

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

Dissertação de Mestrado

**Cálculos das Propriedades Eletrônicas e Magnéticas da Manganita  
Multiferróica Hexagonal  $\text{HoMnO}_3$**

Por

**Thárcio Adelino Cerqueira**

São Cristóvão – SE

2017

**THÁRCIO ADELINO CERQUEIRA**

**Cálculos das Propriedades Eletrônicas e Magnéticas da Manganita  
Multiferróica Hexagonal  $\text{HoMnO}_3$**

**Dissertação apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe, como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Mestre em Física.**

**Orientador:**

**Dr. Adilmo F. de Lima**

São Cristóvão – SE

2017

# Agradecimentos

Agradeço ao Deus Criador de todo universo pelas oportunidades e favores imerecidos.

Ao meu querido orientador Dr. Adilmo pelos ensinamentos, amizade e sua indubitável coerência profissional.

À minha família por todo apoio, cuidado e orações ao longo dos anos.

À Lauana Santos que com seu carinho trouxe alegria a muitos dos meus dias.

À meu grande amigo Yulo Augusto, por seu companheirismo e ajuda nesses anos. Sem ele a trajetória percorrida até aqui seria muito mais difícil e com certeza muito menos divertida do que foi.

À todos os meus companheiros e companheiras do mestrado que ao longo dos anos se tornaram amigos. Em especial, aos colegas Clédson dos Santos, Ariosvaldo Jr (Ari) e o Patrésio.

Por fim, acreditando que nem um homem se torna o que é sem o seu passado, agradeço a pessoas que foram fundamentais para que eu alcançasse essa realização: Aos meus amigos Dr. Glênon Dutra, Dr. Marcílio Guimarães, Msc. Lucas Guimarães e Anderson Almeida.

# Epígrafe

*“A felicidade pode ser encontrada  
mesmo nas horas mais difíceis, se  
você lembrar de acender a luz.”*

*Albus Dumbledore*

# Resumo

Nesse trabalho foi realizado um estudo baseado na teoria do funcional da densidade das propriedades eletrônicas e magnéticas da manganita hexagonal multiferroica  $\text{HoMnO}_3$ . Foram realizados cálculos com e sem a inclusão da interação spin-órbita utilizando o método *full potential linearized augmented plane wave*. Os efeitos de troca e correlação eletrônica foram aproximados via a *generalized gradient approximation* (GGA) e o método “+U” (ou GGA+U). É sabido que o magnetismo no  $\text{HoMnO}_3$  é devido aos estados  $3d^4$  do Mn e  $4f^10$  do Ho. Além disso, há consenso que a ordem magnética na sub-rede do Mn é não colinear devido aos momentos magnéticos ( $\vec{\mu}$ ) arranjados triangularmente no plano a-b do cristal. No caso dos  $\vec{\mu}$  dos átomos de Ho, o arranjo é colinear e com  $\vec{\mu}$  paralelos ao eixo c-cristalino. Porém, devido à complexidade da simetria cristalina e das variedades de íons magnéticos no material, a literatura ainda não chegou a um consenso quanto ao ordenamento magnético do estado fundamental deles (antiferromagnético – AFM, ferromagnético – FM ou uma combinação dos dois), bem como nas magnitudes dos  $\vec{\mu}$ . Neste trabalho, os principais objetivos foram: (1) avaliar a ordem magnética na sub-rede do Ho que corresponde ao estado fundamental magnético, (2) obter os valores dos respectivos  $\vec{\mu}$  atômicos e (3) descrever a estrutura eletrônica do composto. Das nove estruturas magnéticas diferentes que foram simuladas, quatro delas são apresentados com maiores detalhes. Essas são resultado da combinação de duas possíveis configurações de spins colineares para o Mn (AFM do tipo A, A-AFM, e do tipo G, G-AFM) e duas para o Ho (FM e A-AFM). Observou-se que, dentre essas, a configuração de menor energia é aquela onde o Mn está arranjado segundo o tipo G – AFM e o Ho no tipo A – AFM. Esse resultado concorda com a previsão de um dos experimentos no que diz respeito à ordem na sub-rede do Ho. Porém, os valores dos  $\mu$  calculados para os átomos de Ho não concordaram. Verificou-se que existe uma estreita relação entre a ordem magnética simulada e a estrutura eletrônica. Em especial, o *band gap* para as ordens magnéticas menos favoráveis energeticamente tende a deixar o composto com caráter metálico o que não é esperado experimentalmente. O  $\text{HoMnO}_3$  em estudo é um semicondutor cuja energia de *gap* óptico é aproximadamente de 1,7 eV. Empregando um  $U = 3,0$  eV nos estados  $3d$  do Mn e  $4f$  do Ho, obtém-se uma energia de *band gap* de 1,29 eV. Para avaliar a estrutura eletrônica mais detalhadamente, realizaram-se cálculos de densidade de estados total e parciais, onde foi possível notar que os estados  $4f$  do Ho hibridizados com os  $2p$  dos O's predominam no top da banda de valência e fundo da banda de condução do material.

**Palavras chave:** Teoria do Funcional da Densidade; Propriedades Magnéticas; Manganita hexagonal  $\text{HoMnO}_3$ .

# Abstract

In this work was performed a study based on density functional theory of the electronic and magnetic properties of the hexagonal multiferroic manganite  $\text{HoMnO}_3$ . Were performed calculations with and without the inclusion of the spin-orbit interaction, using the full potential linearized augmented plane wave method. The exchange and correlation electronic effects were approximated via generalized gradient approximation (GGA) and the method "+ U" (or GGA + U). It is known that the magnetism in  $\text{HoMnO}_3$  is due to Mn  $3d^4$ - and Ho  $4f^{10}$ -states. In addition, exist a consensus that the magnetic order at Mn sub-lattice is non-collinear due to the triangular arranged of Mn magnetic moments ( $\vec{\mu}$ ) at a-b plane. In the case of Ho magnetic moments, the arrangement is collinear with  $\vec{\mu}$  parallel to c-axis. However, because of the complexity of crystalline symmetry and of the varieties of magnetic ions in the material, the literature has not yet reached a consensus on the magnetic ordering of them (antiferromagnetic-AFM, ferromagnetic-FM or a combination of the two), as well as the  $\vec{\mu}$  values. In this work, the main objectives were: (1) to determine the ground-state magnetic structure for Ho sub-lattice (2) to obtain the values of their respective  $\vec{\mu}$ , and (3) to describe the electronic structure of the compound. Considering the nine different magnetic structures simulated, four of them are shown with more details. These are the result of the combination of two possible configurations of spins collinear for the Mn (A type AFM, A-AFM, and G type, G-AFM) and two for the Ho (FM and AFM). It was observed that, among these, the lowest energy configuration is that for Mn is fixed according to the G – AFM type and the Ho in the A – AFM type. This result agrees with the prediction of experiments in respect of the order on the Ho sub-lattice, but the values of the magnetic moments did not agree. Was found that there is a close relationship between the simulated magnetic order and its electronic structure. In particular, the band gap for the magnetic orders less energetically favorable tends to leave the compound with metallic character which is not experimentally expected. The  $\text{HoMnO}_3$  is a semiconductor whose optical gap is about 1.7 eV. Using an  $U = 3.0$  eV on  $3d$  and  $4f$  states of the Ho, we obtained an energy band gap of 1.29 eV. To analyze the electronic structure in more detail, was computed the total and partial states of compound, where it was possible to notice that the  $4f$  states of Ho are localized predominantly at the top and bottom of conduction band which are hybridized with O's 2p states.

**Key-words:** Density Functional Theory; Magnetic properties; Hexagonal Manganite  $\text{HoMnO}_3$ .

# Lista de figuras

Figura 1 – Descrição do processo auto consistente de $n$ iterações para solucionar as equações de Kohn-Sham. ....	22
Figura 2 - Divisão da célula unitária em regiões muffin-tin e região intersticial para dois átomos. ....	30
Figura 3 - Representação do tratamento dos efeitos relativísticos sobre os estados eletrônicos que é implementado no WIEN2k. ....	35
Figura 4 - Estrutura cristalina do $\text{HoMnO}_3$ vista ao longo do eixo $c$ . As esferas maiores azuis representam os átomos de Ho, as medianas de coloração lilás (coloque uma cor que contraste melhor com a do Ho) representam os átomos de Mn e as menores de cor vermelhas. ....	37
Figura 5 - Vista da estrutura isolada da bipirâmide trigonal $\text{MnO}_5$ . A esfera no centro da bipirâmide representa o átomo Mn (tenta repetir a cor da figura anterior só que contrastando para ser bem visível, pode evitar também o sombreamento) e as das extremidades. ....	38
Figura 6 - Vista isolada das estruturas do tipo $\text{HoO}_8$ . As esferas centrais azuis representam os átomos de Ho e as esferas vermelhas das extremidades os oxigênios. ....	39
Figura 7 - Ordenamento magnético dos spins dos íons de Ho. As setas de cores azuis e vermelhas, indicam os spins do Ho (1) e Ho (2), respectivamente. ....	41
Figura 8 - Ordenamento magnético dos spins dos íons de Mn do tipo (a) A-AFM e (b) G-AFM. As setas vermelhas representam os momentos magnéticos de spin dos íons no plano $z=1/2$ e as azuis as dos spins dos íons em $z=0$ . ....	42
Figura 9 - Comparação das energias totais (em Rydberg) das quatro diferentes configurações magnéticas de spin (CS) calculadas utilizando as aproximações GGA e GGA + SO. Os valores das energias dados em mRy no interior do gráfico referem-se a diferença da energia total entre cada uma das configurações em relação a de menor energia (CS - 4). ....	45
Figura 10 - Energia total em função das quatro diferentes configurações de spin (CS-1 a CS-4) calculadas no nível de aproximação GGA + SO + U, para $U_{\text{eff}} = 2,0$ eV e $U_{\text{eff}} = 3,0$ eV. Os valores das energias dados em mRy no interior do gráfico referem-se a diferença da energia total entre cada uma das configurações em relação a de menor energia (CS - 4). ....	46
Figura 11 - Densidade de estados: (a) total e parciais para o (b) átomo de Ho, (c) átomo de Mn, (d) átomo de O (1,2) e (e) átomo de O (3,4), utilizando GGA + SO e GGA + SO + U, com $U_{\text{eff}} = 3,0$ eV. ....	51
Figura 12 - Fluxograma dos principais programas do WIEN2K. ....	65

# Sumário

<b>Capítulo 1 - Introdução.....</b>	<b>10</b>
<b>Capítulo 2 - Teoria do Funcional da Densidade.....</b>	<b>17</b>
2.1 Problema Quântico de Muitos Corpos.....	17
2.2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT) .....	19
2.3 Equações de Kohn-Sham.....	20
2.4 Spin - DFT .....	23
2.4.1 Magnetismo Colinear .....	23
2.4.2 Magnetismo Não Colinear .....	25
2.5 Aproximações para o potencial de troca e correlação .....	26
2.5.1 Funcionais locais, semi-locais e não locais.....	26
2.5.2 Método “+ U”.....	27
<b>Capítulo 3 - Método LAPW.....</b>	<b>29</b>
3.1 O método APW .....	30
3.2 O método LAPW.....	32
3.3 O método LAPW com Orbitais Locais (LAPW + LO).....	32
3.4 Efeitos relativísticos .....	33
<b>Capítulo 4 - HoMnO<sub>3</sub>: Descrição estrutural e detalhes computacionais dos cálculos .....</b>	<b>37</b>
4.1 Descrição Estrutural do HoMnO <sub>3</sub> .....	37
4.2 Detalhes computacionais dos cálculos.....	39
<b>Capítulo 5 - Estudo das Propriedades Eletrônicas e Magnéticas do HoMnO<sub>3</sub> .....</b>	<b>44</b>
5.1 Estado Fundamental Magnético .....	44
5.2 Momento Magnético .....	47
5.3 Energia de <i>gap</i> .....	49
5.4 Estrutura Eletrônica.....	50
<b>Capítulo 6 - Conclusões e Perspectivas.....</b>	<b>54</b>
<b>Referências.....</b>	<b>57</b>
<b>Anexo I - Código WIEN2K.....</b>	<b>61</b>
4.1 Programas de inicialização .....	61
4.2 Programas do SCF.....	63

## Capítulo 1 - Introdução

Para o estudo dos sólidos em geral, é necessário tratar adequadamente o problema dos sistemas quânticos de muitos corpos. Isto é possível, em partes, devido à formulação da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que através das equações de Kohn-Sham, transforma o problema quântico de muitos corpos em um de um único corpo. A formulação da DFT está baseada nos teoremas de Hohenberg-Kohn, que garantem que qualquer observável físico de um sistema pode ser escrito como um funcional de sua densidade eletrônica no estado fundamental.

Contudo, o processo para obter a densidade eletrônica do estado fundamental não pode ser realizado analiticamente, sendo necessários recursos computacionais para resolver os cálculos via método numérico. Nesse sentido, são empregados códigos computacionais, como por exemplo o WIEN2k, que se fundamentam no formalismo DFT e nos variados conjuntos de bases como os pseudopotenciais, *Augmented Plane Wave* (APW), *Full Potential – Linearized Augmented Plane Wave* (FP-LAPW) e o *Projector Plane Wave* (PAW), e permitem o cálculo de diversas propriedades eletrônicas, magnéticas e ópticas de variados sistemas.

Alguns desses sistemas investigados na literatura utilizando o formalismo DFT são os materiais multiferróicos, que são caracterizados pela possibilidade de combinar dois ou mais ordenamentos ferróicos como ferroelasticidade, ferroeletricidade ou (anti) ferromagnetismo em uma mesma fase do composto [1]. Dentre esses materiais, pode-se destacar a família das manganitas multiferróicas  $\text{RMnO}_3$ , onde o  $R$  representa um íon terra-rara. Tal família possui natureza magnetoelétrica, isto é, nelas coexistem as propriedades magnéticas e ferroelétricas simultaneamente [2].

Nos materiais magnetoelétricos é possível que a magnetização ou a polarização elétrica sejam manipuladas por um campo elétrico externo ou um campo magnético externo, respectivamente. Devido a essa propriedade, esse tipo de material vem ganhando atenção na comunidade científica, uma vez que é possível, através dele, investigar a natureza desse acoplamento. Além disso, o acoplamento magnetoelétrico torna promissor a utilização desses compostos em dispositivos eletrônicos, spintrônicos,

aparelhos de armazenamento de memória, transdutores, sensores magnetoelétrico, entre outros [3,4,5,6].

A família das manganitas multiferróicas,  $\text{RMnO}_3$ , pode ser dividida em duas categorias: as que se cristalizam sob condições normais na fase ortorrômbica ( $R = \text{La} - \text{Dy}$ ) e as que são encontradas na fase hexagonal ( $R = \text{Ho} - \text{Lu}, \text{Y}$  e  $\text{Sc}$ ). As origens da ferroeletricidade nessas duas categorias são atribuídas a causas diferentes. Na fase ortorrômbica, o ordenamento magnético do composto ocasiona a ferroeletricidade. Na fase hexagonal, por sua vez, a origem da ferroeletricidade e magnetismo são atribuídas a fontes distintas [7].

Os compostos hexagonais  $\text{RMnO}_3$  possuem temperatura de transição ferroelétrica,  $T_c$ , denominada temperatura de Curie, em um intervalo que compreende 590-1000 K. A temperatura de transição antiferromagnética,  $T_N$ , denominada temperatura de Néel, está compreendida em torno de 70-130 K [8]. Particularmente, para o  $\text{HoMnO}_3$  tem-se que a fase ferroelétrica ocorre para temperaturas abaixo de  $T_c \approx 875\text{K}$  e o ordenamento antiferromagnética (AFM) para os íons Mn à  $T_N \approx 72\text{K}$  [9]. Abaixo dessa temperatura, coexistem as fases ferroelétricas e antiferromagnéticas desse material.

Algumas das propriedades magnéticas da manganita hexagonal  $\text{HoMnO}_3$ , ainda se configuram como pontos de discussão entre alguns grupos de pesquisa. Uma investigação na literatura revela divergentes conclusões acerca das configurações magnéticas de spin e valores de momentos magnéticos que os átomos Ho e Mn constituintes do composto apresentam [10, 11, 12, 13, 15, 16, 17].

Munoz *et al.* [10] realizaram um estudo do diagrama de fase magnética do  $\text{HoMnO}_3$  utilizando medidas de difração de nêutrons. Eles concluíram que abaixo de  $T \approx 72\text{K}$ , os átomos de Mn se arranjam antiferromagneticamente assumindo a configuração magnética do tipo  $\Gamma_2$  ou  $P6_3c'm'$  ( $\Gamma_2$  é a representação irreduzível associada ao grupo espacial magnético  $P6_3c'm'$ ), sofrendo uma reorientação de spin em temperaturas próximas a  $T \approx 44,6\text{K}$ . Em baixas temperaturas,  $T \approx 1,7\text{K}$ , os átomos Mn possuem ordenamento magnético com spins frustrados do tipo  $\Gamma_1$  ou  $P6_3cm$ , com momento magnético igual a  $3,05(2)\mu_B$ . Ainda nessa faixa de temperatura, eles identificaram um ordenamento colinear de spin do tipo  $\Gamma_1$  nos átomos de Ho (ver figura

7), onde o Ho (2) no sítio  $4b$  possui momento magnético igual a  $2,87(3) \mu_B$  e os átomos Ho (1) do sítio  $2a$ , permanecem na fase paramagnética.

Lonkai *et al.* [11], também realizando difração de nêutrons, apontam para o ordenamento magnético do tipo  $\Gamma_4$  ou  $P6'_3c'm$  para os átomos Mn em  $T = 75,87(3) K$ , seguido de duas reorientações de spins nas temperaturas  $T = 32,5(5) K$  e  $T = 6(1) K$ , assumindo as configurações magnéticas  $\Gamma_3$  ou  $P6'_3cm'$  e  $\Gamma_1$  ou  $P6_3cm$ , respectivamente. O ordenamento magnético do Ho ocorre na temperatura da primeira reorientação de spin, isto é,  $T = 32,5(5) K$ . Foi encontrado que nessa temperatura ele assume a configuração  $\Gamma_3$ , sofrendo uma reorientação de spin em  $T = 6(1) K$ , onde possui representação magnética  $\Gamma_1$  (ver figura 7).

Outro trabalho experimental, utilizando difração de nêutrons polarizada, foi realizado por Brown e Chatterji. [12] para investigar a estrutura cristalina e magnética dos compostos  $YMnO_3$  e  $HoMnO_3$ . Em particular, para o  $HoMnO_3$ , foi encontrado que à temperatura  $T = 50 K$  os átomos Mn possuem ordenamento magnético  $\Gamma_4$  ou  $P6'_3c'm$ . A diminuição da temperatura conduz a uma reorientação dos spins, onde à temperatura  $T = 2 K$ , os átomos Mn assumem configuração magnética do tipo  $\Gamma_3$  ou  $P6'_3cm'$  com momento magnético igual a  $3,32(8) \mu_B$ . Nesta temperatura, ambos Ho(1) e Ho(2) possuem momento magnético, sendo ferrimagnéticos em camadas acopladas de maneira antiferromagnética (AFM), descrevendo a representação magnética  $\Gamma_3$  (ver figura 7). Os valores obtidos para os momentos magnéticos foram de  $4,17(13) \mu_B$  e  $1,13(11) \mu_B$  para o Ho (1) e Ho (2), respectivamente. Além disso, neste trabalho ele descarta uma segunda reorientação de spin à temperaturas próximas de  $T = 6 K$ , como apontado no trabalho de Lonkai *et al.* [11].

Através de medidas experimentais realizadas com as técnicas *x-ray resonant magnetic scattering* (XRMS) e *x-ray magnetic circular dichroism* (XMCD), Nandi *et al.* [13] investigaram o diagrama de fase magnética dos átomos de Ho no composto  $HoMnO_3$ . O estudo aponta para o ordenamento magnético dos íons Ho na representação  $\Gamma_3$  no intervalo de temperatura  $39 K > T > 4,5 K$ . Além disso, concluiu-se que o momento magnético do Ho (1) deve ser duas vezes maior que o do Ho (2). Sendo assim, os spins são ordenados ferrimagneticamente em camadas que são acopladas de modo AFM. Em temperaturas abaixo de  $4,5 K$ , a configuração magnética não foi bem definida e eles ficaram na dúvida se seria  $\Gamma_1$  ou  $\Gamma_3$ .

Além dos estudos experimentais, alguns trabalhos teóricos baseados no formalismo da teoria do funcional da densidade (DFT) foram realizados. Zhong *et al.* [14] utilizaram o método *full-potential projector augmented wave* (FP-PAW) implementado no código computacional *Vienna ab initio Simulation Package* (VASP). Neste trabalho, foi empregado o potencial de troca e correlação *Generalized Gradient Approximation* (GGA) com o termo corretivo de Hubbard ( $U = 0,88$  eV) para tratar os estados *d* dos átomos Mn. Os estados *f* do Ho foram tratados como *frozen core*. Foram realizados cálculos não colineares para as estruturas magnéticas do Mn  $\Gamma_1$  ou  $P6_3cm$  e  $\Gamma_4$  ou  $P6'_3c'm$ , e cálculo colinear assumindo a configuração A-AFM. Concluiu-se que a configuração magnética  $\Gamma_1$  ou  $P6_3cm$  era mais adequada para representar o ordenamento magnético dos átomos Mn no estado fundamental. Para tal representação foram encontradas a energia de *gap* de  $1,54$  eV e momento magnético de spin do Mn de  $3,99 \mu_B$ .

Khan *et al.* [15] estudaram as propriedades termoelétricas do  $\text{HoMnO}_3$  puro e dopado com os átomos La e Y. Foi utilizada no trabalho a metodologia FP-LAPW baseada na DFT implementada no código computacional WIEN2k. Os potenciais de troca e correlação utilizados nos cálculos foram o GGA e GGA + U, com  $U = 3,0$  eV aplicado apenas aos estados *3d* do Mn. Nesse trabalho, não ficou claro como os estados *4f* do Ho foram considerados, isto é, na valência ou no caroço (*frozen core*). Também, não ficou claro qual foi a ordem magnética simulada nos cálculos. Foram encontradas para o composto puro as energias de *gap* de  $1,40$  eV e  $1,58$  eV utilizando a GGA e a GGA + U, respectivamente. O primeiro resultado, é questionável, tendo em vista o fato de que os cálculos empregando a GGA subestimam em  $\sim 50\%$  a energia de *gap* em relação ao experimental ( $\sim 1,6$  eV para o composto em estudo [16]) para compostos semicondutores e isolantes.

Oak *et al.* [17] investigaram a origem eletrônica da ferroeletricidade no composto  $\text{HoMnO}_3$ . Para isso, foram realizados cálculos *ab initio* utilizando o método PAW implementado no código VASP. O potencial de troca e correlação GGA + U foi empregado, com  $U = 4,5$  eV para tratar os átomos Mn. Os estados *4f* do Ho foram tratados como *frozen core*. Foi encontrado que a forte hibridização dos estados  $\text{Ho } 5d_{z^2} - 02p_z$  é o principal responsável pela ferroeletricidade no composto. Novamente, neste trabalho, os estados *4f* do Ho que exerce influência na estrutura eletrônica e magnética do sistema não foram considerados.

Em resumo, acerca da estrutura magnética abaixo de  $T_N$ , os estudos mencionados apontam que os spins dos átomos Mn se orientam não colinearmente alinhados ao plano basal. Alguns autores apontam ainda a ocorrência de transições de fase magnéticas e reorientações de spins nesse intervalo de temperatura [10, 11, 12, 18, 19]. Além disso, percebe-se que apesar dos estudos concordarem quanto ao aspecto não colinear dos spins dos átomos Mn, há controvérsia acerca do tipo de configuração magnética que eles assumem.

No caso dos átomos Ho, os trabalhos indicam uma transição de ordenamento magnético em baixas temperaturas. Os alinhamentos dos spins nesse caso se dão ao longo do eixo  $c$  do cristal, por esta razão, os átomos de Ho apresentam magnetismo colinear. Contudo, não há consenso na literatura acerca da configuração e momento magnético que tais átomos adotam [10, 11, 12, 20].

## 1.1 Objetivos

Tendo em vista os divergentes resultados apresentados na literatura acerca das propriedades e configurações magnéticas dos átomos Mn e Ho no composto  $\text{HoMnO}_3$ , o presente trabalho investiga através de cálculos baseados na DFT, usando o método FP-LAPW, implementados no pacote computacional WIEN2k, as propriedades eletrônicas e magnéticas do  $\text{HoMnO}_3$ . Foram realizados cálculos utilizando as aproximações escalar e totalmente relativísticas. Os efeitos de troca e correlação eletrônica foram aproximados utilizando os funcionais GGA na versão revisada de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBEsol), abreviado por GGA-PBEsol [21]. Além disso, aplicou-se diferentes valores de  $U$  efetivo (0,0 eV, 2,0 eV e 3,0 eV) para ambos orbitais 3d e 4f do Mn e Ho, respectivamente.

Utilizando a metodologia descrita acima, foram realizados apenas cálculos de configurações magnéticas de spin colineares, pois não houve tempo hábil para obter os resultados dos casos não colineares. Para esses casos, utilizaremos o código computacional Elk-FP-LAPW [22]. Os cálculos com momentos de spin não colineares demandam um tempo computacional da ordem de quatro vezes maior em relação aos cálculos colineares. Além disso, ainda não foi encontrado um conjunto de parâmetros dos cálculos que convergem de forma única as diferentes ordens magnéticas a serem investigadas.

Para este trabalho, foram simuladas nove diferentes configurações de spin colineares para o composto em estudo. Uma delas foi a ferromagnética (FM), isto é, todos os momentos magnéticos de spin apontam em uma mesma direção. Além disso, considerando a ordem antiferromagnética (AFM) do tipo A (A-AFM) ou do tipo G (G-AFM) para os spins do íon Mn, foram simuladas as quatro possibilidades teóricas para as diferentes ordens magnéticas dos spins do íon Ho [10]. Maiores detalhes sobre as configurações magnéticas serão apresentados na seção 4.2 e ilustrados nas figuras 7 e 8.

Os objetivos com os cálculos descritos anteriormente são:

1. Obter a estrutura magnética do estado fundamental;
2. Investigar a influência da interação spin-órbita (SO) e dos efeitos de troca e correlação eletrônica através dos funcionais GGA-PBEsol e GGA-PBEsol+U em relação ao objetivo anterior;
3. Determinar os momentos magnéticos de spin e orbital e comparar com os experimentais;
4. Estudar a influência das diferentes ordens magnéticas e do parâmetro U na energia de *gap* do composto;
5. Descrever a estrutura eletrônica do estado fundamental magnético e compará-la com a da literatura.

Esta dissertação está dividida em duas partes: Na primeira parte, são apresentados brevemente os aspectos básicos da formulação da DFT, o método de cálculo de estrutura eletrônica abreviado por LAPW e as mais comuns aproximações para o funcional de troca e correlação eletrônica (LSDA, GGA e LSDA (ou GGA) + U). Na segunda parte, são apresentados e discutidos os resultados provenientes do conjunto de cálculos que resultará na descrição das propriedades eletrônicas e magnéticas da manganita multiferróica hexagonal  $\text{HoMnO}_3$ .

## **PARTE I:**

DFT e o Método LAPW

## Capítulo 2 - Teoria do Funcional da Densidade

### 2.1 Problema Quântico de Muitos Corpos

O hamiltoniano de uma única partícula quântica é descrito em termos da sua energia cinética e da energia proveniente de um potencial externo ao qual está submetida. Em geral, tais casos podem ser resolvidos. No entanto, quando se trata de um sistema com duas ou mais partículas, ocorrem entre elas interações de natureza eletromagnética, e termos adicionais são necessários para descrever o hamiltoniano desse conjunto. Para um sólido, que é formado por um conjunto de partículas leves de carga elétrica negativa (elétrons) e pesadas de carga elétrica positiva (núcleos) que interagem entre si eletromagneticamente, o hamiltoniano é descrito como<sup>1</sup>:

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{ne} \quad (2.1)$$

Onde o primeiro e segundo termo do lado direito descrevem a energia cinética dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. Os três últimos termos dizem respeito à interação coulombiana elétron-elétron, núcleo-núcleo e núcleo-elétron. Este problema não pode ser resolvido de forma analítica e sem aproximação, devido ao acoplamento do movimento eletrônico e nuclear que tornam as equações mais complexas e a dificuldade em representar de maneira exata as interações repulsivas entre os elétrons. Assim, a fim de tratar o problema, pode-se aplicar algumas aproximações.

Primeiramente, é necessário realizar o desacoplamento dos movimentos eletrônico e nuclear. Para isso, adotamos a aproximação de Born-Oppenheimer. Essa aproximação, leva em conta o fato de que, sendo o núcleo mais pesado e mais lento que os elétrons, pode-se então fixar as suas posições e considerar apenas o movimento relativo dos elétrons em relação a este. Desta maneira, na equação (2.1), o termo cinético do núcleo torna-se nulo e o de interação núcleo-núcleo torna-se constante.

Assim, podemos reescrever a equação (2.1) como:

$$H = T_e + V_{ee} + V_{ext} \quad (2.2)$$

---

<sup>1</sup> Essa seção foi construída com base na ref. [23].

Onde o termo  $V_{ext}$  é a energia potencial dos elétrons sujeitos ao potencial externo proveniente do núcleo. Nele estão contidas todas as informações específicas do sistema que se está tratando. Os dois primeiros termos do lado direito da equação (2.2), por sua vez, dizem respeito ao tratamento de qualquer sistema multi-eletrônico, independente do seu tipo.

O uso da aproximação de Born-Oppenheimer nos fornece o hamiltoniano na forma da equação (2.2), que é mais simples do que o original dado pela expressão (2.1). No entanto, resolver esse problema ainda é complicado, principalmente devido à dificuldade que se tem em determinar o termo de interação repulsiva elétron-elétron, uma vez que ele envolve o movimento acoplado de todos elétrons do sistema. Sendo assim, para resolver isto, uma alternativa seria transformar o problema de muitos corpos em um de um único corpo.

Uma das maneiras de realizar tal transformação é através do método desenvolvido por Hartree [24] e Fock [25]. Neste método, através da Teoria de Campo Médio (TCM), trata-se não mais os pares de interações elétron-elétron, mas sim, a interação coulombiana de um elétron com a densidade eletrônica produzida pelos  $N - 1$  elétrons restantes no sistema. Contudo, esse formalismo produz bons resultados quando aplicado em sistemas pequenos como átomos e moléculas, mas, não é adequado para o tratamento de sólidos, pois, é baseado na função de onda, o que torna inviável sua aplicação em sistemas que contém um grande número  $N$  de partículas, uma vez que seriam necessários  $3N$  coordenadas para descrever o sistema.

Um método mais moderno que vem tendo sucesso para tratar os sólidos cristalinos é aqueles baseados na Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory* - DFT), que se utiliza da densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema para derivar todas as outras propriedades de interesse. O uso da densidade eletrônica em detrimento da função de onda, reduz a dimensionalidade do problema, uma vez que para descrever tal grandeza são necessárias apenas três coordenadas, independentemente do número  $N$  de elétrons, tornando assim possível o uso da DFT para o tratamento de sólidos.

## 2.2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A DFT foi formalmente estabelecida na década de 60, alicerçada pelos dois teoremas enunciados por Hohenberg e Kohn [26]. O primeiro teorema estabelece que existe uma correspondência um para um entre a densidade eletrônica do estado fundamental,  $\rho(\vec{r})$ , e o potencial externo,  $V_{ext}$ , de um sistema multi-eletrônico. Assim, o valor esperado de qualquer observável  $\hat{O}$  é um funcional único da densidade  $\rho(\vec{r})$ , ou seja:

$$\langle \varphi | \hat{O} | \varphi \rangle = O[\rho] \quad (2.3)$$

Sendo o valor esperado do observável hamiltoniano a energia total do sistema, então esta última será também um funcional da densidade eletrônica do estado fundamental. Assim, utilizando o hamiltoniano (2.2) na equação (2.3) temos:

$$E[\rho] = \underbrace{\langle \varphi | T_e + V_{ee} | \varphi \rangle}_{F_{HK}[\rho]} + \langle \varphi | V_{ext} | \varphi \rangle \quad (2.4)$$

O segundo teorema afirma que a verdadeira densidade eletrônica do estado fundamental é tal que minimize o funcional de energia total. A equação (2.4) pode ser escrita como:

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int d^3r V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) \quad (2.5)$$

Onde o primeiro termo do lado direito é o funcional *universal* de Hohenberg-Kohn, que pode ser aplicado a qualquer sistema multi-eletrônico, e é independente do potencial externo.

Para obter a densidade eletrônica do estado fundamental, e conseqüentemente, as informações do sistema, é necessário introduzir aproximações para o funcional  $F_{HK}[\rho]$ , uma vez que não se conhece a expressão analítica que o especifica. Nesse objetivo, de grande importância foram os trabalhos de Kohn e Sham [27], que buscavam por meio de um sistema auxiliar fictício de elétrons não interagentes reproduzir a densidade do sistema original interagente.

## 2.3 Equações de Kohn-Sham

Considerando um sistema de  $N$  elétrons independentes, e utilizando a teoria de Teoria de Campo Médio (TCM), Kohn e Sham reduziram o problema de  $N$  elétrons interagentes ao de uma partícula, na qual a densidade eletrônica resultante seja a mesma do sistema interagente original. Desta forma, o funcional de Hohenberg-Kohn, pode ser escrito como:

$$F_{HK}[\rho] = T_0[\rho] + V_{xc}[\rho] + \underbrace{\frac{e^2}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}}_{V_H[\rho]} \quad (2.6)$$

Onde o primeiro termo do lado direito é a energia cinética de um sistema eletrônico não interagente fictício com densidade  $\rho(\vec{r})$ . A energia cinética do sistema interagente original é difícil de ser determinada, uma vez que os efeitos de muitos corpos trazem complicações aos cálculos. Sendo assim, considera-se no problema a energia cinética  $T_0[\rho]$  de elétrons independentes, com a devida correção da energia cinética contida no segundo termo da equação (2.6),  $V_{xc}[\rho]$ , que descreve o funcional de troca e correlação eletrônica. O último termo é o termo de Hartree,  $V_H[\rho]$ , que especifica as interações coulombianas entre os elétrons.

Pode-se agora reescrever o funcional da energia total da equação (2.5) como:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_H[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (2.7)$$

Pelo segundo teorema de Hohenberg e Kohn e utilizando o formalismo variacional, pode-se obter a energia do estado fundamental minimizando-a, então:

$$\delta E[\rho] = 0 \quad (2.8)$$

Utilizando a (2.7) em (2.8), tem-se:

$$\int d^3r \delta\rho(\vec{r}) \left\{ \frac{\delta T_0[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} + V_{ext}(\vec{r}) + e^2 \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} \right\} = 0 \quad (2.9)$$

Os três últimos termos entre as chaves podem ser interpretados como um potencial efetivo, ao qual um sistema eletrônico não interagente está submetido. Esse potencial é denominado potencial de Kohn-Sham e é denotado por  $V_{KS}$ . Assim:

$$V_{KS} = V_{ext}(\vec{r}) + e^2 \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{xc}(\vec{r}) \quad (2.10)$$

Onde o potencial de troca e correlação eletrônica é dado por:

$$v_{xc}(\vec{r}) \equiv \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.11)$$

Utilizando a expressão (2.10) pode-se escrever o hamiltoniano de Kohn-Sham,  $H_{KS}$ , que fornece a energia desse sistema fictício de elétrons não interagentes sujeitos ao potencial  $V_{KS}$ ,

$$H_{KS} = -\frac{1}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + V_{KS}(\vec{r}) \quad (2.12)$$

Para calcular a densidade eletrônica do estado fundamental é necessário resolver a equação de Kohn-Sham, que é uma equação particular de autovalores, dada por:

$$H_{KS}\phi_i^{KS} = \varepsilon_i\phi_i^{KS} \quad (2.13)$$

Onde  $\phi_i^{KS}$  são os orbitais de Kohn-Sham e  $\varepsilon_i$  os seus respectivos autovalores. É importante frisar que os orbitais  $\phi_i^{KS}$  e seus autovalores  $\varepsilon_i$  não são as funções de onda e energias dos elétrons do sistema, respectivamente. Eles descrevem na verdade, partículas fictícias que não possuem nenhum significado físico. A relação que se mantém entre tais partículas e os elétrons reside no fato que a soma sobre todas as densidades das partículas fictícias reproduzem exatamente a densidade eletrônica do estado fundamental, isto é:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i^{KS}(\vec{r})|^2 \quad (2.14)$$

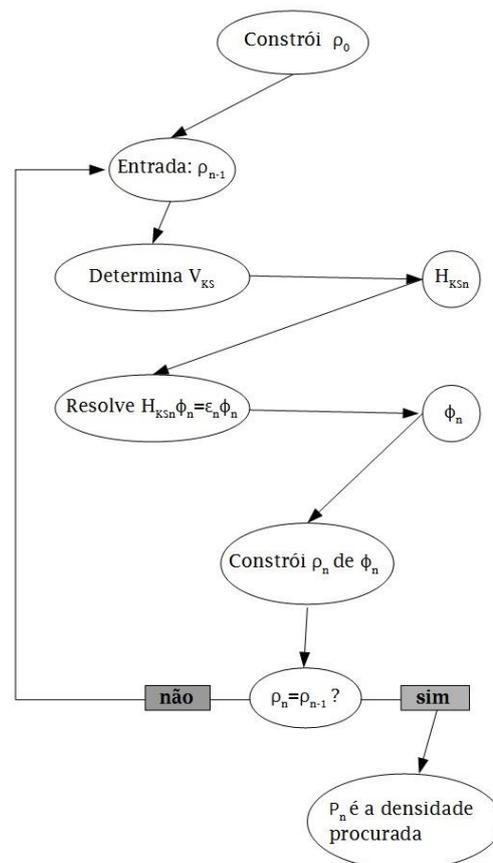
De forma prática, os problemas envolvendo as equações de Kohn-Sham devem ser resolvidos de maneira autoconsistente, através de métodos iterativos. Isto se deve, principalmente, ao fato de que o potencial efetivo  $V_{KS}$  depende da densidade  $\rho(\vec{r})$ , que, por sua vez, depende dos orbitais  $\phi_i^{KS}$ . Sendo assim, os processos a serem seguidos para solucionar o problema constitui-se em<sup>2</sup>: **(1)** inicialmente, construir uma densidade inicial,  $\rho_0$ , e preparar o hamiltoniano,  $H_{KS1}$ , com tal densidade. **(2)** Em seguida, deve-se

---

<sup>2</sup> A sequência implementada no método WIEN2k através de um *flow* de programas está descrita no Anexo I.

resolver a equação de Kohn-Sham (2.13) e obter os autovalores,  $\varepsilon_i$ , e as autofunções,  $\phi_1$ , que, através da expressão (2.14), fornece uma nova densidade,  $\rho_1$ . (3) Finalmente, compara-se a densidade produzida com a densidade anterior utilizada no processo (1). Se a densidade produzida for a mesma do ciclo anterior, isto é,  $\rho_0 = \rho_1$ , diz-se que ela é a densidade do estado fundamental que minimiza a energia e problema está solucionado. No entanto, em geral,  $\rho_0 \neq \rho_1$ , e o cálculo demanda uma quantidade maior de ciclos. Assim, deve-se misturar a nova densidade de carga,  $\rho_n$ , com a sua anterior,  $\rho_{n-1}$ , e a densidade resultante será utilizada nos processos (1) e (2). Tal procedimento deverá continuar de maneira auto consistente até que  $\rho_n = \rho_{n-1}$ . A figura (2.1) ilustra esse procedimento.

**Figura 1** – Descrição do processo autoconsistente de  $n$  iterações para solucionar as equações de Kohn-Sham.



O tratamento até aqui descreve o procedimento necessário para resolver o problema de um sistema de muitos corpos através das equações de Kohn-Sham. Contudo, o potencial de troca e correlação,  $v_{xc}(\vec{r})$ , necessário para esse processo, é desconhecido, e são necessárias aproximações para obtê-lo. Porém, antes de tratar das aproximações utilizadas para o potencial de troca e correlação, faz-se necessário discutir a formulação da DFT para o caso de sistemas com polarização de spin, uma vez que o composto em estudo,  $\text{HoMnO}_3$ , contém dois íons magnéticos, sendo necessário, portanto, para descrevê-lo de forma realística, considerar o spin e não apenas a densidade de carga. Esse é o assunto do próximo tópico.

## 2.4 Spin - DFT

A SDFT (Spin-Density Functional Theory - SDFT) é uma generalização da DFT para tratar o caso de sistemas com polarização de spins. Nessa formulação, além da densidade de carga,  $\rho(\vec{r})$ , é considerada uma densidade de magnetização,  $\mathbf{m}(\vec{r})$ , que é, em geral, um campo vetorial tridimensional com magnitude e direção dependentes da posição. Nesse contexto mais geral da DFT, pode-se distinguir e realizar cálculos com spin orientados em uma única direção (designado como magnetismo colinear) e sem restrição à direção dos momentos magnéticos atômicos (magnetismo não colinear) [28]. A seguir, descreve-se brevemente o formalismo correspondente a esses dois casos.

### 2.4.1 Magnetismo Colinear

Em alguns casos, a densidade de magnetização,  $\mathbf{m}(\vec{r})$ , pode estar fixa em uma determinada direção, isto é, os spins do sistema estarão alinhados em um único eixo de quantização, podendo ser paralelos ou antiparalelos. Isto torna mais simples o tratamento do problema, uma vez que a magnetização,  $\mathbf{m}(\vec{r})$ , poderá ser escrita em termos de dois campos escalares, uma densidade de *spin up*,  $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$ , e uma densidade de *spin down*,  $\rho_{\downarrow}(\vec{r})$ , sendo diferenciadas apenas pelo sinal. Assim, a densidade de carga total é escrita como a contribuição de ambas densidades de spins:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \quad (2.15)$$

E a densidade de magnetização,  $m(\vec{r})$ , é dada pela diferença das densidades de spins up e down:

$$m(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) - \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \quad (2.16)$$

Desta maneira, o teorema de Hohenberg-Kohn pode ser imediatamente generalizado reescrevendo o funcional de energia total como dependente da densidade de carga e da densidade de magnetização. Assim:

$$E = E[\rho, m(\vec{r})] = E[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] \quad (2.17)$$

A energia cinética do sistema interagente e o potencial de troca e correlação são os únicos termos da energia total escritos em termos da densidade de magnetização,  $m(\vec{r})$ , assim, todos os termos de Hartree,  $V_H[\rho]$ , o potencial externo,  $V_{ext}[\rho]$ , e a energia cinética dos elétrons não interagentes,  $T_0[\rho]$ , continuam sendo funcionais da densidade de carga do estado fundamental.

De modo análogo ao realizado na DFT (Seção 2.3), utilizamos o princípio variacional para obter as equações de Kohn-Sham.

$$\left( T_0 + V_{ext}(\vec{r}) + e^2 \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{xc,\sigma}(\vec{r}) \right) \phi_{i,\sigma}^{KS} = \varepsilon_{i,\sigma} \phi_{i,\sigma}^{KS} \quad (2.18)$$

Onde  $\sigma$  indexa a orientação do spin e o potencial de troca e correlação é definido como:

$$v_{xc,\sigma}(\vec{r}) \equiv \frac{\delta V_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]}{\delta \rho_{\sigma}(\vec{r})} \quad (2.19)$$

Além disso:

$$\rho_{\sigma}(\vec{r}) = \sum |\phi_{i,\sigma}^{KS}|^2 \quad (2.20)$$

Assim, nota-se que é necessário solucionar dois conjuntos de equações de Kohn-Sham desacopladas, cada um especificado pela densidade de spin up ou down. De modo semelhante, teremos dois conjuntos de autovalores,  $\varepsilon_{i,\sigma}$ , e orbitais KS,  $\phi_{i,\sigma}^{KS}$ , obtidos na solução da expressão (2.18), que, através da equação (2.20) geram a sua respectiva densidade de spin. As orientações dos momentos magnéticos com relação aos eixos cristalinos serão definidas se incluir a interação spin-órbita nos cálculos (ver seção 3.4).

## 2.4.2 Magnetismo Não Colinear

As configurações de spin não colineares são frequentes na natureza e podem ser ocasionados por variados fenômenos, como a interação spin-órbita, campos externos não colineares ou quebras de simetrias espontâneas [29]. Se as direções dos spins variam no espaço, isto é, se as configurações de spin são não colineares, a densidade de magnetização,  $\mathbf{m}(\vec{r})$ , não pode ser reduzida à forma da equação (2.16). Isto por que, diferente do caso anterior, no magnetismo não colinear, a densidade de magnetização não poderá ser expressa em termos de campos escalares, pois sua magnitude e direção variam com a posição. Sendo assim, ela representará um campo vetorial tridimensional contínuo.

Nesse formalismo, introduz-se um campo magnético efetivo,  $b_{ef}(\vec{r})$ , que é soma de um campo magnético externo,  $b_{ext}$ , e de troca e correlação,  $b_{xc}$ , que atuará como um campo magnético interno. Esse último é dado por:

$$b_{xc}(\vec{r}) = -\frac{\delta V_{xc}[\rho, \mathbf{m}(\vec{r})]}{\delta \mathbf{m}(\vec{r})} \quad (2.21)$$

A equação de Kohn-Sham, pode agora ser escrita como:

$$\left( T_0 + V_{ext}(\vec{r}) + e^2 \int d^3 r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{xc}(\vec{r}) + [b_{ext}(\vec{r}) - b_{xc}(\vec{r})] \boldsymbol{\sigma} \right) \phi_i^{KS} = \varepsilon_i \phi_i^{KS} \quad (2.22)$$

Onde os orbitais  $\phi_i^{KS}$  são spinores de duas componentes. Os dois termos entre colchetes possuem dependência com o spin através de  $\boldsymbol{\sigma}$  o qual representam as matrizes de Pauli. É importante notar que se as componentes  $x$  e  $y$  do campo de troca e correlação forem nulas, retorna-se ao caso particular de configurações de spins colineares.

Para obter a densidade de carga e de magnetização, utiliza-se os auto-spinores  $\phi_i^{KS}$ :

$$\rho(\vec{r}) = \sum \phi_i^{KS\dagger} \phi_i^{KS} \quad (2.23)$$

e,

$$\mathbf{m}(\vec{r}) = \sum \phi_i^{KS\dagger} \boldsymbol{\sigma} \phi_i^{KS} \quad (2.23)$$

## 2.5 Aproximações para o potencial de troca e correlação

### 2.5.1 Funcionais locais, semi-locais e não locais

Para resolver as equações de Kohn-Sham deve-se introduzir algumas aproximações, no intuito de obter funcionais adequados que reproduzem a energia de troca e correlação do sistema real. Esses funcionais podem ser categorizados como locais, semi-locais ou não locais. Um dos primeiros funcionais a ser utilizado foi o proposto pela Aproximação de Densidade Local (*Local Density Approximation* - LDA) [30]. Na LDA o espaço é dividido em volumes infinitesimais que possuem densidade de carga constante, assim, cada volume deste pode ser tratado como um gás homogêneo de elétrons, onde a soma sobre todo o espaço deve possuir a mesma densidade eletrônica,  $\rho(\vec{r})$ , do sistema real. Desta maneira, pode-se substituir o funcional de troca e correlação do sistema real pelo de um gás eletrônico uniforme e interagente, com energia de troca e correlação dada por:

$$E_{xc}^{LDA} = \int d^3r \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) \quad (2.24)$$

Onde o termo  $\epsilon_{xc}$  é conhecido numericamente e representa a energia por partícula de um gás eletrônico homogêneo, que pode ser escrito em termos da soma de suas componentes em relação a troca e correlação. Isto é:

$$\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c \quad (2.25)$$

O termo de troca,  $\epsilon_x$ , é conhecido analiticamente, enquanto o termo de correlação,  $\epsilon_c$ , é determinado por cálculos quânticos via método de Monte Carlo [31].

Utilizando a expressão (2.24) é possível escrever o potencial de troca e correlação como:

$$v_{xc}(\vec{r}) \equiv \frac{\partial E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (2.26)$$

Essa formulação pode ser estendida para o caso em que existe orientações de spins colineares, sendo denominada Aproximação de Densidade de Spin Local (Local Spin-Density Approximation - LSDA) [32]. A LDA mostra considerável sucesso em sistemas em que a densidade de carga varia suavemente, porém em outros, como os metais de transição e terras raras, que possuem bandas bem localizadas, e conseqüentemente abruptas variações da densidade de carga, ela se torna menos acurada.

As limitações apresentadas pela LDA motivaram a criação de métodos alternativos, como, por exemplo, a Aproximação do Gradiente Generalizado (Generalized Gradient Approximation - GGA). Nesta aproximação, é considerada não apenas as variações espaciais na densidade dentro do volume, mas também as densidades dos volumes vizinhos. Para isso considera-se o gradiente da densidade,  $\nabla\rho(\vec{r})$ , e por esta razão, os funcionais de energia são ditos semi-locais e escritos como:

$$E_{xc}^{GGA} = \int d^3r \rho(\vec{r}) f^{GGA}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) \quad (2.24)$$

Onde  $f^{GGA}$  é uma função que depende da densidade de carga e do seu gradiente. Enquanto a função  $\epsilon_{xc}$  é única na LDA, na GGA,  $f^{GGA}$ , pode assumir diferentes formas. Isso por que existe certa liberdade em incorporar os gradientes de densidade na aproximação, e, por esta razão, a GGA possui variadas formulações ou parametrizações, como por exemplo, as criadas por Wu e Cohen (WC) [33] e por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [34] e (PBEsol) [21].

### 2.5.2 Método “+ U”

Alguns compostos, como por exemplo, aqueles que contém metais de transição e/ou metais terras-raras, apresentam os denominados elétrons fortemente correlacionados (estados  $d$  e/ou  $f$  parcialmente ocupados). Nesses casos, os estados eletrônicos estão muito próximos e a natureza da interação eletrônica nesses orbitais é muito diferente da considerada no gás eletrônico homogêneo. Por esta razão, quando se trata de sistemas fortemente correlacionados as aproximações LDA e GGA são menos precisas no que diz respeito à determinação das suas propriedades eletrônicas e magnéticas.

Um dos métodos desenvolvidos para contornar esses problemas está baseado no modelo de Hubbard que adiciona correções nos funcionais LDA ou GGA através de um parâmetro  $U$ . Esse termo adicional refere-se a energia coulombiana para colocar dois elétrons no mesmo orbital. Assim, a expressão para o funcional energia do método LDA (GGA) +  $U$  é dada por:

$$E_{LDA(GGA)+U}[\rho(\vec{r})] = E_{LDA(GGA)} + E_{Hub}[\{n_{mm'}^{l\sigma}\}] - E_{dc}[\{n^{l\sigma}\}] \quad (2.25)$$

Onde  $l$  é o momento angular,  $n^{l\sigma}$  é o número de ocupação do  $m$ -ésimo orbital e  $\sigma = \pm 1$  indexa o spin. O segundo termo do lado direito é o hamiltoniano de Hubbard, dado por:

$$E_{Hub} = \frac{U}{2} \sum_{m,\sigma \neq m',\sigma'} n_m^{l\sigma} n_{m'}^{l\sigma'} \quad (2.26)$$

O terceiro termo na expressão (2.25) é o de “dupla contagem”. Ele é necessário, pois o Hamiltoniano de Hubbard incorpora uma parte da energia de interação coulombiana no sistema que já foi computada no termo  $E_{LDA(GGA)}$ . As mais populares escolhas de metodologias LDA (ou GGA+ $U$ ) para o termo de “dupla contagem” são *self-interaction correction* (SIC) [35], *around mean-field* – AMF [36] e a do *Fully Localized Limit* – FLL [37,38].

O método LDA (GGA) +  $U$  é amplamente utilizada pela comunidade científica, principalmente devido a simplicidade de suas expressões e pelo baixo custo computacional requerido em relação a outros empregando os funcionais híbridos, por exemplo.

## Capítulo 3 - Método LAPW

No capítulo anterior foram discutidos alguns dos métodos desenvolvidos para tratar o problema quântico de muitos corpos utilizando a DFT. Esse processo culminou nas equações de Kohn-Sham que precisam ser solucionadas de forma autoconsistente para obtenção da densidade eletrônica (e/ou densidade de magnetização) do estado fundamental do sistema, e, conseqüentemente, das propriedades físicas do mesmo. A equação de Kohn-Sham é uma equação de autovalores dada pela expressão (2.13):

$$H_{KS}\phi_i^{KS} = \varepsilon_i\phi_i^{KS} \quad (3.1)$$

Para resolver esse problema é necessário expandir os orbitais de Kohn-Sham em termos de um conjunto de funções de base:

$$\phi_i^{KS}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^J c_{ij}\phi_j^b(\vec{r}) \quad (3.2)$$

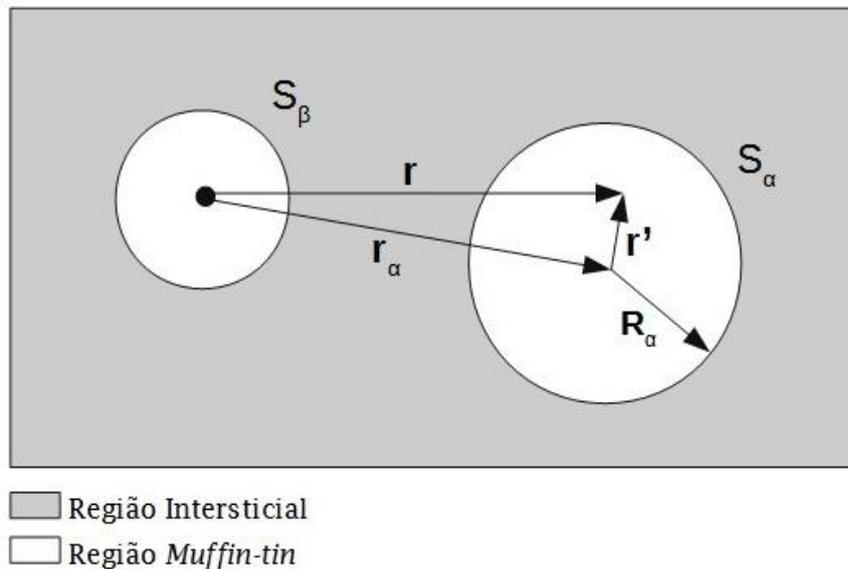
onde  $\phi_j^b(\vec{r})$  são as funções de base e  $c_{ij}$  são os coeficientes da expansão que podem ser determinados por técnicas matriciais. *A priori* o espaço de funções que admitem os orbitais KS possuem dimensão infinita. No entanto, para tornar o problema prático, deve-se atribuir limite ao número  $J$  de funções de base. Quanto maior for o número  $J$  de funções de base, melhor será a aproximação para os orbitais KS. Porém, maior será o custo computacional envolvido no processo.

Sendo assim, a escolha das funções de base é um ponto importante nos cálculos de estrutura eletrônica, pois deve ser tal que minimize os custos computacionais e, ao mesmo tempo, mantenha a qualidade necessária para produzir resultados adequados. Dentre os vários métodos de cálculo de estrutura eletrônica baseados na DFT que caracterizam as diferentes funções de base, pode-se destacar alguns, como: O Pseudopotencial (PP), *Augmented Plane Wave* (APW), *Linear Augmented Plane Wave* (LAPW) e *Linear Muffin-tin Orbital* (LMTO). Nesta dissertação, serão discutidos apenas os métodos APW e LAPW.

### 3.1 O método APW

A ideia básica do método APW é dividir o espaço cristalino em duas regiões distintas: As esferas *muffin-tin* e a região intersticial, como ilustra a Figura 3.1. Nela, as esferas *muffin-tin* estão centradas nos sítios atômicos e são descritas por um raio específico,  $R_{MT}$ . A escolha cuidadosa do raio  $R_{MT}$  é importante, pois as esferas devem estar dispostas no espaço de modo que não haja sobreposição entre elas. A região intersticial, por sua vez, permeia todo espaço intermediário entre as esferas.

**Figura 2** - Divisão da célula unitária em regiões muffin-tin e região intersticial para dois átomos.



Desta maneira, são necessárias duas representações diferentes para expandir os orbitais de KS, isto é, uma para cada região do espaço cristalino ilustrando na fig. 3.1. Assim, nesse método de cálculo de estrutura eletrônica, as funções de onda podem ser expandidas em termos das seguintes funções de base:

$$\phi(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} & \vec{r} \in I & \text{Região intersticial} \\ \sum_{l,m} A_{lm} u_l^\alpha(\vec{r}', E) Y_l^m(\theta', \varphi') & \vec{r} \in S & \text{Região Muffin - tin} \end{cases} \quad (3.3)$$

Onde  $V$  é o volume da célula unitária,  $A_{lm}$  são os coeficientes a serem determinados,  $\vec{K}$  é um vetor de translação da rede recíproca,  $\vec{k}$  um vetor de onda do espaço recíproco,  $Y_l^m$  são os harmônicos esféricos que dão a solução da parte angular da função esférica e  $u_l^\alpha$  são as soluções da equação de Schrodinger da parte radial, dada por:

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + l(l+1) + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0 \quad (3.4)$$

O uso do método APW é justificado, pois, em regiões próximas aos núcleos, as interações dos elétrons com os átomos vizinhos se tornam menor, sendo assim, seu comportamento é similar aos elétrons de um átomo livre. Desta maneira, sua função de onda se assemelha a funções do tipo atômica. Por outro lado, em regiões distantes dos núcleos atômicos, os elétrons se comportam como se estivessem livres, sendo assim, sua função de onda é escrita em termos de ondas planas.

Os coeficientes  $A_{lm}$  na expressão (3.3) podem ser determinados utilizando a condição de contorno que especifica que a função de onda deve ser contínua na região de fronteira entre as esferas *Muffin-tin* e a região intersticial. Assim, as duas funções no conjunto de equações (3.3) devem possuir o mesmo valor quando  $\vec{r}' = \vec{R}_\alpha$ . Para garantir a continuidade da função de onda expandimos a onda plana em torno da origem das esferas em termos dos harmônicos esféricos. Assim obtém-se:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}}}{\sqrt{V} u_l^\alpha(\vec{R}_\alpha, E)} j^l(|\vec{K} + \vec{k}| R_\alpha) Y_m^{l*}(\vec{K} + \vec{k}) \quad (3.5)$$

A equação (3.5) fornece a expressão para obtermos os coeficientes  $A_{lm}$ . No entanto, a energia  $E$  que determina as soluções radiais da função de onda é desconhecido. Neste fato, reside a fraqueza do método APW. Para solucionar isto, o parâmetro  $E$  deve ser encontrado através de um processo autoconsistente. Esse processo auto consistente, por sua vez, demanda muito recurso computacional. Esse problema motivou a criação do método LAPW.

### 3.2 O método LAPW

No método APW as funções radiais são dependentes de um parâmetro de energia  $E$  desconhecido, o que aumenta os custos computacionais para resolver o problema. Assim, é útil construir uma função radial independente deste parâmetro. Isso é possível através do método LAPW. A ideia básica é expandir a função radial em uma série de Taylor em torno de uma energia  $E_0$  fixa. Tomando essa expansão e considerando a soma até o termo linear, temos:

$$u_l^\alpha(r', E) = u_l^\alpha(r', E_0) + (E_0 - E) \underbrace{\frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E} \Big|_{E=E_0}}_{\dot{u}_l^\alpha(r', E_0)} \quad (3.6)$$

O termo  $(E_0 - E)$  é ainda desconhecido e será tratado como um coeficiente  $B_{lm}$  a ser determinado. A energia  $E_0$  não pode ser escolhida arbitrariamente. Uma escolha adequada para esse parâmetro é realizada tomando seus valores próximos do centro de banda de energia de um determinado orbital atômico. Assim,  $E_0$  pode ser escrito como  $E_l^\alpha$ , onde  $l$  define o momento angular orbital da banda específica ( $s$ ,  $p$ ,  $d$  ou  $f$ ) para cada átomo. Pode-se, então, escrever as funções de base do método LAPW como:

$$\phi(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} [A_{lm} u_l^\alpha(\vec{r}', E) + B_{lm} \dot{u}_l^\alpha(r', E_0)] Y_l^m(\theta', \varphi') & \vec{r} \in S \end{cases} \quad (3.7)$$

Os coeficientes  $A_{lm}$  e  $B_{lm}$  são determinados pela condição de contorno que afirma que ambas equações em (3.7) e suas derivadas devem ser contínuas na superfície da esfera *Muffin-tin*.

### 3.3 O método LAPW com Orbitais Locais (LAPW + LO)

No método LAPW, as energias de linearização,  $E_l^\alpha$ , eram escolhidas tomando seus valores próximos ao centro de banda de energia de um determinado orbital atômico especificado pelo número quântico  $l$ . No entanto, ocorre em alguns sistemas que os

estados com mesmo momento angular  $l$ , mas números quânticos principais,  $n$ , diferentes, estejam ambos nos estados de valência. No propósito de tratar mais precisamente tais sistemas e de obter com menos dificuldade operacional a convergência dos cálculos de tais sistemas, foi elaborado o método abreviado por LAPW + LO.

Assim, o método LAPW + LO é um aperfeiçoamento do método LAPW, que flexibiliza a escolha a energia de linearização. Nessa representação, adiciona-se funções, chamadas orbitais locais (*Local Orbitals* - LO), ao conjunto de funções de base já estabelecidas pelo método LAPW. A base LO é determinada pela combinação linear de duas funções radiais em duas diferentes energias e a derivada da energia de uma delas. Assim, tem-se:

$$\phi_{\alpha,LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin S_{\alpha} \\ [A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha}) + B_{lm}^{\alpha,LO} \dot{u}_l^{\alpha}(r', E_{1,l}^{\alpha}) + C_{lm}^{\alpha,LO} u_l^{\alpha}(r', E_{2,l}^{\alpha})] Y_l^m(\theta', \varphi') & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (3.8)$$

O orbital local é zero na região intersticial. O termo  $E_{1,l}^{\alpha}$ , representa a energia de linearização mais próxima ao nível de Fermi.  $E_{2,l}^{\alpha}$ , por sua vez, corresponde à energia de linearização mais baixa em relação ao nível de Fermi. Os coeficientes  $A_{lm}^{\alpha,LO}$ ,  $B_{lm}^{\alpha,LO}$  e  $C_{lm}^{\alpha,LO}$  são determinados requerendo que as funções Orbitais Locais sejam normalizadas e através da condição de contorno que afirma que na superfície da esfera *muffin-tin* as funções de base e suas derivadas tenham valor zero.

A adição de funções de base LO, aumenta ligeiramente os custos computacionais na execução de um dado cálculo. Por outro lado, o emprego desse método permite um tratamento mais adequado para estados de valência e estados de semi-carço que se localizam dentro das esferas *muffin-tin*.

### 3.4 Efeitos relativísticos

Para se obter uma descrição quântica compatível com a teoria da relatividade restrita é necessário solucionar o hamiltoniano de Dirac, onde para um potencial com simetria esférica,  $V(r)$ , a parte radial da equação pode ser dada por [39]:

$$\frac{-\hbar^2}{2M_e} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dg_{nk}}{dr} \right) + \left[ V + \frac{\hbar^2}{2M_e} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] g_{nk} -$$

$$\underbrace{\frac{-\hbar^2}{4M_e^2 c^2} \frac{dV}{dr} \frac{dg_{nk}}{dr}}_{\text{Termo de Darwin}} - \underbrace{\frac{-\hbar^2}{4M_e^2 c^2} \frac{dV}{dr} \frac{(1+\kappa)}{r} g_{nk}}_{\text{Acomplamento spin-órbita}} = \varepsilon' g_{nk} \quad (3.9)$$

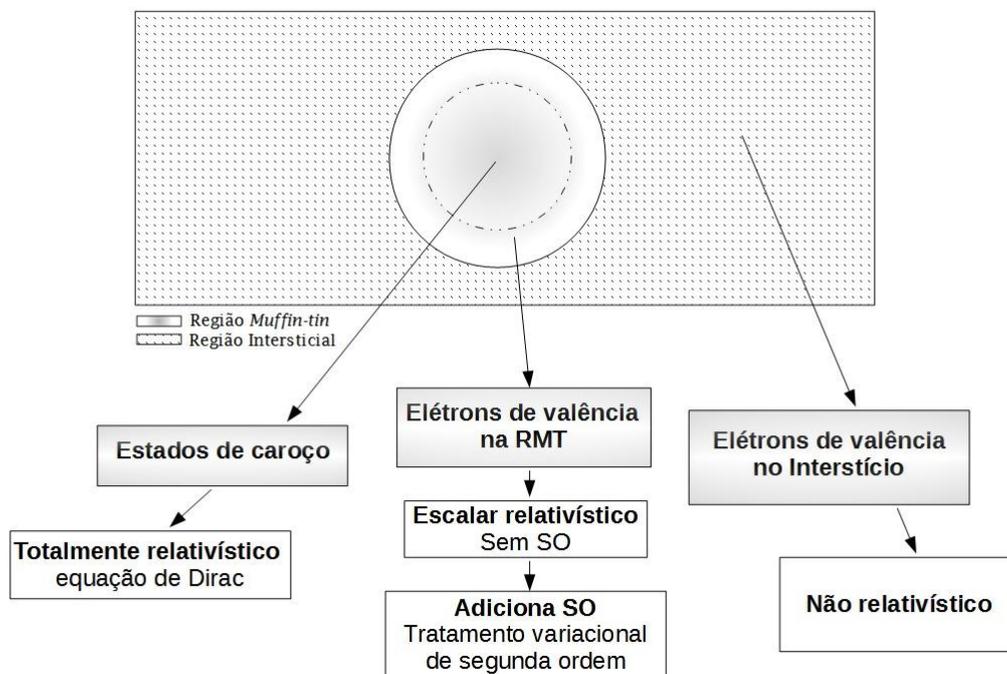
Onde  $g_{nk}$  é a função radial com “n” e “κ” os números quânticos principal e relativístico. Esse último designado para distinguir os estados eletrônicos com  $l \neq 0$ . O terceiro termo do lado esquerdo é o termo de Darwin e o quarto termo é o de acoplamento spin-órbita (SO), referente aos efeitos da interação do momento de spin do elétron com o campo magnético gerado pelo seu próprio movimento orbital. Além desses efeitos relativísticos, a equação (3.9) toma em consideração o efeito de massa-velocidade expresso no termo  $M_e$ , que pode ser dado por

$$M_e(r) = m_e + \frac{\varepsilon' - V(r)}{2c^2} \quad (3.10)$$

onde  $m_e$  é a massa de repouso e  $\varepsilon'$  a energia, dada por  $\varepsilon' = \varepsilon - m_e c^2$ . Este tratamento sem restrição de nenhum dos termos descritos anteriormente é dito ser **totalmente relativístico**. Quando a interação spin-órbita é pequena pode-se negligenciar o termo que representa o efeito do acoplamento na expressão (3.9) e tratá-la via teoria de perturbação. Tal aproximação é denominada **relativística escalar**.

Para tratar os efeitos relativísticos, o código computacional WIEN2k emprega os diferentes tratamentos relativísticos a depender do estado eletrônico do elétron. A figura 3.2 ilustra esse tratamento. No caso de elétrons de caroço, o problema é resolvido de maneira totalmente relativística através da equação de Dirac. Para elétrons no estado de valência contidos dentro da esfera *muffin-tin*, é utilizado a *priori* a aproximação relativística escalar que negligencia o acoplamento spin-órbita (SO). No entanto, pode ser desejável em alguns casos, como por exemplo para sistemas com átomos de número atômico maior que 54, adicionar tal efeito. Isto é feito através de um tratamento variacional de segunda ordem. Por fim, se o elétron pertencer a valência, porém estiver na região intersticial, ele é tratado de maneira não relativística.

**Figura 3** - Representação do tratamento dos efeitos relativísticos sobre os estados eletrônicos que é implementado no WIEN2k.



## **PARTE II:**

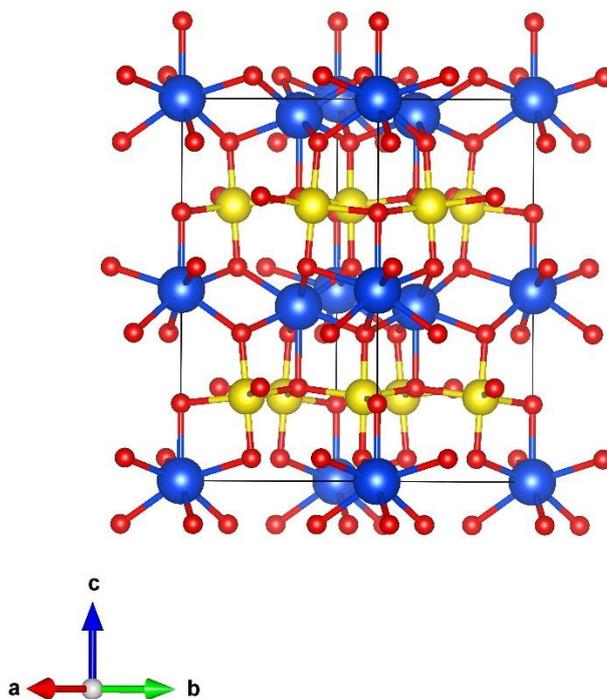
Propriedades Eletrônicas e Magnéticas do  
*HoMnO<sub>3</sub>*

# Capítulo 4 - $\text{HoMnO}_3$ : Descrição estrutural e detalhes computacionais dos cálculos

## 4.1 Descrição Estrutural do $\text{HoMnO}_3$

O  $\text{HoMnO}_3$  é um composto pertencente à família das manganitas multiferroicas descrita pela fórmula química  $\text{RMnO}_3$  ( $R = \text{Ho} - \text{Lu}, \text{Y}$  e  $\text{Sc}$ ). Em condições normais, ele possui estrutura cristalina hexagonal, ver fig. 4, e pertence ao grupo espacial  $P6_3cm$ , com seis fórmula unitárias por célula unitária. Sua estrutura é não centro simétrica constituída por seis camadas de átomos de oxigênio igualmente espaçadas em  $1/6$  ao longo do eixo  $c$ . Os íons Mn estão em cada terceira camada de oxigênio e os átomos de Ho estão entre todas as camadas que não contém os íons Mn. Sua célula unitária possui trinta átomos, sendo seis átomos de manganês, seis de hólmio e dezoito de oxigênio. Dentre os trinta, sete são cristalograficamente não equivalentes. São estes: Mn, Ho (1), Ho (2), O (1), O (2), O (3) e O (4). Suas posições na célula unitária segundo a notação de Wyckoff são dadas respectivamente por  $6c$ ,  $2a$ ,  $4b$ ,  $6c$ ,  $6c$ ,  $4b$  e  $2a$ .

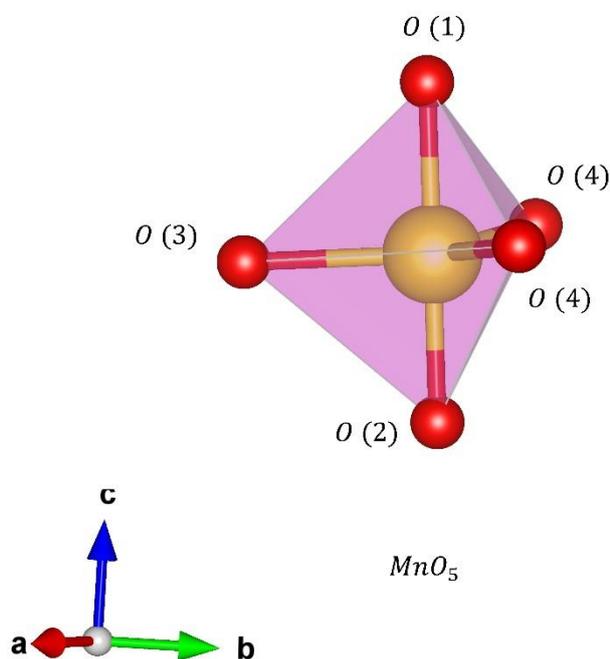
**Figura 4** - Estrutura cristalina do  $\text{HoMnO}_3$  vista ao longo do eixo  $c$ . As esferas maiores azuis representam os átomos de Ho, as medianas de coloração amarela representam os átomos de Mn e as menores de cor vermelhas os átomos de O.



Os parâmetros de rede utilizados para gerar essa estrutura cristalina do  $HoMnO_3$  são dados por<sup>3</sup>  $\text{Å}a = 6,1413 \text{ Å}$ ,  $c = 11,4122$ , possuindo ângulos  $\alpha = \beta = 90^\circ$  e  $\gamma = 120^\circ$ .

Esse sólido é formado por um conjunto de estruturas bipirâmidas trigonais com o átomo Mn no seu centro e os vértices ocupados por cinco átomos de oxigênio ( $MnO_5$ ), como indicado na figura 5. As bipirâmides no composto são ligadas lateralmente através dos átomos O (3) e O (4), que formam os vértices laterais da bipirâmide. Nas suas extremidades superiores e inferiores, os vértices são ocupados pelos oxigênios apicais O (1) e O (2), respectivamente.

**Figura 5** - Vista da estrutura isolada da bipirâmide trigonal  $MnO_5$ . A esfera no centro da bipirâmide representa o átomo Mn e as das extremidades os átomos O.

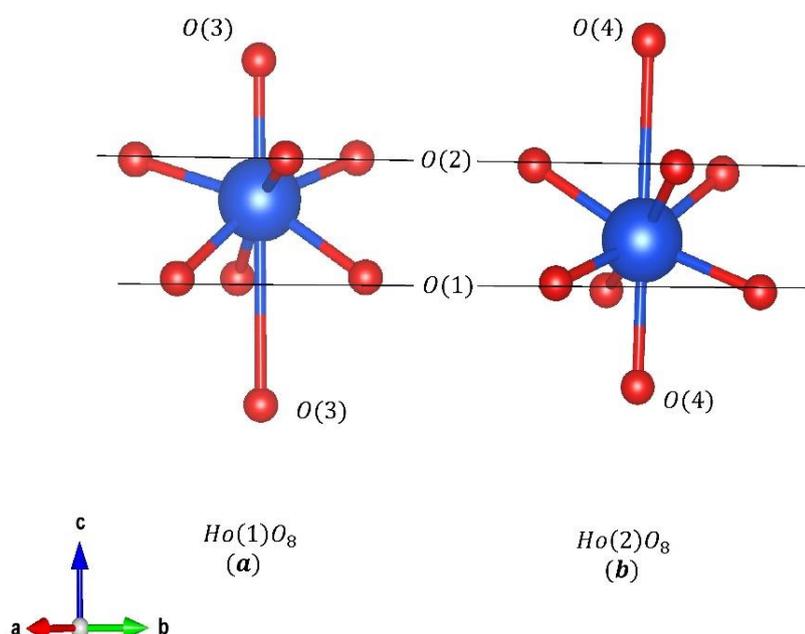


Cada átomo de Ho, por sua vez, se liga com oito oxigênios ( $HoO_8$ ). O Ho (1) é cercado lateralmente por seis oxigênios, sendo três deles O (2) coplanares e os outros três O (1), em um plano um pouco abaixo em relação ao primeiro. Nas extremidades superiores e inferiores estão os átomos O (3). As ligações para o Ho (2) são bastante

<sup>3</sup> Dados experimentais obtidos por [10]

semelhantes, no entanto, seus átomos apicais são O (4). Essa estrutura é indicada na figura 6.

**Figura 6** - Vista isolada das estruturas do tipo  $\text{HoO}_8$ . As esferas centrais azuis representam os átomos de Ho e as esferas vermelhas das extremidades os oxigênios.



## 4.2 Detalhes computacionais dos cálculos

Para estudar as propriedades eletrônicas e magnéticas do composto  $\text{HoMnO}_3$ , foi necessário inicialmente construir um arquivo de entrada no qual são inseridos os parâmetros de rede, espécies atômicas e suas respectivas posições. Os parâmetros de rede utilizados foram  $a = 6,1413 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,4122 \text{ \AA}$ , possuindo ângulos  $\alpha = \beta = 90^\circ$  e  $\gamma = 120^\circ$  [10]. A tabela 1 mostra o conjunto de posições atômicas utilizadas. Elas foram obtidas do trabalho de Brown e Chatterji [12] medidas à temperatura  $T = 2K$ .

**Tabela 1** - Posições atômicas dos átomos cristalograficamente não equivalentes do  $\text{HoMnO}_3$  obtidas experimentalmente à temperatura  $T=2\text{K}$  [12].

Átomos Inequivalentes	Posições atômicas		
	$x$	$y$	$z$
$Mn$	0.3340(5)	0	0
$Ho (1)$	0	0	0.2791(11)
$Ho (2)$	0	0	0.2355(10)
$O (1)$	0.3061(4)	0	0.1655(12)
$O (2)$	0.6397(5)	0	0.3386(11)
$O (3)$	0	0	0.4813(13)
$O (4)$	0	0	0.0236(11)

Os raios utilizados para as esferas *muffin-tin* dos átomos Mn, Ho e O foram 1,83, 2,31 e 1,57 (u.a), respectivamente. A divisão especificada para os vetores da célula unitária no espaço recíproco foram  $4 \times 4 \times 2$ . O parâmetro  $R_{mt}XK_{max}$  utilizado foi 7. O potencial de troca e correlação escolhido foi o GGA PBEsol desenvolvido por Perdew et al. [21]. A energia de corte escolhida para separar os estados de caroço dos estados de valência foi de -6.0 Ry. Utilizando tal energia, as distribuições eletrônicas nos estados de valência dos átomos se configuraram como:  $^{25}\text{Mn}: [\text{Ar}] 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ ,  $^{67}\text{Ho}: [\text{Xe}] 5s^2 5p^6 4f^{10} 6s^2 5d^1$  e  $^8\text{O}: [\text{He}] 2s^2 2p^4$ .

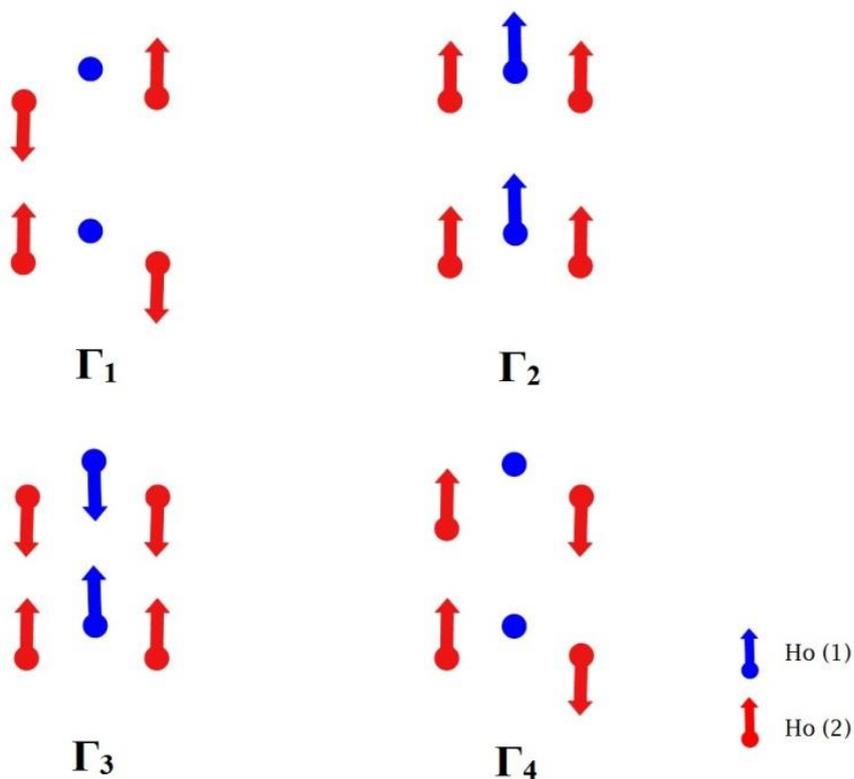
Neste trabalho, foram simuladas nove diferentes configurações magnéticas para o composto em estudo. Uma delas, a mais simples, foi aquele em que os momentos magnéticos de spins atômicos do composto têm uma única direção e sentido, isto é, um cálculo ferromagnético (FM). Embora esse estado magnético não foi previsto experimentalmente para o  $\text{HoMnO}_3$ , realizamos esse cálculo para efeito de comparação de suas propriedades com as demais estruturas magnéticas. Além dessa, construiu-se oito diferentes células magnéticas fixando a ordem em uma dada sub-rede magnética (Ho ou Mn) e variando a outra.

Para o átomo de Ho, utilizou-se as possíveis configurações teóricas previstas no trabalho de Munoz *et al* [10], que forneceu, através de um estudo da teoria de grupos, as possíveis configurações magnéticas colineares compatíveis com a simetria do cristal. Veja descrição na tabela 2 e ilustrações na figura 7.

**Tabela 2** - Representação magnética das configurações de spin assumidas pelos íons Ho (1) e Ho (2), isto é, ocupando os sítios 2a e 4b respectivamente [10]. Os símbolos [0, +, -] representam nenhum ordenamento de spin, orientação de spin up e spin down, respectivamente.

Repres. Magnética	Ho (2a)		Ho (4b)			
	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ z \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ z + 1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1/3 \\ 2/3 \\ z \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2/3 \\ 1/3 \\ z \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1/3 \\ 2/3 \\ z + 1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2/3 \\ 1/3 \\ z + 1/2 \end{pmatrix}$
$\Gamma_1$	0	0	+	-	-	+
$\Gamma_2$	+	+	+	+	+	+
$\Gamma_3$	+	-	+	+	-	-
$\Gamma_4$	0	0	+	-	+	-

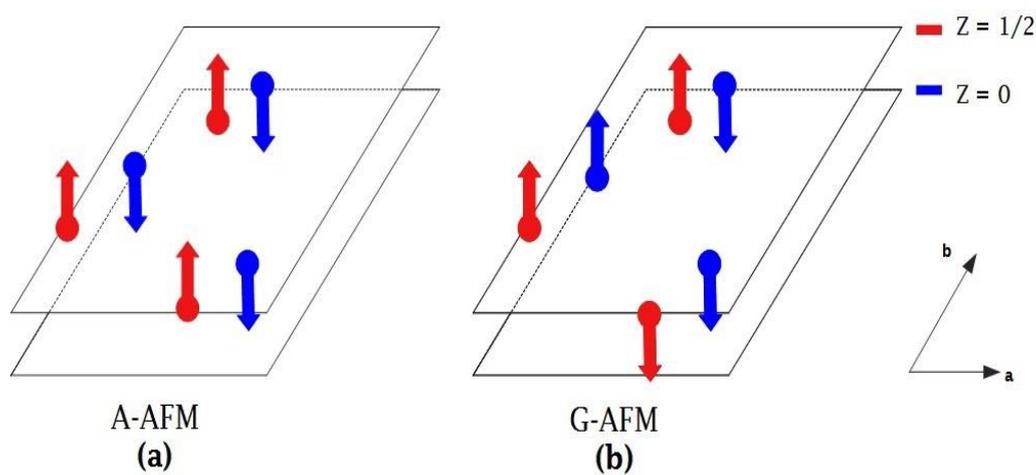
**Figura 7** - Ordenamento magnético dos spins dos íons de Ho. As setas de cores azuis e vermelhas, indicam os spins do Ho (1) e Ho (2), respectivamente.



Para simular ordem magnética nas sub-redes triangulares dos átomos de Mn, foram consideradas as configurações de spin do tipo A-AFM e do tipo G-AFM. Na primeira, temos um acoplamento FM dos spins para átomos no mesmo plano ( $z = 0$ ) e um acoplamento AFM em relação a um plano adjacente ( $z = 1/2$ ), ver figura 8 (a). Na estrutura do tipo G-AFM, fig. 8 (b), o ordenamento de spin é frustrado, isto é, um dos

momentos magnéticos atômicos pode ter direção oposta em relação aos outros dois vizinhos do mesmo plano que são paralelos. Nessa sub-rede, não foi considerada as ordens magnéticas não colineares que são previstas teoricamente ou obtidas em alguns experimentos. Esses cálculos, ainda estão em fase de execução.

**Figura 8** - Ordenamento magnético dos spins dos íons de Mn do tipo (a) A-AFM e (b) G-AFM. As setas vermelhas representam os momentos magnéticos de spin dos íons no plano  $z=1/2$  e as azuis as dos spins dos íons em  $z=0$ .



Dispondo das duas estruturas magnéticas para a sub-rede do Mn e das quatro para a do Ho, obteve-se um total de 8 configuração de spins (CS). No entanto, ao final dos ciclos autoconsistentes, nos casos em que impomos inicialmente um momento magnético zero nos íons de Ho (1), verificou-se que essas CS relaxaram, de modo que tais átomos apresentaram momento magnético não nulo. Assim, das oito possibilidades, quatro ficaram de fora da nossa análise, restando apenas as apresentadas na tabela 3.

Para cada uma das quatro configurações de spin apresentadas na tabela 3, foram realizados cálculos escalar relativístico (sem acoplamento spin-órbita - SO) e relativísticos. Nesse último caso, ocorre a inclusão do termo de interação SO com o objetivo de investigar como esse acoplamento interfere nas propriedades eletrônicas e magnéticas do sistema. Além disso, é com a inclusão da interação SO que se pode determinar a parte orbital da contribuição do momento magnético total do átomo. Como é sabido, a parte orbital em átomos de metais de transição (em nosso caso o Mn) não é

significante para a contribuição do momento magnético total. Porém, no caso dos íons terras-raras (Ho, no nosso caso), a contribuição orbital pode sobressair sobre a parte de spin e, por consequência, pode ser determinante nas propriedades magnéticas do composto.

**Tabela 3** – Representação das quatro configurações de spin (CS) utilizados nos cálculos.

Reprens. Magnética	<i>Mn</i>	<i>Ho</i>
CS – 1	<b><i>A-AFM</i></b>	$\Gamma_2$
CS – 2		$\Gamma_3$
CS – 3	<b><i>G-AFM</i></b>	$\Gamma_2$
CS – 4		$\Gamma_3$

Nos cálculos considerando a interação SO, foi utilizado o método “+ U” com o objetivo de descrever mais adequadamente os efeitos de troca e correlação eletrônica nos estados *3d* do Mn e *4f* do Ho. Entre os métodos “+U” implementados no código WIEN2k, empregou-se o denominado de *self-interaction correction* (SIC), proposto por Anisimov, *et al.* [35]. Esse é um dos métodos “+U” recomendados na literatura quando envolve sistemas mais fortemente correlacionados e cujo método de cálculo de estrutura eletrônica é o *full potential*. Realizou-se cálculos com  $U_{\text{eff}} = 2,0$  eV e  $U_{\text{eff}} = 3,0$  eV para ambos os orbitais *3d* do Mn e *4f* do Ho. Onde  $U_{\text{eff}} = U - \frac{1}{2}J$  com U o parâmetro de Hubbard e J a constante de troca. Esses valores foram escolhidos tomando como referência o trabalho do Khan *et al.* [15].

Por fim, para realização dos ciclos autoconsistentes, estabeleceu-se os parâmetros de convergência de energia e carga para serem da ordem de  $10^{-4}$  entre duas iterações consecutivas. Tal critério reforça a confiabilidade dos resultados, permitindo o estudo das propriedades eletrônicas e magnéticas da manganita multiferroica hexagonal  $\text{HoMnO}_3$ .

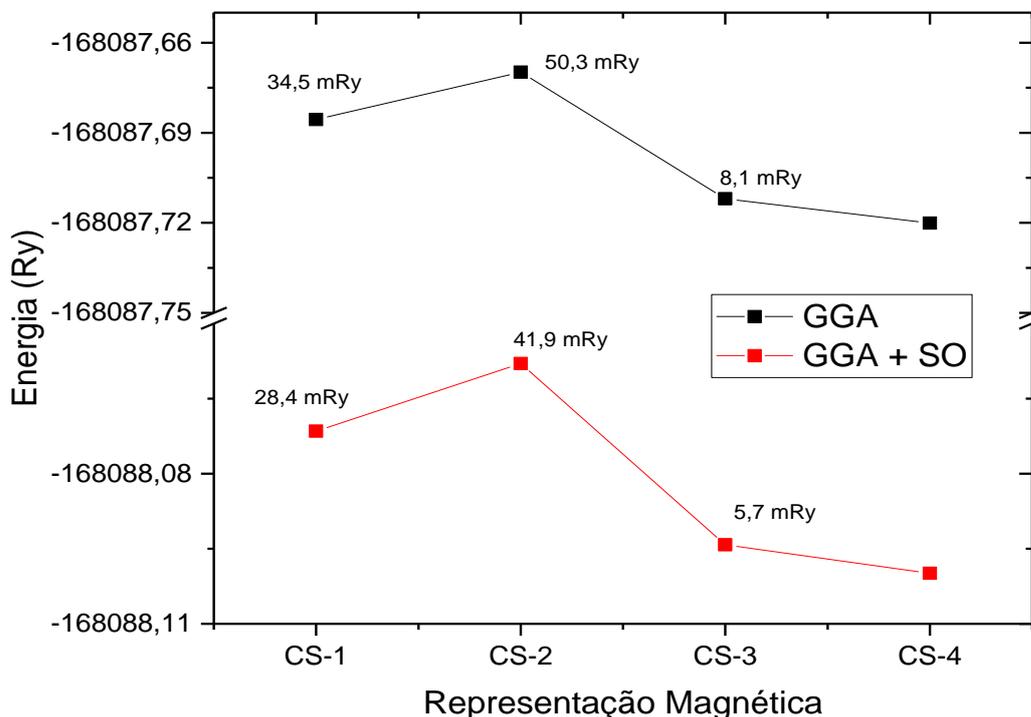
# Capítulo 5 - Estudo das Propriedades Eletrônicas e Magnéticas do $\text{HoMnO}_3$

## 5.1 Estado Fundamental Magnético

Tendo em vista a variedade de configurações de spin (CS) apontadas pela literatura [10,11,12,14] e com o objetivo de verificar através dos cálculos baseados em DFT qual das possíveis CS é a mais energeticamente favorável, foram comparadas, na Figura 9, as energias totais calculadas (em Rydberg) para cada uma das configurações magnéticas (CS-1, CS-2, CS-3 e CS-4). Nessa figura, compara-se também os efeitos da interação spin-órbita (GGA e GGA+SO) na ordem das energias dessas configurações. Para ambos os casos GGA e GGA+SO. Não foi incluído o resultado do cálculo da configuração de spin FM, visto ser esse o de maior energia em relação aos quatro apresentados. Portanto, o menos provável entre os simulados. Além disso, é importante repetir que as CS em que impomos o momento magnético de spin nulo nos átomos do Ho (1) não convergiram para tal configuração, o que pode ser um indicativo de que ela não seja uma das mais prováveis.

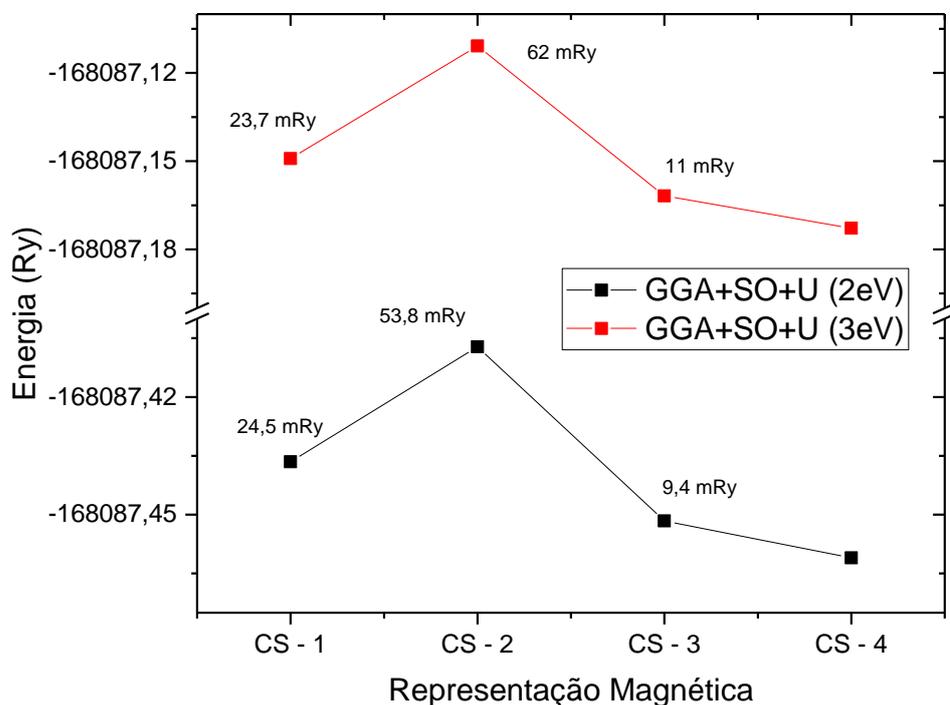
Nota-se pela figura 9 que a inclusão dos efeitos da interação spin-órbita nos cálculos diminui o valor da energia total para todas as configurações de spin. Porém, não se verifica mudanças nas ordens das energias em termos das CS. A diminuição na energia total é esperada, uma vez que a adição da interação spin-órbita tende a tornar os cálculos mais próximos da realidade. Também, verifica-se que as diferenças nas energias totais entre as diferentes CS diminuem com a inclusão da interação SO, mostrando que ela tem um papel na degenerescência nas possíveis CS do composto.

**Figura 9** - Comparação das energias totais (em Rydberg) das quatro diferentes configurações magnéticas de spin (CS) calculadas utilizando as aproximações GGA e GGA + SO. Os valores das energias dados em mRy no interior do gráfico referem-se a diferença da energia total entre cada uma das configurações em relação a de menor energia (CS - 4).



Na figura 10, avaliou-se a influência de dois diferentes valores de  $U_{\text{eff}}$  na análise do estado fundamental magnético das quatro ordens magnéticas (CS-1 a CS-4). De modo geral, verifica-se que a adição do parâmetro  $U_{\text{eff}}$  não alterou as conclusões com  $U_{\text{eff}} = 0,0$  eV (isto é, o cálculo GGA ou GGA+SO da fig. 9) acerca da CS de menor energia total. Assim, embora importante para a validação dos resultados obtidos, nota-se que as aproximações nos efeitos de troca e correlação eletrônica do sistema em estudo não influenciam na predição das ordens de energias das CS aqui avaliadas.

**Figura 10** - Energia total em função das quatro diferentes configurações de spin (CS-1 a CS-4) calculadas no nível de aproximação GGA + SO + U, para  $U_{\text{eff}} = 2,0$  eV e  $U_{\text{eff}} = 3,0$  eV. Os valores das energias dados em mRy no interior do gráfico referem-se a diferença da energia total entre cada uma das configurações em relação a de menor energia (CS - 4).



Com base nas análises realizadas anteriormente, pode-se concluir que a configuração de spin calculada mais energeticamente favorável é a CS - 4, onde o Mn possui arranjo magnético de spins frustrados do tipo G-AFM (figura 8 b) e o Ho possui estrutura magnética do tipo  $\Gamma_3$  (figura 7), com spins arranjados na forma FM no mesmo plano e AFM inter-plano. Dessa forma, se for desprezado o fato de não termos tratado a não colinearidade dos spins na sub-rede do Mn, o presente resultado concorda com a conclusão obtida no trabalho de Brown e Chatterji [12]. Porém, como será mostrado na próxima seção, embora os cálculos concordem com a ordem magnética  $\Gamma_3$  na sub-rede do Ho, os momentos magnéticos calculados não concordam com os apresentados no referido trabalho.

## 5.2 Momento Magnético

Na tabela 3, mostram-se os valores dos momentos magnéticos totais ( $\mu_T$ ) do átomo Mn no composto calculados para as diferentes CS e parâmetros U. Lembrando que  $\vec{\mu}_T = \vec{\mu}_S + \vec{\mu}_L$ , isto é, a soma da contribuição do momentos magnéticos de spin ( $\vec{\mu}_S$ ) e do momento magnético orbital ( $\vec{\mu}_L$ ). Porém, a contribuição da parte orbital é praticamente desprezível ( $\mu_L = 0.002 \mu_B$ ), como se espera para os estados eletrônicos 3d em metais de transição, visto que o efeito de campo cristalino se sobrepõe ao de interação spin-órbita [40].

Verifica-se que o valor de  $\mu_S$  é influenciado pela CS e pelo parâmetro U empregado no cálculo. Considerando os dois valores previstos experimentalmente, pode-se afirmar que os cálculos concordam relativamente bem com da ref. [12]. Esse resultado é independente da CS ou do U. Porém, comparando os valores de  $\mu_S$  para o CS - 4 (eleito estado fundamental magnético independente do U pelos nossos cálculos), verifica-se que eles são os que melhor concordam com o intervalo experimental previsto. É importante salientar que é neste trabalho que foi obtida a ordem magnética  $\Gamma_3$  para as sub-redes do Mn e do Ho como sendo o estado fundamental magnético do composto.

**Tabela 3** - Momento magnético total ( $\mu_B/\text{átomo}$ ) dos átomos de Mn em função das configurações de spin (CS) e dos valores de  $U_{\text{eff}}$ .

Repres. Magnética	GGA+SO (0 eV)	GGA+SO+U (2 eV)	GGA+SO+U (3 eV)	Exp. [10,12]
CS - 1	3,33	3,48	3,53	3,05-3,32
CS - 2	3,29	3,43	3,48	
CS - 3	3,16	3,33	3,40	
CS - 4	3,15	3,32	3,39	

Semelhante a análise que foi realizado para o caso do momento magnético dos átomos de Mn, foi estendida a investigação para os átomos de Ho. Nesse último, o momento magnético é devido, principalmente, aos estados  $4f^{10}$  do Ho(1) e Ho(2). Neles, a contribuição orbital ( $\mu_L = 3,34 \mu_B$ , por exemplo, para o caso CS-4, GGA+SO com  $U = 3 \text{ eV}$ ) foi obtida quase que equivalente a contribuição de spin ( $\mu_S = 3,91 \mu_B$ , por

exemplo, para o caso CS-4 , GGA+SO com  $U_{\text{eff}} = 3 \text{ eV}$ ). Na tabela 4, é possível notar que os momentos magnéticos não se distinguem significativamente de uma representação magnética em relação a outra. Além disso, o aumento do parâmetro  $U$ , resultou um pequeno acréscimo nos valores dos  $\mu_T$ .

**Tabela 4** - Momento magnético total ( $\mu_B/\text{átomo}$ ) do Ho(1) ou Ho(2) em função das configurações de spin (CS) e dos valores de  $U_{\text{eff}}$ .

Represent. Magnética	GGA+SO (0 eV)	GGA+SO+U (2 eV)	GGA+SO+U (3 eV)	Exp. [8,10]
CS – 1	7,05	7,23	7,30	2,87 <sup>a</sup>
CS – 2	7,03	7,21	7,27	4,17/1,13 <sup>b</sup>
CS – 3	7,05	7,20	7,25	
CS – 4	7,04	7,22	7,25	

<sup>a</sup> Momento magnético para o Ho (2). Para o autor, o Ho (1) não possui momento magnético em  $T = 2 \text{ K}$ .

<sup>b</sup> Momento magnético para o Ho (1) e Ho (2).

Como se pode ver, os cálculos dos momentos magnéticos na sub-rede do Ho não concordam com nenhum dos valores experimentais até então publicados. Embora, os cálculos apontem que a ordem magnética  $\Gamma_3$  na sub-rede do Ho é a mais provável, como a proposta da ref. [12], verifica-se que os momentos magnéticos tanto no átomo de Ho ocupando o sítio 4b como o outro ocupando o sítio 2a são equivalentes, diferentemente da predição experimental em que  $\mu_T^{\text{Ho}(1)} > \mu_T^{\text{Ho}(2)}$ .

Considerando a dificuldade experimental em determinar as propriedades magnéticas associadas, em especial, a sub-rede do Ho nesse composto, o fato de que tanto o Ho1 como o Ho2 (ver fig. 6) possuem a mesma estrutura local; isto é, oito átomos de oxigênios mais próximos, supostamente mesma valência, e o poder preditivo dos cálculos baseados em DFT, é esperado que os resultados aqui encontrados sirvam para guiar novos trabalhos teóricos e experimentais no sentido de elucidar o valor do momentos magnéticos na sub-rede do Ho para o composto em estudo.

### 5.3 Energia de *gap*

É sabido pela literatura especializada que os funcionais LDA e GGA subestimam em  $\sim 50\%$  o valor do *band gap* para materiais semicondutores e isolantes. No caso de semicondutores que possuem estados *d* e/ou *f* parcialmente preenchidos, o erro pode ser ainda maior, por exemplo, prevendo que o material seja um condutor. Dessa forma, errando a previsão não só quantitativamente como qualitativamente. Por esta razão, pode-se recorrer a utilização do método + U para tratar os estados fortemente correlacionados e produzir um *gap* fundamental do material em melhor concordância com o experimental. Sabe-se também que para um parente desse composto, o  $\text{YMnO}_3$ , a ordem magnética, através do *exchange splitting* também influencia no valor do *band gap* do material [41].

Para analisar os efeitos descritos no parágrafo anterior no sistema  $\text{HoMnO}_3$ , mostra-se na tabela 5 os valores do *band gap* para as quatro diferentes configurações de spin (CS-1 a CS-4) e para diferentes valores de  $U_{\text{eff}}$  (0,0 eV, 2,0 eV e 3,0 eV). O valor experimental de 1,6 eV corresponde ao previsto através de medidas de absorção óptica [16]. Esse valor equivale a energia do espectro óptico onde ocorre o primeiro pico mais proeminente. Portanto, ele não corresponde ao *band gap* eletrônico obtidos nos cálculos de estrutura de bandas que é determinado a partir da diferença de energia entre o estado de maior energia ocupado e aquele de menor energia desocupado. Também, como foi verificado na ref. [41] é esperado que o *gap* eletrônico no  $\text{HoMnO}_3$  seja menor do que o valor de 1,6 eV. Com base nessa última expectativa, julga-se que a energia de *gap* para o caso CS - 4 com  $U = 3,0$  eV seja aquela que mais se aproxima da previsão experimental.

É interessante notar que as energias de *gap* para CS-1 e CS-2 são em completo desacordo com a previsão experimental. Lembrando que foram elas as ordens magnéticas de maiores energias, isto é, menos favorável de realização. Para CS - 3, a adição do parâmetro U consegue melhorar significativamente a energia de *gap* do composto em relação ao dado experimental [16]. Dessa forma, assim como no caso do  $\text{YMnO}_3$ , nota-se uma estreita relação entre a energia de *gap* e o verdadeiro estado magnético do sistema. Essa última conclusão dificulta a comparação dos resultados da

tabela 5 com aqueles teóricos previamente publicados [14,15]. Isso porque, na ref. [14] os autores empregaram o método *frozen core*; isto é, os elétrons 4f do Ho não foram considerados com estados de valência nos cálculos. Por outro lado, na ref. [15], embora os autores tenham empregado o mesmo método de cálculo de estrutura eletrônica que o desta dissertação, não ficou claro o estado magnético simulado.

**Tabela 5** - Valores das energias de *gap* para diferentes configurações magnéticas utilizando o potencial GGA com e sem interação spin-órbita (SO) e para alguns valores de U. Onde estiver escrito “*Met.*” leia-se metálico.

Repres.	GGA	GGA+SO	GGA+SO+U	GGA+SO+U	Exper.
Magnética		(0 eV)	(2 eV)	(3 eV)	[16]
CS – 1	<i>Met.</i>	<i>Met.</i>	<i>Met.</i>	<i>Met.</i>	1,6
CS – 2	<i>Met.</i>	<i>Met.</i>	0,059	0,056	
CS – 3	0,276	0,296	0,894	1,118	
CS – 4	0,458	0,465	1,073	1,293	

## 5.4 Estrutura Eletrônica

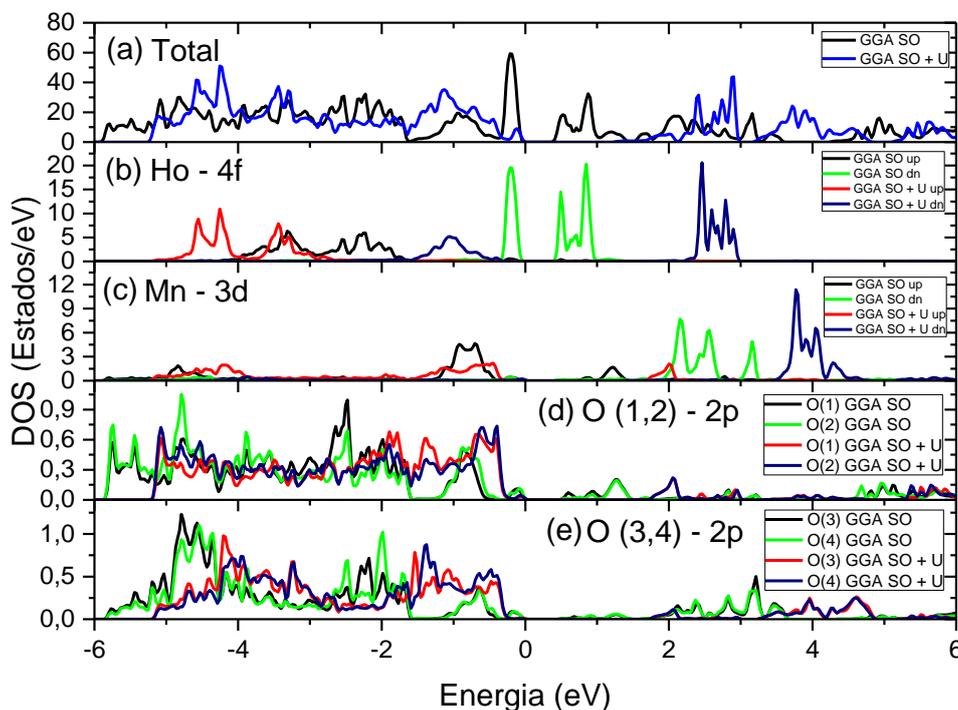
No intuito de estudar a estrutura eletrônica do material, foram realizados cálculos de densidade de estados eletrônicos total (TDOS) e parcial (PDOS) para a configuração magnética CS - 4. A motivação para tal escolha, reside no fato que, baseado nos resultados discutidos nas seções anteriores, tal estrutura possui maior estabilidade energética e seus momento magnético e energia de *gap* se ajustam mais adequadamente com os obtidos experimentalmente.

Na figura 11 são apresentados TDOS e PDOS dos estados *up* e *down*, para a estrutura CS – 4, utilizando GGA + SO e GGA + SO + U, com  $U_{\text{eff}} = 3,0$  eV. Desta maneira, é possível avaliar o efeito do termo corretivo + U na estrutura eletrônica do material. Inicialmente, foi realizada a PDOS para os estados *4f* e *5d* do Ho, *3d* do Mn e *2p* dos O's<sup>4</sup>. No entanto, notou-se que os estados *5d* do Ho possuíam pequena contribuição para a PDOS, sendo então ocultada nos resultados.

<sup>4</sup> O termo O's se refere aos quatro oxigênios, O(1), O(2), O(3) e O(4).

As densidades de estados apresentadas na figura 11, foram calculadas no intervalo de energia de - 6 eV a 6 eV, onde o zero de energia foi configurado para corresponder ao nível de Fermi. Na parte (a) da figura 11, nas regiões de energia negativas (bandas de valência) para o GGA + SO, é possível notar que as bandas se dividem em duas regiões, compreendidas entre  $[-5,9;-1,8]$  eV e  $[-1,7;0,0]$  eV, onde pode-se perceber a presença de um pico bem localizado próximo à energia de Fermi. Nas regiões de energia positiva (bandas de condução) a densidade de estados está dividida em três regiões, compreendidas em  $[0,4;1,4]$  eV,  $[1,5;3,6]$  eV e  $[4,2;6,0]$  eV.

**Figura 11** - Densidade de estados: (a) total e parciais para o (b) átomo de Ho, (c) átomo de Mn, (d) átomo de O (1,2) e (e) átomo de O (3,4), utilizando GGA + SO e GGA + SO + U, com  $U_{\text{eff}} = 3,0$  eV.



Como efeito da adição do termo corretivo  $U$ , as duas regiões de energia negativa se misturam e formam uma banda na região de valência, compreendida entre  $[-5,2;0,0]$  eV. Além disso, o pico que era bem localizado próximo à energia de Fermi tem sua intensidade diminuída e é alargado com a adição do parâmetro  $U$ . Já na banda de condução, os estados, assim como no caso do GGA+SO, são divididos em três bandas. No entanto, tais bandas são deslocadas para valores maiores de energia. Elas estão compreendidas entre  $[1,2;3,0]$  eV,  $[3,1;4,8]$  eV e  $[5,1;6,0]$  eV. Tal deslocamento revela

a abertura do *gap*, discutido na seção anterior, de 0,465 eV para 1,293 eV, utilizando GGA+SO e GGA+SO+U, com  $U_{\text{eff}} = 3,0$  eV, respectivamente.

Na parte (b), (c), (d) e (e) da figura 11 é mostrado a PDOS para o Ho, Mn e O's para os spins *up* e *down*. Comparando tais figuras com a TDOS apresentada na parte (a), é possível analisar os orbitais predominantes. Para o GGA + SO, percebe-se que os estados *4f up* do Ho com os estados *2p* dos O's predominam na banda de menor energia na região de valência. Na banda de maior energia na região de valência predominam os estados *2p* dos O's, com uma contribuição dos estados *3d up* do Mn e estados *4f dn* do Ho, que caracterizam o pico localizado próximo ao nível de Fermi.

Já na banda de condução, a região de menor energia se caracteriza pelo domínio de estados *4f dn* do Ho e pequenas contribuições do *3d up* do Mn e *2p* dos O's. Para as outras duas bandas de maior energia predominam os estados *3d dn* do Mn e *2p* dos O's.

Com a adição do termo corretivo U, percebe-se que as bandas do Ho e Mn localizadas na valência, tendem a se alargar. Quando comparados com a TDOS na parte (a), nota-se que para as regiões de menor energia prevalecem os estados hibridizados *4f up* do Ho com *2p* dos O's, tendo uma pequena contribuição dos estados *3d up* do Mn. Para regiões mais próximas do nível de Fermi, predominam os estados *2p* dos O's com uma baixa contribuição dos estados *4f dn* do Ho e *3d up* do Mn.

Na banda de condução, percebe-se que o efeito do U, consiste em deslocar as bandas para regiões de maiores energias. A região de menor energia é caracterizada pelos estados *4f dn* do Ho e *2p* dos O (3,4). A segunda banda na região de energia intermediária tem forte participação dos estados *3d dn* do Mn com menor contribuição dos estados *2p* dos O (3,4). Na última banda na região de maior energia predominam os estados *2p* dos O (1,2).

Em resumo, nota-se que a inclusão do termo corretivo de energia, U, provoca na banda de valência um alargamento das bandas formadas por estados ocupados. Na banda de condução, por sua vez, ocorre um deslocamento dos estados para regiões de maiores energias, fato que torna possível a obtenção de um *band gap* mais adequado quando comparado com o previsto experimentalmente.

As outras configurações magnéticas que resultam em um estado metálico, isto é, sem *band gap* (ver tabela 5) é decorrente da não separação dos estados *4f down* do Ho

ocupados e desocupados que predominam no topo da banda de valência e fundo da banda de condução. Portanto, o *exchange splitting* nesses estados eletrônicos são determinantes para a correta descrição do *band gap* do material.

## Capítulo 6 - Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho foi realizado um estudo teórico-computacional das propriedades eletrônicas e magnéticas da manganita multiferróica hexagonal  $\text{HoMnO}_3$ , utilizando o método FP-LAPW baseado na DFT e implementado no pacote computacional WIEN2k.

Dos cálculos para quatro diferentes configurações de spins (CS) foi possível concluir que o arranjo de spin CS – 4, apresenta maior estabilidade energética e, portanto, corresponde ao estado fundamental magnético do composto. Além disso, esse resultado é independente da inclusão da interação spin-órbita e o valor do parâmetro U. Negligenciando a não colineares dos momentos magnéticos para a sub-rede do Mn, o resultado obtido aqui neste trabalho concorda com aquele da ref. [12].

Avaliando os momentos magnéticos dos átomos constituintes, percebeu-se que para o Mn, seu valor é influenciado pelo parâmetro  $U_{\text{eff}}$  e a correspondente CS. Verificou-se que a CS – 4 é aquela que resulta em um momento magnético em melhor concordância como o resultado experimental da ref. [12]. Para o átomo de Ho, é possível notar que os momentos magnéticos não se diferem significativamente de uma representação magnética em relação a outra. Os valores dos momentos magnéticos obtidos não concordância com nenhum dos valores experimentais até então publicados. Somado a isso, constatou-se os valores para o momento magnético do Ho não diferem para os átomos Ho (1) e Ho (2).

Para a análise da energia de *gap* do composto, foram realizadas cálculos para as quatro CS utilizando variados parâmetros de  $U_{\text{eff}}$  (0,0, 2,0 e 3,0 eV) e comparado os seus resultados com o valor experimental de 1,6 eV [16]. Verificou-se que para as CS com maior valor de energia (CS – 1 e CS - 2) a energia de *gap* estão em completo desacordo com o experimental. Para as estruturas CS – 3 e CS – 4, a adição do parâmetro U consegue melhorar significativamente o valor do *gap* em relação com o experimental, tendo a melhor concordância, para CS – 4, utilizando  $U_{\text{eff}} = 3,0$  eV.

No estudo da estrutura eletrônica foi realizado o cálculo de densidade de estados total e parciais para a CS – 4, utilizando GGA + SO + U, com  $U_{\text{eff}} = 0,0$  eV e  $U_{\text{eff}} = 3,0$  eV. Nota-se que a adição do termo corretivo de energia, U, ocasiona na região de valência um alargamento das bandas formadas por estados ocupados. Na banda de

condução, por sua vez, ocorre um deslocamento dos estados para regiões de maiores energias, fato que torna possível a obtenção de um *band gap* mais adequado quando comparado com o previsto experimentalmente. Para  $U_{\text{eff}} = 3,0$ , em particular, na região de valência, percebe-se que os estados  $2p$  dos O's predominam, com pequena contribuição dos estados  $4f$  do Ho e  $3d$  do Mn. Na banda de condução, para regiões de menor energia tem-se o domínio dos estados  $4f$  do Ho com pouca contribuição dos  $2p$  dos O's. Para regiões de energia mais distantes da energia de Fermi, os estados  $3d$  do Mn predominam com contribuição dos  $2p$  dos O's.

A combinação dos resultados até aqui descritos, conduzem ao modelo de ordem magnética no composto  $\text{HoMnO}_3$  em que a sub-rede do Mn deve possuir estrutura magnética de spins frustrado e a do Ho deve possuir ordem magnética do tipo  $\Gamma_3$ , com spins arranjados na forma FM no mesmo plano e AFM inter-plano. Porém, diferentemente do que foi descrito no trabalho de Brown e Chatterji [12]. Os momentos magnéticos nos átomos de Ho são semelhantes. O nosso resultado, a princípio, pode ser compreendido com base no fato de que apesar dos átomos de Ho ocuparem sítios cristalográficos diferentes, eles são íons magnéticos com simetria local semelhantes (ver fig. 6). Por conta desse último fato, a existência de uma ordem Ferrimagnética, como a prevista na ref. [12], pode ser questionada.

Como dito antes, nessa dissertação, foi ignorada a ordem não colinear na sub-rede do Mn e, portanto, não sabemos avaliar os efeitos que ela pode causar nos resultados apresentados. Assim, tem-se como objetivo investigar tal questão através da realização de cálculos não colineares utilizando o mesmo método de cálculo (FP-LAPW), porém implementado no código computacional *Elk* [22]. Através dele, é possível designar orientações tridimensionais para o spin de cada átomo magnético da célula unitária, tornando realizável a simulação de todas as possíveis estruturas magnéticas não colineares apontadas pela literatura.

Pretende-se também elucidar questão semelhantes acerca das propriedades eletrônicas e magnéticas para outros membros dessa família  $\text{RMnO}_3$  ( $R = \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}$  e  $\text{Yb}$ ) [41,42,43,44,45,46]. Além dos cálculos de estrutura eletrônica das variadas ordens magnéticas, serão realizados cálculos das propriedades ópticas lineares (espectro de absorção óptica) e não-lineares (espectro da geração de segundo-harmônico) com o

objetivo de comparar com alguns resultados experimentais e validar os modelos de ordens magnéticas do estado fundamental obtidos.

## Referências

1. SCHMID, Hans. Multi-ferroic magnetoelectrics. **Ferroelectrics**, v. 162, n. 1, p. 317-338, 1994.
2. LORENZ, Bernd. Hexagonal manganites—(RMnO<sub>3</sub>): class (I) multiferroics with strong coupling of magnetism and ferroelectricity. **ISRN Condensed Matter Physics**, v. 2013, 2013.
3. WANG, Y.; LUO, C. W.; KOBAYASHI, T. Understanding multiferroic hexagonal manganites by static and ultrafast optical spectroscopy. **Advances in Condensed Matter Physics**, v. 2013, p. 104806, 2013.
4. SCHMID, H. Magnetic ferroelectric materials. **Bulletin of Materials Science**, v. 17, p. 1411-1414, 1994.
5. SPALDIN, N. A.; FIEBIG, M. The Renaissance of magnetoelectric multiferroics, v. 309, p. 391-392, 2005.
6. CHENG, Z. X.; WANG, X. L.; DOU, S. X.; KIMURA, H.; OZAWA, K. Improved ferroelectric properties in multiferroics *BiFeO<sub>3</sub>* thin films through *La* and *Nb* codoping. **Physical Review B**, v. 77, 2008.
7. DONG, S.; LIU, J.; Recent progress of multiferroic perovskite manganites. **Modern Physics Letters B**, v. 26, p. 1230004, 2012.
8. KOEHLER, W. C.; YAKEL, H. L.; WOLLAN, E. O.; CABLE, J. W. A note on the magnetic structures of rare earth manganese oxides. **Physics Letters**, v. 9, p. 93-95, 1964.
9. KIM, Sung Baek et al. Mössbauer studies of Fe-doped Ho Mn O<sub>3</sub>. **Journal of applied physics**, v. 99, n. 8, p. 08Q313, 2006.
10. MUNOZ, A. et al. Evolution of the magnetic structure of hexagonal HoMnO<sub>3</sub> from neutron powder diffraction data. **Chemistry of materials**, v. 13, n. 5, p. 1497-1505, 2001.
11. LONKAI, Th et al. The magnetic structures of YMnO<sub>3</sub>-d and HoMnO<sub>3</sub>. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 74, p. s843-s845, 2002.
12. BROWN, P. J.; CHATTERJI, T. Neutron diffraction and polarimetric study of the magnetic and crystal structures of HoMnO<sub>3</sub> and YMnO<sub>3</sub>. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 18, n. 44, p. 10085, 2006.

13. NANDI, S. et al. Nature of Ho magnetism in multiferroic HoMnO<sub>3</sub>. **Physical review letters**, v. 100, n. 21, p. 217201, 2008.
14. ZHONG, Chonggui et al. Spin frustration and spin–lattice coupling in multiferroic hexagonal HoMnO<sub>3</sub> investigated by the first principles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 360, p. 6-9, 2014.
15. KHAN, Banaras et al. Structural and thermoelectric properties of pure and La, Y doped HoMnO<sub>3</sub> for their use as alternative energy materials. **Computer Physics Communications**, v. 187, p. 1-7, 2015.
16. MAKHNEV, A. A.; NOMEROVANNAYA, L. V.; BALBASHOV, A. M. Anisotropy of permittivity of the hexagonal multiferroic HoMnO<sub>3</sub> in the spectral range 0.6–5.0 eV. **Physics of the Solid State**, v. 53, n. 1, p. 105-108, 2011
17. OAK, Min-Ae; LEE, Jung-Hoon; JANG, Hyun Myung. Asymmetric Ho 5 d-O 2 p hybridization as the origin of hexagonal ferroelectricity in multiferroic HoMnO<sub>3</sub>. **Physical Review B**, v. 84, n. 15, p. 153106, 2011.
18. FIEBIG, M. et al. Determination of the magnetic symmetry of hexagonal manganites by second harmonic generation. **Physical review letters**, v. 84, n. 24, p. 5620, 2000.
19. FIEBIG, M.; DEGENHARDT, C.; PISAREV, R. V. Magnetic phase diagram of HoMnO<sub>3</sub>. **Journal of applied physics**, v. 91, n. 10, p. 8867-8869, 2002.
20. YEN, F. et al. Low-temperature dielectric anomalies in HoMnO<sub>3</sub>: The complex phase diagram. **Physical Review B**, v. 71, n. 18, p. 180407, 2005.
21. PERDEW, John P. et al. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. **Physical Review Letters**, v. 100, n. 13, p. 136406, 2008.
22. DEWHURST, Kay et al. The elk FP-LAPW code. **ELK**, <http://elk.sourceforge.net>, 2016.
23. COTTENIER, Stefaan. Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction. **Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium**, v. 4, n. 0, p. 41, 2002.
24. HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Further results relating to terms of the optical spectrum. In: **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**. Cambridge University Press, 1929. p. 89.
25. FOCK, Vladimir. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. **Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei**, v. 61, n. 1, p. 126-148, 1930.

26. HOHENBERG, Pierre; KOHN, Walter. Inhomogeneous electron gas. **Physical review**, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.
27. KOHN, Walter; SHAM, Lu Jeu. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.
28. SCHWARZ, Karlheinz; BLAHA, Peter. Solid state calculations using WIEN2k. **Computational Materials Science**, v. 28, n. 2, p. 259-273, 2003
29. CAPELLE, K.; LÍBERO, Valter L. Spin-density functional theory: Some open problems and application to inhomogeneous Heisenberg models. **International journal of quantum chemistry**, v. 105, n. 6, p. 679-686, 2005
30. CEPERLEY, David M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Physical Review Letters**, v. 45, n. 7, p. 566, 1980.
31. VON BARTH, Ulf; HEDIN, Lars. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 5, n. 13, p. 1629, 1972.
32. WU, Zhigang; COHEN, Ronald E. More accurate generalized gradient approximation for solids. **Physical Review B**, v. 73, n. 23, p. 235116, 2006.
33. PERDEW, John P.; BURKE, Kieron; ERNZERHOF, Matthias. Generalized gradient approximation made simple. **Physical review letters**, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.
34. PERDEW, John P. et al. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. **Physical Review Letters**, v. 100, n. 13, p. 136406, 2008.
35. ANISIMOV, Vlasdimir I. et al. Density-functional theory and NiO photoemission spectra. **Physical Review B**, v. 48, n. 23, p. 16929, 1993.
36. CZYŻYK, M. T.; SAWATZKY, G. A. Local-density functional and on-site correlations: the electronic structure of  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  and  $\text{LaCuO}_3$ . **Physical Review B**, v. 49, n. 20, p. 14211, 1994.
37. LIECHTENSTEIN, A. I.; ANISIMOV, V. I.; ZAAANEN, J. Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. **Physical Review B**, v. 52, n. 8, p. R5467, 1995.
38. DUDAREV, S. L. et al. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+ U study. **Physical Review B**, v. 57, n. 3, p. 1505, 1998.
39. PITZER, Russell M. *Relativistic Electronic Structure Theory: Part 1, Fundamentals* Edited by Peter Schwerdtfeger (University of Auckland). Edited by P. Politzer (University of New Orleans) and ZB Maksic (Rudjer Boskovic Institute). Elsevier Science BV: Amsterdam. 2002.

40. BLUNDELL, Stephen. Magnetism in condensed matter. 2003.
41. LIMA, A. F.; LALIC, M. V. Optical absorption spectrum and electronic structure of multiferroic hexagonal YMnO<sub>3</sub> compound. **Optical Materials**, v. 64, p. 406-412, 2017.
42. FABREGES, X. et al. Magnetic order in YbMnO<sub>3</sub> studied by neutron diffraction and Mössbauer spectroscopy. **Physical Review B**, v. 78, n. 21, p. 214422, 2008.
43. FABREGES, X. et al. Spin-Lattice Coupling, Frustration, and Magnetic Order in Multiferroic R MnO<sub>3</sub>. **Physical review letters**, v. 103, n. 6, p. 067204, 2009.
44. MAKHNEV, A. A.; NOMEROVANNAYA, L. V. Anisotropy of optical properties of hexagonal RMnO<sub>3</sub> Manganites (R= Ho, Er, Tm, Yb). **The Physics of Metals and Metallography**, v. 114, n. 11, p. 910-917, 2013.
45. MEIER, D. et al. Mutual induction of magnetic 3 d and 4 f order in multiferroic hexagonal ErMnO<sub>3</sub>. **Physical Review B**, v. 86, n. 18, p. 184415, 2012.
46. WEHRENFENNIG, Ch et al. Incompatible magnetic order in multiferroic hexagonal DYmO<sub>3</sub>. **Physical Review B**, v. 82, n. 10, p. 100414, 2010.

## Anexo I - Código WIEN2k

O Código **WIEN2K** é um pacote computacional, baseado no formalismo DFT e no conjunto de bases *Full Potential – Linearized Augmented Plane Wave* (FP-LAPW), que permite o cálculo de diversas propriedades físicas de um sistema. Sua primeira versão, denominada **WIEN**, foi criada em 1990, sendo aprimorada nos anos posteriores até a versão atual. O pacote **WIEN2K** é constituído de diversos programas interligados e possui interface gráfica (**w2web**), facilitando a interação com o usuário.

O processo de utilização do código pode ser dividido em duas etapas principais: a primeira delas, corresponde aos programas de inicialização que gerarão arquivos de entradas necessários para a realização da segunda etapa, a saber, o ciclo auto consistente (SCF). Além disso, após convergido o SCF, é possível executar programas opcionais que permitem a realização de cálculos de densidade eletrônica, densidade de estados (DOS), estrutura de bandas e otimização de volume, possibilitando assim a obtenção de algumas propriedades físicas.

### 4.1 Programas de inicialização

Inicialmente é requisitado a introdução ou construção de um arquivo de entrada que especifica algumas informações, como por exemplo, parâmetros de rede, as espécies atômicas do sistema e suas determinadas posições. Após isso, os programas de inicialização são processados na seguinte sequência:

- **NN**

Esse programa calcula a distância entre cada átomo e seus primeiros vizinhos, e, além disso, avalia se ocorreu superposição das esferas atômicas. Havendo superposição, uma mensagem de erro é gerada e a especificação do raio das esferas atômicas podem ser modificadas manualmente. Ademais, o programa permite analisar se os átomos equivalentes são descritos de forma correta no arquivo de entrada.

- **SGROUP**

Esse programa utiliza o arquivo de entrada para determinar o grupo espacial da estrutura e os grupos pontuais de cada átomo não equivalente.

- **SYMMETRY**

Realiza as operações de simetria do grupo espacial determinado.

- **LSTART**

Gera as densidades eletrônica dos átomos que serão usadas no programa **DSTART**. Inicialmente é requisitado a escolha do potencial de troca e correlação a ser utilizado. As opções são: LSDA, GGA WC, GGA PBE e GGA PBEsol.

Em seguida, é necessário definir uma energia de corte que irá especificar os elétrons que constituirão o estado de valência e o estado de caroço. O programa sugere uma energia padrão de valor igual a - 6.0 Ry. No entanto, para determinados sistemas esse valor não é uma boa escolha. Sendo assim, é possível analisar nos arquivos de entrada a distribuição eletrônica de acordo com a dada energia de corte e assim avaliar a escolha adequada.

Alguns dados de entrada gerados por esses programas devem ser avaliados para cada sistema especificamente e modificados manualmente quando necessário. Um exemplo é o parâmetro dado pelo produto,  $R_{mt} \times K_{max}$ , que define o tamanho da base a ser utilizada, onde  $R_{mt}$  é o tamanho do raio das esferas *muffin-tin* e  $K_{max}$  é o raio de corte no espaço recíproco. Usualmente, para a base LAPW, usa-se valores desse parâmetro entre 6 e 10.

- **INSTGEN\_LAPW**

Nesse programa se define a orientação de spin para os átomos. Por padrão as configurações de spin de todos átomos podem ser escolhidas utilizando uma das *flags* [-**up**], [-**dn**] ou [-**nm**], que especificam spins *up*, *down* e o caso não magnético, respectivamente. É possível ainda escolher orientações de spin distintas para cada átomo utilizando a *flag* [-**ask**]. Assim, interativamente faz-se a escolha do spin *per* átomo.

- **KGEN**

Esse programa gera a rede de vetores  $\vec{k}$  na parte irredutível da zona de Brillouin (IBZ). Inicialmente é requisitado o número de pontos  $\vec{k}$  que serão utilizados nos cálculos. Isso pode ser especificado pela divisão dos vetores da célula unitária de acordo com a simetria do sistema.

- **DSTART**

Produz uma densidade de carga cristalina inicial através da superposição da densidade atômica gerada pelo programa **LSTART**. Para o caso de spin polarizado o programa gerará separadamente a densidade de carga com spin *up* e a com spin *down*.

Além destes, existem ainda alguns outros programas de inicialização opcionais, dentre os quais podemos citar:

- **INITSO\_LAPW**

Esse programa auxilia na inicialização de cálculos para o acoplamento Spin-Órbita (SOC). Os dados de entrada serão usados no programa **LAPWSO**. A sua utilização pode alterar a simetria da estrutura ou transformar átomos equivalentes em não equivalentes.

Após terminado a execução de todos os programas principais de inicialização, os dados de entrada necessários estarão gerados e o ciclo auto consistente (SCF) pode ser executado.

## 4.2 Programas do SCF

Antes de rodar o ciclo auto consistente, o usuário poderá optar pelos critérios de convergência que irá adotar. Isso poderá ser feito utilizando a interface gráfica **w2web** ou via terminal. Os programas executados nessa etapa do cálculo são:

- **LAPW0**

Ele utiliza a densidade de carga ou de spin (para o caso de spin polarizado) gerada pelo **DSTART** para construir o potencial total, dado pela soma do potencial coulombiano e o potencial de troca e correlação.

- **LAPW1**

Esse programa constrói a matriz hamiltoniano e a matriz *overlap*, e através do processo de diagonalização encontra os autovalores e autovetores do conjunto. A diagonalização das matrizes é a parte que demanda o maior custo computacional no SCF.

- **LAPWSO**

Esse programa é opcional e só será executado para o caso em que se quer incluir interação Spin Órbita. Esse recurso é invocado utilizando a *flag* [- **so**] no script de execução do cálculo SCF. Ele calcula os autovalores e autovetores utilizando as funções de onda escalar-relativísticas fornecidas pelo **LAPW1**.

- **LAPW2**

Determina a energia de Fermi e calcula a nova densidade eletrônica da estrutura realizando a integração para todos os estados ocupados e para todos os pontos  $\vec{k}$  na primeira zona de Brillouin.

- **LCORE**

Ele calcula os estados de caroço para a parte esférica do potencial, as densidades de carga dos elétrons de caroço e as suas contribuições para as forças atômicas.

- **MIXER**

Nesse programa as densidades de carga de saída são misturas com as densidades de entrada (geradas pelos processos de inicialização) para gerar uma nova densidade eletrônica que será utilizada no próximo ciclo iterativo. Esse procedimento se repete até que os critérios de convergência pré-estabelecidos pelo usuário sejam alcançados. Ver figura 4.1.

Uma vez convergido os cálculos, as equações de Kohn-Sham foram solucionadas e a densidade eletrônica do estado fundamental foi obtida para o sistema. Sendo assim, é possível, através dela, obter diversas propriedades de estrutura eletrônica, magnética e óptica.

**Figura 12** - Fluxograma dos principais programas do WIEN2K.

