

3.3 Folhas de ZnO em Grafite e Grafeno

O grafite é uma outra escolha interessante para servir como um possível substrato de nanofolhas de ZnO. Sabemos que, tanto cristais metálicos (ZOVAL et al., 1998; ZACH; NG; PENNER, 2000), como semicondutores, (HASKAL et al., 1992) são crescidos em superfícies de grafite. Por exemplo, filmes de moléculas orgânicas semicondutoras são depositados por sublimação à vácuo em grafite (HIROSE; FORREST; KAHN, 1995). Nanoestruturas de ZnO como nanobarras e nanofios são crescidos em superfície de grafite a baixa temperatura (ZHONGA et al., 2012). Sabe-se também que o grafite é um material conveniente na utilização como amostras para obtenção de imagens de STM devido a boa resolução atômica.

Isso nos motivou investigarmos a adsorção das monocamadas de ZnO-2D em grafite. Encontramos o melhor casamento entre as redes hexagonais do ZnO e grafite para uma célula com periodicidade (4×3) C/ZnO (0,7% de *mismatch*). Nosso *bulk* de grafite otimizado tem parâmetro de rede teórico de $a = 2,460 \text{ \AA}$ e $c = 6,708 \text{ \AA}$ com erro percentual relativo aos valores experimentais (YIN; COHEN, 1984) menor que 0,05%. A adsorção das camadas planas de ZnO no grafite é energeticamente favorável apresentando um ganho de energia por par de ZnO de - 133 e - 86 *meV* para a mono e dupla camada respectivamente.

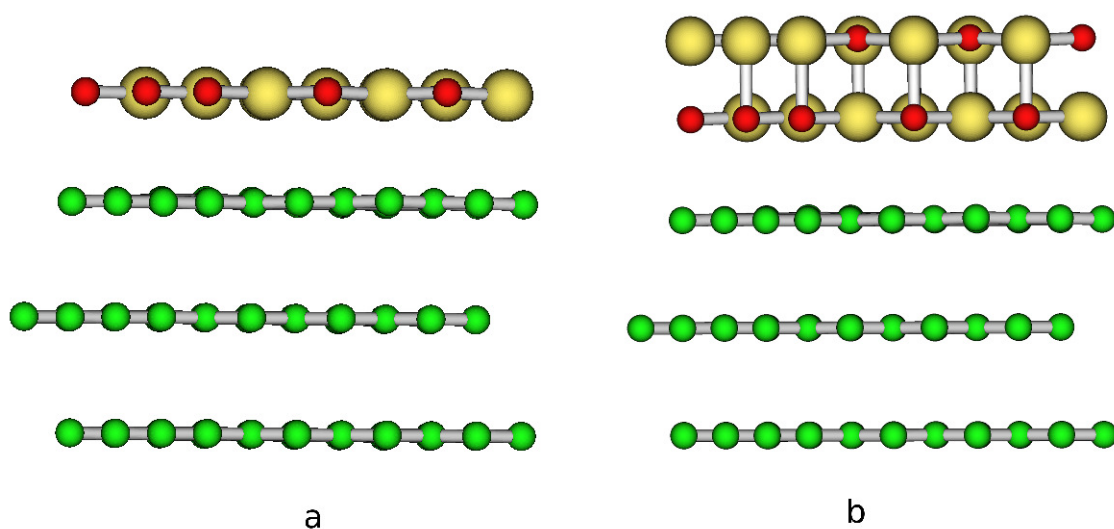


Figura 3.12: Estruturas otimizadas da monocamada (a) e bicamada (b) de ZnO-2D adsorvida em grafite. Bolas amarelas e vermelhas representando o Zn e O respectivamente, e as verdes representando os átomos de carbono.

Após a relaxação atômica, observamos que a configuração plana tanto na superfície do grafite quanto nas folhas de ZnO se manteve. Não foram observados deslocamentos atômicos individuais ao longo das folhas de ZnO na direção Z, e as distâncias entre a mono-camada e a

dupla-camada de ZnO em relação à superfície do grafite são de aproximadamente 2,99 e 3,15 Å respectivamente com variações menores que 0,09 Å entre as distâncias atômicas da superfície do grafite e a(s) folha(s) de ZnO.

Descreveremos as propriedades da adsorção das folhas de ZnO-2D em grafeno no capítulo 5; onde estudamos as propriedades eletrônicas e estruturais de heteroestruturas de grafeno e de alguns semicondutores III-V em estado plano (2D) hexagonal. No capítulo 4 veremos a parte do trabalho dedicada ao estudo do magnetismo de metais de transição substitucionais ao Zn, das folhas de ZnO-2D adsorvidas nas superfícies metálicas: Ag(111) e C(grafite), semicondutoras: Si(111)(7x7) e Si(111)(5x5) e no C(grafeno).

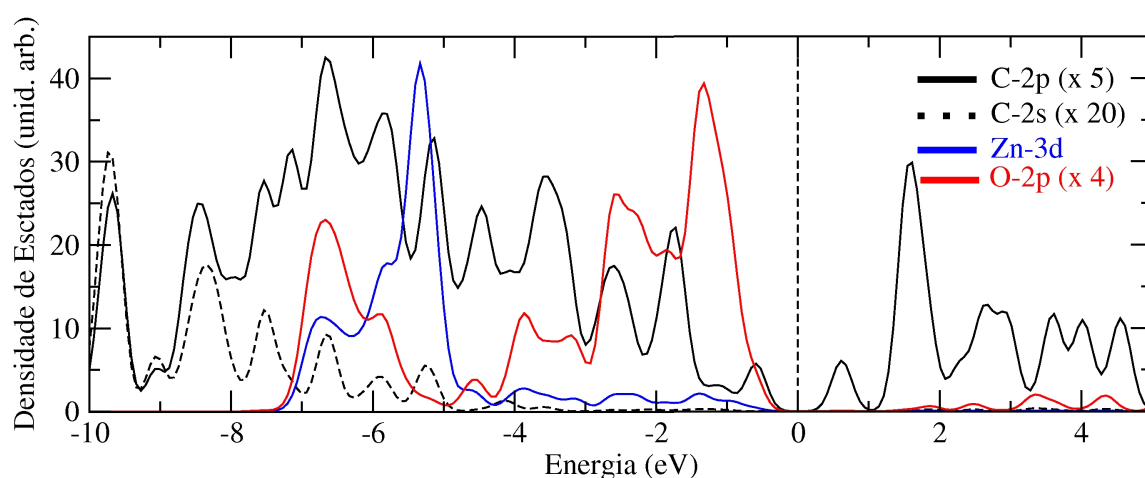


Figura 3.13: Densidade de estados projetada (C, Zn e O) indicados no corte da célula de 50 átomos da **Monocamada** de ZnO-2D adsorvida em grafeno. O nível de Fermi é o zero eV na energia.

4 *Acoplamento Magnético de Metais de Transição em Folha de ZnO*

"Mede o que é mensurável e torna mensurável o que não o é."

Galileu Galilei

4.1 Magnetismo em materiais

Materiais ferromagnéticos são aqueles que apresentam magnetização espontânea em pequenos domínios deste material. Mesmo na ausência de um campo de indução externo, a magnetização de tais materiais se mantêm. Resumidamente, as duas principais características de um material ferromagnético são: (i) o valor da magnetização que decresce com a temperatura, sendo máximo em $T = 0K$ e nula a partir da temperatura de Curie T_C , (ii) um material ferromagnético não possui todo seu volume magnetizado na mesma direção, mas possui vários domínios magnéticos que são regiões de magnetização uniforme. Tais domínios podem estar orientados aleatoriamente uns em relação aos outros. Há uma série de compostos com propriedades ferromagnéticas, contudo há materiais ferromagnéticos formados por um único elemento químico como o ferro, cobalto, níquel, gadolínio e disprósio (ver Tabela 4.1).

Sabemos que a origem do magnetismo elementar vem do fato que o elétron possuir a propriedade física denominada *spin*. Esta propriedade foi observada em 1921 por O. Stern e W. Gerlach. Posteriormente W. Pauli propôs que o elétron (partícula de *spin* 1/2), tem uma descrição completa de seu estado pelo vetor de estado que inclui a descrição da polarização (*spin*). Aqui neste trabalho estudamos o magnetismo devido aos metais de transição (MT) Fe, Co, Ni como dopantes em folha de ZnO. Na hamiltoniana de um sistema de partículas interagentes, o termo energia potencial de repulsão coulombiana entre os elétrons, combinado ao fato de que os elétrons obedecem o princípio da exclusão de Pauli, condiciona no átomo de transição um momento magnético total diferente de zero quando a energia do átomo é minimizada. Essa configuração leva a um mecanismo onde, para minimizar a energia do sistema, obedecendo o

Tabela 4.1: Temperatura de Curie de alguns cristais ferromagnéticos. Dados extraídos de (KITTEL, 1986)

Material	Temperatura de Curie (K)
<i>Co</i>	1388
<i>Fe</i>	1043
<i>MnBi</i>	630
<i>Ni</i>	627
<i>MnSb</i>	587
<i>CrO₂</i>	386
<i>MnAs</i>	318
<i>Gd</i>	292
<i>Dy</i>	88
<i>EuO</i>	69

princípio da exclusão, tais átomos quando se ligam tendem a emparelhar os elétrons dos estados semicupados de forma paralela ou anti-paralela. Esse fato determina o ferromagnetismo ou antiferromagnetismo ocorrido nos átomos *MT* e em materiais onde tais metais estão presentes. Assim, a existência de bandas estreitas com alta densidade de estados, como é o caso dos orbitais *3d* dos elementos de transição, contribui na "sintonia" da interação de troca de tal forma que favorece, ou não, o emparelhamento dos spins eletrônicos. A interação que governa o magnetismo espontâneo nesses MT é denominada "interação de troca" (*exchange*).

4.1.1 Interação de *direct-exchange*

Em um sólido cristalino, a Hamiltoniana de Heisenberg generalizada, (HEISENBERG, 1928; SLATER, 1936), pode ser escrita como:

$$H_{heisenberg} = \frac{1}{2}(-2J \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j) = - \sum_{i,j} J \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (4.1)$$

onde J é a constante de *exchange* que depende do material e i e j são os índices referentes aos pares de átomos multi-eletrônicos com momentos S_i e S_j . Essa interação prefere o alinhamento paralelo de *spins*, i.e., uma interação ferromagnética. Trata-se de uma consequência da regra de *Hund* que diz que o *spin* total dos elétrons que preenchem parcialmente um dado orbital atômico deve ser máximo. A energia obtida dessa forma é relacionada com a interação de troca direta de estados eletrônicos. Notemos também que J é um termo de origem exclusiva da mecânica quântica, sem nenhuma analogia com a física clássica. Assim, assumiremos que esse mecanismo em nosso sistema é o causador do acoplamento FM entre os átomos MT.

4.1.2 Interação de *superexchange*

Hendrik Kramers (KRAMERS, 1934) propôs o chamado mecanismo de *superexchange* para explicar o anti-ferromagnetismo observado nos cristais de MnO onde os átomos de Mn se acoplam mediados pela presença dos átomos de oxigênio não magnéticos entre os átomos de Mn (Figura 4.1). O modelo de H. Kramers foi refinado mais tarde por P. Anderson, (ANDERSON, 1950). Uma série de modelos semi-empíricos e fenomenológicos foram propostos para explicar os mecanismos que causavam o ferromagnetismo e antiferromagnetismo em materiais (NATURE, 1950). A interação de *superexchange* ocorre majoritariamente no acoplamento anti-ferromagnético entre dois cátions vizinhos mais próximos mediados por um ânion não magnético, diferenciando-se então, da interação de *direct-exchange*, na qual a interação magnética é apenas entre os cations vizinhos sem a mediação do ânion não magnético. De outra

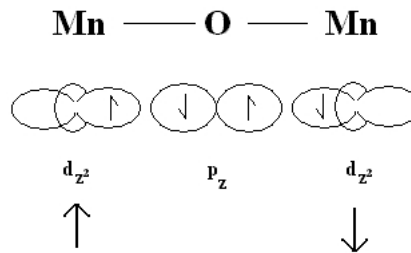


Figura 4.1: Ilustração do mecanismo de interação de *superexchange* no MnO

maneira, podemos dizer que em cristais iônicos, os íons magnéticos estão separados por ânions. Desse modo, neste caso a interação de *direct exchange* se torna bem menor. Outra interação de *exchange* ocorre então devido ao salto dos elétrons do cátion magnético para um ânion da rede e sucessivamente para outro cátion magnético. Esse é o mecanismo denominado interação de *superexchange*. A Figura 4.2, mostra as possibilidades de interações entre os orbitais *d* de um MT e *p* de um íon da rede onde ocorre o salto dos elétrons entre d-p resultando em acoplamento de *spins* antiparalelamente favorecendo desta forma um estado antiferromagnético entre os íons MT na rede. Em 4.2 (a) orbitais p_x de íons da rede mediam o acoplamento entre átomos MT interagindo com os orbitais $d_{x^2-y^2}$. Em 4.2 (b), ilustramos uma outra possibilidade de mediação do acoplamento magnético entre MTs via orbitais d_{xy} agora mediados pelos orbitais p_y dos íons da rede. Na figura 4.2 (c) mostramos que o acoplamento magnético das impurezas podem ocorrer entre orbitais de simetria *d* mediados pelo orbital p_x dos íons da rede.

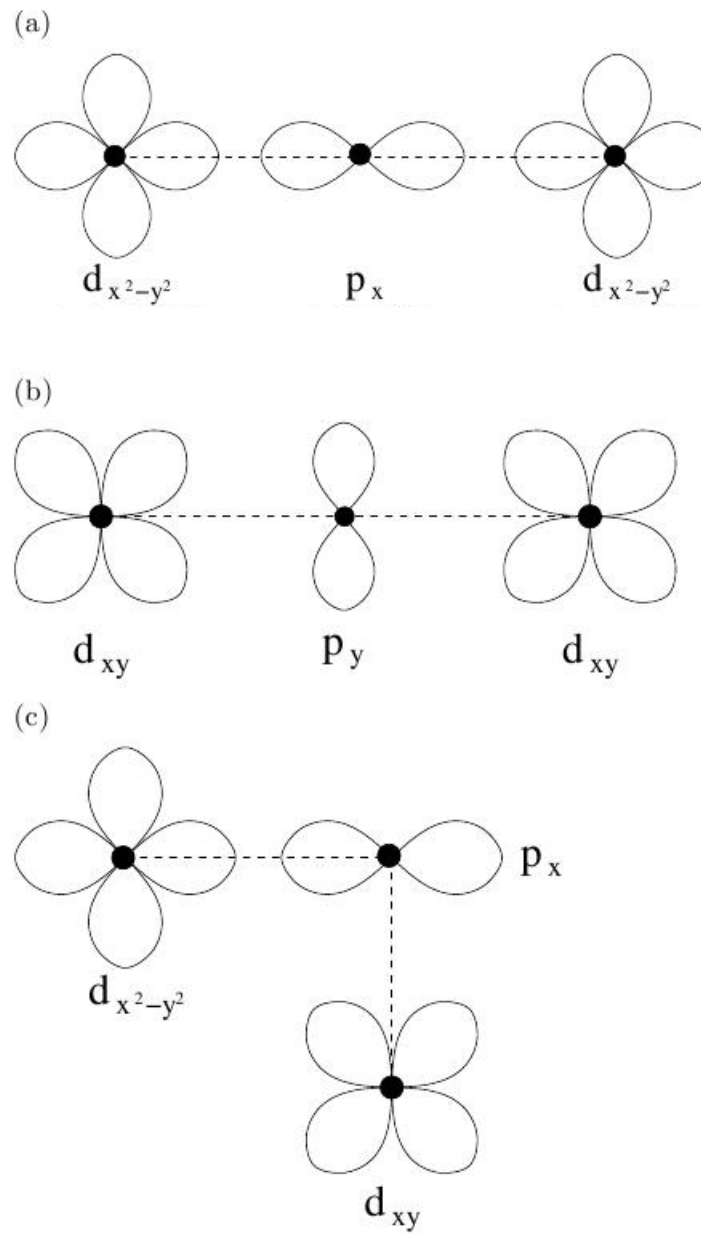


Figura 4.2: Ilustração do mecanismo de interação de *superexchange* entre orbitais d de cátions MT e p de ânions da rede.

4.1.3 Modelo Fenomenológico de estrutura de bandas para o Acoplamento Magnético

Para explicar o ordenamento magnético em semicondutores dopados com Mn, Dalpian et al. (DALPIAN et al., 2006), propuseram um modelo fenomenológico, a partir da repulsão de níveis p-d e d-d entre os íons de Mn e os íons da rede hospedeira. Um modelo similar foi utilizado por Schmidt et al., (SCHMIDT; MIWA; FAZZIO, 2010), para estudar o acoplamento magnético do cobalto dopante em nano-folha de ZnO. No trabalho de Dalpian, para semicondutores II-VI e III-V como CdTe, GaAs, ZnO e GaN dopados com Mn, ele, mostra na Figura 4.3 os cenários possíveis de como os níveis d-d e p-d se acoplam, resultando em minimização da energia total do sistema para um determinado estado magnético no sistema. Devido a presença do campo

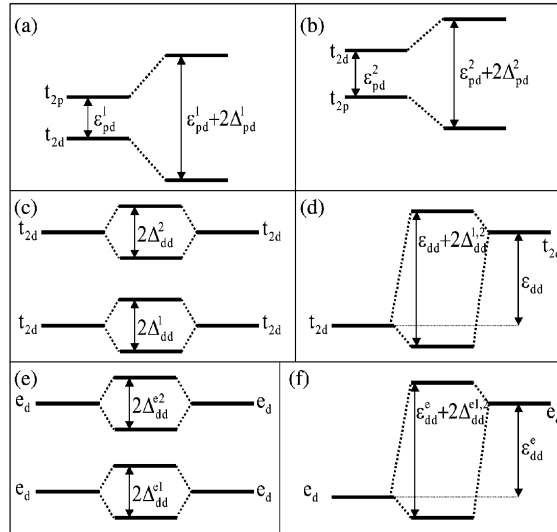


Figura 4.3: Esquema do modelo de acoplamentos p - d e d - d para o íon Mn em semicondutores III-V e II-VI. (a) Acoplamento p - d com t_{2p} acima de t_{2d} . (b) Acoplamento p - d com t_{2p} abaixo de t_{2d} . (c) Acoplamentos d - d entre estados minoritários (*spin*) t_{2d} e entre estados majoritários t_{2d} . (d) Acoplamentos d - d entre estados majoritários t_{2d} interagindo com estados minoritários t_{2d} . (e) O mesmo que (c) mas para estados e_d . (f) O mesmo que (d) mas para estados e_d . Figura extraída de (DALPIAN et al., 2006).

cristalino, os estados d do Mn se separam nos estados t_{2d} e e_d e enquanto os estados p da rede apresenta a simetria t_{2p} . Da Figura 4.3 podemos observar os aumentos Δ da diferença de energia entre os níveis p e d dos átomos da rede e do Mn respectivamente em (a) e (b). As repulsões Δ entre os níveis d do Mn estão esquematizadas em (c), (d), (e) e (f). Nos cálculos de estrutura de bandas que realizamos nessa tese, os acoplamentos magnéticos dos MT foram observados a partir da densidade de estados dos níveis d dos MT. A estabilidade FM ou AFM, $(E^{FM} - E^{AFM})$ se comprova pela observação da interação dos estados d de simetria equivalente como será mostrado mais adiante.

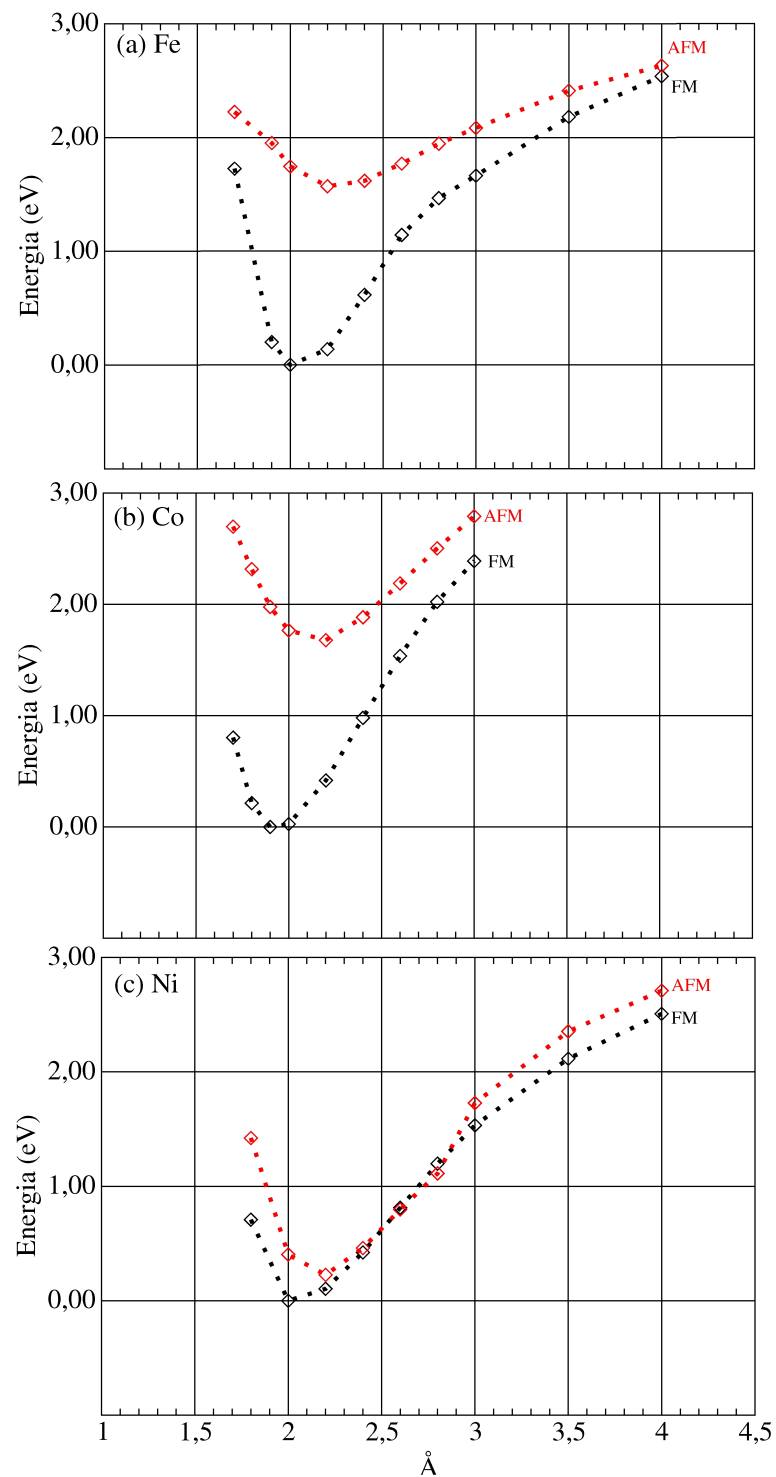


Figura 4.4: Estabilidade energética de acoplamento $FM - AFM$ dos dímeros (a)Fe, (b)Co e (c)Ni isolados no vácuo em função da distância (em Å) entre os átomos. O nível de energia $0,0eV$ é tomado com base no mínimo de energia para dada distância entre os átomos.

4.2 Folhas de ZnO-2D dopadas com Metais de Transição MT_{Zn}

Nossos cálculos, mostraram que a dopagem com Co atômico em monocamada de ZnO suspenso no vácuo é um processo sem barreiras e exotérmico quando o Co é substitucional ao Zn , Co_{Zn} . O ganho de energia em relação a um reservatório de metal de Zn é $-1,5$ eV por impureza de Co . Calculamos, primeiramente, as energias de dímeros, simulando acoplamentos ferromagnéticos, FM e antiferromagnéticos, AFM de MT em função da distância entre os átomos. Para isso fixamos uma supercélula cúbica de 20 Å de aresta, e variamos as distâncias entre os átomos de MT com estados FM e AFM fixos, (Fig. 4.4). O mínimo de energia de coesão para os dímeros de Fe , Co e Ni se deu entorno de $2,0$ Å para acoplamentos FM . A diferença na estabilização $E^{FM} - E^{AFM}$ favorece sempre um acoplamento FM no caso dos metais Fe e Co . Para o Ni há também uma estabilidade maior para a fase FM , contudo a diferença na estabilização $E^{FM} - E^{AFM}$ é pequena, chegando a ser nula quando as distâncias atômicas variam entorno de $2,5$ a $3,0$ Å. Por isso calculamos o acoplamento magnético dos dímeros desses elementos, para termos uma sequência de como o campo cristalino influencia o magnetismo.

Calculamos também a estabilização do acoplamento magnético $E^{FM} - E^{AFM}$ de impurezas vizinhas $(MT)_{Zn}$ nas mono e duplacamadas de ZnO -2D suspensas no vácuo. Separamos as folhas por uma distância $z > 25$ Å. Neste caso, como pode ser visto na Tab. 4.2, as impurezas Ni_{Zn} mantiveram a estabilização FM em todas as situações. Para o Co_{Zn} verificamos um acoplamento FM na monocamada. No entanto, na duplacamada, as impurezas Co_{Zn} apresentam acoplamento AFM . Estes resultados referentes ao Co estão em boa concordância com resultados teóricos já calculados anteriormente (SCHMIDT; MIWA; FAZZIO, 2010). Note que as siglas TT e BT na Tab. 4.2, representam a posição dos átomos MT nas dupla-camadas de ZnO (DC- ZnO). Aqui, designaremos TT (*top-top*) quando os átomos MT_{Zn} são os vizinhos mais próximos na mesma folha de ZnO . i.e., no mesmo plano. Quando as impurezas MT_{Zn} estiverem localizadas cada uma em uma folha da dupla-camada de ZnO , indicamos a sigla BT (*bottom-top*). Note também na Tabela 4.2 que o símbolo (*) que acompanha a indicação do acoplamento FM ou AFM representa a configuração mais estável.

Em nosso trabalho, as folhas de ZnO foram adsorvidas em superfícies diversas. Para isso foram necessários 4 tamanhos distintos de célula periódica de ZnO -2D para as estruturas devido o casamento destas com a rede dos substratos. Tais folhas ZnO -2D adsorvidas em superfícies metálicas e semicondutoras são dopadas com MT_{Zn} . Descreveremos nossos resultados mais adiante. Desse modo, calculamos a estabilidade do acoplamento magnético do Fe_{Zn} , Co_{Zn} e Ni_{Zn} considerando 4 concentrações, que são referentes aos 4 tamanhos para as células das folhas de ZnO consideradas nessa tese. Como visto na Tabela 4.3, para as monocamadas, o

Tabela 4.2: Ordenamento Magnético, momento magnético total (em magneton de Bohr), diferença de energia entre os acoplamentos FM e AFM (em meV), e a distância $MT - MT$ (em Å), para dímeros MT no vácuo e para impurezas vizinhas MT_{Zn} em mono e duplacamada de $ZnO-2D$.

Fe	Ordenamento Magnético	Momento magnético total (μ_B)	d_{MT-MT} (Å)	E^{FM-AFM} (meV)
Dímero	<i>FM</i>	8,2	2,0	-1569
MC-ZnO	<i>AFM</i>	-	3,3	218
DC-ZnO	TT: <i>AFM</i>	-	TT: 3,3	TT: 64
	BT: <i>FM*</i>	8,0	BT: 2,9	BT: -237

Co	Ordenamento Magnético	Momento magnético total (μ_B)	d_{MT-MT} (Å)	E^{FM-AFM} (eV)
Dímero	<i>FM</i>	6,0	1,9	-1678
MC-ZnO	<i>FM</i>	6,1	3,3	-284
DC-ZnO	TT: <i>AFM*</i>	-	TT: 3,3	TT: 61
	BT: <i>FM</i>	5,9	BT: 2,9	TT: -44

Ni	Ordenamento Magnético	Momento magnético total (μ_B)	d_{MT-MT} (Å)	E^{FM-AFM} (eV)
Dímero	<i>FM</i>	4,0	2,0	-226
MC-ZnO	<i>FM</i>	4,0	3,3	-348
DC-ZnO	TT: <i>FM*</i>	3,9	TT: 3,3	TT: -186
	BT: <i>FM</i>	3,8	BT: 2,9	TT: -116

ordenamento e o momento magnético se mantem invariantes com as concentrações.

Tabela 4.3: Momento magnético total (em magneton de Bohr), diferença de energia entre os acoplamentos FM e AFM (em meV) para impurezas vizinhas MT_{Zn} em monocamada de $ZnO-2D$ para 4 concentrações das impurezas referentes aos tamanhos das células periódicas das folhas de ZnO .

	Fe		Co		Ni	
MC-ZnO-2D	E^{FM-AFM} (meV)	M.mag. (μ_B)	E^{FM-AFM} (meV)	M.mag. (μ_B)	E^{FM-AFM} (meV)	M.mag. (μ_B)
(3x3)	218	-	-284	6,0	-348	4,0
(6x6)	321	-	-315	6,1	-487	4,0
(7x7)	155	-	-294	6,1	-491	4,0
(8x8)	266	-	-320	6,1	-349	4,0

ZnO-2D dopado com Fe_{Zn}

As impurezas Fe_{Zn} na monocamada de $ZnO-2D$ inverteram a fase magnética comparada aos dímeros livres, apresentando acoplamento *AFM*. Os átomos de Fe situados no mesmo plano na duplacamada de $ZnO-2D$ possuem ordenamento *AFM*. No entanto, quando os átomos de Fe se situam um em cada plano da dupla folha de ZnO , a distância atômica entre eles diminui 0,4 Å e voltam a ter ordenamento *FM*. No nosso cálculo, a energia para a disposição das impurezas vizinhas Fe_{Zn} , em planos diferentes na duplacamada de ZnO , diferentemente dos outros MT estudados aqui, é $\sim 0,16$ eV menor que a energia das mesmas impurezas quando estas se situam no mesmo plano da duplacamada. Contudo, se considerarmos o Fe situado no mesmo plano da duplacamada de ZnO , observamos um acoplamento *AFM*.

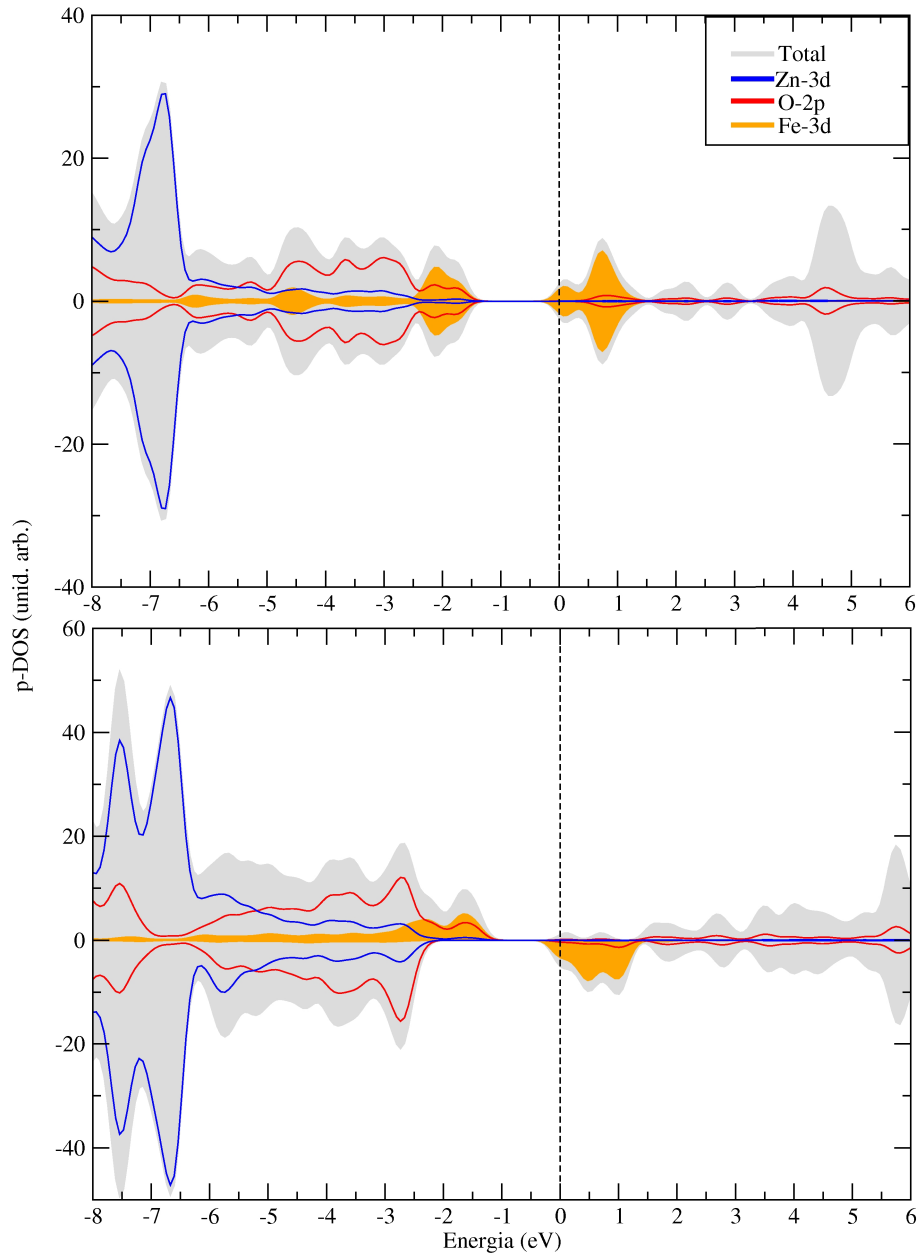


Figura 4.5: Densidade de estados projetada da impureza Fe_{Zn} -3d (área mostarda), do Zn-3d (linha azul); do O-2p (linha vermelha) na monocamada (fig. de cima) e duplacamada (fig. de baixo) de ZnO-2D. Nível de Fermi $E_F = 0$

A figura 4.5 mostra a densidade de estados projetada dos orbitais 3d do Zn e da impureza Fe_{Zn} ; e 2p do O na mono e duplacamada de ZnO-2D. Na monocamada, os estados ocupados 3d do par de impurezas Fe_{Zn} (cor mostarda), são quebrados e interagem com níveis 2p do O (linhas vermelhas). A interação desses estados eletrônicos favorece um acoplamento *AFM* entre as impurezas de Fe. Sabemos que a presença dos estados do O ligam o mecanismo de *superexchange*. Assim a energia do sistema é minimizada quando o acoplamento é *AFM*. No caso da duplacamada de ZnO-2D, nossos cálculos mostraram que a estabilidade do sistema é

maior quando as impurezas Fe_{Zn} são vizinhas em planos diferentes das folhas de ZnO . Como já dito anteriormente, a distância atômica entre as impurezas nesse caso diminui 0,4 Å comparada à distância das mesmas em um único plano, como na monocamada. Assim, a ocorrência de maior interação entre os níveis $3d$ das impurezas Fe_{Zn} depende dessa diminuição da distância internuclear dos átomos de Fe na rede, favorecendo, desse modo, o acoplamento FM das impurezas devido a interação de *direct-exchange* entre os níveis d do Fe . Baseando-nos no modelo fenomenológico de repulsão de níveis, (DALPIAN et al., 2006), esquematizamos na Figura 4.6 os deslocamentos dos níveis que resultam em ganho de energia do sistema magnético, favorecendo o acoplamento AFM no caso da dopagem da monocamada de ZnO . Os orbitais p do oxigênio da rede interagem com os orbitais d das impurezas dopantes via interação de *superexchange*. O ganho de energia neste caso apenas não ocorreu na interação dos estados d_{z^2} . O ganho de energia na estabilização AFM provem da interação dos estados majoritários e apenas ocorre quando estados não ocupados interagem com estados ocupados.

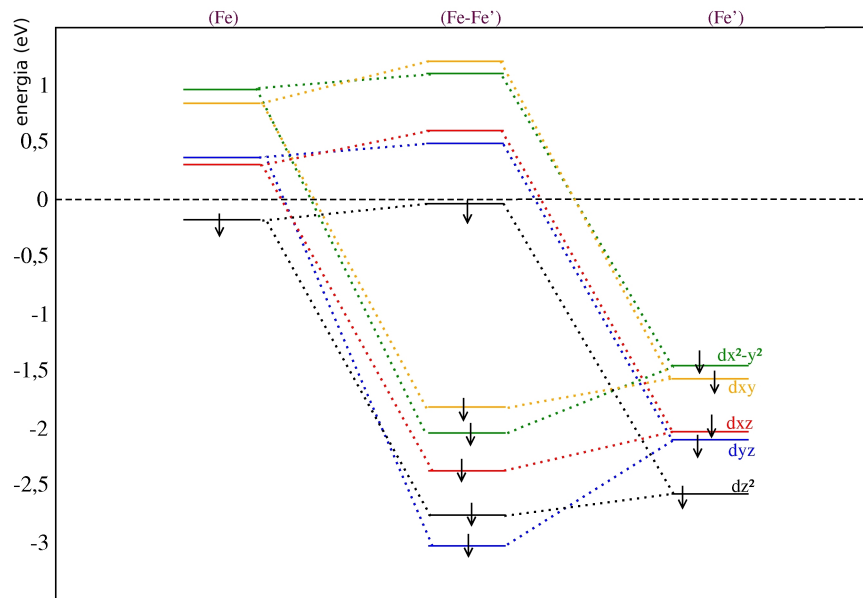


Figura 4.6: Esquema dos acoplamentos de níveis de energia dos estados (*spin up*) $3d$ do Fe_{Zn} na folha de ZnO para o sistema AFM . (Fe) e (Fe') são a configuração eletrônica para as impurezas isoladas Fe_{Zn} e $(Fe-Fe')$ representa a configuração final dos níveis eletrônicos em eV . Nível de Fermi $E_F = 0$

ZnO-2D dopado com Co_{Zn}

Calculamos as diferenças entre as energias $E^{\text{FM}} - E^{\text{AFM}}$ pra folhas de ZnO em diversas concentrações, como podem ser vistas na Tabela 4.3. A figura 4.7 mostra a densidade de estados projetada nos níveis d do Zn e Co e nos níveis p do O para um sistema ZnO-2D com parâmetro periódico de (3x3). Podemos notar que na duplacamada, 4.7 (b), ocorre uma separação dos

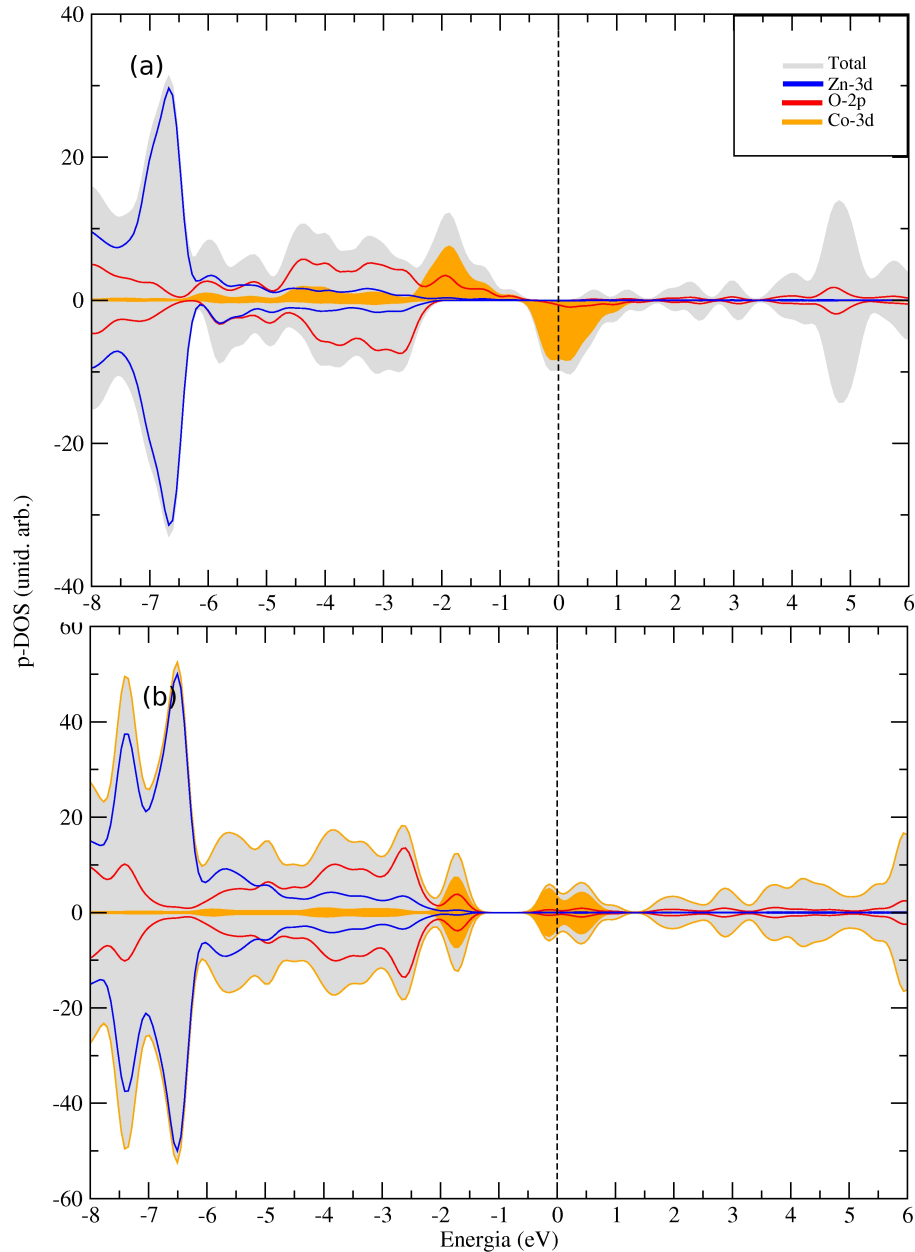


Figura 4.7: Densidade de estados projetada da impureza $\text{Co}_{\text{Zn}}-3d$ (área mostarda), do $\text{Zn}-3d$ (linha azul); do $\text{O}-2p$ (linha vermelha) na monocamada (a) e duplacamada (b) de ZnO-2D. Nível de Fermi $E_F = 0$

estados $3d$ do Co. Os níveis Co-d ocupados se encontram em torno de 1,5 eV e 0,5 eV abaixo

do nível de Fermi. Os estados d não ocupados estão até 1 eV acima do nível de Fermi. As interações das impurezas com a rede supera a interação de *exchange* direto e levam a estabilidade *AFM* para esse caso. Na monocamada, Figura 4.7 (a), não ocorre a mesma quebra dos estados majoritários do *Co*. O acoplamento magnético das impurezas vizinhas na folha única de *ZnO* é fortemente *FM*, confirmando que o ferromagnetismo aqui é devido ao fato de que o *Co* tem número de coordenação 3 no confinamento *2D* na monocamada de *ZnO*.

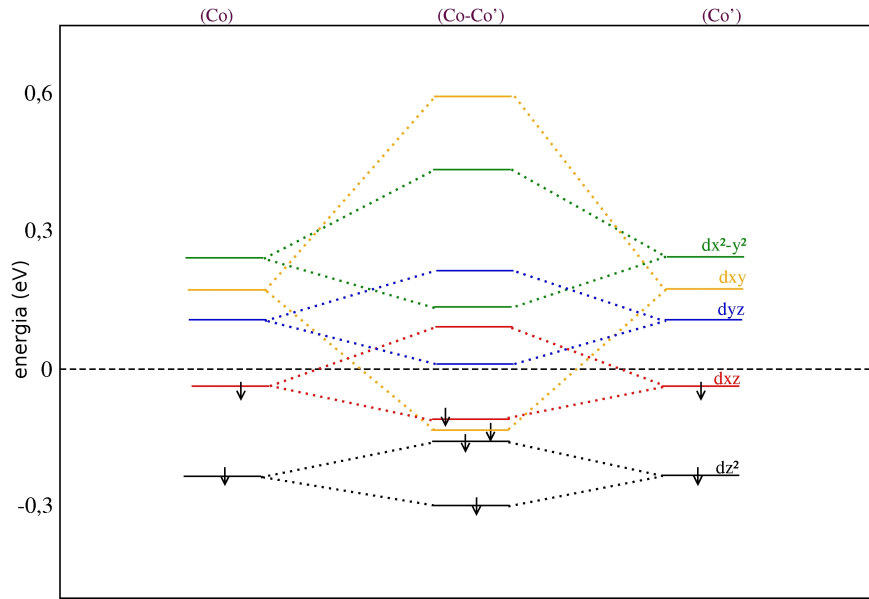


Figura 4.8: Esquema dos acoplamentos de níveis de energia dos estados $3d$ do Co_{Zn} na folha de *ZnO*. (Co) e (Co') é a configuração eletrônica para as impurezas isoladas Co_{Zn} e (Co-Co') representa a configuração final dos níveis eletrônicos em (monocamada de *ZnO*). Acoplamento de níveis eletrônicos (em *eV*) para *spin* minoritários, de mesma simetria do sistema *FM*. Nível de Fermi $E_F = 0$

Quando as impurezas de Co_{Zn} são dopantes na duplacamada, ou no *bulk*, de *ZnO* o número de coordenação do *Co* é 4. Nessa configuração a estabilização da fase magnética é *AFM*. A Figura 4.8 mostra o mecanismo de interação cujo o ganho de energia resulta da interação eletrônica dos estados minoritários *spin down* favorecendo a estabilidade *FM* do sistema. Os níveis de mesma simetria se deslocam para cima e para baixo de forma a minimizar a energia do sistema. O ganho de energia para a estabilidade *FM* é devido a ocupação de um estado d_{xy} e um d_{xz} em níveis de menor energia que os estados d_{xz} das impurezas isoladas na rede. Comparando o acoplamento magnético que ocorre nos íons de Fe (Figura 4.5 (a)) com os íons de Co (Figura 4.7 (a)) quando são dopantes da mono-camada de *ZnO*, podemos observar que a diferença de 2 elétrons por par de MT resulta na estabilidade *AFM* para o Fe e *FM* para o Co. As distâncias Fe-Fe e Co-Co têm valores próximos na rede do *ZnO*. No caso das impurezas de Fe o sistema tem a energia minimizada quando a interação de *exchange* é mediada pelos íons de oxigênio, denominado de mecanismo de *superexchange*. Para as impurezas de Co, com 2

elétrons a mais que as de Fe, a menor energia do sistema ocorre pela troca direta (mecanismo de *direct exchange*), resultando em um estado FM na monocamada de ZnO. Ao compararmos os acoplamentos magnéticos Fe-Fe e Co-Co dopantes em DC-ZnO (Figuras 4.5 (b) e 4.7 (b)) parece ter um comportamento inverso ao que ocorre na MC-ZnO. No entanto notemos aqui que para as impurezas vizinhas Fe-Fe na rede DC-ZnO, os sítios de menor energia para o Fe configurou-se em folhas diferentes (BT) como pode ser visto na Tabela 4.2. Essa distância é 0,4 Å menor que a distância Fe-Fe na monocamada. Assim ao diminuir a distância, o mínimo de energia ocorre no emparelhamento dos *spin* via mecanismo de *exchange* direto, resultando assim no acoplamento FM do Fe. Calculamos também, a energia do sistema para as impurezas Fe-Fe em DC-ZnO situadas em uma mesma folha. Neste caso o sistema volta a se AFM. Portanto, com esses resultados podemos afirmar que ao adicionarmos uma segunda camada de ZnO o sistema tende a voltar a ser AFM como já observado no *bulk* de ZnO dopado com Fe e com Co.

ZnO-2D dopado com Ni_{Zn}

Os pares vizinhos de *Ni* substitucionais ao *Zn*, *Ni_{Zn}*, assim como os demais metais de transição dopados em *ZnO-2D* se fixam nos sítios do *Zn* exotermicamente, sem barreira, com ganhos de energia entre 1,6 e 1,8 eV por átomo. Nossos cálculos mostram que para as impurezas *Ni_{Zn}*, o acoplamento magnético sempre é *FM*.

Na monocamada de *ZnO* a estabilização da fase magnética é quase duas vezes maior que na duplacamada, quando os átomos se situam na mesma folha (Tabela 4.2). Essa configuração, em que os átomos de *Ni* estão em uma mesma folha da duplacamada, é a mais estável. Na configuração menos estável das impurezas na duplacamada, bottom-top, também ocorre um ordenamento *FM*, 3 vezes menos estável que o ocorrido na monocamada.

Comparando a diferença de energia $E^{FM} - E^{AFM}$ de estabilização da fase magnética entre os dímeros de *Ni* e quando posicionados na monocamada de *ZnO* vemos que (Tabela 4.2) a presença dos átomos hospedeiros contribuem para a estabilização do acoplamento *FM* nas impurezas. No entanto considerando a segunda camada no sistema *Zn_{1-x}Ni_xO* a fase magnética se mantém, mas com energia de estabilização menor.

Na Figura 4.9(a) (monocamada de *ZnO*), podemos observar que o orbital 2*p* do átomo de *O* hibridiza com o orbital 3*d* do *Ni* em torno do nível de Fermi. Os estados 3*d* do *Zn* não interagem com os estados 3*d* do *Ni*. Veja que a maior densidade de estados do *Zn-3d* esta localizada abaixo de -5,5 eV, onde praticamente não há estados 3*d* do *Ni*. Nessa configuração a estabilização da ordenação é *FM* entre os átomos de *Ni*. Na duplacamada (Figura 4.9(b)), vemos que os estados

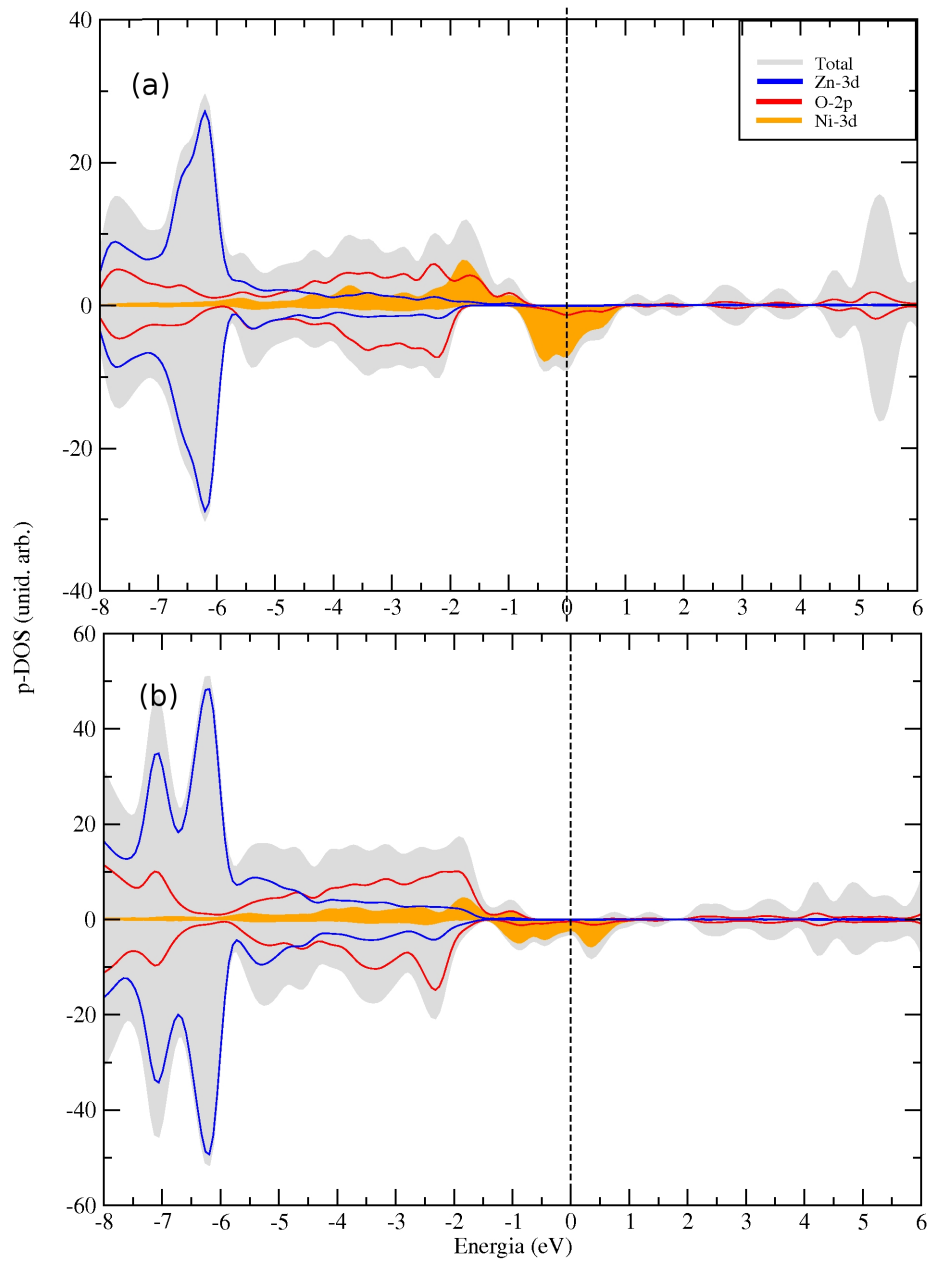


Figura 4.9: Densidade de estados projetada da impureza Ni_{Zn-3d} (área mostarda), do $Zn-3d$ (linha azul); do $O-2p$ (linha vermelha) na monocamada (a) e duplacamada (b) de $ZnO-2D$. Nível de Fermi $E_F = 0$

$Ni-3d$ se encontram mais espalhados em torno do nível de Fermi. Da mesma forma que ocorre com as impurezas Fe-Fe e Co-Co, o par de íon Ni-Ni quando dopante na dupla-camada de ZnO tem a estabilidade FM reduzida. Contudo, diferentemente dos outros casos, o sistema ainda é mais estável, sendo FM. Aqui sabemos que a interação de *superexchange* devido os orbitais 2d do oxigênio concorre com o mecanismo de *exchange* direto dos elétrons dos níveis 3d do Ni. Essa competição ainda resulta numa maior estabilidade FM já que prevalesse a interação de *direct exchange*. Novamente podemos ver na Figura 4.10, a partir de autovalores

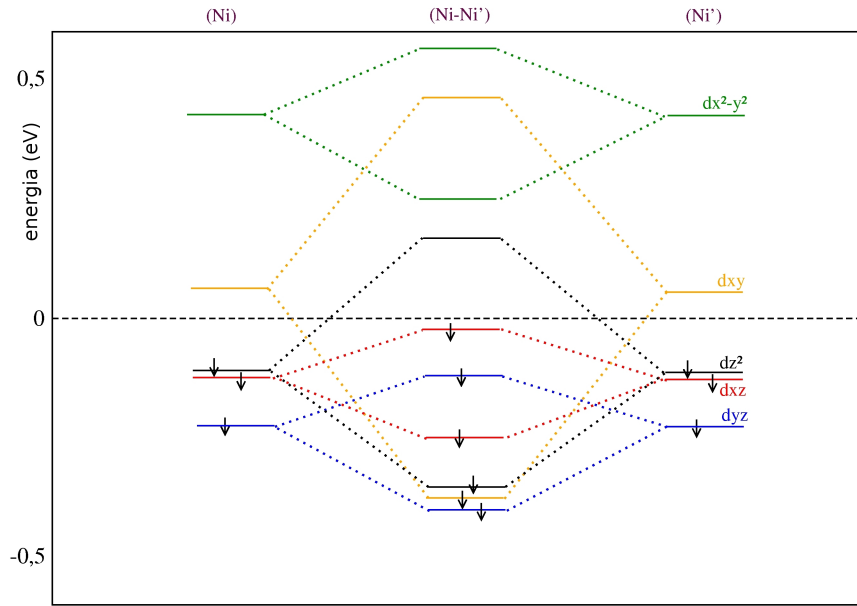


Figura 4.10: Esquema dos acoplamentos de níveis de energia dos estados (*spin up*, minoritários) 3d do Ni_{Zn} na folha de ZnO para o sistema FM . (i) e (i') é a configuração eletrônica para as impurezas isoladas Ni_{Zn} e (ii) representa a configuração final dos níveis eletrônicos. Nível de Fermi $E_F = 0$

de nossos cálculos o esquema de interação entre níveis de mesma simetria que se interagem resultando em um ganho de energia favorecendo um estado magnético total FM no sistema. Aqui a estabilidade FM vem da ocupação dos estados d_{z^2} e d_{xy} onde ocorre um ganho de energia devido a repulsão de níveis conforme modelo já descrito anteriormente.

4.3 Metais de Transição dopantes em ZnO -2D adsorvidas em $Ag(111)$

Investigamos o que ocorre com o ordenamento magnético das impurezas MT_{Zn} quando as folhas de ZnO são absorvidas em substratos metálicos e semicondutores. Como já mencionamos anteriormente, a superfície Ag é um substrato onde se estabilizam monocamadas atômicas tipo BN de ZnO , (JEDRECY; RENAUD; LAZZARI, 2005). Nesta tese, verificamos que para monocamadas de ZnO adsorvidas na superfície de $Ag(111)$, ($Ag/ZnO - MC$), existe uma série de posições energeticamente não equivalentes para um átomo MT no sítio do átomo de Zn . Com isso, calculamos a energia total do sistema para impurezas situadas em vários sítios atômicos nas mono e duplacamadas de ZnO , e verificamos que sempre há um ganho de energia quando a impureza está no sítio do átomo de Zn em relação a um reservatório do metal de Zn (Tabela 4.4).

Tabela 4.4: Sítios de maior estabilidade (ΔE em eV) para impurezas MT_{Zn} dopadas em $Zn_{1-x}(MT)_xO-MC/Ag(111)$.

$Zn_{1-x}(MT)_xO-MC/Ag(111)$			
Impureza: MT_{Zn}	Fe_{Zn}	Co_{Zn}	Ni_{Zn}
Sítios	ΔE	ΔE	ΔE
<i>A</i>	-2,76	-1,61	-1,51
<i>B</i>	-2,77	-1,63	-1,53
<i>C</i>	-2,81	-1,70	-1,55
<i>D</i>	-2,74	-1,61	-1,44

ZnO-2D-7x7/Ag(111)8x8 dopado com Fe_{Zn}

Calculamos a energia total e a magnetização para posições diferentes dos pares de Fe_{Zn} nas mono e duplacamadas de ZnO . Na monocamada de ZnO adsorvida em $Ag(111)$ a estabilidade AFM se manteve, comparada a monocamada no vácuo. A diferença de energia $E^{FM}-E^{AFM}$ alcança na maioria das posições, valores acima de 200 meV . A variação da energia de ligação entre as posições dos pares de impurezas dopantes Fe_{Zn} e a rede é menor que 0,2 eV . Em todas as posições verificamos um acoplamento AFM como podemos ver na Tabela 4.5. Para

Tabela 4.5: Energia total relativa (em eV), momento magnético total (em magneto de Bohr), diferença de energia entre os acoplamentos FM e AFM (em meV), e a distância $Fe-Fe$ (em Å), para uma monocamada de ZnO adsorvida em superfície de $Ag(111)$.

ΔE_T	Magnetização	$E^{FM}-AFM$	d_{Fe-Fe}
0,00	-	273,90	3,23
0,00	-	261,07	3,25
0,03	-	271,68	3,22
0,09	-	250,01	3,22
0,09	-	235,86	3,23
0,13	-	273,32	3,28
0,13	-	177,16	3,27
0,13	-	173,74	3,27
0,16	-	195,73	3,26
0,16	-	217,68	3,28
0,16	-	207,05	3,28
0,19	-	176,29	3,27

a duplacamada de ZnO observamos que há maior variação na energia total do sistema quando posicionamos pares das impurezas em sitios diferentes. Aqui, com o acréscimo de uma folha de ZnO podemos ter 3 configurações diferentes para as posições dos pares Fe_{Zn} no sistema, como mostrado na Tabela 4.6. a diferença de energia em relação à posição dos defeitos na rede ultrapassa 1 eV , com posições mais estáveis na camada inferior onde os átomos de Zn e

O estão em contato direto com a superfície de *Ag*. Aqui a estabilidade magnética ocorreu de três formas. Primeiramente, os defeitos na camada superior apresentaram estabilidade menor comparada ao observado na monocamada. Em segundo lugar, as posições mais estáveis das impurezas na rede (bottom-bottom), apresentam estabilidade *AFM* semelhante à monocamada de *ZnO* em *Ag*(111) levando-nos a entender que os estados metálicos da *Ag* favorecem um mecanismo de interação de *superexchange* para as impurezas de *Fe*; e por último, observamos que quando os defeitos se posicionam na configuração top-bottom, o ordenamento magnético passa a ser *FM*. Atribuímos isso à diminuição das distâncias de ligação entre os defeitos. Como

Tabela 4.6: Assim como apresentado na Tabela 4.5, aqui para a duplacamada *ZnO* adsorvida na superfície de *Ag*(111).

ΔE_T	Magnetização	E^{FM-AFM}	d_{Fe-Fe}
Top-top			
0,90	-	112,3	3,25
0,99	-	92,1	3,26
1,09	-	41,8	3,28
Top-bottom			
0,55	8,51	-85,0	3,14
0,59	8,54	-61,1	3,15
0,69	8,50	-57,1	3,13
Bottom-bottom			
0,00	-	193,5	3,23
0,00	-	193,0	3,25
0,19	-	122,0	3,29

pode ser visto na densidade de estados apresentada na figura 4.11, a presença das impurezas de *Fe* insere os estados ocupados entre de 3 e 1 *eV* abaixo do nível de Fermi e estados vazios até 2 *eV* acima do nível de Fermi. O ganho de energia total *AFM*, assim como o ocorrido com a folha de *ZnO* suspensa no vácuo dopada com *Fe_{Zn}*, é também mediada pelo mecanismo de *superexchange*, mediado pelos orbitais *p* dos átomos de oxigênio da folha de *ZnO*. Notamos que com a inclusão dos estados metálicos da *Ag*, ocorreu uma maior diferença de 60 *meV* para uma maior estabilidade *AFM*.

ZnO-2D-7x7/Ag(111)8x8 dopado com *Co_{Zn}*

Os estados ocupados *Co-d* majoritários (*spin up*) da impureza, estão localizados aproximadamente a 2 *eV* abaixo do nível de Fermi, como pode ser visto na Figura 4.12(a). Os níveis *Co-d* minoritários (*spin down*) são parcialmente ocupados, causando, desse modo, um momento magnético próximo de 3 μ_B por impureza *Co_{Zn}*. No caso dos pares de *Co* dopantes na

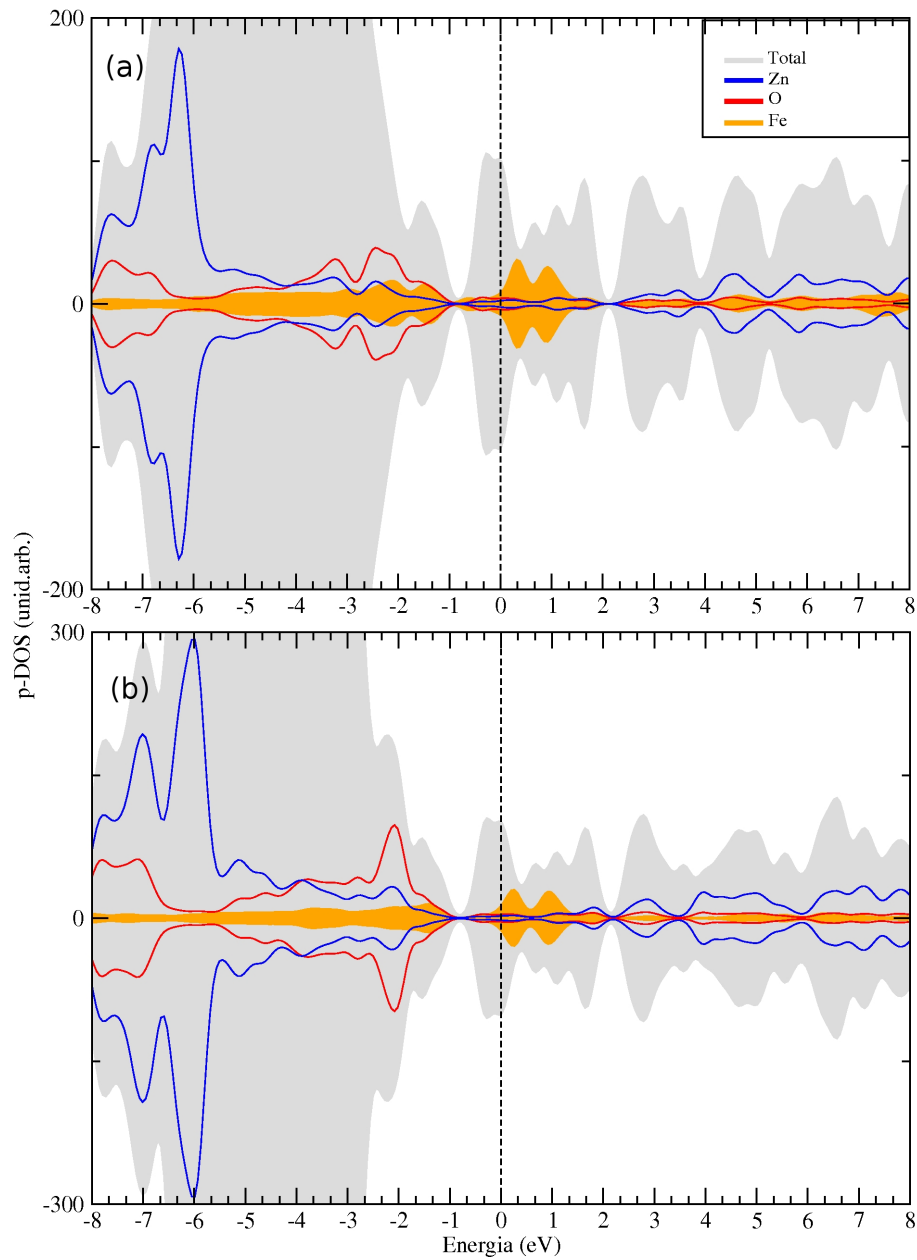


Figura 4.11: Densidade de estados projetada da impureza Fe_{Zn} (área de cor mostarda), do Zn (linha azul); do O (linha vermelha) na monocamada (a) e duplacamada (b) de folha de ZnO adsorvida em superfície de Ag-(111). Nível de Fermi $E_F = 0$

duplacamadade ZnO adsorvida em Ag-(111), há um aumento na hibridização dos orbitais d devido o sistema Ag/ZnO como pode ser observado na figura 4.12(b). Contudo, o momento magnético por impureza de Co se mantem entorno de $3 \mu_B$, similarmente ao da monocamada de ZnO.

Verificamos que quando a monocamada de ZnO é adsorvida na superfície de Ag(111), Ag/ZnO – MC, para cada defeito onde um dado Co substitui um átomo de Zn em seu sítio, Co_{Zn} , existe uma série de posições energeticamente não equivalentes para um átomo Co no

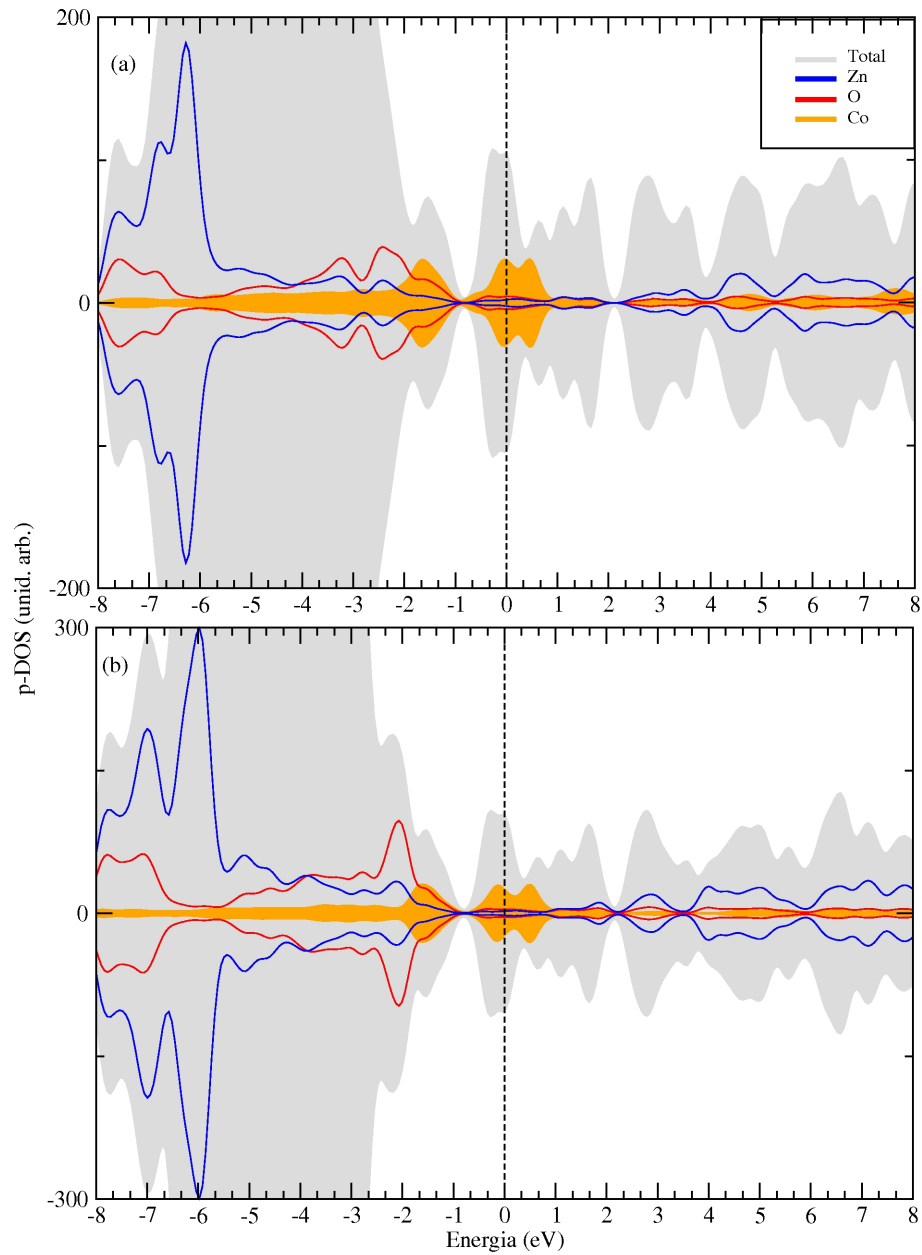


Figura 4.12: Densidade de estados projetada da impureza Co_{Zn} (área de cor mostarda), do Zn (linha azul); do O (linha vermelha) na monocamada (a) e duplacamada (b) de folha de ZnO adsorvida em superfície de Ag-(111). Nível de Fermi $E_F = 0$

sítio do átomo de Zn. Com isso, calculamos a energia total de vários deles, e verificamos que sempre há um ganho de energia quando a impureza está no sítio do átomo de Zn em relação a um reservatório do metal de Zn. A Figura 4.12 mostra que os níveis d da impureza Co sofrem a quebra devido o campo da rede separando os níveis d em torno de 0,8 abaixo do nível de Fermi. Os níveis d do Co e p do O situados entre -1 e -2 eV hibridizam como pode ser visto na p-DOS da mono e duplacamada.

Os sítios atômicos dos íons Co_{Zn} não são energeticamente equivalentes na célula 8x7 Ag/ZnO.

Calculamos então, a diferença de energia entre os acoplamentos FM e AFM no sistema, $E^{FM} - E^{AFM}$, para diversos sítios de pares $Co - Co$ em diferentes posições na célula de $Ag/ZnO - MC$. Na Tabela 4.7, vemos que há tanto acoplamentos FM como AFM . Desse modo, comparando com a monocamada livre de ZnO , cujo valor $E^{FM} - E^{AFM} = -294 \text{ meV}$, observamos que o substrato metálico afeta fortemente as interações magnéticas, sempre reduzindo o acoplamento FM entre as impurezas.

Tabela 4.7: Energia total relativa (em eV), momento magnético total (em magneto de Bohr), diferença de energia entre os acoplamentos FM e AFM (em meV), e a distância $Co - Co$ (em Å), para uma monocamada de ZnO adsorvida em superfície de $Ag(111)$.

ΔE_T	Magnetização	E^{FM-AFM}	d_{Co-Co}
0,00	-	77,87	3,22
0,03	-	32,75	3,23
0,13	-	0,65	3,25
0,16	-	45,94	3,28
0,16	6,02	-44,14	3,27
0,16	-	45,94	3,28
0,19	-	32,46	3,23
0,19	-	18,01	3,22
0,22	5,98	-67,51	3,26
0,22	-	45,44	3,27
0,22	6,03	-6,23	3,27
0,28	6,00	-65,47	3,28
0,31	-	19,31	3,28

Para duplacamadas de ZnO adsorvidas em Ag , ($Ag/ZnO - DC$) e dopadas com Co , encontramos uma fase magnética diferente da calculada devido as impurezas Co_{Zn} dopantes nas folhas suspensas no vácuo. Enquanto a última apresenta um acoplamento antiferromagnético, AFM ($E^{FM-AFM} = +61 \text{ meV}$) resultado apresentado na Figura 4.21, aqui, na $Ag/ZnO - DC$ há uma outra configuração, como podemos ver na Tabela 4.8. Para a duplacamada de ZnO , temos 3 diferentes combinações para cada par de Co dopantes: (i) duas impurezas na camada superior ($top - top$), (ii) uma no topo e outra na camada inferior ($top - bottom$), ou (iii) com ambas impurezas na camada inferior ($bottom - bottom$). Na Tabela 4.8, observamos que a estabilidade magnética depende da posição em que o par de Co se encontra nas folhas de ZnO . Nossos cálculos mostram que a configuração mais estável ocorre quando ambas impurezas se encontram na camada de ZnO inferior da folha de ZnO , camada vizinha à superfície de Ag . Esta configuração apresenta um acoplamento AFM . De outro modo, para posições $top - bottom$ dos pares de Co , encontramos um acoplamento FM . Já quando os pares $(Co - Co)_{Zn-Zn}$ estão ambos presentes na camada superior, $top - top$, apresentam então um acoplamento AFM com

estabilidade energética menor que as demais combinações.

Tabela 4.8: Assim como apresentado na Tabela 4.7, aqui para Co na duplacamada ZnO adsorvida na superfície de Ag(111).

ΔE_T	Magnetização	E^{FM-AFM}	d_{Co-Co}
Top-top			
1,06	-	97,15	3,25
1,06	-	92,36	3,26
1,19	-	85,82	3,28
Top-bottom			
0,56	6,18	-104,59	3,10
0,63	6,18	-97,61	3,15
0,75	6,20	-109,08	3,14
Bottom-bottom			
0,00	-	153,62	3,26
0,13	5,83	-41,38	3,23
0,31	-	116,26	3,30

Trabalhos experimentais (BOULODENINE et al., 2005; VENKATESAN et al., 2004) mostraram que o aumento da concentração de Co em filmes de ZnO causa na rede um aumento de vizinhos mais próximos Co-Co, resultando assim em acoplamentos AFM. Outro estudo experimental (ZHANG et al., 2009) mostrou que concentrações acima de 5,6% de Co em nanopartículas de ZnO apresentam acoplamento AFM. Investigações teóricas (DALPIAN et al., 2006), mostram que a fase AFM de metais de transição dopantes em ZnO é governada majoritariamente por acoplamentos de *super – exchange*, enquanto o FM é governado por acoplamento de *direct – exchange*. A redução da preferência por um acoplamento FM, $E^{FM} - E^{AFM} = -300 \text{ eV}$ da monocamada de ZnO suspensa no vácuo, para as menos estáveis ($< 80 \text{ meV}$) tanto nos acoplamentos FM como AFM (veja Tabela 4.7), é devido à presença de estados metálicos da Ag, o qual, via mecanismo de *super – exchange*, favorece aqui uma estabilidade para o acoplamento AFM do par Co-Co.

ZnO-2D-7x7/Ag(111)8x8 dopado com Ni_{Zn}

Para os dopantes Ni_{Zn} , que em todos os substratos se mantiveram ferromagnéticos FM, observamos que o substrato de Ag causa uma diminuição da estabilidade magnética (Tabela 4.9) quando situados na monocamada de ZnO adsorvida em Ag(111). Na tabela vemos que posições não equivalentes variam a energia total do sistema de 0,31 eV e a magnetização ($\sim 3,7 \mu_B$) permanesse próxima da ocorrida entre os dímeros livres de Ni ($4,0 \mu_B$).

Na duplacamada de ZnO em Ag(111), as impurezas de Ni_{Zn} , assim como os demais metais

Tabela 4.9: Energia total relativa (em eV), momento magnético total (em magneto de Bohr), diferença de energia entre os acoplamentos FM e AFM (em meV), e a distância $Ni-Ni$ (em Å), para uma monocamada de ZnO adsorvida em superfície de Ag(111).

ΔE_T	Magnetização	E^{FM-AFM}	d_{Ni-Ni}
0,00	3,75	-203,0	3,23
0,01	3,73	-187,6	3,22
0,03	3,75	-201,9	3,25
0,13	3,74	-160,1	3,22
0,18	3,71	-141,2	3,23
0,18	3,70	-173,7	3,28
0,20	3,74	-147,5	3,27
0,21	3,74	-171,3	3,27
0,21	3,71	-165,4	3,26
0,22	3,74	-148,9	3,27
0,29	3,75	-152,3	3,28
0,31	3,75	-148,0	3,28

Tabela 4.10: Assim como apresentado na Tabela 4.9, aqui para a duplacamada ZnO adsorvida na superfície de Ag(111).

ΔE_T	Magnetização	E^{FM-AFM}	d_{Ni-Ni}
Top-top			
0,83	4,05	-133,2	3,25
0,87	4,01	-136,5	3,25
0,90	4,00	-145,2	3,28
Top-bottom			
0,59	3,81	-59,3	3,11
0,63	3,84	-42,8	3,14
0,70	3,82	-64,8	3,14
Bottom-bottom			
0,00	3,62	-168,4	3,23
0,03	3,71	-145,8	3,28
0,06	3,61	-97,6	3,26

de transição tratados nas seções anteriores, preferem se posicionar na camada de ZnO que faz a interface com a superfície de Ag, i.e., configuração *bottom-bottom* (BB). O sítio mais estável que encontramos possui energia $E^{FM} - E^{AFM} = -168 \text{ meV}$ como pode ser visto na Tabela 4.10. Nesta tabela vemos também que a variação da energia total em relação as posições dos Ni vizinhos não alcança 1 eV e o sistema é sempre FM para todas as posições com magnetização entre 3,6 e 4,0 μ_B para o par Ni-Ni.

Na configuração BB, a distância nuclear entre os íons de Ni na rede $DC - ZnO/Ag(111)$

é de aproximadamente 3,3 Å. No dímero suspenso no vácuo com essa mesma distância, como pode ser visto na Figura 4.4 (c), nosso cálculo mostra que a diferença de energia $E^{FM}-E^{AFM}$ é de -217 meV. Desse modo concluímos que a presença das folhas de ZnO e do substrato metálico de Ag diminui de 23% a estabilidade do acoplamento FM entre as impurezas Ni. Se compararmos com o valor da energia $E^{FM}-E^{AFM}$ calculada para o acoplamento magnético do par de Ni na duplacamada de ZnO suspença no vácuo ($DC - ZnO$) que é $E^{FM}-E^{AFM} = -186$ meV, observamos que a redução da estabilidade FM devido apenas a rede do ZnO é de 14%. Esses resultados mostram que o mecanismo de *super-exchange* mediado pelos átomos de oxigênio confirma ser o maior responsável pelo acoplamento AFM. Aqui então ocorre uma competição entre as interações de *direct-exchange* e de *super-exchange* com resultado favorável ao ordenamento FM com pouca estabilidade para o Ni.

A magnetização *FM* das impurezas vizinhas Ni_{Zn} , vem do ganho de energia devido aos estados minoritários dos orbitais $3d$ do Ni , que podem ser visto na Figura 4.13. O modelo para a estabilização FM no Ni está esquematizado na Figura 4.10 onde na interação dos orbitais d_{z^2} e d_{xy} ocorre um ganho de energia.

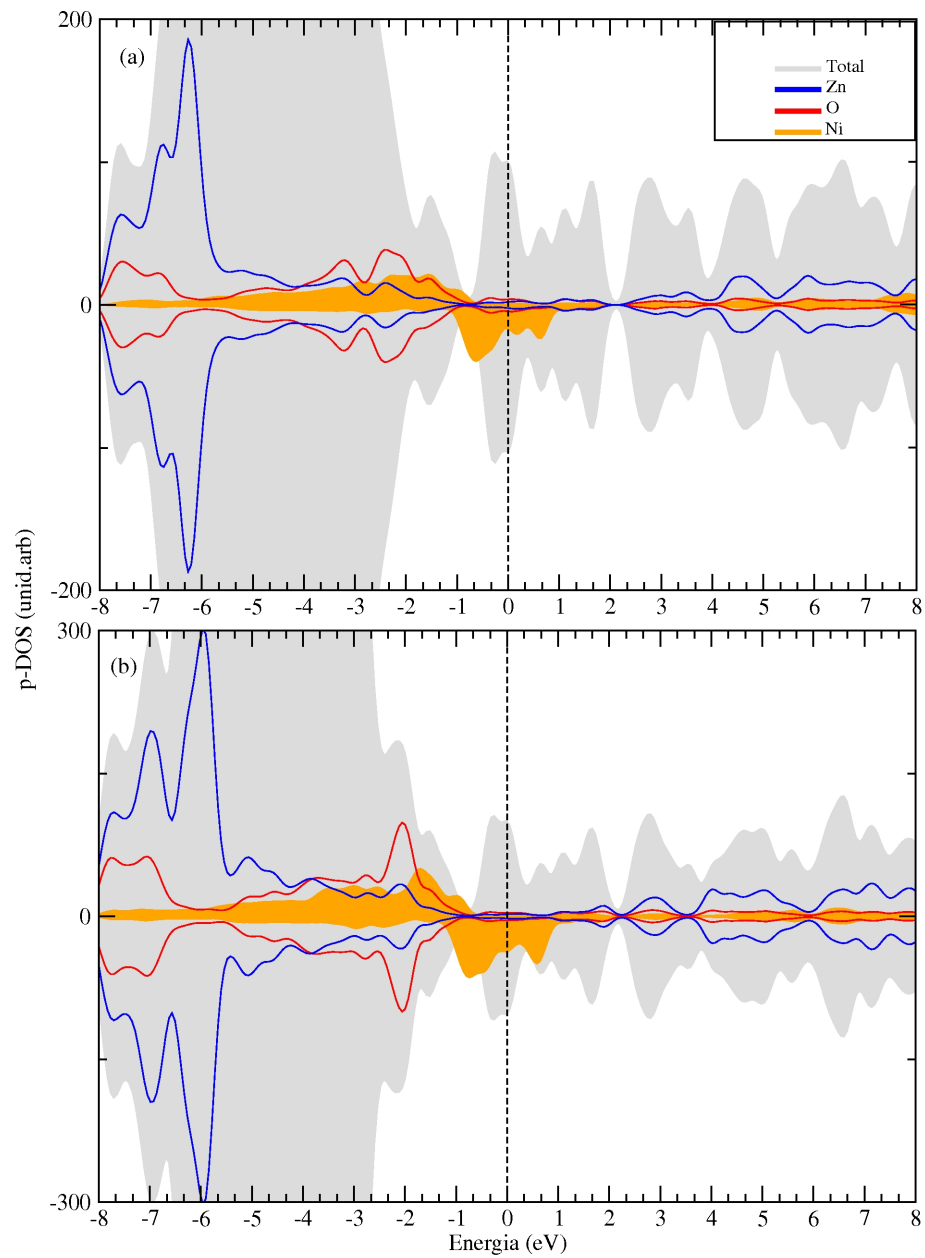


Figura 4.13: Densidade de estados projetada da impureza Ni_{Zn} (área de cor mostarda), do Zn (linha azul); do O (linha vermelha) na monocamada (a) e duplacamada (b) de folha de ZnO adsorvida em superfície de Ag-(111). Nível de Fermi $E_F = 0$

4.4 Metais de Transição dopantes em ZnO-2D adsorvidas em Si(111)

Construímos a estrutura reconstruída $Si(111)7 \times 7$ e combinamos com a rede plana e hexagonal do $ZnO8 \times 8$. Obtivemos um *mismatch* das redes de 3%. Verificamos no capítulo 3, que nesse casamento de redes, diferentemente do ocorrido com o $Si(111)5 \times 5$, a estrutura das folhas de ZnO mantem-se planas e não há as quebras nas ligações ocorridas com a superfície não reconstruída de Si . Após relaxar o sistema $ZnO8 \times 8/Si(111)7 \times 7$, calculamos o acoplamento magnético de pares de MT dopantes nas mono e duplacamadas de ZnO adsorvidas na superfície reconstruída $Si(111)7 \times 7$. Assim como na interface ZnO/Ag , os sítios das impurezas MT_{Zn} nas folhas de ZnO não são energeticamente equivalentes. Desse modo, escolhemos vários sítios para verificarmos o magnetismo de pares de átomos MT , lembrando que tais átomos possuem maior estabilidade sendo vizinhos mais próximos nos sítios de Zn .

ZnO-2D-8x8/Si(111)7x7 dopado com Fe_{Zn}

Da mesma forma que fizemos para as folhas de ZnO adsorvidas na Ag , onde escolhemos vários sítios para proceder os cálculos de energia total, estrutura eletrônica e ordenamento magnético, aqui escolhemos 12 sítios não equivalentes energeticamente em uma monocamada de ZnO adsorvida em superfície de $Si(111)7 \times 7$ para proceder nossos cálculos do ordenamento magnético entre as impurezas Fe_{Zn} vizinhas. Como visto na Tabela 4.11, há uma variação acima de 1 eV na energia total das posições dos pares das impurezas. Notamos que na maioria dos casos o acoplamento é preferencialmente AFM . As primeiras quatro posições dos pares de Fe mais estáveis apresentam a diferença E^{FM-AFM} entre as energias totais calculadas entre os acoplamentos FM e AFM com valores que ultrapassam 150 meV estabilizadas em ordenamentos AFM . Não encontramos dependência entre ordenamento magnético e a distância entre os átomos de Fe .

A Tabela 4.12, mostra as posições dos pares de impurezas Fe_{Zn} em duplacamada de ZnO adsorvida em substrato de $Si(111)7 \times 7$. Escolhemos posições para pares de impurezas vizinhas considerando que na duplacamada de ZnO os pares de dopantes podem se posicionar em um mesmo plano na camada superior (top-top), ou na camada inferior (bottom-bottom) da folha de ZnO . Esta última é a camada da interface com a superfície de Si . Os pares de impurezas vizinhas podem ainda, se posicionar um no plano superior e outro no inferior (top-bottom). Desse modo procedemos como no caso das duplacamadas de ZnO em $Ag(111)$, calculamos também a energia total de vários sítios não equivalentes energeticamente. As posições de menor ener-

Tabela 4.11: Energia total relativa (em eV), momento magnético total (em magneto de Bohr), diferença de energia entre os acoplamentos *FM* e *AFM* (em *meV*), e a distância *Fe-Fe* (em Å), para uma monocamada de *ZnO* adsorvida em superfície de *Si(111)7x7*.

ΔE_T	Magnetização	E^{FM-AFM}	d_{Fe-Fe}
0,00	-1,1	198,2	3.39
0,23	-0.4	237,2	2.96
0,51	-0,1	249,3	3.29
0,58	0,3	158,7	3,43
0,69	0,2	66,34	3.21
0,69	-0.3	65,22	4.14
0,73	7,3	-23,87	4,23
0,75	0,0	152,1	3,24
0,82	-0.1	50,59	4.28
1,01	-0,2	185,6	3.34
1,18	7,7	-37,42	3.76
1,39	7,9	-16,17	4.17

gia para as impurezas foram nas configurações (bottom-bottom). O sistema tem ordenamento preferencialmente *AFM* para as configurações mais estáveis. No entanto, na configuração top-bottom, onde a distância atômica diminui, favorecendo a interação de *direct-exchange* entre os níveis *d* das impurezas, o acoplamento é *FM*.

Tabela 4.12: Assim como apresentado na Tabela 4.11, aqui para o Fe na duplacamada *ZnO* adsorvida na superfície *Si(111)7x7*.

ΔE_T	Magnetização	E^{FM-AFM}	d_{Fe-Fe}
Top-top			
0,50	-0,25	39,07	3,96
0,53	0,03	2,89	3,39
0,53	-0,01	135,52	3,30
0,69	0,07	104,65	3,45
Top-bottom			
0,13	8,09	-275,06	2,92
0,31	8,23	-164,15	2,93
0,41	8,09	-122,00	3,08
0,50	7,88	-10,56	3,70
Bottom-bottom			
0,00	-0,12	50,44	3,61
0,03	0,11	40,75	3,60
0,06	0,05	4,28	3,79
0,44	8,17	-52,23	3,37

A estabilização do momento magnético do sistema pode ser entendida baseando-se no mo-

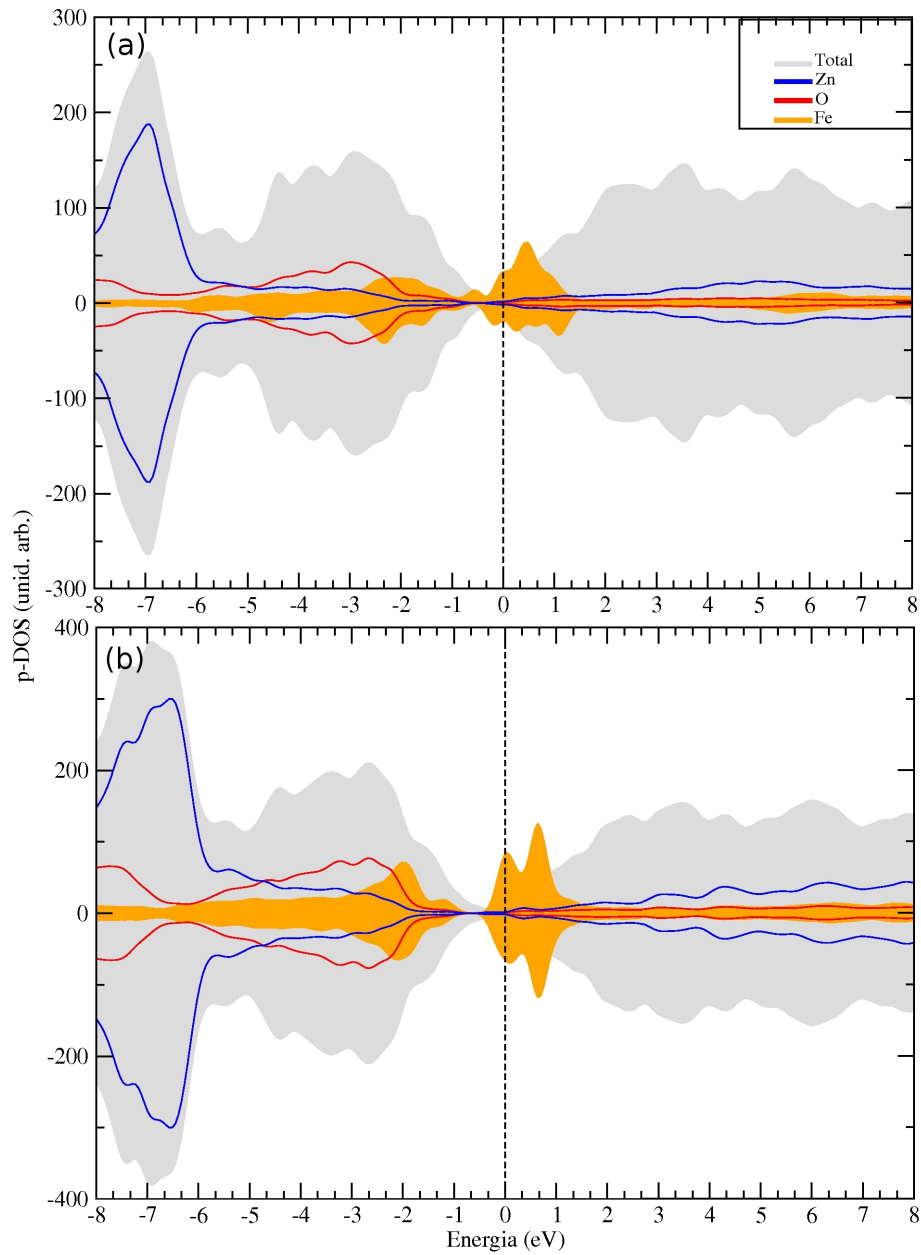


Figura 4.14: Densidade de estados projetada da impureza Fe_{Zn} (área de cor mostarda), do Zn (linha azul); do O (linha vermelha) na monocamada (a) e duplcamada (b) de folha de ZnO adsorvida em superfície de $Si-(111)7 \times 7$. Nível de Fermi $E_F = 0$

delo de repulsão dos níveis de mesma simetria (DALPIAN et al., 2006). Seguindo o modelo proposto, verificamos um ganho de energia favorecendo o acoplamento *AFM* via interação de *superexchange*, devido a presença das folhas de ZnO como já comentado anteriormente e aqui apresentado na Figura 4.15. Aqui notamos que a presença dos estados do *Si* diminui a estabilidade *AFM* comparada com o sistema ZnO no vácuo. A interação de *superexchange* devida aos orbitais *p* dos átomos de oxigênio da folha de ZnO é quebrada devido a interação destes com os átomos de Si. O acoplamento passa então novamente a ser mediado pela interação de *exchange*

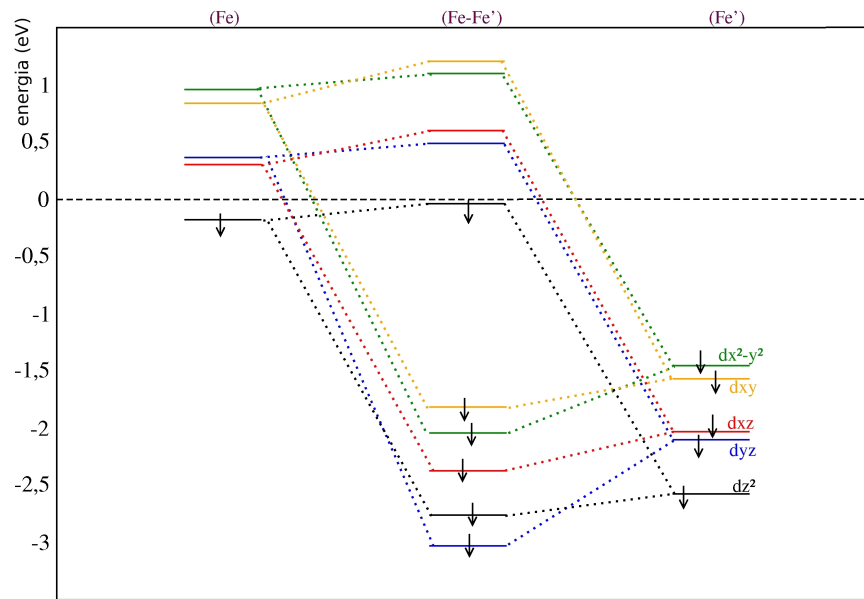


Figura 4.15: Esquema dos acoplamentos de níveis de energia dos estados (*spin up*) 3d do Fe_{Zn} na folha de ZnO para o sistema *AFM*. (i) e (i') é a configuração eletrônica para as impurezas isoladas Fe_{Zn} e (ii) representa a configuração final dos níveis eletrônicos. Nível de Fermi $E_F = 0$

direto, entre os MT, favorecendo o acoplamento *FM*.

ZnO-2D-8x8/Si(111)7x7 dopado com Co_{Zn}

Os pares de Co_{Zn} apresentam sempre um acoplamento *FM* no sistema ZnO/Si(111)7x7. Como podemos ver na Tabela 4.13, a diferença de energia entre os ordenamentos *FM* e *AFM* chegam a alcançar mais de 270 meV. Novamente o caráter semicondutor do substrato favorece o acoplamento *FM*. Observamos uma variação na estabilidade energética para o acoplamento *FM*, bem menor comparada com os nossos cálculos da monocamada adsorvida na superfície não reconstruída de Si (Tabela A.1). Aqui a folha de ZnO se liga mais fracamente comparada com a interação com a superfície não reconstruída, tendo uma hibridização dos orbitais Co-*d* com os orbitais do Si reduzida, como podemos observar na Figura 4.16. A magnetização se mantém próxima de 3μ_B por impureza de Co.

Tabela 4.13: Energia total relativa (em eV), momento magnético total (em magneto de Bohr), diferença de energia entre os acoplamentos *FM* e *AFM* (em meV), e a distância Co-Co (em Å), para uma monocamada de ZnO adsorvida em superfície de Si(111)7x7.

ΔE _T	Magnetização	E ^{FM-AFM}	d _{Co-Co}
0,00	5,01	-106,18	4,23
0,08	5,11	-67,63	4,14
0,13	5,97	-10,55	2,96
0,23	5,57	-199,67	3,43
0,23	5,41	-130,80	3,21
0,25	6,21	-125,90	3,29
0,41	5,56	-248,09	3,24
0,63	5,53	-270,31	3,34
0,70	5,26	-59,76	3,76
0,70	5,57	-26,34	4,17

Quando acrescentamos a segunda camada de ZnO na superfície reconstruída Si(111)7x7, o sistema se configura da mesma forma, *FM*, apresentando, no entanto uma menor variação na estabilidade do ordenamento magnético, como podemos ver na Tabela 4.14. Ambas impurezas de Co situadas na camada inferior do ZnO, (camada da interface com a superfície de Si) apresentam a configuração mais estável. Comparando com Co dopante na monocamada de ZnO, Tabela 4.13, observamos uma redução da estabilidade *FM* no sistema ZnO-DC.

As contribuições da interação *direct-exchange* para o acoplamento *FM* das impurezas Co_{Zn} em ZnO-2D adsorvido na superfície de Si(111), favorece a estabilização *FM* ao levar em conta a interação entre os níveis Co-*d*. Para o estado *FM* o ganho de energia vem da interação entre os estados minoritários *spin down*, dos níveis *d* do metal de transição dopante Co. Aqui também, como na monocamada de ZnO em Si(111), a interação entre as impurezas de Co no sistema,

Tabela 4.14: Assim como apresentado na Tabela 4.13, aqui para o Co na duplacamada ZnO adsorvida na superfície $Si(111)7 \times 7$.

ΔE_T	Magnetização	E^{FM-AFM}	d_{Co-Co}
Bottom-bottom			
0,00	5,33	-75,59	3,79
0,13	5,49	-54,66	3,61
0,25	5,50	-52,12	3,60
top-bottom			
0,56	5,78	-96,90	2,92
0,81	5,90	-88,08	2,93
0,84	5,76	-105,61	3,08
top-top			
0,81	6,05	-50,59	3,32
0,84	5,81	-34,51	3,96
1,19	5,91	-69,39	3,45

com a presença do semiconductor, há um enfraquecimento das interações de *superexchange* que normalmente ocorre devido o oxigênio, não magnético, na rede. Assim há um ganho de energia nessa interação, favorecendo um estado magnético total *FM*. Esse mecanismo pode se aplicar também no caso da superfície não reconstruída (Figura 3.6), onde a interação *Si-O* é bem mais forte, e resultando, desse modo em um ganho de energia para o estado *FM* bem maior que na superfície *Si(111)* reconstruída. Comparando a densidade de estados apresentada na Figura A.3 no Apêndice A (célula *Si(111)* não reconstruída) com a Figura 4.16 (célula *Si(111)7x7* reconstruída) vemos que os estados *spin down* estão mais espalhados na célula não reconstruída do que na célula *7x7*. Um deslocamento maior entre os estados minoritários ocorre devido a amortização da folha de *ZnO*, resultando então em um acoplamento *FM* mais estável. Isso se confirma quando comparamos a estabilização ferromagnética entre a Tabelas A.2 e 4.13.

ZnO-2D-8x8/Si(111)7x7 dopado com Ni_{Zn}

Devido a relaxação atômica da monocamada de *ZnO*, notamos uma variação maior na estabilização do estado magnético do sistema. No entanto assim como nas estruturas anteriormente descritas, as impurezas de Ni_{Zn} se estabilizam ferromagneticamente com magnetização em torno de $3 \mu_B$. Notamos uma diminuição da estabilidade magnética *FM* comparando as monocamadas de *ZnO* livre e a adsorvida em *Ag*. Alguns casos, onde a distância passa de $3,7 \text{ \AA}$, ocorre uma inversão no ordenamento. A variação da energia total das posições das impurezas é acima de 1 eV , mostrando que a adsorção da camada de *ZnO* deformou mais a simetria plana da folha comparada com a adsorção em *Ag*.

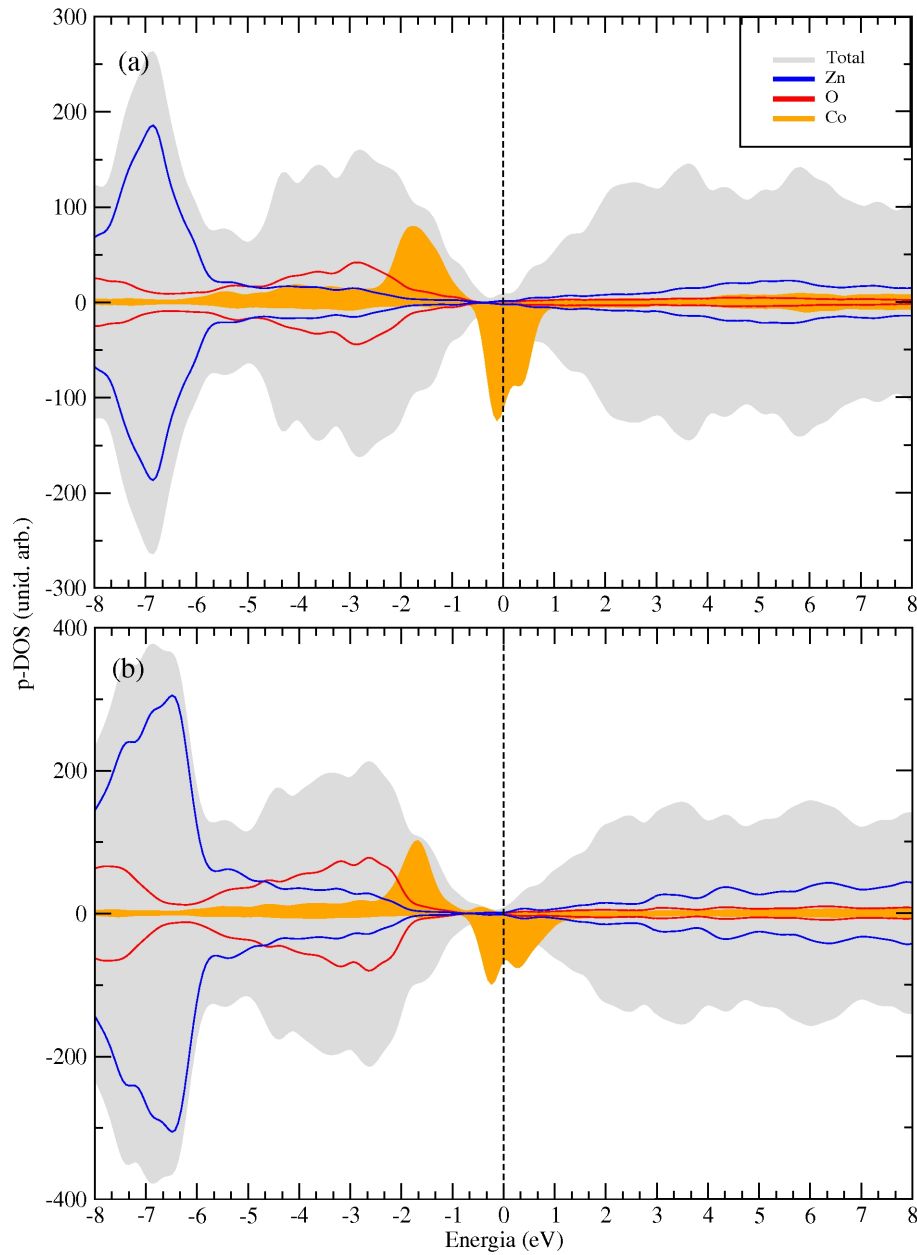


Figura 4.16: Densidade de estados projetada da impureza Co_{Zn} (área de cor mostarda), do Zn (linha azul); do O (linha vermelha) na monocamada (a) e duplcamada (b) de folha de ZnO adsorvida em superfície de Si-(111)7x7. Nível de Fermi $E_F = 0$

No sistema ZnO-DC/Si(111)7x7, novamente observamos como nos demais sistemas dopados com MT que a configuração mais estável é quando as impurezas vizinhas de Ni_{Zn} se situam na camada inferior de ZnO. Podemos observar que com o crescimento da segunda camada, que a dependência do ordenamento magnético com a distância atômica entre os defeitos não é mais notada. Aqui, a soma de fatores como a presença de duas camadas, a relaxação atômica da folha devido a interação com a superfície reconstruída de Si(111) e a interação entre os estados do semiconductor diminuíram a estabilidade FM para o Ni contudo ainda se mantem a tendência

Tabela 4.15: Energia total relativa (em eV), momento magnético total (em magneto de Bohr), diferença de energia entre os acoplamentos *FM* e *AFM* (em *meV*), e a distância *Ni-Ni* (em Å), para uma monocamada de *ZnO* adsorvida em superfície de *Si(111)7x7*.

ΔE_T	Magnetização	E^{FM-AFM}	d_{Ni-Ni}
0,00	3,07	-66,45	3,39
0,34	2,85	-65,09	4,24
0,38	2,95	-45,15	4,15
0,63	-0,12	70,15	4,28
0,73	3,50	-1,93	4,18
0,77	3,09	-37,13	3,26
0,86	3,33	-126,76	3,44
0,86	-0,09	6,56	3,76
0,86	3,69	-120,14	3,01
0,95	3,27	-95,62	3,26
1,02	3,33	-143,23	3,35
1,11	4,06	-184,01	3,30

ferromagnética total no sistema.

Tabela 4.16: Assim como apresentado na Tabela 4.15, aqui para o *Ni* na duplacamada *ZnO* adsorvida na superfície *Si(111)7x7*.

ΔE_T	Magnetização	E^{FM-AFM}	d_{Ni-Ni}
Top-top			
0,91	3,56	-19,11	3,96
1,00	3,83	-63,45	3,38
1,00	3,80	-92,01	3,32
1,31	3,64	-11,86	3,47
Top-bottom			
0,66	3,50	-53,19	2,98
0,66	3,32	1,95	3,60
0,75	3,55	-50,77	3,08
1,00	3,72	-42,83	2,94
bottom-bottom			
0,00	3,22	-42,71	3,79
0,31	3,27	-72,87	3,62
0,34	3,29	-62,04	3,61
0,59	3,55	-221,65	3,39

Como podemos ver na Figura 4.17, ocorre uma hibridização dos orbitais *Ni-3d* com os orbitais *O-2p* que estão ~ 1 eV abaixo do nível de Fermi. Os estados *Ni-3d* se configuram de maneira mais delocalizada, isso diminui a interação de *exchange*, diminuindo a estabilidade *FM* em relação ao *Ni* dopantes nos outros sistemas anteriormente descritos.

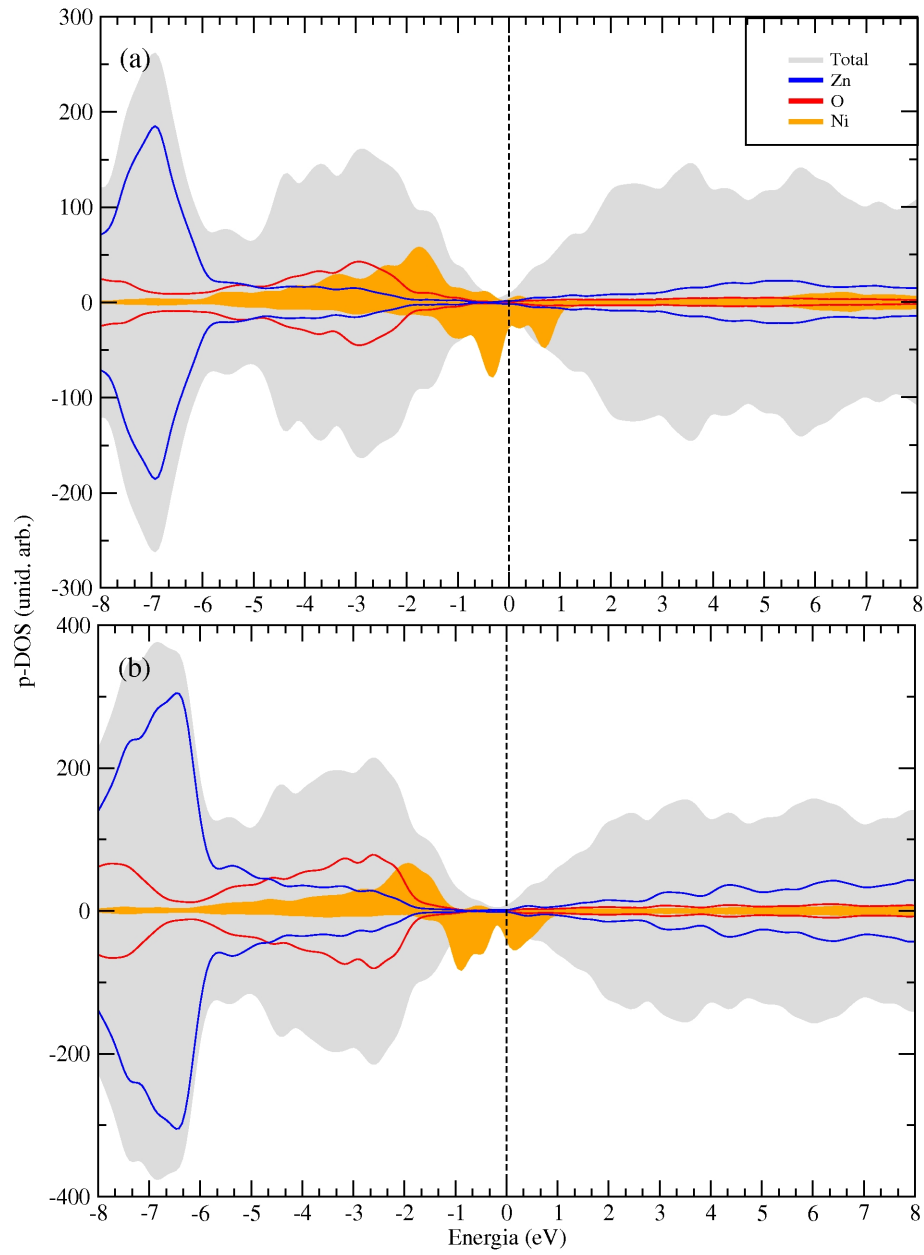


Figura 4.17: Densidade de estados projetada da impureza Ni_{Zn} (área de cor mostarda), do Zn (linha azul); do O (linha vermelha) na monocamada (a) e duplacamada (b) de folha de ZnO adsorvida em superfície de Si-(111)7x7. Nível de Fermi $E_F = 0$

O ganho de energia do estado magnético *FM* é maior comparado ao *AFM*. As interações entre os estados simétricos é menor devido a maior hibridização dos orbitais ocorrida nos os orbitais *Ni-3d*, quando inseridos este sistema.

4.5 Metais de Transição dopantes em ZnO-2D adsorvidas em Grafite e em Grafeno

Comparando os valores apresentados na Tabela 4.17 com os resultado obtidos das impurezas *MT* nas folhas de *ZnO* suspensas podemos dizer que tanto o grafite como o grafeno não interagem fortemente com o sistema *MT-ZnO-2D*. A interação da superfície de grafite e grafeno com as folhas de *ZnO* é bastante fraca. Ao compararmos as densidades de estados dos sistemas sem e com a presença da superfície de grafite ou grafeno (ver densidades de estados apresentadas na seção 4.1 e 4.3), notamos que o substrato nesse caso é bastante inerte ao sistema. Isso faz do grafite um substrato interessante para crescimento de nano-estruturas. No caso das monocamadas de *ZnO*, nossos cálculos mostram que os estados do carbono aumentaram a estabilidade magnetica *FM*. Uma possível explicação se dá ao fato de que a interação do campo do *C* com os estados do óxido *ZnO* diminuindo a ação do mecanismo *superexchange* presente nos átomos da folha de *ZnO*, favorecendo, assim o acoplamento *FM* via mecanismo *direct-exchange*.

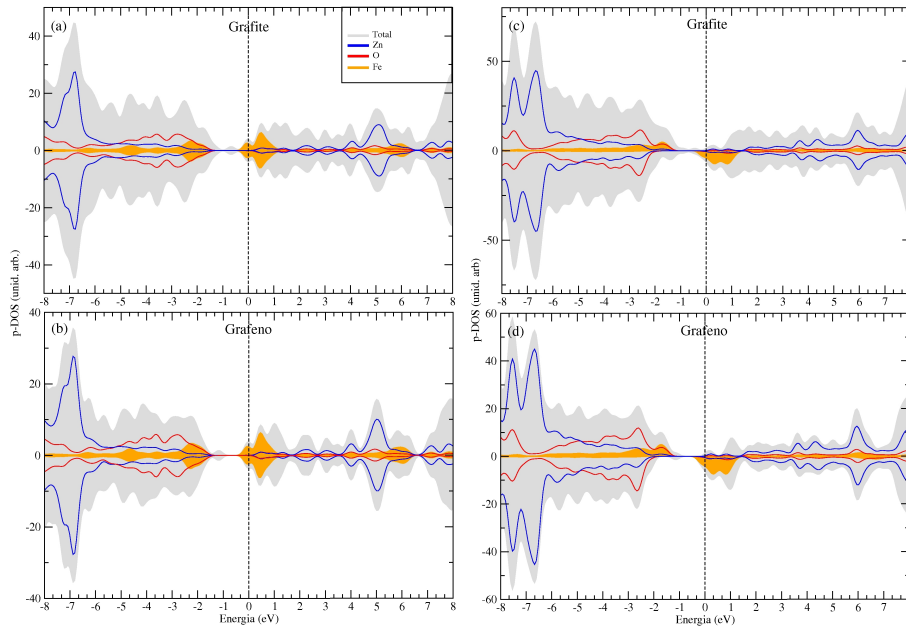


Figura 4.18: Densidade de estados projetada da impureza Fe_{Zn} (área de cor mostarda), do Zn (linha azul); do O (linha vermelha) de monocamada de ZnO adsorvida em superfície de grafite (a) e grafeno (b) e de duplacamada de ZnO adsorvida em grafite (c) e grafeno (d) Nível de Fermi $E_F = 0$

Tabela 4.17: Ordenamento Magnético, momento magnético total (em magneton de Bohr), diferença de energia entre os acoplamentos FM e AFM (em meV), e a distância $MT - MT$ (em Å), para impurezas vizinhas MT_{Zn} em mono e duplacamada de ZnO adsorvidas em Grafite e Grafeno. (*)Configuração mais estável do MT nas duplacamadas de ZnO .

Fe	Ordenamento Magnético	Momento magnético total (μ_B)	d_{MT-MT} (Å)	E^{FM-AFM} (meV)
<i>Grafite</i>				
MC-ZnO	AFM	-	3,3	210
DC-ZnO	TT:AFM	-	TT: 3,3	TT: 46
	BT:FM	8,52	BT: 2,9	BT: -235
	BB:AFM*	-	BB: 3,3	BB: 45
<i>Grafeno</i>				
MC-ZnO	AFM	-	3,3	214
DC-ZnO	TT:AFM	-	TT: 3,3	TT: 34
	BT:FM	8,48	BT: 2,9	BT: -211
	BB:AFM*	-	BB: 3,3	BB: 38
Co	Ordenamento Magnético	Momento magnético total (μ_B)	d_{MT-MT} (Å)	E^{FM-AFM} (meV)
<i>Grafite</i>				
MC-ZnO	FM	6,24	3,3	-267
DC-ZnO	TT:AFM	-	TT: 3,3	TT: 42
	BT:FM	6,31	BT: 2,9	BT: -87
	BB:AFM*	-	BB: 3,3	BB: 47
<i>Grafeno</i>				
MC-ZnO	FM	6,19	3,3	-280
DC-ZnO	TT:AFM	-	TT: 3,3	TT: 26
	BT:FM	6,26	BT: 2,9	BT: -76
	BB:AFM*	-	BB: 3,3	BB: 55
Ni	Ordenamento Magnético	Momento magnético total (μ_B)	d_{MT-MT} (Å)	E^{FM-AFM} (meV)
<i>Grafite</i>				
MC-ZnO	FM	4,11	3,3	-422
DC-ZnO	TT:FM	4,19	TT: 3,3	TT: -156
	BT:FM	4,18	BT: 2,9	BT: -79
	BB:FM*	4,15	BB: 3,3	BB: -163
<i>Grafeno</i>				
MC-ZnO	FM	4,07	3,3	-428
DC-ZnO	TT:FM	4,14	TT: 3,3	TT: -153
	BT:FM	4,12	BT: 2,9	BT: -77
	BB:FM*	4,09	BB: 3,3	BB: -158

(*)Configurações mais estáveis

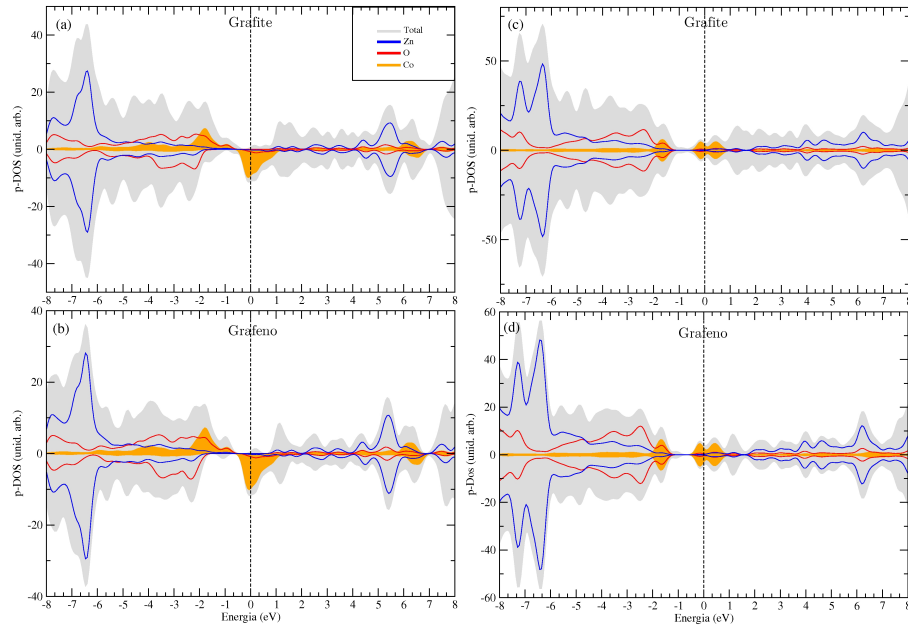


Figura 4.19: Densidade de estados projetada da impureza Co_{Zn} (área de cor mostarda), do Zn (linha azul); do O (linha vermelha) de monocamada de ZnO adsorvida em superfície de grafite (a) e grafeno (b) e de duplacamada de ZnO adsorvida em grafite (c) e grafeno (d) Nível de Fermi $E_F = 0$

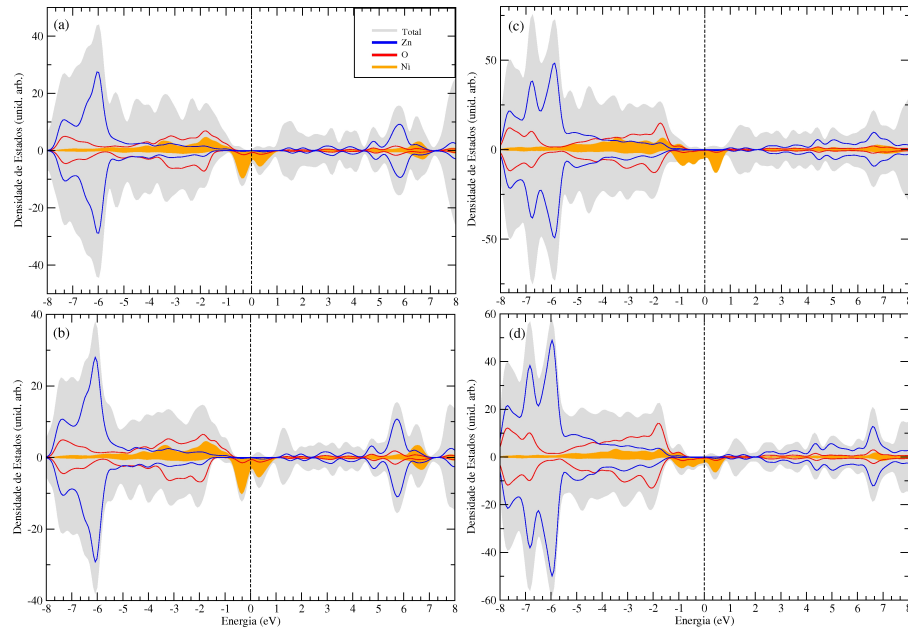


Figura 4.20: Densidade de estados projetada da impureza Ni_{Zn} (área de cor mostarda), do Zn (linha azul); do O (linha vermelha) de monocamada de ZnO adsorvida em superfície de grafite (a) e grafeno (b) e de duplacamada de ZnO adsorvida em grafite (c) e grafeno (d) Nível de Fermi $E_F = 0$

As Figuras 4.18, 4.19 e 4.20 mostram através da densidade de estados que os orbitais 3d dos metais de transição tem a forma e a faixa de energia semelhante aos mesmos orbitais no sistema onde calculamos a energia total das folhas de *ZnO* dopadas com *MT*. (Figuras 4.5, 4.7 e 4.9). O fato de observarmos que os estados do grafeno não interferiam substancialmente nas propriedades estruturais das folhas de *ZnO*, com fraca interação entre os estados eletrônicos do óxido e do carbono nos levou às questões que iremos abordar no próximo capítulo.

A Figura 4.21 nos mostra uma tabela do cenário geral do acoplamento magnético do Fe, Co e Ni dopantes nas folhas de *ZnO* adsorvidas nos diversos substratos. Salientamos as seguintes características gerais em nosso cálculo: (i) Preferência das impurezas se posicionarem na camada de *ZnO* da interface com os substratos (configuração BB); (ii) A estabilidade magnética $E^{FM}-E^{AFM}$ do acoplamento magnético dos MTs tanto FM como AFM é maior nos sistemas com monocamadas do que com duplacamada de *ZnO*; (iii) O acoplamento dos pares de Fe são preferencialmente FM em todos os sistemas; (iv) Pares de Co dopantes em mono e duplacamada de *ZnO* apresentam acoplamento AFM em substrato de Ag(111) e FM em substrato de Si(111); (v) Para folhas de *ZnO* em substrato de grafite e grafeno, o acoplamento dos pares de Co é FM em monocamada e AFM em duplacamada de *ZnO* assim como nas folhas suspensas no vácuo; (vi) Os pares de Ni apresentaram acoplamento magnético FM em todos os sistemas.

Tabela Geral das fases magnéticas dos MT (Fe, Co e Ni) dopantes em Folhas de ZnO.

	Fe			Co			Ni		
	Fase Magnética	Dist. entre os MT (Å)	$E_{FM}^{FM} - E_{AFM}^{AFM}$ (meV)	Fase Magnética	Dist. entre os MT (Å)	$E_{FM}^{FM} - E_{AFM}^{AFM}$ (meV)	Fase Magnética	Dist. entre os MT (Å)	$E_{FM}^{FM} - E_{AFM}^{AFM}$ (meV)
Dímero livre	FM	2,0	-1569	FM	1,9	-1678	FM	2,0	-226
MC-ZnO livre	AFM	3,3	218	FM	3,3	-294	FM	3,3	-348
DC-ZnO livre	TT: AFM BT: FM*	TT: 3,3 BT: 2,9	TT: 64 BT: -237	TT: AFM* BT: FM	TT: 3,3 BT: 2,9	TT: 61 BT: -44	TT: FM* BT: FM	TT: 3,3 BT: 2,9	TT: -186 BT: -116
MC-ZnO em Ag(111) 8x8	AFM	3,2	274	AFM	3,2	78	FM	3,2	-203
DC-ZnO em Ag(111) 8x8	TT: AFM BT: FM BB: AFM*	TT: 3,3 BT: 3,1 BB: 3,3	TT: 85 BT: -85 BB: 193	TT: AFM BT: FM BB: AFM*	TT: 3,3 BT: 3,1 BB: 3,3	TT: 92 BT: -104 BB: 154	TT: FM BT: FM BB: FM*	TT: 3,3 BT: 3,1 BB: 3,3	TT: -98 BT: -59 BB: -168
MC-ZnO em Si(111) 7x7	AFM	4,2	198	FM	4,2	-106	FM	4,2	-66
DC-ZnO em Si(111) 7x7	TT: AFM BT: FM BB: AFM*	TT: 3,3 BT: 2,9 BB: 3,8	TT: 39 BT: -275 BB: 50	TT: FM BT: FM BB: FM*	TT: 3,3 BT: 2,9 BB: 3,8	TT: -51 BT: -97 BB: -76	TT: FM BT: FM BB: FM*	TT: 3,3 BT: 2,9 BB: 3,8	TT: -19 BT: -53 BB: -42
MC-ZnO em Grafite 4x4	AFM	3,3	210	FM	3,3	-267	FM	3,3	-422
DC-ZnO em Grafite 4x4	TT: AFM BT: FM BB: AFM*	TT: 3,3 BT: 2,9 BB: 3,3	TT: 46 BT: -235 BB: 45	TT: AFM BT: FM BB: AFM*	TT: 3,3 BT: 2,9 BB: 3,3	TT: 42 BT: -87 BB: 47	TT: FM BT: FM BB: FM*	TT: 3,3 BT: 2,9 BB: 3,3	TT: -156 BT: -79 BB: -163
MC-ZnO em Grafeno 4x4	AFM	3,3	214	FM	3,3	-280	FM	3,3	-428
DC-ZnO em Grafeno 4x4	TT: AFM BT: FM BB: AFM*	TT: 3,3 BT: 2,9 BB: 3,3	TT: 34 BT: -211 BB: 38	TT: AFM BT: FM BB: AFM*	TT: 3,3 BT: 2,9 BB: 3,3	TT: 26 BT: -76 BB: 55	TT: FM BT: FM BB: FM	TT: 3,3 BT: 2,9 BB: 3,3	TT: -153 BT: -77 BB: -158

[*]: Config. mais estável nas DC-ZnO ;
 TT: top-top; BT: bottom-top; BB: bottom-bottom
 MT: metais de transição
 FM: Acoplamento Ferromagnético; AFM: Acoplamento Anti-Ferromagnético

Figura 4.21: Estabilidade energética de acoplamento *FM – AFM* dos dímeros Fe, Co e Ni nos sítios mais estáveis das estruturas hospedeiras.