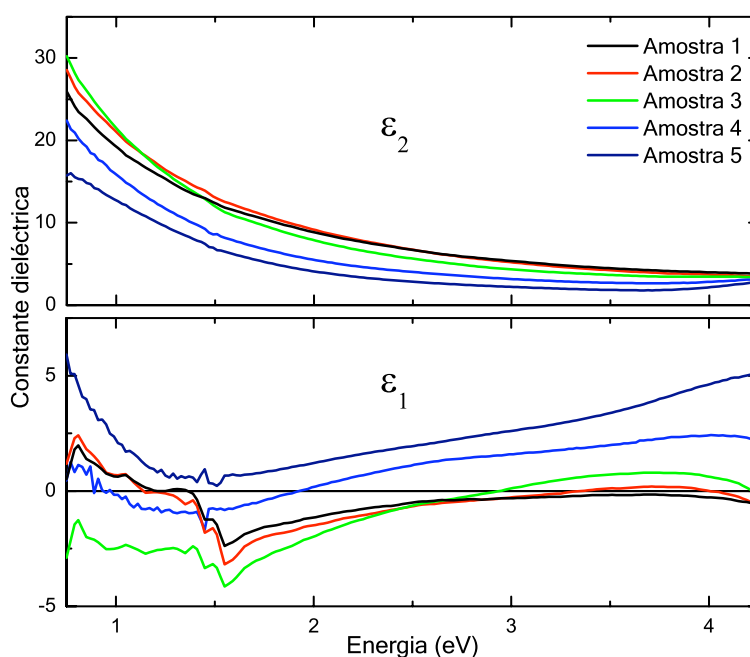


Figura 3.8: Constante dielétrica para várias amostras de TiC_xO_y obtida através de medidas de elipsometria.

É importante notar que nos cálculos teóricos da constante dielétrica só são consideradas as transições directas interbandas e por isso fica assim a faltar as contribuições intrabanda que se sabe que têm um papel importante nas propriedades ópticas a baixas energias. Sendo assim não é possível comparar directamente as medidas experimentais com os resultados teóricos. Usando o procedimento descrito na referência [30], as propriedades óptica do material podem ser estudadas através dos gráficos convencionais de Drude. Através da análise dos gráficos de

Drude é possível obter a frequência livre de plasma e a constante de amortecimento, figuras 3.9 e 3.10, respectivamente. Sabendo a frequência de plasma e a constante de amortecimento é possível calcular as contribuições intrabandas para a constante dielétrica dos resultados experimentais. Subtraindo as contribuições intrabandas à constante dielétrica total, obtém-se a constante dielétrica experimental devido às contribuições interbandas e deste modo é possível fazer uma comparação mais realista com os resultados teóricos.

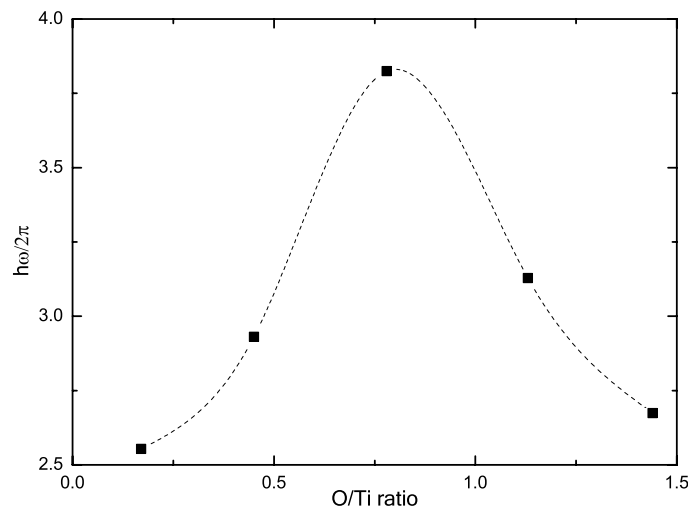


Figura 3.9: Frequência livre de plasma $\hbar\omega_p$ em função da razão O/Ti.

O facto da frequência de plasma tomar um valor pequeno para amostra ricas em carbono é característico do TiC devido à pequena densidade de electrões quase livres no composto [31]. Como se pode verificar qualitativamente através da análise da densidade de estados, figura 3.1. Este facto pode também dever-se à presença de grafite na região entre grãos, o que faz baixar a frequência de plasma. A constante de amortecimento está relacionada directamente com a concentração de defeitos no material, o que explica a sua variação com a concentração de oxigénio. Para filmes subestequiométricos, o aumento do oxigénio reduz o número de sites vazios na rede não metálica e conseqüente aumento do tempo de relaxação

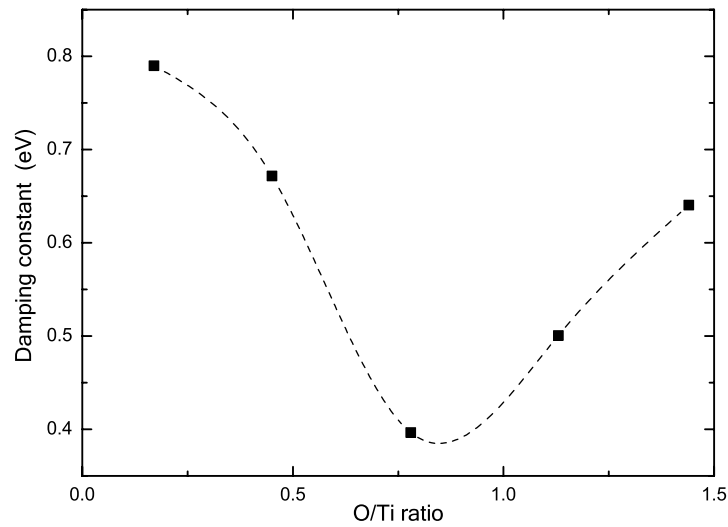


Figura 3.10: Constante de amortecimento Γ em função da razão O/Ti.

(τ). Para filmes sobrestequiométricos, é provável a presença de oxigénio intersticial, por exemplo na superfície dos grãos, dado tratar-se de materiais policristalinos. Esse aumento de defeitos reflecte-se num aumento da constante de amortecimento à medida que aumenta o oxigénio na composição das amostras.

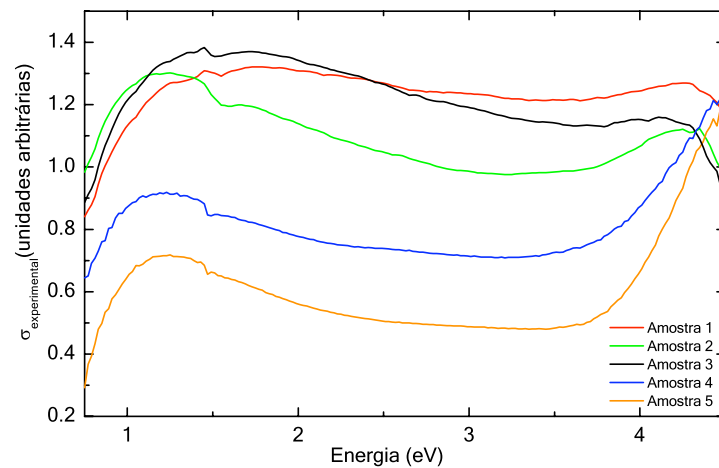


Figura 3.11: Parte real da condutividade óptica obtida a partir da contribuição interbandas da constante dielétrica obtida experimentalmente.

Usando a frequência livre de plasma e a constante de amortecimento das amostras, é possível determinar as contribuições das transições intrabandas nas constantes ópticas. A condutividade óptica interbandas foi calculada a partir da parte imaginária da constante dielétrica depois de subtraídas as contribuições das transições interbandas, figura 3.11. O comportamento da parte real da condutividade óptica obtida a partir da contribuição interbandas da constante dielétrica obtida experimentalmente está de acordo com os cálculos efectuados para $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ estequiométrico.

3.3 Conclusões

As propriedades ópticas de oxicarbonetos de titânio foram estudadas através de medidas experimentais e cálculos por primeiros princípios. Estudou-se a influência da concentração de oxigénio nas propriedades ópticas do material em diferentes condições de estequiometria. Verificou-se através dos resultados experimentais que as constantes dieléctricas têm um forte dependência da estequiometria e composição das amostras.

Para separar as contribuições interbandas e as contribuições intrabandas a constante dieléctrica experimental foi modelada para baixas energias usando o modelo de Drude. Mostrou-se que a frequência livre de plasma e a constante de amortecimento apresentam dois regimes bastantes distintos, um em condições subestequiométricas e outro em condições sobreestequiométricas. Em condições subestequiométricas à medida que se aumenta a concentração de oxigénio a densidade de defeitos diminui pois sendo o oxigénio muito reactivo ocupa as lacunas da rede não metálica. Enquanto para condições sobreestequiométricas a densidade de defeitos aumenta, provavelmente devido à presença de oxigénio intersticial. A parte real da condutividade óptica tendo em conta as transições interbandas foi obtida a partir da parte imaginária da constante dieléctrica após subtrair as contribuições das transições intrabandas. Teoricamente foi calculada a parte real da condutividade óptica para o $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ com $x=1$; 0.75; 0.50; 0.25 e 0. Os resultados obtidos estão em perfeito acordo com resultados já publicados. Os resultados experimentais estão de acordo com os previstos teoricamente havendo apenas no caso do TiO um deslocamento do forte pico de absorção que ocorre aos 6 eV em vez dos 4 eV previstos experimentalmente.

Capítulo 4

Conclusões

Neste trabalho foram estudadas as propriedades do oxicarboneto de titânio usando o código VASP que é uma implementação da teoria do funcional da densidade. Os cálculos realizados mostram que no caso do $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ o parâmetro de rede diminui com o aumento da concentração de oxigénio na rede. No caso do TiC_xO_y em regime subestequiométrico, o parâmetro de rede aumenta há medida que o oxigénio ocupa lacunas na rede não-metálica. Para concentrações elevadas de lacunas de carbono é impossível distinguir os picos característicos do TiC_x e do TiO no espectro de difracção de raio-X. Este facto permite clarificar a interpretação dos espectros de raio-X de amostras de TiC_xO_y ricas em carbono, os quais pareciam indicar a presença de TiO , quando de facto se trata de uma fase TiC_x subestequiométrico. Em relação ao estudo de estabilidade termodinâmica do composto $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$, a partir da entalpia formação e energia livre de mistura pode-se concluir que o composto é termodinamicamente estável para qualquer composição x e para todas as temperaturas estudadas. Foi também feito o estudo da energia de formação de alguns defeitos no oxicarboneto de titânio em função das condições de formação. No caso dos compostos binários, no TiC o defeito mais frequente são as lacunas de carbono devido à sua baixa energia de formação em atmosfere-

ras ricas em titânio e em carbono. Todos os outros defeitos estudados têm uma baixa probabilidade de ocorrer devido às suas elevadas energias de formação. No caso do TiO, em condições ricas em titânio, são equiprováveis lacunas de titânio e de oxigénio. Enquanto que para condições ricas em oxigénio, o defeito mais provável são lacunas de titânio. Para o composto ternário $\text{TiC}_{0.5}\text{O}_{0.5}$ foi calculada a energia de formação de lacunas de titânio carbono e oxigénio em função das condições de formação. A partir dos resultados obtidos para as energias de formação destes defeitos podemos concluir que o defeito mais provável são as lacunas de carbono devido à baixa energia de formação. Em condições pobres em titânio e em oxigénio é também possível a criação de lacunas de titânio e oxigénio, respectivamente.

As propriedades ópticas de oxicarbonetos de titânio foram estudadas através de medidas experimentais e cálculos por primeiros princípios. Estudou-se a influência da concentração de oxigénio nas propriedades ópticas do material em diferentes condições de estequiometria. Verificou-se através dos resultados experimentais que as constantes dieléctricas têm um forte dependência da estequiometria e composição das amostras. A parte real da condutividade óptica do $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ ($x=1, 0.75, 0.50, 0.25$ e 0) calculada teoricamente, está em perfeito acordo com os resultados publicados na literatura. Os resultados experimentais da condutividade óptica, aos quais foi subtraída a contribuição intrabanda, estão de acordo com os previstos teoricamente havendo apenas no caso do TiO um deslocamento do forte pico de absorção que ocorre aos 6 eV em vez dos 4 eV previstos experimentalmente.

Bibliografia

- [1] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik* 87 (1925) 457
- [2] J. M. Thijssen, *Computational Physics*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1999)
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864
- [4] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133
- [5] Kresse G and Furthmuller J, *Comput. Math. Sci.* 6 (1996) 15
- [6] Kresse G and Furthmuller, *Phys. Rev.* 54 (1996) 11169
- [7] Kresse G and Hafner J, *Phys. Rev. B* 47 (1997) 558
- [8] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188
- [9] J. M. Ziman, *Principles of the theory of solids*, 2nd ed.(Cambridge University Press, Cambridge, 1999)
- [10] P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 17 (1994) 953
- [11] G. Kresse and J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169
- [12] M. Methfessel, A. T. Paxton, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 3616
- [13] P.E. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 16225

- [14] I. Dahan, A. Admon, N. Frage, J. Sariel, M. P. Dariel, J. Moore, *Surf. Coat. Technol.*, 137 (2001) 111
- [15] A. Voevodin, M. Capano, S. Laube, M. Donley, J. Zabinski, *Thin Solid Films*, 298 (1997) 107
- [16] R. Ahuja, O. Eriksson, J. M. Wills, B. Johanson, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 3072
- [17] A. Dunand, H. D. Flack, K. Yvon, *Rev. B* 31 (1985) 2299
- [18] S. Bartkewski, M. Nuemann, E. Kurmaev, et al, *Rev. B* 56 (1997) 10656
- [19] C. Fernandes, F. Vaz, L. Cunha, N.M.G. Parreira, A. Cavaleiro, Ph. Goudeau, E. Le Bourhis, J.P. Rivière, D. Munteanu, B. Borcea, R. Cozma, *Thin Solid Films* 515 (2007) 5424
- [20] Murnaghan F. D., *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 30 (1944) 5390
- [21] Z. Dridi, B. Bouhafs, P. Ruterana, H. Aourag, *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 10237
- [22] S. R. Elliott, *The physics and chemistry of solids*, (John Wiley & Sons, 1998)
- [23] G. A. Baraff, M. Schlüter, *Phys. Rev. Lett*, 55 (1985) 1327
- [24] C. Leung, M. Weinert, P. B. Allen, R. M. Wentzcovitch, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 7864
- [25] O. Banakh, P.E. Schmid, R. Sanjinés, F. Lévy, *Surface and Coatings Technology* 151 (2002) 272
- [26] Sun-Ghil Lee, K. J. Chang, *Phys. Rev. B*, **53** (1996) 9784
- [27] J. Izquierdo, A. Vega, S. Bouarab, M. A. Khan, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 3507

- [28] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin, *Solid State Physics*, (Brooks/Cole, 1976)
- [29] A. Delin, O. Eriksson, R. Ahuja, et al., *Phys. Rev. B* 54 (1996) 1673
- [30] M. Thèye, *Phys. Rev. B*, 2(8) (1970) 3060
- [31] J. F. Alward, C. Y. Fong, M. El-Batanouny, F. Wooten, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 1105