

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

AILSON TAVARES DE MELO

**ESTUDO DE PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DA FERRITA
MULTIFERRÓICA HEXAGONAL LuFeO_3 ATRAVÉS DE
CÁLCULOS BASEADOS NA TEORIA DO FUNCIONAL DA
DENSIDADE**

São Cristóvão - SE
2018

AILSON TAVARES DE MELO

**ESTUDO DE PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DA FERRITA
MULTIFERRÓICA HEXAGONAL LuFeO_3 ATRAVÉS DE
CÁLCULOS BASEADOS NA TEORIA DO FUNCIONAL DA
DENSIDADE**

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: Profº Dr. Adilmo Francisco de Lima

São Cristóvão - SE
2018

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por tudo;

Ao Profº Dr. Adilmo Francisco de Lima pela dedicação e paciência na orientação deste trabalho;

A toda minha família pelo apoio e dedicação;

A minha esposa Tais pelo amor, compreensão, companheirismo e incentivo, indispensáveis na realização deste trabalho;

A CAPES pelo apoio financeiro;

Ao LCAD/UFS e ao CENAPAD/SP pelo suporte computacional.

RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo teórico e computacional de propriedades eletrônicas e magnéticas da ferrita multiferrítica hexagonal LuFeO_3 (h- LuFeO_3). Foi utilizado o método de cálculo de estrutura eletrônica denominado de *Full Potential Linearized Augmented Plane Wave* (FPLAPW) que é baseado na DFT e implementado no código computacional Elk. Os cálculos foram realizados com a estrutura ferroelétrica do h- LuFeO_3 . Primeiro, foram simuladas as estruturas magnéticas colineares do tipo ferromagnética (FM), antiferromagnética do tipo A (A-AFM) e do tipo G (G-AFM). Os efeitos de troca e correlação eletrônica foram tratados pela aproximação LSDA. A interação spin-órbita foi considerada. Os cálculos mostraram que a configuração de spin G-AFM é a de menor energia em relação às três colineares simuladas (FM, A-AFM e G-AFM). Este resultado está em concordância com aqueles previamente publicados. Diante desse fato, foram avaliados os diferentes métodos $+U_{\text{eff}}$ (*around mean field* (AMF), *fully localized limit* (FLL) e o da interpolação (INT)) na base da configuração de spin do tipo G-AFM. Foi encontrado que o método INT é o mais apropriado para tratar as correções de dupla contagem em métodos $+U_{\text{eff}}$ para o composto h- LuFeO_3 . Na segunda etapa dos cálculos deste trabalho, foram simuladas as estruturas magnéticas não colineares Γ_1 , Γ_2 , Γ_3 , Γ_4 e $\Gamma_1 + \Gamma_2$. Essas são as possíveis candidatas a serem a do estado fundamental do h- LuFeO_3 , apontadas pela literatura experimental. Os efeitos de troca e correlação eletrônica foram tratados pela LSDA. Foi incluída a interação spin-órbita em todas as estruturas magnéticas simuladas. Verificou-se que essa interação é a responsável pelo *canting* dos momentos magnéticos nas estruturas (Γ_2 , Γ_3 e $\Gamma_1 + \Gamma_2$) que por simetria ele é permitido. Os resultados dos cálculos mostraram que Γ_4 é a configuração de spin de mais baixa energia. A análise das densidades de estados total e parcial revelaram que os estados 3d do Fe são hibridizados com os 2p dos O's e predominam no topo da banda de valência e fundo da banda de condução do material. Não foi verificada nenhuma diferença significativa entre a densidade de estados no cálculo G-AFM e do tipo Γ_4 , resultado da frustração magnética do sistema. Verificou-se que existe dependência da energia de *gap* do material com a configuração magnética simulada, além da dependência com o funcional de troca e correlação eletrônico empregado.

ABSTRACT

In this work was performed a theoretical study on the electronic and magnetic properties of hexagonal ferrites LuFeO_3 (h- LuFeO_3). Was employed the Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FPLAPW) electronic structure calculation method, based on the density functional theory (DFT) and implemented in Elk code. The calculations were performed with experimental ferroelectric h- LuFeO_3 structure. First, we simulated the collinear magnetic spin configurations as ferromagnetic (FM) and the antiferromagnetic of type A (A-AFM) and of type G (G-AFM). The electronic exchange and correlation effects was treated by LSDA approach and was accounted the spin-orbit coupling (SOC). The G-AFM state was found to be the ground state between later three collinear magnetic structures simulated (FM, A-AFM and G-AFM). This result is in agreement with that previously published. Based on this ground state magnetic structure, we analyzed which is the best $+U_{\text{eff}}$ method (around mean field (AMF), fully-localized limit (FLL) and of the interpolation (INT)) to be applied to our system. The INT method was found as more appropriated to treat the double counting correction in $+U_{\text{eff}}$ method for the h- LuFeO_3 system. As a second step of calculation in this work were simulated the $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4$ e $\Gamma_1 + \Gamma_2$ non-collinear magnetic structures that have been pointed in the literature as the ground state of h- LuFeO_3 . The electronic XC effects were treated by LSDA approach and was accounted the SOC. The latter was responsible for canting of the spin moment in magnetic structures that this feature is allowed by symmetry (Γ_2, Γ_3 , e $\Gamma_1 + \Gamma_2$). The Γ_4 spin configuration should be the ground state by our DFT- LSDA+SOC calculations. The total and partial density of states revealed that Fe 3d and O 2p states are strongly hybridized in the top of valence band and bottom of the conduction band in h- LuFeO_3 compound. Was not found significate difference between the electronic structure of G-AFM and Γ_4 states. This conclusion is result of higher degree of magnetic frustration of the studied system. Was verified that the band gap energy is dependent on spin configuration, besides of dependence with the electronic XC scheme employed.

LISTA DE SIGLAS

A-AFM	Antiferromagnética do tipo A
AMF	<i>Around Mean Field</i>
APW	<i>Augmented Plane Wave</i>
DC	<i>Double Counting</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
FLL	<i>Fully Localized Limit</i>
FM	Ferromagnética
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
INT	Método da Interpolação
LAPW	<i>Linear Augmented Plane Wave</i>
LDA	<i>Local Density Approximation</i>
LSDA	<i>Local Spin Density Approximation</i>
MT	<i>Muffin-tin</i>
PAW	<i>Projector Augmented Wave</i>
PDOS	<i>Partial Density of States</i>
TDOS	<i>Total Density of States</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Metodologia DFT.....	1
1.2 Ferrita Multiferróica Hexagonal LuFeO₃.....	3
1.3 Objetivos.....	7
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	8
2.1 Problema Quântico de Muitos Corpos Interagentes.....	8
2.2 Teoria do Funcional da Densidade.....	9
2.2.1 Teoremas de Hohenberg e Konh.....	9
2.2.2 Equações de Khom e Sham.....	10
2.3 Aproximações para o Funcional de Troca e Correlação Eletrônico.....	15
2.3.1 O Método LDA +U_{eff}.....	17
2.4 Polarização de Spin na DFT.....	18
2.4.1 Magnetismo não Colinear.....	20
2.5 Funções de Base e o Método (L)APW.....	21
2.6 Efeitos Relativísticos.....	25
3 DETALHES DOS CÁLCULOS.....	27
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	32
4.1 Propriedades magnéticas e eletrônicas do h-LuFeO₃ com ordenação magnética colinear na sub-rede do Fe.....	32
4.2 Propriedades magnéticas e eletrônicas do h-LuFeO₃ com ordenação magnética não colinear na sub-rede do Fe.....	37

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	43
REFERÊNCIAS.....	45

1 INTRODUÇÃO

1.1 Metodologia DFT

Parte das pesquisas em física da matéria condensada e em física computacional é direcionada para resolver o então chamado problema de muitos corpos interagentes [1]. Para sistemas interagentes com mais do que duas partículas, não é possível chegar às soluções exatas por meio de métodos analíticos. Métodos computacionais, no entanto, podem ser usados para produzir soluções aproximadas. Neste sentido, foram desenvolvidas várias teorias com as quais sistemas eletrônicos contendo muitos corpos interagentes pudessem ser resolvidos e que, posteriormente, foram implementadas em códigos de computadores.

Uma das teorias utilizada por pesquisadores para solucionar o problema de muitas partículas interagentes é a Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory* – DFT). A DFT se baseia em dois teoremas fundamentais provados por Hohenberg e Kohn [2] e por um conjunto de equações de Kohn e Sham [3]. A DFT é uma teoria que transforma o problema de muitos corpos interagentes em um problema de um único corpo que se move num potencial efetivo, e utiliza a densidade eletrônica como variável fundamental.

A DFT inclui efeitos de troca e correlação eletrônica de forma aproximada. Portanto, a forma da energia de troca e correlação e o potencial relacionado são cruciais para a qualidade dos cálculos em DFT [4]. A primeira geração de resultados de estrutura eletrônica dos sólidos com ênfase em DFT foi obtida usando os funcionais baseados no gás eletrônico homogêneo, ou seja, na aproximação da densidade local (LDA). Em seguida, as correções envolvendo o gradiente da densidade eletrônica tornaram-se disponíveis na forma das aproximações do gradiente generalizado (GGA). Anos mais tarde, desenvolveram-se tratamentos mais sofisticados para o tratamento de sistemas fortemente correlacionados, como LDA (GGA) + U_{eff} [5].

O método LDA + U_{eff} leva em consideração a dependência orbital das interações de correlação e troca que está ausente na LDA [6]. O $U_{\text{eff}} = U - J$ é o termo de repulsão de Hubbard, enquanto que U e J são o termo de coulomb intra-atômico e a constante de troca, respectivamente. Quando aplicado aos compostos que contêm metais de transição e terras-raras, o LDA + U_{eff} apresenta uma melhoria significativa em comparação com a LDA para propriedades do estado fundamental como energias de *gap*, momentos magnéticos e constantes de troca interatômicas.

Um obstáculo importante na abordagem LDA + U_{eff} é que a interação elétron-elétron já incluída no potencial LDA, será levada em conta novamente. Esse problema na literatura é conhecido como termo de dupla contagem (do inglês *Double Counting* - DC). Dessa forma, existem diferentes métodos LDA+ U_{eff} que podem ser diferenciados pela forma como se considera as correções de DC nomeados de *Fully Localized Limit* (FLL) [7], para sistemas fortemente correlacionados, *Around Mean Field* (AMF) [8], para sistemas fracamente correlacionados, e a interpolação (INT) entre os dois (para sistemas moderadamente correlacionados) [9].

Existem vários métodos de cálculos baseados em DFT, entre os mais usados são: pseudopotencial (PP), *Projector Augmented Wave* (PAW), *Full Potential Linear Augmented Plane Waves* (FPLAPW) e *Linear Muffi-Tin Orbital* (LMTO). Todos eles representam técnicas de primeiros princípios para o cálculo autoconsistente da estrutura eletrônica e outras propriedades do estado fundamental dos sólidos. Esses métodos são utilizados na prática através de códigos computacionais (por exemplo: WIEN2k [10], Elk [11], SIESTA[12], VASP [13] etc.).

Com esses métodos de cálculos baseados em DFT e a escolha adequada do funcional de troca e correlação eletrônico, é possível obter diversas propriedades do estado fundamental dos sólidos com boa precisão quando comparados com os resultados experimentais. Dessa forma, estudar-se-á, nesta dissertação, as propriedades eletrônicas e magnéticas da ferrita multiferrítica hexagonal LuFeO_3 (h- LuFeO_3) na sua fase ferroelétrica que tem ganhado bastante destaque na literatura especializada.

1.2 Ferrita Multiferróica Hexagonal LuFeO₃

Os materiais que combinam duas ou mais propriedades ferroicas como ferromagnetismo (antiferromagnetismo), ferroeletricidade ou ferroelasticidade em uma mesma fase cristalina são chamados de materiais multiferróicos [14,15]. Esses materiais oferecem enormes vantagens em aplicações em eletrônica, *spintrônica* e dispositivos para redução do consumo de energia. Além disso, pouco se conhece acerca dos mecanismos microscópicos que dão origem ao acoplamento dessas propriedades [16]. As ferritas hexagonais (h-RFeO₃, R = Sc, Y, Ho-Lu) foram recentemente encontrados como uma classe de materiais multiferróicos [17,18,19]. Em particular, é sugerido por experiências que h-LuFeO₃ pode ser tanto ferroelétrico quanto antiferromagnético à temperatura ambiente, indicando um potencial de aplicação importante.

A estrutura cristalina do h-LuFeO₃ à temperatura de 300 K é esquematicamente mostrada na Fig. 1(a). A estrutura hexagonal contém dois átomos de Lu cristalograficamente inequivalentes nomeados como Lu1 e Lu2. Os átomos de Lu estão rodeados por oito átomos de O (não mostrado na figura). Os átomos de Fe estão centrados em camadas de bipirâmides trigonais (FeO₅), ver fig 1(a) e 1(b). Nessa estrutura local, átomos de oxigênios formam um plano basal (um O3 e dois átomos O4). Nos vértices da bipirâmide ao longo do eixo c, ocupam os átomos O1 e O2, como mostra a Fig. 1(b).

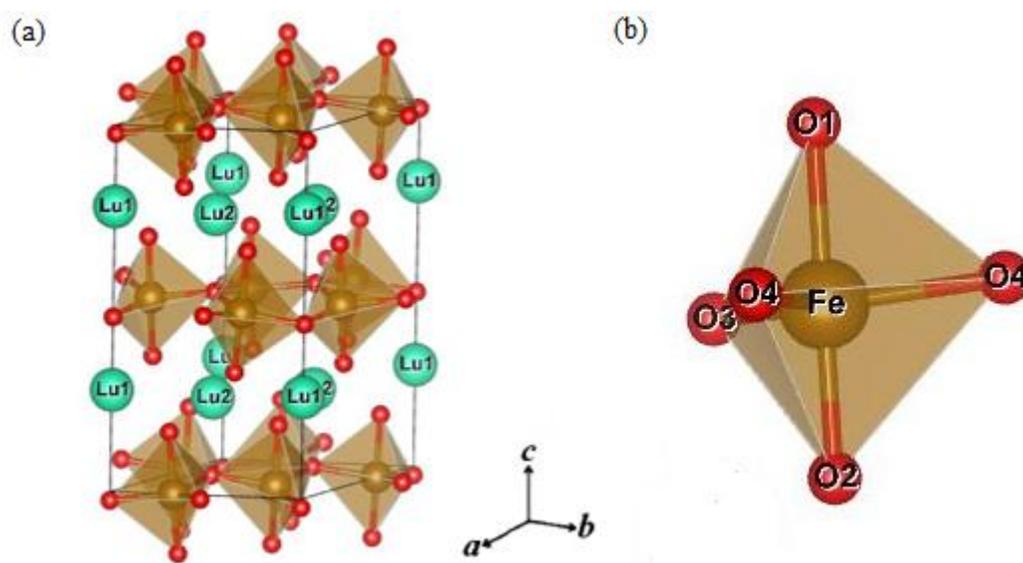


Figura 1: (a) Estrutura cristalina do h-LuFeO₃ à T=300K. (b) Bipirâmide trigonal FeO₅.

A temperatura de transição da fase ferroelétrica para a paraelétrica no h-LuFeO₃ ocorre acima de 1000 K [20-22]. Essa transição resulta em uma mudança de fase estrutural no material que vai da ferroelétrica (grupo espacial cristalográfico $P6_3cm$) para a paraelétrica (grupo espacial cristalográfico $P6_3/mmc$). Diferente da temperatura de transição ferroelétrico-paraelétrica que parece ser bem estabelecida, a temperatura de transição magnética e a ordem magnética não-colinear no h-LuFeO₃ ainda está em discussão na literatura [20-23]. A Figura 2 resume as possíveis estruturas magnéticas do h-LuFeO₃ que podem ser teoricamente deduzidas do grupo espacial $P6_3cm$. Sendo $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4$ e as somas $\Gamma_1 + \Gamma_2$ e $\Gamma_3 + \Gamma_4$ a simbologia utilizada para as representações irreduzíveis unidimensionais do grupo espacial cristalográfico $P6_3cm$ [24,25]. As representações irreduzíveis que permitem uma componente ferromagnética resultante ao longo do eixo c são a Γ_2 e a mistura $\Gamma_1 + \Gamma_2$.

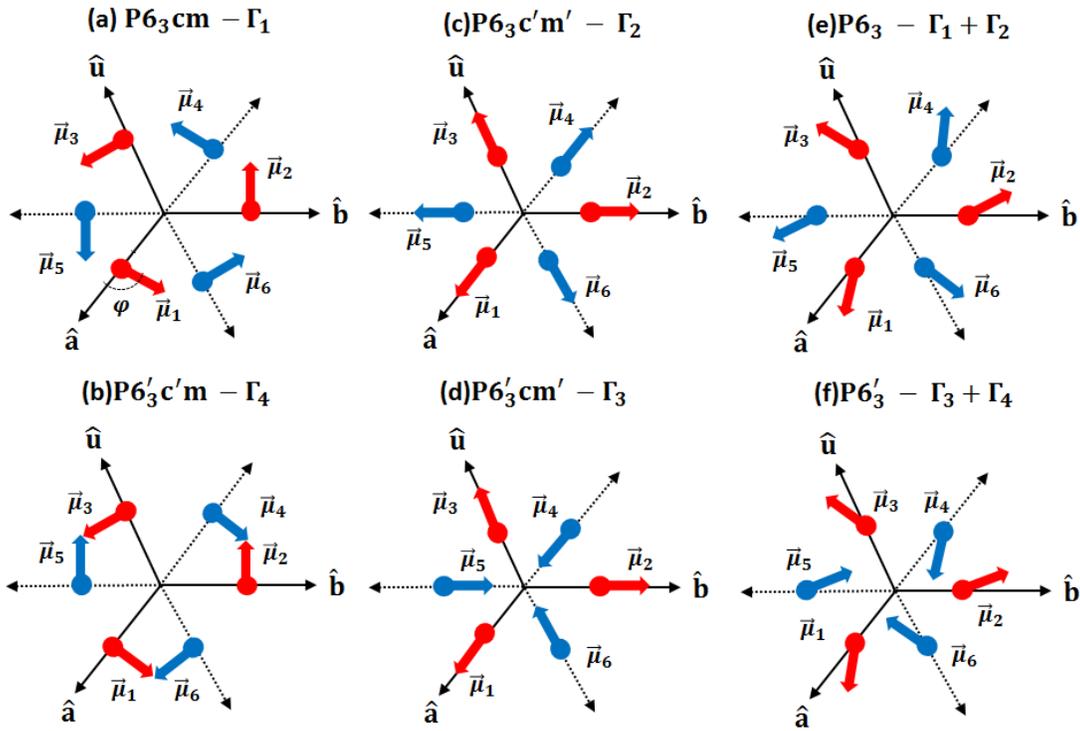


Figura 2: Representação esquemática das possíveis estruturas magnéticas do h-LuFeO₃.

Na Fig. 2 \hat{a} e \hat{b} são os vetores unitários dos eixos da célula hexagonal, e $\hat{u} = -(\hat{a} + \hat{b})$. As setas vermelhas e azuis indicam as direções dos spins do Fe que estão localizados no plano a-b adjacente da célula unitária hexagonal, separado por $c/2$ ao longo do eixo c . As estruturas magnéticas (c) - (f) admitem componente zero do momento de spin ao longo do eixo c , que não está representada na figura. $\varphi = 90^\circ$ para as estruturas (a) e (b), $\varphi = 0^\circ$ para (c) e (d) e $0^\circ < \varphi < 90^\circ$ para (e) e (f). Nos dois últimos casos, que pertencem à representação mista irredutível $\Gamma_1 + \Gamma_2$ e $\Gamma_3 + \Gamma_4$, um estudo experimental determinou que $\varphi \sim 15^\circ$ [20].

Segundo Wang *et al* [21] a estrutura magnética do h-LuFeO₃ assume a forma Γ_2 misturada com Γ_1 em $T < T_R$ e Γ_4 em $T_R < T < T_N$ (onde $T_R=130$ K e $T_N=440$ K). Disseler *et al* [20], porém, verificaram que a estrutura magnética ocorre apenas abaixo de 155 K sendo ela a $\Gamma_1 + \Gamma_2$. Recentemente, Lin *et al* [23] usando difração de raio-x constataram que as caracterizações magnéticas no sistema Lu_{1-x}Sc_xFeO₃ (com $x = 0,5$) demonstram uma anomalia magnética (provável ordem antiferromagnética) acima de 425 K, seguido de transições magnéticas em baixas temperaturas (~ 172 K). Confirmando o antiferromagnetismo a altas temperaturas encontrado por Wang *et al* [21].

Alguns trabalhos utilizando métodos baseados em DFT também tem procurado responder qual o estado fundamental magnético do h-LuFeO₃. A citar, Das *et al* [26] empregaram o método PAW, implementado no código computacional VASP, e a GGA-PBE+U_{eff} com um valor de U_{eff} de 3,55 eV. Foram simuladas todas as estruturas magnéticas mostradas na figura 2. Os cálculos mostram que Γ_2 e $\Gamma_1 + \Gamma_2$ são as configurações mais estáveis com uma pequena diferença de energia entre elas (apenas 0,02 meV), sendo a configuração Γ_2 a de mais baixa energia. Porém, verifica-se pela pequena diferença de energia entre as configurações Γ_2 e $\Gamma_1 + \Gamma_2$ levam a situação de estados magnéticos degenerados.

Lin *et al* [23] utilizando a mesma metodologia de cálculo do último trabalho [26], simularam três configurações de spin sendo duas delas colineares (ferromagnética (FM - $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$) e antiferromagnética do tipo A (A-AFM - $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow$), e outra não colinear nomeada de Y-AFM (análoga a Γ_2). Como resultado ele obteve o Y-AFM sendo a configuração de

mais baixa energia, resultado que concorda com os fatos experimentais de que o ordenamento de spin do h-LuFeO₃ é não colinear.

Com relação à estrutura eletrônica do h-LuFeO₃, também há um debate na literatura quanto a sua energia de *gap* [17,27,28]. Wang *et al* [17] utilizaram absorção de raio-x e espectroscopia óptica para investigar as propriedades eletrônicas do h-LuFeO₃. Do espectro de absorção óptica foi extraído um *band gap* direto de 2,0 eV. Eles também realizaram cálculos de estrutura eletrônica baseados em DFT-PAW-PBEsol+U_{eff} com um valor de U_{eff} de 4,61 eV aplicado nos estados eletrônicos 3d do Fe. A estrutura magnética simulada nesse caso foi do tipo A-AFM. Os resultados teóricos apresentaram um *gap* de 1,35 eV, o qual é subestimado em relação ao resultado experimental.

Holinsworth *et al* [27] reuniram espectroscopia de absorção óptica, dicroísmo circular magnético e fotocondutividade para revelar a estrutura eletrônica do h-LuFeO₃. Eles identificaram facilmente um *gap* direto de 2,0 eV, consistente com o trabalho anterior [17]. Mas o espectro também exibe absorção óptica abaixo de 2,0 eV. Essas bandas de absorção óptica foram anteriormente atribuídas por Wang *et al* [17] como sendo de impurezas na matriz cristalina e reflexões múltiplas. Entretanto, Holinsworth *et al* [27] descartou essas possibilidades em seu espectro e identificou um *gap* direto em 1,1 eV para o h-LuFeO₃. Eles também realizaram um estudo teórico baseado em DFT utilizando como método o FPLAPW, implementado no WIEN2k. Consideraram como potencial de troca e correlação o GGA+U_{eff}, com U_{eff} = 3,55 eV. Foi calculada a densidade de estados de uma estrutura AFM colinear que não foi dito ser do tipo A-AFM ou G-AFM. Os resultados mostraram um *band gap* de 1,0 eV, concordando com o segundo resultado experimental [27], mas discordando do primeiro [17].

Recentemente Ridzwan *et al* [28] realizaram um trabalho teórico baseado em DFT utilizando pseudopotenciais como método de cálculo da estrutura eletrônica implementado no código computacional CASTEP com o objetivo de investigar as propriedades estruturais, eletrônicas e óticas do h-LuFeO₃. O potencial de troca e correlação usando no cálculo foi o LDA+U_{eff}, com U_{eff} = 3,0 eV. Foram computadas quatro configurações de spin colineares, sendo três antiferromagnéticas (A-AFM, C-AFM - ↓↑↓↑↑ e G-AFM - ↑↓↑↓↑↓), e uma ferromagnética. Os cálculos mostraram que a configuração de spin G-AFM

é a de menor energia, diante desse fato eles calcularam a estrutura de bandas que revelou um *gap* direto de 0,54 eV subestimado em relação aos dois últimos resultados experimentais [17,27].

1.3 Objetivos

O primeiro objetivo desta dissertação é inicialmente descrever o formalismos da DFT, do método (L)APW e dos funcionais de troca e correlação eletrônica LDA, GGA e LDA(GGA)+ U_{eff} . Por fim, aplicar a metodologia descrita anteriormente para estudar as propriedades eletrônicas e magnéticas da h-LuFeO_3 . Especificamente, pretende-se:

1. Simular as estruturas magnéticas colineares (FM, A-AFM e G-AFM) para comparar os resultados obtidos com os da literatura;
2. Avaliar o método + U_{eff} mais apropriado para ser empregado nos cálculos de estruturas magnéticas não-colineares;
3. Simular as diferentes configurações magnéticas não-colineares e determinar o estado fundamental magnético do composto.
4. Verificar a influência de diferentes valores de U_{eff} nas energias totais, nos momentos magnéticos e na energia de gap do h-LuFeO_3 .

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Problema Quântico de Muitos Corpos Interagentes

Um sólido é uma coleção de partículas pesadas, carregadas positivamente (núcleos) e partículas mais leves, carregadas negativamente (elétrons) interagindo eletromagneticamente. Este problema de muitos corpos interagentes deve ser resolvido utilizando-se o formalismo da mecânica quântica [29]. O hamiltoniano, não relativístico, desse sistema de muitas partículas interagentes é dado por:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}, \quad (2.1)$$

onde \vec{R}_i são as posições dos núcleos, de massa M_i , e os elétrons, de massa m_e , estão situados nas posições \vec{r}_i . Sendo o primeiro termo a energia cinética dos núcleos, o segundo termo a energia cinética dos elétrons e os três últimos termos descrevem a interação coulombiana núcleo-elétron, elétron-elétron e núcleo-núcleo respectivamente.

O problema acima é impossível de ser resolvida exatamente, entre outros motivos, devido ao acoplamento do movimento eletrônico ao movimento nuclear que tornam as equações extremamente difíceis de serem resolvidas e, também, devido à impossibilidade de descrever exatamente as interações repulsivas elétron-elétron. Assim, para diminuir a complexidade do problema, torna-se necessário adotar algumas aproximações.

A primeira simplificação que pode ser usada na equação (2.1) é a aproximação de Born-Oppenheimer (ou adiabática) que se baseia no fato de que os núcleos são muito mais pesados e, portanto, muito mais lentos do que os elétrons [30]. Dessa forma, para uma determinada configuração nuclear fixa os elétrons estariam em equilíbrio com os núcleos. Assim, assume-se que o movimento nuclear está “congelado” e que os elétrons se movem num potencial criado pelos núcleos nessa configuração. Como resultado considera-se nula a energia cinética dos núcleos e, assim, a interação entre os núcleos se torna uma interação estática levando a um valor constante para o último termo da equação (2.1), que se reduz a:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext}, \quad (2.2)$$

onde \hat{T} é a energia cinética dos elétrons, \hat{V} é a energia potencial devido à interação elétron-elétron e \hat{V}_{ext} é a energia potencial sobre os elétrons que se movem no potencial criado pelos núcleos.

É importante notar que os dois primeiros termos à direita da equação (2.2) são independentes da espécie particular do sistema eletrônico que esteja sendo estudado. Eles são, portanto, universais para qualquer tipo de sólido. As informações específicas do sistema estão inteiramente contidas no \hat{V}_{ext} .

O hamiltoniano eletrônico da eq. (2.2) ainda é de difícil solução e entre os métodos mais usados atualmente para torná-lo tratável computacionalmente estão os métodos baseados na teoria do funcional da densidade.

2.2 Teoria do Funcional da Densidade

Na DFT, a ideia básica é que todas as quantidades físicas mensuráveis podem ser consideradas como funcionais da densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$, ao invés de considerar a função de onda, reduzindo significativamente a dimensionalidade do problema. A vantagem está no fato de que a densidade eletrônica depende somente de três variáveis espaciais. Por causa disso, ela é uma quantidade mais simples de ser tratada matematicamente e menos abstrata do que a função de onda do sistema, que é uma função de coordenadas de todos os átomos do sistema.

2.2.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

A DFT foi formalmente estabelecida em 1964 devido aos dois teoremas de Hohenberg e Kohn [2]. O primeiro afirma que existe correspondência unívoca entre a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho(\vec{r})$ de um sistema de muitos elétrons e o potencial externo V_{ext} [29]. Como consequência imediata, o valor esperado de qualquer observável \hat{O} é funcional único de $\rho(\vec{r})$, isto é:

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

O segundo teorema estabelece uma importante propriedade do funcional da densidade: para uma dada densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ pode-se definir o funcional energia total, $E_{V_{ext}}[\rho]$, que será mínimo quando $\rho(\vec{r})$ for a densidade correta do estado fundamental do sistema em um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ [29]. De acordo com a equação (2.3), se o operador \hat{O} for o hamiltoniano \hat{H} , então o funcional energia total do estado fundamental é da forma:

$$\begin{aligned} E_{V_{ext}}[\rho] &= \underbrace{\langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle}_{F_{HK}[\rho]} + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \\ E_{V_{ext}}[\rho] &= F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}, \end{aligned} \quad (2.4)$$

onde $F_{HK}[\rho]$ é um funcional desconhecido da densidade eletrônica, universal e não depende do potencial externo [29]. Verifica-se que o segundo teorema de Hohenberg-Kohn permite usar o princípio variacional para encontrar a densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$, do estado fundamental. Porém, ainda é preciso conhecer a forma explícita do funcional de Hohenberg-Kohn $F_{HK}[\rho]$.

2.2.2 Equações de Kohn e Sham

As equações de Kohn e Sham [3], publicadas em 1965, transformam a DFT em uma ferramenta prática. Com elas pode-se obter a densidade do estado fundamental e desta os observáveis físicos. O funcional de Hohenberg-Kohn é escrito da seguinte forma [31]:

$$F_{HK}[\rho] = \frac{e^2}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + T_0[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.5)$$

o primeiro termo corresponde à repulsão coulombiana dos elétrons (termo de Hartree $-V_H$) e o segundo, a energia cinética de um sistema eletrônico não interagente. A DFT seria uma teoria exata até este ponto, porém a parte da energia cinética do sistema de elétrons interagentes está contido no desconhecido funcional energia de troca e correlação (último termo). Substituindo (2.5) em (2.4), o $E_{V_{ext}}[\rho]$ torna-se:

$$E_{V_{ext}}[\rho] = V_H + T_0[\rho] + E_{xc}[\rho] + V_{ext}. \quad (2.6)$$

O segundo teorema de Hohenberg e Kohn torna possível o uso do princípio variacional para encontrar a energia no estado fundamental. Assim, para que a energia seja minimizada, ela deve satisfazer a equação variacional:

$$\delta(E_{V_{ext}}[\rho]) = 0, \quad (2.7)$$

sujeita ao vínculo do número total de elétrons

$$N = \int d\vec{r}\rho(\vec{r}), \quad (2.8)$$

ou seja, deve-se resolver a equação:

$$\frac{\delta}{\delta\rho(\vec{r})}[E[\rho] - \mu(\int d\vec{r}\rho(\vec{r}) - N)] = 0 \quad (2.9)$$

onde μ é o multiplicador de Lagrange. Resolvendo a equação (2.9), para o sistema interagente e depois para um sistema de partículas que não interagem na presença de um potencial efetivo, $V_{ef}(\vec{r})$, e comparando os dois resultados obtidos, notam-se que elas terão a mesma solução se $V_{ef}(\vec{r})$ for expresso como segue:

$$V_{ef}(\vec{r}) = v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}), \quad (2.10)$$

em que $v_H(\vec{r}) = \frac{\delta V_H[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})}$ é o potencial de Hartree e $v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})}$ é o potencial de troca e correlação.

Conclui-se que é possível calcular a densidade $\rho(\vec{r})$ de um sistema de muitos corpos interagentes em um potencial $V_{ext}(\vec{r})$, resolvendo as equações de uma partícula de um sistema não interagente sujeito ao $V_{ef}(\vec{r})$.

A analogia com o sistema de elétrons não interagente só foi possível graças à transformação escolhida para o termo de energia cinética, isto é, devido à transferência dos

efeitos de muitos corpos para o potencial de troca e correlação. O hamiltoniano desse sistema fictício é:

$$H_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\vec{\nabla}^2 + V_{ef}(\vec{r}), \quad (2.11)$$

conhecido como hamiltoniano de Kohn e Sham.

Encontrando os autovalores e autovetores do hamiltoniano de Kohn e Sham, H_{KS} , pode-se obter a densidade eletrônica do estado fundamental, $\rho(\vec{r})$. Isso pode ser feito resolvendo as equações do tipo Schroedinger:

$$\left[-\frac{1\hbar^2}{2m_e}\vec{\nabla}^2 + V_{ef}(\vec{r})\right]\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}), \quad (2.12)$$

Para calcular:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.13)$$

onde a soma é sobre todos os estados ocupados com os menores autovalores ε_i . As equações acima são denominadas equações de Kohn e Sham e as funções $\phi_i(\vec{r})$, são conhecidas como orbitais de Kohn e Sham. Estamos cientes de que as “funções de onda de partículas fictícias” ϕ_i não são funções de onda de elétrons! É uma descrição matemática de “quase partículas”, sem um sentido físico direto. Também as energias das “partículas fictícias” ε_i não são energias dos elétrons. Apesar disso, de forma geral, é aceito que a densidade destas “quase partículas” é a verdadeira densidade eletrônica [29].

Nas equações de Kohn e Sham, o potencial efetivo depende da densidade, $\rho(\vec{r})$, a qual depende de $\phi_i(\vec{r})$ que deverão ser encontradas. Esse é um problema que pode ser resolvido utilizando-se o procedimento autoconsistente (ver figura 3). Este procedimento tem início partindo-se de uma densidade eletrônica inicial ρ_0 com a qual se obtém o potencial construindo-se o hamiltoniano de Kohn e Sham, H_{KS1} . Então resolvemos o problema de autovalores e autovetores gerando um conjunto de autofunções, ϕ_1 , das quais a nova densidade ρ_1 é obtida. Provavelmente, esta densidade será diferente da inicial ρ_0 .

Uma mistura adequada desta nova densidade ρ_1 com a antiga ρ_0 é usada para construir o próximo hamiltoniano H_{KS2} , que resultará na próxima densidade ρ_2 e assim por diante. Este procedimento é repetido até que as densidades obtidas em dois ciclos consecutivos sejam iguais, dentro de um critério previamente estabelecido. Quando essa condição for atingida, temos de acordo com o segundo teorema de Hohenberg e Kohn, que esta é a densidade de carga que minimiza a energia e conseqüentemente o problema estará resolvido.

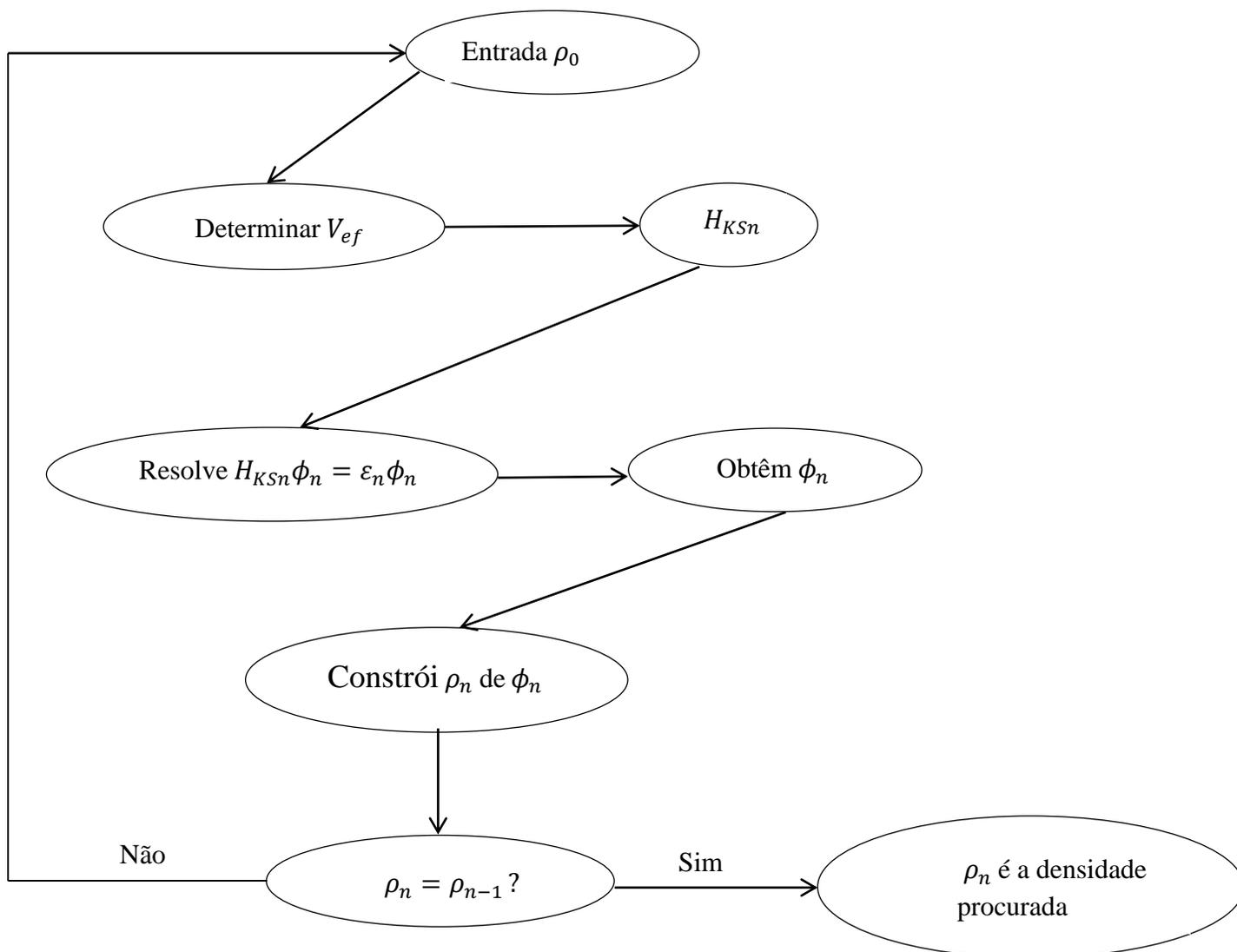


Figura 3: Procedimento autoconsistente para resolver as equações de Kohn e Sham.

As equações de Kohn e Sham demonstram que é possível transformar um problema de muitos corpos em vários de um único corpo que se move num potencial efetivo, determinando apenas a densidade no estado fundamental. Com esse esquema, têm-se N equações de uma partícula e não mais uma equação de N partículas interagentes. A complexidade do problema real de muitos corpos foi transferida para o potencial de troca e correlação eletrônico, em princípio, desconhecido. A aplicação prática da DFT depende de aproximações para esse funcional.

2.3 Aproximações para o Funcional de Troca e Correlação Eletrônico

O esquema de Kohn-Sham descrito na seção anterior é exato, exceto pelo fato de não se conhecer a forma correta do funcional de troca e correlação eletrônico. Por conta disso, muitas aproximações vêm sendo desenvolvidas ao longo desses últimos quarenta anos para se obter esse funcional energia de troca e correlação eletrônico [32]. Entre eles, pode-se destacar os funcionais locais, semi-locais e não locais.

Uma das primeiras aproximações para a energia de troca e correlação eletrônica usadas em cálculos baseados em DFT foi a da densidade local (*Local Density Approximation* - LDA) [3]. Ela consiste em substituir a energia de troca e correlação eletrônica do sistema real pelo potencial de troca e correlação eletrônico de um gás eletrônico homogêneo, expresso por:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{ghom}(\rho(\vec{r})) d^3\vec{r}, \quad (2.14)$$

onde ε_{xc}^{ghom} é a função densidade de energia de troca e correlação de um gás homogêneo de elétrons. A $\varepsilon_{xc}^{ghom}(\rho(\vec{r}))$ é frequentemente decomposta em duas quantidades, uma relativa à densidade de energia de troca e outra à densidade de energia de correlação:

$$\varepsilon_{xc}^{ghom}(\rho) = \varepsilon_x^{ghom}(\rho) + \varepsilon_c^{ghom}(\rho) \quad (2.15)$$

o termo de troca $\varepsilon_x^{ghom}(\rho)$ para um gás de elétrons homogêneo possui uma forma analítica, expressa em unidades atômicas (Rydberg):

$$\varepsilon_x^{ghom}(\rho) = -3 \left[\frac{3\rho}{8\pi} \right]^{1/3}, \quad (2.16)$$

e o termo de correlação $\varepsilon_c^{ghom}(\rho)$ pode ser calculado por métodos computacionais via cálculos de Monte Carlo quântico [33].

A LDA pode ser generalizada naturalmente para sistemas com polarização de spin, onde se costuma chamar de LSDA (*Local Spin Density Approximation*) [34]. Essa aproximação é usada para descrever as propriedades magnéticas dos átomos, moléculas e dos sólidos.

A aproximação L(S)DA fornece resultados muito satisfatórios para uma grande variedade de sistemas. No entanto, em alguns casos, a L(S)DA não funciona muito bem e o próximo passo foi melhorar essa aproximação, fazendo com que a contribuição de troca e correlação de todo o volume infinitesimal não dependesse apenas da densidade local daquele volume, mas também das densidades nos volumes vizinhos, ou seja, incluindo a dependência do módulo do gradiente da densidade. Essa aproximação é chamada de aproximação do gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation - GGA*) [35].

Na GGA é usada uma expressão similar à equação (2.14), mas com $\varepsilon_{xc}^{ghom}(\rho(\vec{r}))$ sendo substituída por uma função local dependente da densidade e da intensidade de seu gradiente. Neste caso, o funcional energia de troca e correlação eletrônico é escrito na forma:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d^3\vec{r}. \quad (2.17)$$

É importante ressaltar, que tanto a L(S)DA quanto a GGA subestimam o valor da energia de *gap* de semicondutores e isolantes em relação aqueles previstos experimentalmente. Além disso, eles não descrevem de maneira satisfatória a estrutura eletrônica e magnética de compostos que contém elétrons fortemente correlacionados [36-38]. Para contornar esse problema, outros métodos baseados em L(S)DA e GGA foram desenvolvidos como, por exemplo, L(S)DA (GGA) + U_{eff} . Nestas metodologias, uma interação adicional é considerada somente para orbitais atômicos localizados [5]. Há, ainda, outros funcionais não locais chamados de híbridos [39]. Eles misturam características do método de Hartree-Fock com a DFT. Eles vêm apresentando excelentes resultados, porém, o custo computacional de realizar cálculos com esse tipo de funcional é relativamente alto.

2.3.1 O Método LDA+U_{eff}

Na aproximação LDA/GGA+U_{eff} tenta-se incorporar, no esquema do funcional da densidade, resultados provenientes do trabalho de Hubbard, onde o hamiltoniano Hubbard é utilizado para descrever sistemas que contenham elétrons fortemente correlacionados [5-7]. No método LDA/GGA+U_{eff} identifica-se o conjunto de orbitais que devem ser tratados adicionando-se o U_{eff}. Com isto, separa-se o conjunto eletrônico do sistema em dois grupos: o dos elétrons itinerantes (s e p), que serão descritos apenas pela L(S)DA/GGA, e outro formado pelos elétrons mais localizados (d ou f). De modo geral, o novo funcional energia no método +U_{eff} passa a ter a forma [40]:

$$E^{LDA+U_{\text{eff}}}[\rho^\sigma, \{n^\sigma\}] = E^{LSDA}[\rho^\sigma] + E^U[\{n^\sigma\}] - E_{DC}[\{n^\sigma\}], \quad (2.18)$$

onde o termo $E^{LDA}[\rho^\sigma]$ é o funcional energia LDA/GGA que depende somente da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ ou da densidade eletrônica e o seu gradiente, $E^U[\{n^\sigma\}]$ é o termo que representa a interação elétron-elétron dos n elétrons localizados e $E_{DC}[\{n^\sigma\}]$ é o termo de dupla contagem, que tem como finalidade cancelar os termos de Hubbard que já estejam presentes no funcional LDA/GGA, evitando assim que a contagem dessa interação seja duplicada. As duas últimas parcelas da equação (2.18) dependem da matriz ocupação orbital $n^\sigma = Tr[n_{mm'}^\sigma]$.

Existem diferentes métodos LDA/GGA+U_{eff} que podem ser diferenciados pela forma como se considera as correções de DC. Esses são nomeados de *Fully Localized Limit* (FLL) [7], indicado para sistemas fortemente correlacionados, *Around Mean Field* (AMF) [8], apropriado para sistemas fracamente correlacionados, e o da interpolação (INT) que deve ser aplicado para sistemas moderadamente correlacionados [9].

Para sistemas fracamente correlacionados o termo de dupla contagem é dado por:

$$E_{DC}^{AMF} = -\frac{U-J}{2} \sum_{\sigma} Tr(n^{\sigma} \cdot n^{\sigma}), \quad (2.19)$$

onde U e J são o termo de coulomb intra-atômico e a constante de troca, respectivamente. No caso do FLL, o termo das correções de DC é expresso por:

$$E_{DC}^{FLL} = -\frac{U-J}{2} \sum_{\sigma} Tr(n^{\sigma} \cdot n^{\sigma}) - (2l+1)\rho^{\sigma}, \quad (2.20)$$

para o método INT, pode-se escrever o termo de DC da seguinte forma:

$$E_{DC}^{INT} = \alpha E_{DC}^{FLL} + (1-\alpha)E_{DC}^{AMF}, \quad (2.21)$$

com $\alpha = \frac{\sum_{\sigma} Tr(n^{\sigma} \cdot n^{\sigma})}{(2l+1)\sum_{\sigma} \rho^{\sigma}(1-\rho^{\sigma})}$. O termo α é determinado para cada material de forma autoconsistente e é independente do U_{eff} empregado. Seu valor varia de 0 até 1 de modo que, quando α está próximo de 0 o sistema pode ser considerado fracamente correlacionado. Por outro lado, se α está próximo de 1 trata-se de um sistema fortemente correlacionado. Por fim, para valores de α próximos de 0,5 o sistema pode ser considerado como moderadamente correlacionado [9].

2.4 Polarização de Spin na DFT

Na generalização da DFT para sistemas com spins polarizados, além da densidade de carga é considerada uma densidade de magnetização $m(\vec{r})$ [41]. Este é, em geral, um campo vetorial tridimensional contínuo. Tanto a magnitude quanto à direção de $m(\vec{r})$ variam no espaço. Na natureza, o magnetismo é muitas vezes não colinear e, portanto, à direção de magnetização varia no espaço. No entanto, muitos sistemas magnéticos interessantes são colineares. Neste caso, a dependência da direção de $m(\vec{r})$ se reduz a uma única e, portanto, a teoria pode ser formulada em termos de dois campos escalares. Sendo, um deles com densidade de spin *up*, $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$, e o outro com densidade de spin *down*, $\rho_{\downarrow}(\vec{r})$, da seguinte forma:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}), \quad (2.22)$$

e

$$m(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) - \rho_{\downarrow}(\vec{r}). \quad (2.23)$$

Nesse caso, a energia total do estado fundamental passa a ser um funcional das duas densidades de spin:

$$E = E[\rho(\vec{r}), m(\vec{r})] = E[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]. \quad (2.24)$$

Decompondo essa energia total em seus termos, como na equação (2.6), temos:

$$E[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = T_S[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] + E_{ne}[\rho(\vec{r})], \quad (2.25)$$

em que $T_S[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]$ denota a energia cinética de partículas não interagentes, $E_H[\rho(\vec{r})]$ é a energia de Hartree, $E_{xc}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]$ é a energia de correlação e troca eletrônica e por fim $E_{ne}[\rho(\vec{r})]$ é a energia de interação núcleo-elétron.

Nota-se que os termos T_S e E_{xc} são funcionais das duas densidades de spins. O princípio variacional pode ser invocado para gerar as equações de Kohn-Sham com spins polarizados:

$$\left(T_S + V_H(\vec{r}) + v_{xc,\sigma}(\vec{r}) \right) \phi_{i\sigma}(\vec{r}) = \varepsilon_{i\sigma} \phi_{i\sigma}(\vec{r}), \quad (2.26)$$

em que σ é o índice para projeção do spin, e a densidade eletrônica é definida como:

$$\rho_{\sigma}(\vec{r}) = \sum_{i=1} \phi_{i\sigma}^*(\vec{r}) \phi_{i\sigma}(\vec{r}), \quad (2.27)$$

onde os orbitais de Kohn-Sham são descritos em relação a mais um número quântico que identifica as componentes de spin, *up* e *down*. As duas equações de partículas não interagentes são resolvidas separadamente, considerando-se:

$$v_{xc,\sigma}(\vec{r}) = \frac{E_{xc}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]}{\delta \rho_{\sigma}(\vec{r})}, \quad (2.28)$$

2.4.1 Magnetismo não Colinear

A energia total para um sistema magnético de um modo geral pode ser expressa de duas maneiras, isto é, em termos do funcional da densidade de carga $\rho(\vec{r})$ e da densidade de magnetização $\vec{m}(\vec{r})$ ou como funcional de uma matriz hermitiana 2x2 de densidade $n(\vec{r})$ [42,43]. Sendo essas duas formulações completamente equivalentes. Considerando a formulação pela matriz densidade, temos:

$$n(\vec{r}) = \frac{1}{2}(\rho(\vec{r})I + \vec{\sigma} \cdot \vec{m}(\vec{r})) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \rho + m_z & m_x - im_y \\ m_x + im_y & \rho - m_z \end{pmatrix}, \quad (2.29)$$

onde I é a matriz unidade 2x2 e $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ são as matrizes de spin de Pauli. Também podemos definir a matriz potencial $V(\vec{r})$ da mesma maneira:

$$V(\vec{r}) = V_{ef}I + \mu_B \vec{b}_{ef} \cdot \vec{\sigma}. \quad (2.30)$$

A parte não magnética da eq. (2.30), V_{ef} , inclui além do potencial de troca e correlação eletrônico, o termo de atração dos núcleos e o termo de Hartree (ver equação 2.10), enquanto que a parte magnética, \vec{b}_{ef} , é a soma de um campo magnético externo ($\vec{b}_{ext}(\vec{r})$) e de um campo de troca e correlação ($\vec{b}_{xc}(\vec{r})$).

Nessa nova formulação, o hamiltoniano de Kohn e Sham torna-se:

$$H_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) = \left\{ -\frac{1}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + V_{ef}(\vec{r}) \right\} I + \mu_B \vec{b}_{ef}(\vec{r}) \cdot \vec{\sigma}. \quad (2.31)$$

Se as autofunções $\phi_i(\vec{r})$ deste hamiltoniano estiverem escritas em forma de spinores, as densidades de magnetização e carga podem ser construídas somando todos os estados ocupados,

$$\vec{m}(\vec{r}) = \sum_i^{occ} \phi_i^\dagger(\vec{r}) \vec{\sigma} \phi_i(\vec{r}) \text{ e } \rho(\vec{r}) = \sum_i^{occ} \phi_i^\dagger(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}), \quad (2.32)$$

permitindo a solução iterativa usual.

Na LSDA, o funcional de troca e correlação eletrônico é dada por:

$$E[\rho, \vec{m}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{ghom}(\rho(\vec{r}), \vec{m}(\vec{r})) d^3\vec{r}, \quad (2.33)$$

onde $\varepsilon_{xc}^{ghom}(\rho(\vec{r}), \vec{m}(\vec{r}))$ é a densidade de energia de troca e correlação eletrônico para um gás homogêneo de elétrons com spins polarizados, com uma densidade de carga ρ e densidade de magnetização m [44]. O funcional de correlação e troca LSDA leva ao potencial de correlação e troca escalar não magnético:

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}^{ghom}(\rho(\vec{r}), \vec{m}(\vec{r})) + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{ghom}(\rho(\vec{r}), \vec{m}(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (2.34)$$

e ao potencial magnético, que se encontra na forma de um campo magnético,

$$\vec{b}_{xc}(\vec{r}) = -\frac{\delta E_{xc}}{\delta \vec{m}(\vec{r})} = -\hat{m}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{ghom}[\rho, \vec{m}]}{\partial m} \quad (2.35)$$

onde $\hat{m}(\vec{r})$ é a direção da densidade de magnetização no ponto \vec{r} .

2.5 Funções de Base e o Método (L)APW

Existem vários métodos de cálculos de estrutura eletrônica baseados na DFT [41]. Eles diferem entre si quanto ao conjunto de funções de base em que são expandidos os orbitais de Kohn-Sham. Em geral, na escolha dessas funções de base, devendo-se levar em conta os custos computacionais dos cálculos. De qualquer modo, escolhe-se um conjunto de funções de base $\{\phi_j^b\}$ e expressa-se o orbital de Kohn-Sham em termos desta base:

$$\phi_i = \sum_{j=1}^{\infty} c_{ij} \phi_j^b. \quad (2.36)$$

Nota-se que a expansão (2.36) é infinita, mas na prática para que os cálculos possam ser realizados deve-se ter um conjunto limitado de funções de base [29]. Quando maior o número destas funções de base melhor será a aproximação para a função de onda.

Dentre os métodos existentes, o método LAPW (*Linear Augmented Plane Wave*) é um dos mais precisos e eficientes em cálculos de estrutura eletrônica de materiais. O método LAPW é fundamentalmente uma modificação do método APW (*Augmented Plane*

Wave) desenvolvido por Slater [45]. Inicialmente, será descrito o método APW, seus fundamentos e as desvantagens que levaram à construção do método LAPW.

No método APW, a expansão dos autoestados em termos das funções de base possuem duas diferentes representações em regiões distintas da célula unitária, como é mostrado na figura abaixo.

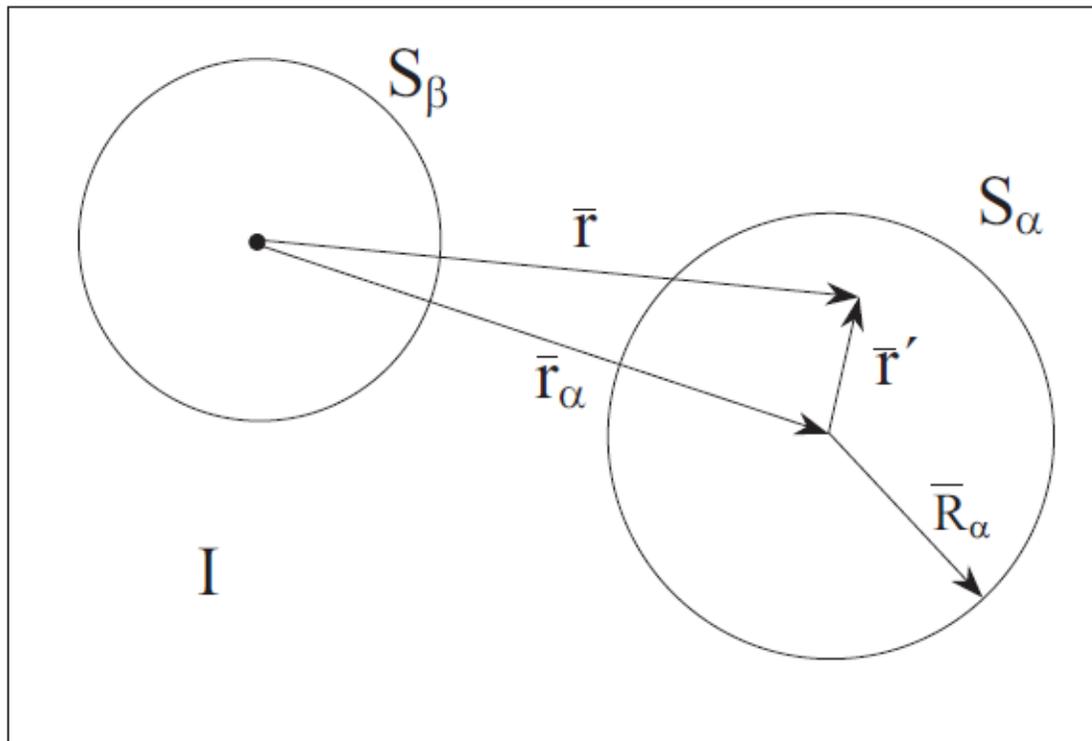


Figura 4: Divisão do espaço cristalino em esferas de *muffin-tin* e região intersticial, para um caso particular de uma célula unitária com dois átomos, situados nos centros das esferas.

Na região distante dos núcleos atômicos, conhecida como região intersticial (I), o potencial cristalino é aproximadamente plano, e por conta disso as funções de base podem ser expressas como combinações lineares de ondas planas. As regiões em torno dos núcleos atômicos, por sua vez, são conhecidas como esferas de *muffin-tin* (MT). Nessa região, o potencial sofre grandes oscilações devido à proximidade da carga nuclear, e a solução da

equação de Kohn e Sham exige a combinação de um número muito grande de ondas planas, portanto as funções de onda utilizadas na região I são funções atômicas, chamadas “ondas parciais” Essas são assim denominadas, pois são obtidas como soluções da equação radial de Schroedinger com parte esférica do potencial cristalino. Assim, no método APW, a função de onda do elétron em um cristal pode ser expandida da seguinte maneira:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{l,m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2.37)$$

onde S_α corresponde à região das esferas MT, envolvendo cada átomo do tipo α e I corresponde a região intersticial. \vec{K} é o vetor de translação da rede recíproca, \vec{k} um vetor de onda dentro da primeira zona de Brillouin e V o volume da célula unitária. Note que o vetor posição dentro da esfera é dado em relação ao centro de cada esfera, isto é, $\vec{r} = \vec{r} - \vec{r}_\alpha$. O módulo de \vec{r}' e r' , e os ângulos θ' e φ' que especificam a direção de \vec{r}' em coordenadas esféricas, são indicados por \hat{r}' . A função $u_l^\alpha(r', E)$ é a solução da parte radial da equação de Schrödinger correspondente a parte esférica do potencial cristalino na esfera, α , com energia E [29].

A continuidade da função de onda na superfície da esfera não é garantida pela representação dual da base APW. Para contornar esse problema, os coeficientes A_{lm} da expansão (2.37) devem ser definidos em termos dos coeficientes $c_{\vec{K}}$. Isso pode ser feito através da expansão de ondas planas em harmônicos esféricos, onde os coeficientes lm de cada componente são combinados na superfície da esfera, $\vec{r} = \vec{R}_\alpha$. Esse procedimento leva a expressão:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i}{\sqrt{V} u_l^\alpha(R_\alpha, E)} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} j_l(|\vec{K} + \vec{k}| R_\alpha) Y_{lm}^*(\vec{K} + \vec{k}), \quad (2.38)$$

onde $j_l(|\vec{K} + \vec{k}| R_\alpha)$ é a função de Bessel de ordem l . Desse modo, os coeficientes A_{lm} são determinados pelos coeficientes $c_{\vec{K}}$, mas o parâmetro de energia, E , que define a parte radial da solução, ainda, é desconhecido. Para determinar esse parâmetro, um procedimento autoconsistente deve ser aplicado para cada função u_l^α , pois ele é igual ao próprio autovalor

desconhecido, $E = \varepsilon_{\vec{k}}^n$, na equação radial de Schroedinger. Isso se torna um problema de elevado esforço computacional. Esse foi o ponto negativo do método APW que motivou a construção do formalismo LAPW.

Para contornar o problema da base APW, Andersen [46] propôs a linearização da base APW e foi criado o método LAPW. Neste método a função de onda é independente de E . Neste caso, tanto as funções de base como suas derivadas são contínuas. Isso é possível expandindo a função radial em uma série de Taylor em torno de uma energia fixa E_0 . Escrevendo apenas até o termo de ordem linear, fica-se com a seguinte expressão para a expansão da energia em torno de $E = E_0$:

$$u_l^\alpha(r', \varepsilon_{\vec{k}}^n) \cong u_l^\alpha(r', E_0) + (E_0 - \varepsilon_{\vec{k}}^n) \underbrace{\frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E} \Big|_{E=E_0}}_{\dot{u}_l^\alpha(r', E_0)}. \quad (2.39)$$

Surgindo, assim, um termo desconhecido, $E_0 - \varepsilon_{\vec{k}}^n$, o qual será tratado como um coeficiente, $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$, a ser determinado, juntamente com o coeficiente $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ a partir das condições de contorno do problema. Substituindo a equação (2.39) na (2.37), obtém-se a seguinte expansão da função de onda:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} (A_{l,m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E_0) + B_{l,m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_0)) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases}. \quad (2.40)$$

É extremamente vantajoso escolher uma energia de linearização E_0 próxima ao centro da banda l , pois, dessa forma, o erro de linearização da energia diminui [29].

Num único átomo existem vários orbitais caracterizados por vários momentos angulares orbitais ($l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$), de modo que, não é possível escolher um único valor para a energia E_0 , mas um conjunto particular E_l^α . Sendo assim, a base LAPW é definida como:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} (A_{l,m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha) + B_{l,m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_l^\alpha)) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases}. \quad (2.41)$$

Apesar da utilização da base LAPW agilizar o processo de obtenção dos autovalores, ela não é conveniente para tratar estados que possuam energias que se encontram longe da energia de linearização, tais como os chamados estados de semicaroço.

Para melhorar os resultados provenientes da linearização, Singh [47] introduziu os chamados orbitais locais (*local orbitals* – LO), onde o conjunto de funções de base é acrescentado para certos valores de l para um átomo particular. A função de base para estes orbitais é escrita como:

$$\phi_{\alpha,LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin S_{\alpha} \\ [A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^{\alpha}(r, E_{1,l}^{\alpha}) + B_{lm}^{\alpha,LO} \dot{u}_l^{\alpha}(r, E_{1,l}^{\alpha}) + C_{lm}^{\alpha,LO} u_l^{\alpha}(r, E_{2,l}^{\alpha})] Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{\alpha}. \end{cases} \quad (2.42)$$

A base com orbitais locais é definida para um determinado valor de l e m , e também, para um átomo α . Os três coeficientes $A_{lm}^{\alpha,LO}$, $B_{lm}^{\alpha,LO}$ e $C_{lm}^{\alpha,LO}$ serão determinados ao se requerer que a base de orbitais locais seja normalizada e tenha valor e derivada zero nos contornos da esfera. A adição de orbitais locais não muda a convergência do cálculo, todavia, melhora a precisão dos resultados.

2.6 Efeitos Relativísticos

Os efeitos relativísticos são importantes em cálculos de estrutura eletrônica quando tratamos de átomos pesados e materiais magnéticos leves [48,49]. Para considerar tais efeitos resolve-se o hamiltoniano de Dirac, onde para um potencial com simetria esférica a parte radial da equação pode ser dada por:

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3 c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} \frac{dV}{dr} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\vec{l} \cdot \vec{s}) \right] \Phi = \varepsilon \Phi, \quad (2.43)$$

o primeiro e o segundo termo dão a equação de Schroedinger não-relativística. O terceiro e o quarto termo são as correções de massa e Darwin respectivamente. Por fim, o último termo corresponde a interação spin-órbita.

Para tratar os efeitos relativísticos, o método FPLAPW emprega diferentes aproximações a depender do caráter do estado eletrônico (caroço, semicaróço ou valência) dos elétrons do material. No caso de elétrons de caroço, o problema é resolvido de maneira totalmente relativística. Para elétrons nos estados de valência, contidos dentro das esferas *muffin-tin*, é utilizado a aproximação escalar relativística que negligencia o acoplamento spin-órbita (SO). No entanto, pode ser desejável em alguns casos, como, por exemplo, para sistemas com átomos de números atômicos altos, adicionar tal efeito. Isto é feito através de um segundo tratamento variacional. Por fim, se os elétrons pertencem aos estados de valência, mas estiver na região intersticial, eles são tratados de maneira não relativística.

3 DETALHES DOS CÁLCULOS

Os cálculos foram realizados utilizando o código Elk-FP-LAPW na versão 4.3.6 [11]. O Elk é escrito em Fortran 90 e tem implementado em suas sub-rotinas o método de estrutura eletrônica FP-LAPW. Uma de suas características principais que motivou o seu uso neste trabalho é que ele permite o cálculo de ordens magnéticas colineares e não-colineares para diferentes funcionais de troca e correlação eletrônica (LSDA, GGA em diferentes parametrizações, métodos +U, etc).

A execução dos cálculos foi realizada utilizando os computadores do Laboratório de Computação de Alto Desempenho da Universidade Federal de Sergipe (LCAD). O LCAD dispõe de um cluster que possui 20 nós computacionais contidos em 6 servidores SGI C2112-4RP4, 2 nós computacionais SGI C2108-RP2 e 5 nós computacionais SGI C1104G-RP5, cada um configurado com 2 processadores Intel Xeon Ten-core E5-2660v2 de 2,2 GHz, 25 MB de cache, 8 GT/s, 64 GB de memória RAM DDR3 1866 Mhz ECC. A versão do seu sistema operacional é o *Red Hat* Enterprise Linux 6.4 x86-64, que é uma distribuição GNU/Linux de classe Enterprise. O acesso remoto ao cluster é feito através do SSH (*Secure Shell*).

Entre os parâmetros de cálculo mais relevantes, foi utilizado o valor máximo do momento angular igual a 10, $l_{máx} = 10$, para a expansão das funções de onda dentro das esferas atômicas. O valor de $l_{máx}$ deve estar entre 8 e 12. O parâmetro de corte para a expansão das ondas planas na região intersticial foi limitado em $K_{máx} \cdot R_{MT} = 7$ onde R_{MT} é o raio da menor esfera atômica dos átomos no composto. O valor de $K_{máx} \cdot R_{MT}$ deve estar entre 5 e 9 se a base for APW ou entre 6 e 10 para a base LAPW. A densidade de carga foi expandida em séries de Fourier até $G_{máx} = 16$. Cálculos usando GGA devem empregar um valor de $G_{máx}$ entre 14 e 24, uma vez que os gradientes são calculados numericamente em uma faixa determinada pelo $G_{máx}$. Foi incluída a interação spin-órbita em todos os átomos para a realização dos cálculos. A tabela 1 mostra como foram considerados os estados eletrônicos de valência para cada átomo do h-LuFeO₃ com seus respectivos R_{MT} . Os valores dos raios das esferas atômicas já são os máximos permitidos para a realização dos cálculos sem a sobreposição das esferas atômicas.

Tabela 1: Estados eletrônicos de valência dos átomos do h-LuFeO₃ e os respectivos raios das esferas atômicas escolhidos no cálculo.

Átomos	Estados eletrônicos de valência	R_{MT} (u.a.)
⁷¹ Lu	5s ² 5p ⁶ 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	2,30
²⁶ Fe	3s ² 3p ⁶ 3d ⁶ 4s ²	2,00
⁸ O	2s ² 2p ⁴	1,46

A célula unitária do h-LuFeO₃ utilizada para o cálculo possui 30 átomos, dos quais sete são cristalograficamente não equivalentes. Os parâmetros de rede são $a = b = 6,0057 \text{ \AA}$ e $c = 11,6767 \text{ \AA}$. A tabela 2 mostra os sítios atômicos, segundo a notação de Wyckoff e as respectivas posições dos átomos na célula unitária do h-LuFeO₃. Todos esses dados foram de medidas experimentais à temperatura ambiente [19]. Não foram realizadas otimizações de posições atômicas e de parâmetros de rede.

Tabela 2: Sítios e posições atômicas do h-LuFeO₃ para T = 300 K [19].

Átomos	Sítios	X	Y	Z
Lu1	2a	0	0	0,277
Lu2	4b	1/3	2/3	0,233
Fe	6c	0,331	0	0
O1	6c	0,304	0	0,168
O2	6c	0,649	0	0,338
O3	2a	0	0	0,476
O4	4b	1/3	2/3	0,022

Usando o conjunto de parâmetros de cálculo anteriormente descritos, foram realizados cálculos de estruturas magnéticas colineares do tipo ferromagnética (FM), antiferromagnética do tipo A (A-AFM) e do tipo G (G-AFM), ver ilustração na figura 5. Na

Fig. 5(a) todos os momentos magnéticos dos átomos de Fe apontam na mesma direção, caracterizando uma ordem do tipo FM. Em (b), os spins apontam em direções opostas em planos consecutivos. Isso implica que intraplano ab da célula, a interação é FM enquanto que interplano ab é AFM. Essa estrutura magnética é classificada na literatura como a do tipo A-AFM. Já em (c) os spins dos átomos vizinhos mais próximos apontam em direções opostas, caracterizando a ordem do tipo G-AFM.

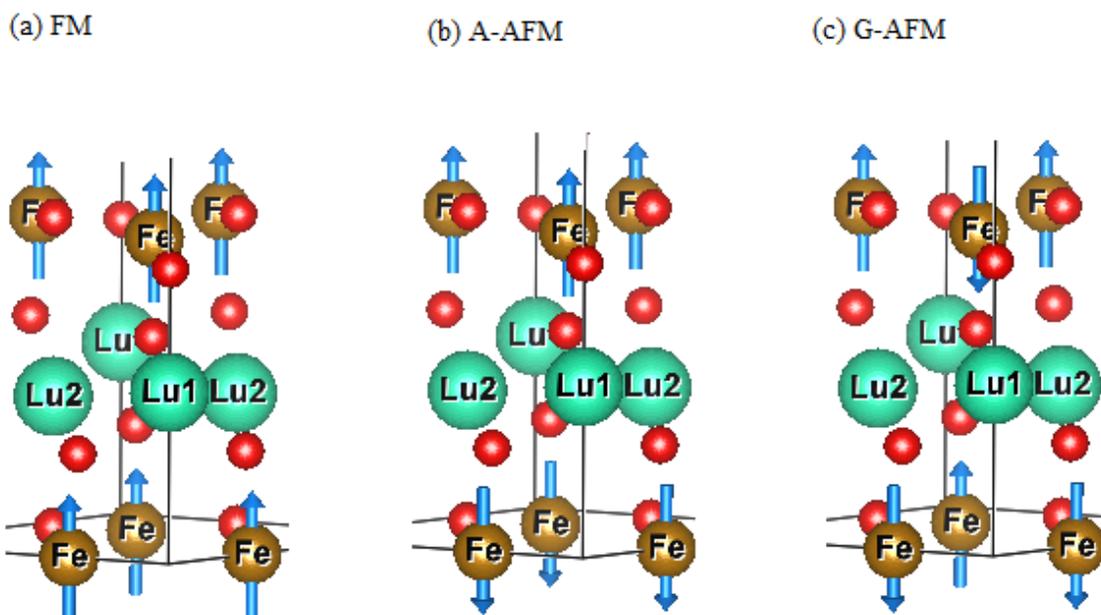


Figura 5: Representação esquemática das estruturas magnéticas colineares do $h\text{-LuFeO}_3$. As setas azuis representam as orientações dos spins nos átomos de ferro.

Os efeitos de troca e correlação foram tratados inicialmente pela aproximação LSDA. Os cálculos mostraram que a configuração de spin G-AFM é a de menor energia, corroborando com alguns resultados teóricos já publicados [26,28]. Diante desse fato foram avaliados os diferentes métodos $+U_{\text{eff}}$ (AMF, FLL e o método da INT) na base dessa configuração de spin com um valor de $U_{\text{eff}} = 4,0$ eV. Com esses últimos cálculos, pretende-se escolher o método $+U_{\text{eff}}$ mais eficiente para esse sistema. O valor de U_{eff} foi escolhido com base no trabalho de Das *et al* [26], onde os autores apresentaram resultados de estrutura eletrônica para as fases ferroelétrica e paraelétrica do $h\text{-LuFeO}_3$ em um estado magnético colinear, supostamente o do tipo G-AFM.

Também foram simuladas as estruturas magnéticas não colineares cuja literatura experimental e teórica têm apontado como as prováveis candidatas a serem a do estado fundamental para o h-LuFeO₃. São elas $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4$ e $\Gamma_1 + \Gamma_2$, para maiores detalhes da representação dos spin na célula unitária, ver Fig. 2 da introdução. No caso da configuração $\Gamma_1 + \Gamma_2$ assumiu-se o valor de $\varphi = 15^\circ$ como sugerido no trabalho de Disseler *et al* [20].

As ordens magnéticas no Elk podem ser simuladas de três diferentes maneiras, são elas: (1) o método de fixar magnitude e à direção dos momentos magnéticos, (2) só fixando à direção dos momentos magnéticos e (3) não fixando nem magnitude e nem direção. Neste trabalho, utilizou-se a metodologia (3), isto é, não fixamos o momento e nem à direção dos spins, apenas supomos um campo magnético nas esferas atômicas cuja direção coincidia com uma das desejadas. Esse campo magnético nas esferas atômicas, por sua vez, vai sendo retirado no decorrer do cálculo, podendo vir ou não a convergir para a estrutura magnética desejada.

Testes com pontos \vec{k} foram realizados para as diferentes configurações magnéticas não colineares ($\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4$ e $\Gamma_1 + \Gamma_2$). Inicialmente, foram usados 10 pontos \vec{k} resultando na configuração de spin Γ_1 como a do estado fundamental, mas com 20 \vec{k} a configuração de spin de menor energia foi a Γ_4 . Assim, decidiu-se aumentar ainda mais a rede para 30 \vec{k} , mas nesse caso, o resultado não mudou em relação ao de 20 \vec{k} . Com base nesse resultado, verificou-se que 20 \vec{k} é um número suficiente para uma boa descrição da energia total do sistema estudado. Outras propriedades como momento magnético e energia de *gap* não foram alteradas em função dos pontos \vec{k} investigados. Mais detalhes dessa comparação da energia total em função dos pontos \vec{k} para diferentes configurações magnéticas serão apresentados nas seção de resultados e discussões.

Outro parâmetro investigado para verificar a sua dependência com a energia total, momento magnético e energia de *gap* foi o $K_{m\acute{a}x} \cdot R_{MT}$. Testou-se esse produto para o valor de 7.0 e 7,5. Nesse caso, fixou-se a rede de pontos \vec{k} em 10. Para $K_{m\acute{a}x} \cdot R_{MT} = 7$, os resultados do cálculos informou que a configuração de spin Γ_1 é a de menor energia, ver figura 6. Para $K_{m\acute{a}x} \cdot R_{MT} = 7,5$, o resultado não mudou em relação ao anterior. Portanto, verificou-se que o aumento do parâmetro $K_{m\acute{a}x} \cdot R_{MT}$ não influencia na resposta com relação

à configuração magnética de menor energia, apenas diminui significativamente a energia total de cada configuração. Também não foi verificada mudanças nas energias de gap e momentos magnéticos devido à variação do parâmetro $K_{m\acute{a}x} \cdot R_{MT}$. Dessa forma, como o tempo computacional é menor com o parâmetro $K_{m\acute{a}x} \cdot R_{MT} = 7.0$, optar-se-á por este último valor em futuros cálculos empregando o método $+U_{eff}$.

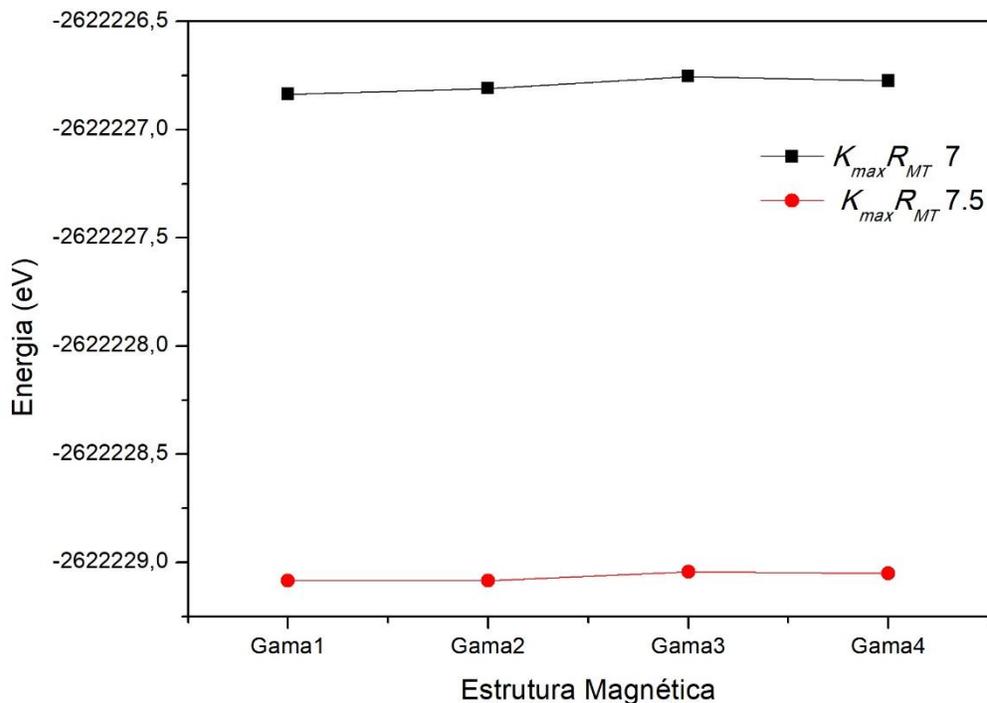


Figura 6: Relação entre as estruturas magnéticas e o parâmetro $K_{m\acute{a}x} \cdot R_{MT}$ para o h - LuFeO_3 . Resultados obtidos com o funcional de troca e correlação eletrônica LSDA e para o mesmo conjunto de pontos k ($10 \vec{k}$ na primeira zona de *Brillouin*).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Propriedades magnéticas e eletrônicas do h-LuFeO₃ com ordenação magnética colinear na sub-rede do Fe.

Nesta dissertação, foram realizados cálculos para investigar as propriedades eletrônicas e magnéticas do composto h-LuFeO₃. Nesta seção, são apresentados os cálculos considerando três configurações magnéticas colineares: FM, A-AFM e G-AFM. De acordo com a literatura, o magnetismo do h-LuFeO₃ é não colinear, mas foi realizado inicialmente cálculos com ordens magnéticas colineares para efeito de comparação com os trabalhos teóricos encontrados na literatura e entender possíveis efeitos nas propriedades do material associados à não colinearidade dos spins.

Na Tabela 3, são apresentados os resultados dos cálculos para os momentos de spin do Fe, os valores de *band gap* do composto e as diferenças de energia totais (ΔE) das três configurações magnéticas colineares, medido em relação ao de menor energia (estado fundamental, G-AFM). Os cálculos ilustrados na tabela 3 foram realizados considerando a aproximação LSDA para o funcional de troca e correlação eletrônica e a inclusão da interação spin-órbita.

Tabela 3: Momento magnético de spin (μ_S) do átomo de Fe, energia de *gap* (E_g) e diferença da energia total (ΔE) calculados para as configurações magnéticas colineares do h-LuFeO₃. Utilizando a aproximação LSDA para o funcional de troca e correlação eletrônica e a inclusão da interação spin-órbita.

	FM	A-AFM	G-AFM
μ_S (μ_B /atom)	3,32	3,31	3,42
E_g (eV)	0,00	0,00	0,05
ΔE (eV)	1,42	1,49	0,00

De acordo com a tabela acima, a configuração magnética de mais baixa energia é a G-AFM, estando de acordo com alguns resultados teóricos já publicados [26, 28]. O momento magnético de spin calculado ($\mu_S = 3,42\mu_B$) é superestimado com relação aos encontrados experimentalmente ($\sim 3,0\mu_B$) [20, 21]. Como esperado, o *band gap* calculado

(0,05 eV) é subestimado em comparação com o valor experimental (1,1 eV da Ref. [27]). Também, nota-se uma dependência da energia de *gap* do composto com a sua ordem magnética. Na configuração G-AFM em que ocorre a frustação dos spins dos átomos de Fe (ver fig.5), observa-se a abertura da energia de gap do material.

Com o objetivo de melhorar a descrição das propriedades magnéticas e eletrônicas do composto em estudo, aplicou-se o método LSDA+ U_{eff} . Porém, existem diferentes métodos + U_{eff} (AMF, FLL e o método da INT). Nesse sentido, empregou-se inicialmente o método da interpolação (INT), o qual pode avaliar através do parâmetro alfa o método + U_{eff} mais apropriado para o composto. O resultado encontrado indicou que o h-LuFeO₃ é um sistema moderadamente correlacionado e que o método + U_{eff} denominado de INT é o mais apropriado.

Na tabela 4, são feitas algumas comparações entre os valores da energia de *band gap* (E_g) e do momento magnético de spin (μ_S) do átomo de Fe calculados com os diferentes métodos LSDA+ U_{eff} para a configuração magnética do tipo G-AFM. O U_{eff} empregado foi de 4,0 eV para os estados 3d do átomo de Fe. O emprego desse valor foi motivado pelo trabalho de Das *et al* [26]. Nota-se que as E_g encontradas para os três métodos + U_{eff} são aproximadamente as mesmas, as quais concordam com o resultado experimental de Holinsworth *et al* [27]. No caso do μ_S , nota-se que ele é subestimado em relação ao experimental quando calculado com os métodos AMF e INT. Porém, superestimado quando calculado com o método FLL. Porém, considerando que o momento magnético de um átomo em um sólido deve ser menor do que o valor quando ele é um íon livre (No caso do Fe³⁺, é previsto 4 μ_B), supomos que os valores encontrados para os métodos AMF e INT sejam os resultados mais confiáveis e de fato os mais próximos do resultado experimental.

Tabela 4: Valores dos momentos magnéticos de spin (μ_S) do átomo de Fe e energia de *band gap* (E_g) para a configuração magnética G-AFM. O funcional de troca e correlação foi LSDA com o método $+U_{\text{eff}}$ com um valor de U_{eff} de 4 eV nos orbitais 3d dos átomos de Fe.

	μ_S (μ_B/atom)	E_g (eV)
AMF	2,24	1,03
INT	2,25	1,11
FLL	4,01	1,01
Exper.	3,00	1,10

A figura 7 apresenta a estrutura eletrônica do composto calculada com o método LSDA+ U_{eff} (com $U_{\text{eff}} = 4,0$ eV nos orbitais 3d do Fe) incluindo a interação spin-órbita para a configuração magnética G-AFM. Foram calculadas a densidade de estados total (TDOS) e parcial (PDOS). A PDOS é projetada sobre os orbitais atômicos do material. Para o átomo magnético, Fe em nosso caso, a PDOS tem diferentes contribuições de spin *up* (3d up – na legenda) e *down* (3d dn – na legenda). A resultante entre essas duas contribuições fornece o momento magnético de spin apresentado na tabela 4. A PDOS dos átomos de oxigênio para o h-LuFeO₃ é distinguida como as dos oxigênios que ocupam as posições apical (O_{ap}) e no plano (O_{in}) da bipirâmide FeO₅ (ver fig. 1b). A linha vertical pontilhada separa os estados ocupados dos desocupados, isto é, corresponde a energia de Fermi (E_F). Estados abaixo da E_F são completamente ocupados (banda de valência) e acima dela são totalmente desocupados (banda de condução).

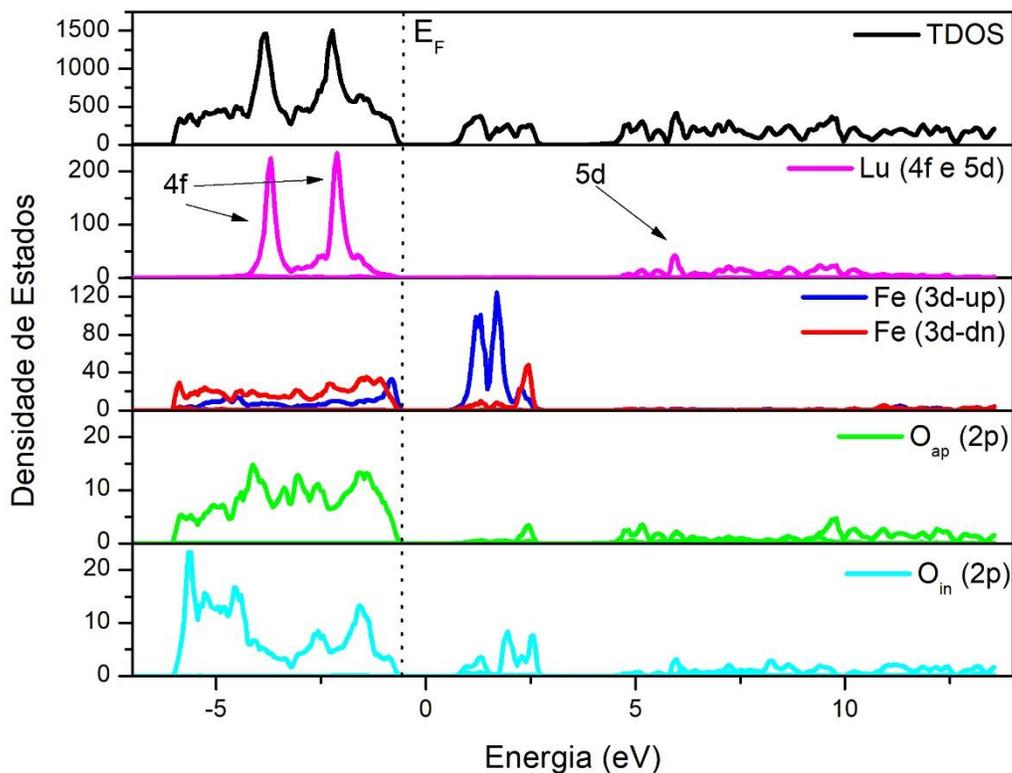


Figura 7: Densidade de estados do h-LuFeO₃ calculada com o método LSDA+U_{eff} (com U_{eff} = 4,0 eV nos orbitais 3d do Fe) incluindo a interação spin-órbita para a configuração magnética G-AFM. Os blocos de cima para baixo são respectivamente: A densidade de estados total do h-LuFeO₃ e as demais são as densidades de estados parciais 5d e 4f do Lu, 3d up e down do Fe e 2p dos oxigênios nas posições apical (O_{ap}) e in-plane (O_{in}).

Da fig. 7, conclui-se que os estados eletrônicos predominantes no topo da banda de valência e fundo da banda de condução do material são devido aos orbitais 3d do Fe. Porém, esses estados estão hibridizados com os orbitais 2p dos oxigênios (O_{ap} e O_{in}). Os dois picos mais intensos na banda de valência são devido aos estados 4f do Lu. Eles também se encontram hibridizados com os estados 2p dos oxigênios (O_{ap} e O_{in}). Para as energias mais altas da banda de condução (acima de 4 eV), são os estados 5d do Lu hibridizados com estados 2p dos oxigênios (O_{ap} e O_{in}) que determinam a forma da TDOS. De um modo geral, esses resultados são semelhantes àqueles previamente publicados por Lin *et al* [23], o qual empregou DFT mais o potencial de correlação eletrônica GGA+U_{eff},

com $U_{\text{eff}} = 4,0$ eV. Porém, a E_g obtida aqui (1,11 eV) concorda com o experimental (1,10 eV). Na Ref. [23], a E_g foi igual a 1,40 eV que é superior ao valor experimental.

Além do desdobramento dos estados 3d do Fe devido à interação de troca (*spin exchange splitting*), eles também se desdobram devido aos efeitos do campo cristalino bipiramidal que eles estão sujeitos. Para verificar esses efeitos sobre os estados 3d do Fe, é mostrada a Figura 8. Os orbitais 3d do Fe são divididos em dois dupletos e_{1g} (dxz, yz) e e_{2g} (dx^2-y^2, xy) e um singlete a_{1g} (dz^2). Nota-se da fig. 8 que os estados e_{1g} , e_{2g} e a_{1g} para a configuração de spin up estão praticamente concentrados na banda de condução, enquanto que no caso de spin down (dn) os estados estão reunidos na banda de valência.

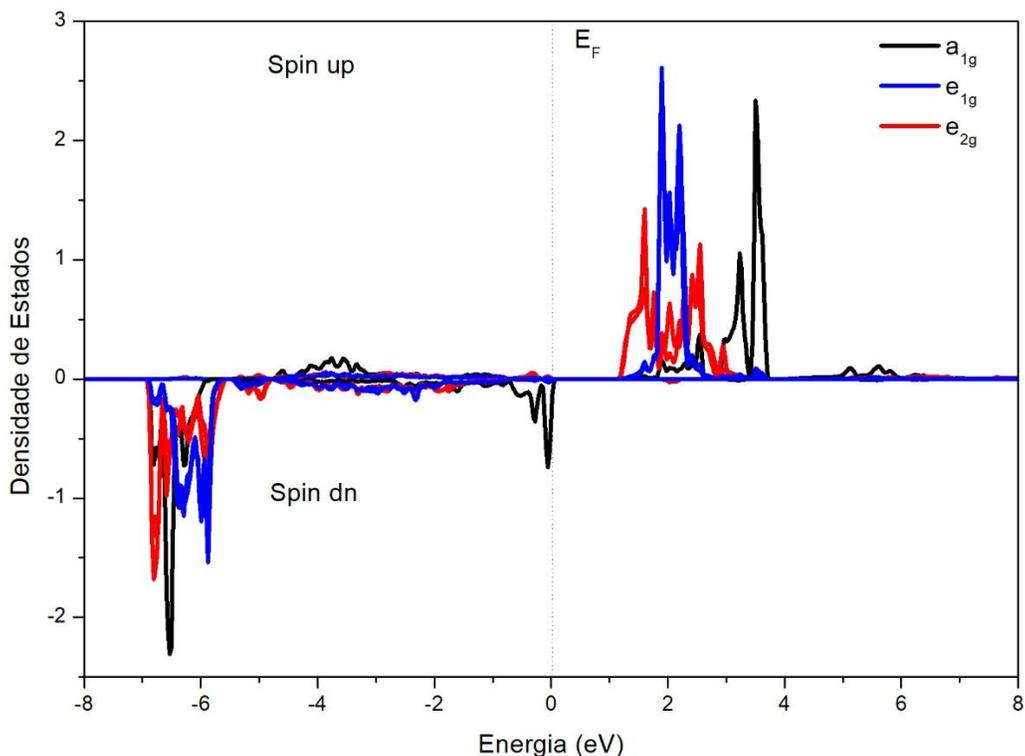


Figura 8: Densidade de estados parcial dos estados 3d do Fe calculada com o método LSDA+ U_{eff} (com $U_{\text{eff}} = 4,0$ eV nos orbitais 3d do Fe) incluindo a interação spin-órbita para a configuração magnética G-AFM.

4.2 Propriedades magnéticas e eletrônicas do h-LuFeO₃ com ordenação magnética não colinear na sub-rede do Fe.

A figura 9 mostra as energias totais para cada configuração magnética não colinear obtidas com diferentes pontos \vec{k} na primeira zona de Brillouin ($10 \vec{k}$, $20 \vec{k}$ e $30 \vec{k}$). Para os três casos, fixou-se o $K_{m\acute{a}x} \cdot R_{MT} = 7$. O funcional de troca e correlação eletrônico empregado foi o LSDA. Em geral, nota-se uma dependência da energia total de cada configuração de spin com o número de pontos \vec{k} . Lembrando que estamos interessados em encontrar o estado fundamental magnético para o h-LuFeO₃, nota-se que com $10 \vec{k}$ a configuração de spin Γ_1 é a do estado fundamental, mas com $20 \vec{k}$ a configuração de spin de menor energia é a Γ_4 . Por fim, com $30 \vec{k}$ o resultado para a configuração de menor energia não mudou com relação ao de $20 \vec{k}$. Portanto, apesar da variação da energia total com os pontos \vec{k} , a configuração de spin Γ_4 corresponde à de menor energia para uma rede mais refinada de pontos \vec{k} . Nota-se também que a energia total da configuração de spin Γ_4 sempre diminui com o aumento do número de pontos \vec{k} . Por outro lado, a energia total da configuração de spin Γ_1 aumentou com o aumento do número de pontos \vec{k} .

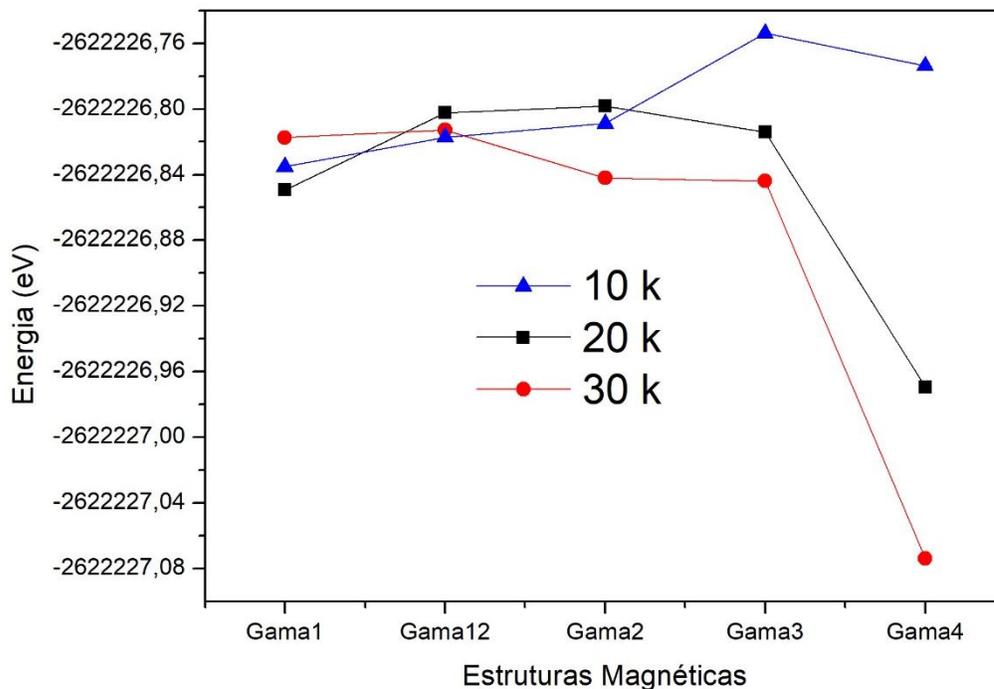


Figura 9: Relação entre as estruturas magnéticas e o número de pontos \vec{k} na parte irreduzível da zona de *Brillouin* para o h-LuFeO₃. Nesses cálculos empregou-se com o funcional de troca e correlação eletrônica LSDA, considerando a interação spin-órbita.

Para melhor comparar as energias totais das diferentes configurações magnética não colineares calculadas para o h-LuFeO₃, mostra-se a figura 10. Os valores em eV nos pontos indicados para cada ordem magnética representam a diferença de energia entre àquela configuração magnética e a de menor energia total (Γ_4). As energias totais são obtidas com o funcional de troca e correlação eletrônica LSDA, utilizando 20 \vec{k} na parte irreduzível da zona de *Brillouin*. Como já foi concluído no parágrafo anterior, observa-se claramente que a estrutura magnética de menor energia é a com a representação irreduzível Γ_4 . Esse resultado, portanto, vai concordar com o resultado experimental de Wang *et al* [21], levando em consideração o conjunto de dados cristalográficos à temperatura de 300 K. Ou seja, obtivemos a configuração de spin do estado fundamental como sendo a Γ_4 , para os parâmetros de rede e posições atômicas medidos à temperatura de 300 K. Para verificar a possibilidade de reorientação de spin com a temperatura proposta neste último trabalho, propõe-se no futuro realizar a relaxação de posições atômicas da célula unitária do material assumindo diferentes configurações de spin. Nota-se também da Figura 10 que as

configurações Γ_2 e $\Gamma_1 + \Gamma_2$ são praticamente degeneradas, pois apresentam uma diferença de energia de apenas 2,72 meV. De qualquer forma, as diferenças de energias obtidas neste trabalho para as diferentes configurações de spin são significativamente maiores do que aquelas obtidas previamente através dos cálculos DFT empregando o método PAW de Das *et al* [26].

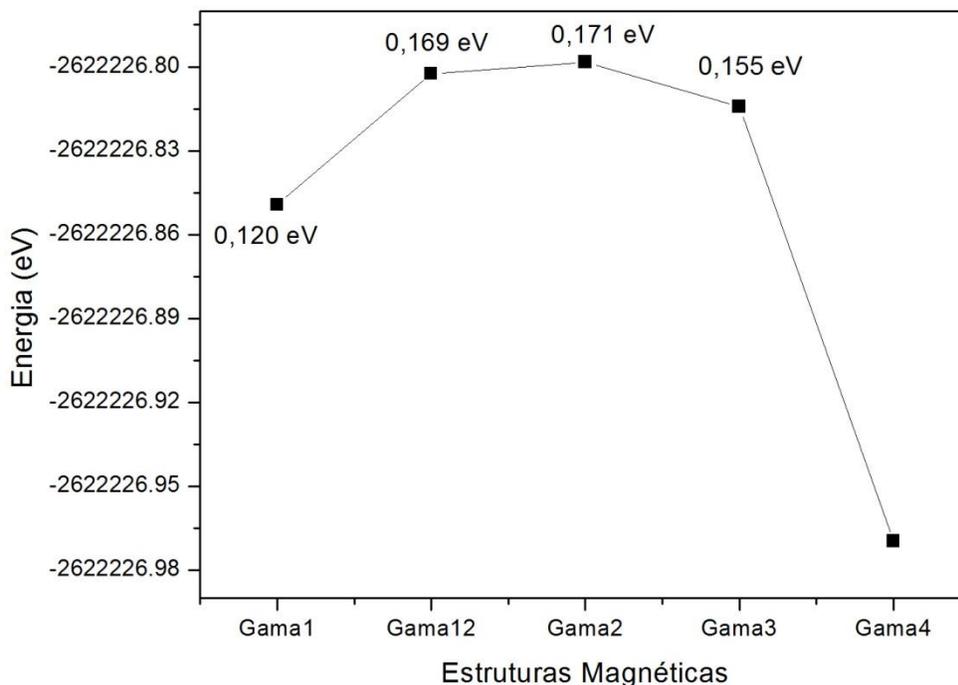


Figura 10: Relação entre as estruturas magnéticas e a energia total para o h-LuFeO₃. Resultados obtidos com o funcional de troca e correlação eletrônica LSDA.

A tabela 5 mostra os valores de energia de *gap*, momento magnético de spin do Fe e o ângulo de inclinação do momento de spin em relação ao plano a-b da célula unitária para as diferentes estruturas magnéticas. Essa inclinação do momento é causada pela anisotropia magnética do material (via *Dzyaloshinskii-Moria interaction* e/ou *Single-ion anisotropy*), ou seja, desencadeada pelo acoplamento spin-órbita. De fato, esse ângulo de inclinação é obtido espontaneamente ao considerar a configuração magnética que permita tal característica ($\Gamma_1 + \Gamma_2$, Γ_2 ou Γ_3) e seja incluída a interação spin-órbita nos cálculos.

Tabela 5: Momento magnético de spin (μ_S) do átomo de Fe, energia de *gap* (E_g) e o ângulo de inclinação do momento de spin em relação ao plano a-b da célula unitária (θ) calculados para as configurações magnéticas não colineares do h-LuFeO₃.

	$\theta(^{\circ})$	$\mu_S (\mu_B/\text{atom})$	E_g (eV)
Γ_1	0,00	3,48	0,14
$\Gamma_1 + \Gamma_2$	0,17	3,47	0,12
Γ_2	0,41	3,48	0,12
Γ_3	0,27	3,47	0
Γ_4	0,00	3,48	0,14

De acordo com a tabela acima, os valores dos momentos magnéticos de spin calculados para cada estrutura magnética são superestimados com relação aos encontrados experimentalmente ($\sim 3,0 \mu_B$) [20, 21]. Como esperado, os valores das energias de *gap* calculados para as diferentes estruturas magnéticas são subestimados em comparação com o valor experimental (1,1 eV da Ref. [27]). Também, nota-se uma dependência da energia de *gap* do composto com a sua estrutura magnética.

A figura 11 apresenta a estrutura eletrônica do h-LuFeO₃ calculada com o método LSDA incluindo a interação spin-órbita para a configuração magnética Γ_4 . Ou seja, a estrutura magnética de menor energia para o h-LuFeO₃ considerando os nossos cálculos. Foram calculadas as densidades de estados total (TDOS) e parcial (PDOS). Nota-se que os estados eletrônicos predominantes no topo da banda de valência e fundo da banda de condução do material são devido aos orbitais 3d do Fe. Porém, esses estados estão hibridizados com os orbitais 2p dos oxigênios (O_{ap} e O_{in}). Os dois picos mais intensos na banda de valência são devido aos estados 4f do Lu. Eles também se encontram hibridizados com os estados 2p dos oxigênios (O_{ap} e O_{in}). Para as energias mais altas da banda de condução, são os estados 5d do Lu hibridizados com estados 2p dos oxigênios (O_{ap} e O_{in}) que determinam a forma da TDOS.

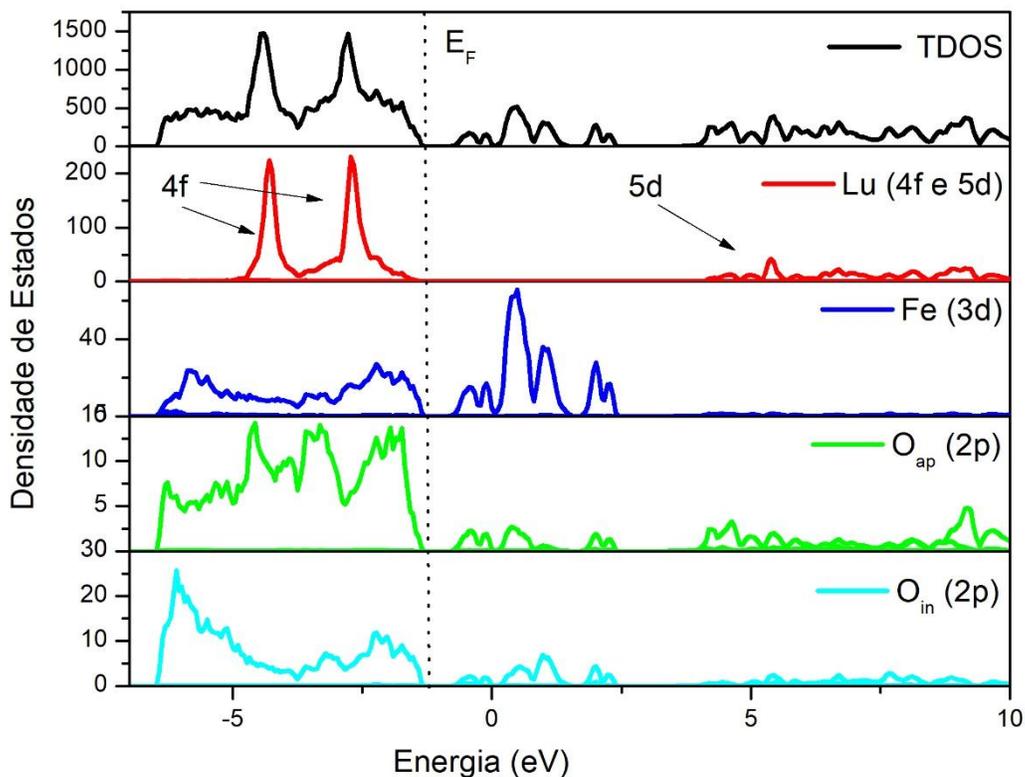


Figura 11: Densidade de estados do h-LuFeO₃ para a configuração magnética não colinear Γ_4 . Os blocos de cima para baixo são respectivamente: A densidade de estados total do h-LuFeO₃ e as demais são as densidades de estados parciais 5d e 4f do Lu, 3d do Fe e 2p dos oxigênios nas posições apical (O_{ap}) e in-plane (O_{in}).

A figura 12 mostra a comparação entre as TDOS e as PDOS para as configurações magnéticas G-AFM e Γ_4 , calculadas com o método LSDA incluindo a interação spin-órbita para ambas as estruturas magnéticas. Verifica-se que há somente pequenas diferenças entre as estruturas eletrônicas para o caso G-AFM e do tipo não colinear Γ_4 . Nota-se em geral que as posições das bandas e a natureza dos orbitais predominantes nelas permanecem quase iguais para ambas as configurações de spin. Isto se deve à frustração dos spins dos átomos de Fe, fato já observado no caso h-YMnO₃ [50].

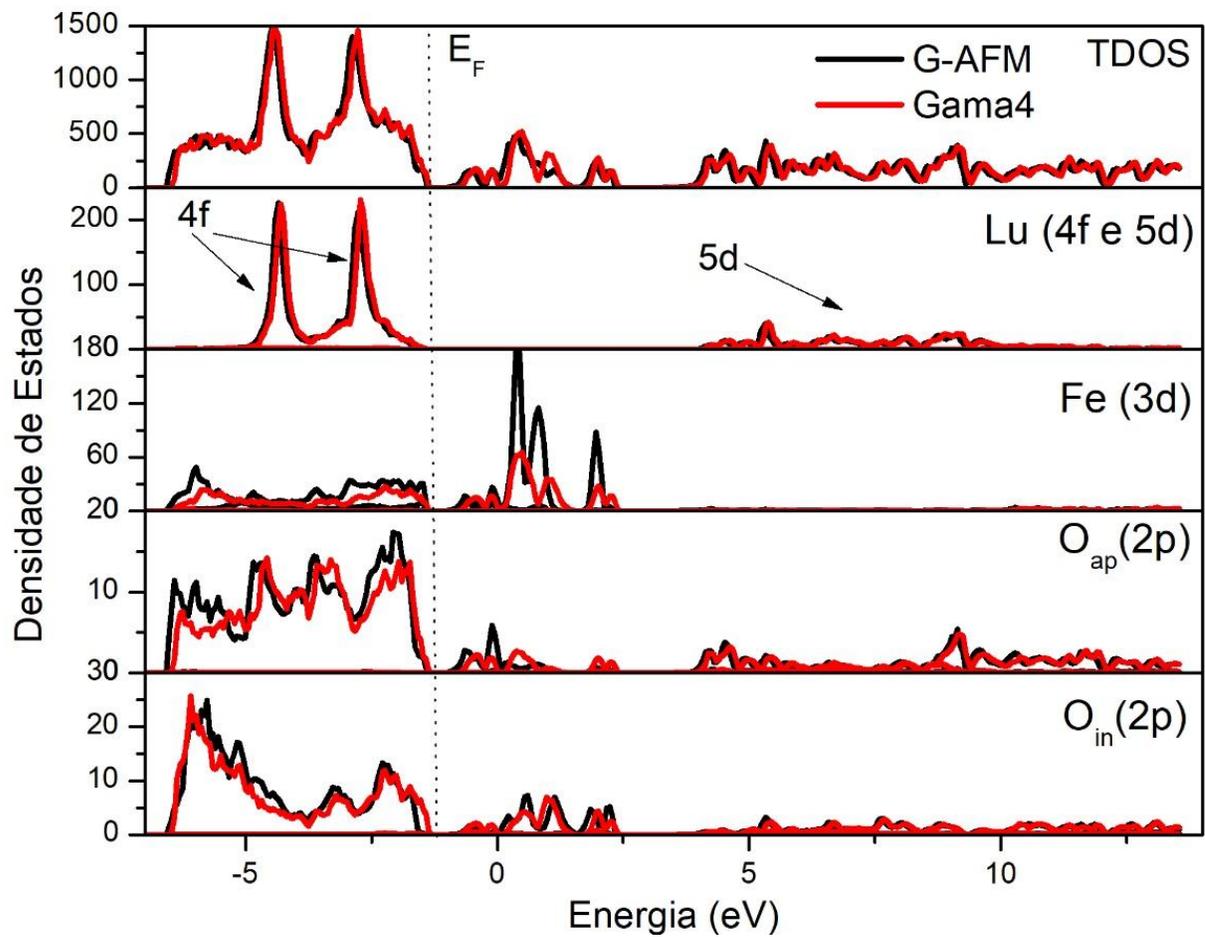


Figura 12: Comparação entre as TDOS e as PDOS para as configurações magnéticas G-AFM e Γ_4 , calculadas com o método LSDA incluindo a interação spin-órbita.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nesta dissertação foi realizada uma investigação teórica das propriedades eletrônicas e magnéticas do composto h-LuFeO₃ que apresenta propriedades de grande interesse tecnológico e científico. A ferramenta teórica empregada para a realização deste estudo foi o método FPLAPW, baseado no formalismo da DFT e implementado no código computacional Elk.

Os cálculos do magnetismo colineares empregando a LSDA mostraram que a configuração magnética G-AFM é a do estado fundamental. O momento magnético de spin calculado ($\mu_S = 3,42\mu_B$) é superestimado com relação aos encontrados experimentalmente ($\mu_S = 3,00\mu_B$) [20,21]. Por outro lado, o *band gap* calculado (0,05 eV) é subestimado em comparação com o valor experimental (1,1 eV) [27].

Ao aplicar o método +U_{eff} da INT, verificou-se que o composto h-LuFeO₃ pode ser classificado como um sistema modernamente correlacionado. Essa conclusão indica que o termo de dupla contagem incluído em métodos +U_{eff} é melhor descrito pelo da INT. De fato, o momento magnético obtido com esse último concorda melhor com o experimental do que quando calculado com o método FLL.

Diante dos resultados dos cálculos para as estruturas magnéticas não colineares, observou-se que a representação irreduzível Γ_4 corresponde à configuração de spin de mais baixa energia. Os valores do momento magnético de spin calculado para cada estrutura magnética são superestimados com relação aos encontrados experimentalmente ($\mu_S = 3,48\mu_B$ para a configuração Γ_4). Como esperado, os valores das energias de *band gap* calculados para as diferentes estruturas magnéticas são subestimados em comparação com o valor experimental (0,14 eV para a configuração Γ_4). Também, nota-se uma dependência da energia de *gap* do composto com a sua estrutura magnética.

Os cálculos das densidades de estados total e parcial revelaram que os estados 3d do Fe são hibridizados com os 2p dos O's e esses estados eletrônicos predominam no topo da banda de valência e fundo da banda de condução do material. Para as energias acima de 4 eV na banda de condução, são os estados 5d do Lu hibridizados com estados 2p dos oxigênios que determinam a forma da TDOS. Os dois picos mais intenso na banda de

valência são devido aos estados 4f do Lu que se desdobram devido a interação spin-órbita. Não foi verificado nenhuma diferença significativa entre a densidade de estados no cálculo G-AFM e do tipo Γ_4 (utilizando o LSDA como potencial de troca e correlação eletrônica incluindo a interação spin-órbita), revelando o caráter de grande frustração magnética no sistema em estudo.

Verificou-se que existe dependência da energia de gap do material com as configurações magnéticas simuladas, como também com o funcional de troca e correlação empregado. Esse fato já tinha sido observado para o material h-YMnO₃ [48]. Portanto, para corrigir questões divergentes com relação a esse aspecto no h-LuFeO₃ será preciso combinar a estrutura magnética mais próxima da realidade com uma boa aproximação para o funcional de troca e correlação eletrônica.

Planeja-se no futuro: (1) adicionar o método $+U_{\text{eff}}$ no caso não colinear para verificar a dependência do estado fundamental com tal, (2) relaxar as posições atômicas para poder identificar a questão da reorientação de spin observada na literatura, (3) calcular os espectros ópticos para comparar com os experimentais e validar os resultados teóricos e (4) verificar a viabilidade da utilização do método GW ou OEP para aplicação nesse estudo. Nesses métodos, não há um parâmetro U_{eff} desconhecido a ser determinado e se espera que eles possam descrever esse sistema modernamente correlacionado de forma mais satisfatória do que o método $+U_{\text{eff}}$.

REFERÊNCIAS

- [1] F. Jensen. Introduction to Computational Chemistry. 2^a. Ed. [S.l.]: John Wiley & Sons Ltd, 2007.
- [2] P. Hohenberg e W. Kohn, Phys. Review, v.136, B864 (1964).
- [3] W. Kohn e L. J. Sham, Phys. Review, v. 140, A1133 (1965).
- [4] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, Computer Physics Communications, v. 147 p. 71 (2002).
- [5] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, Phys. Review B, v. 44, p. 943 (1991).
- [6] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Lichtenstein, J. Phys.:Condens. Matter, v. 9, p. 767 (1997).
- [7] V.I. Anisimov, I.V. Solovyev, M.A. Korotin, M.T. Czyzyk, and G.A. Sawatzky, Phys. Review B v. 48, p. 16929 (1993).
- [8] M.T. Czyzyk and G.A. Sawatzky, Phys. Review B v. 49, p. 14211 (1994).
- [9] A.G. Petukhov, I.I. Mazin, L. Chioncel, and A.I. Lichtenstein, Phys. Review B v. 67, p. 153106 (2003).
- [10] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, e J. Luitz, WIEN2k, *An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), ISBN 3-9501031-1-2, (2001).
- [11] Elk FP-LAPW code. Disponível em (<http://elk.sourceforge.net>).
- [12] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, e D. Sánchez-Portal, J. Phys.-Condens. Matter, v. 14, 2745 (2002). The Siesta Method for Ab Initio Order-N Materials Simulation.
- [13] G. Y. Sun, J. Kurti, P. Rajczy, M. Kertesz, J. Hafner, e G. Kresse, J. Mol. Struct. (THEOCHEM), v. 624, 37 (2003). Performance of the Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP) in Chemical Applications.
- [14] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, Nature, v. 442, p. 759–765, (2006).
- [15] Y. T. Wang, C. W. Luo, T. Kobayashi, Advances in Condensed Matter Physics, v. 2013, p. 104806 (2013).

- [16] S. Petit, *Physics*. v. 6, p. 93 (2013).
- [17] W. Wang, H. Wang, X. Xu, L. Zhu, L. He, E. Wills, X. Cheng, D. J. Keavney, J. Shen, X. Wu, and X. Xu, *Appl. Phys. Lett.* v. 101, p. 241907 (2012).
- [18] E. Magome, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, A. Masuno, and H. Inoue, *Jpn. J. Appl. Phys.* v. 49, 09ME06 (2010).
- [19] Y. K. Jeong, J. H. Lee, S. J. Ahn, and H. M. Jang, *Chem. Mater.* v. 24, p. 2426 (2012).
- [20] Disseler S M, Borchers J A, Brooks C M, Mundy J A, Moyer J A and Hillsberry D A, *Phys. Review Lett.* v. 114, p. 1 (2015).
- [21] W. Wang, J. Zhao, W. Wang, Z. Gai, N. Balke, M. Chi, H. N. Lee, W. Tian, L. Zhu, X. Cheng, D. J. Keavney, J. Yi, T. Z. Ward, P. C. Snijders, H.M. Christen, W. Wu, J. Shen, and X. Xu, *Phys. Review Lett.* v. 110, p. 237601 (2013).
- [22] J. A. Moyer, R. Misra, J. A. Mundy, C. M. Brooks, J. T. Heron, D. A. Muller, D. G. Schlom, and P. Schiffer, *APL Mater.* v. 2, p. 012106 (2014).
- [23] L. Lin H. M. Zhang, M. F. Liu, Shoudong Shen, S. Zhou, D. Li, X. Wang, Z. B. Yan, Z. D. Zhang, Jun Zhao, Shuai Dong, and J.-M. Liu, *Phys. Review B* v. 93, p. 075146 (2016).
- [24] A.F. Lima, M.V. Lalic, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 416, p. 236 (2016).
- [25] A. Munoz, J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, M.T. Casaís, J.L. Martínez, M. T. Fernandez-Diaz, *Phys. Review B* v. 62, p. 9498 (2000).
- [26] H. Das, A. L. Wysocki, Y. Geng, W. Wu, and C. J. Fennie, *Nat. Commun.* v. 5, p. 2998 (2014).
- [27] B. S. Holinsworth, D. Mazumdar, C. M. Brooks, J. A. Mundy, H. Das, J. G. Cherian, S. A. McGill, C. J. Fennie, D. G. Schlom, and J. L. Musfeldt, *Appl. Phys. Lett.* v. 106, p. 082902 (2015).
- [28] M. H. Ridzwan, M. K. Yaakob, M. F. M. Taib, A. M. M. Ali, O. H. Hassan and M. Z. A. Yahya, *Mater. Res. Express* v. 4, p. 044001 (2017).
- [29] S. Cottenier. *Density functional theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*. Instituut voor Kern- en Stralingsfysica. K.U.Leuven. 2002.
- [30] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys*, v. 84, p. 457, 1927.

- [31] J. M. Wills, et al. Full-Potential Electronic Structure Method: energy and force calculations with density functional and dynamical mean field theory. Series in Solid-State Sciences, Vol. 167: Springer, 2010.
- [32] M. A. L. Marques, M. J. T. Oliveira, T. Burnus, Computer Physics Communications, v. 183, p. 2272 (2012).
- [33] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Review Lett, v. 45, p. 566 (1980).
- [34] U. V Barth, L. A. Hedin, I. J. Phys. C: Solid State Physics, v. 5, p. 1629 (1972).
- [35] R. G. Parr, W. Yang, Density functional theory of atoms and molecules. New York: Oxford, 1989.
- [36] F. Tran, P. Blaha, Physical Review Letters, v. 102, p. 226401 (2009).
- [37] F. Tran, et al. Phys. Review B, v. 75, p. 115131 (2007).
- [38] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Review B, v. 45, p. 13244 (1992).
- [39] J. Heyd, et al. J Chem Phys, v. 123, p. 174101 (2005).
- [40] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen, Phys. Review B v. 52, p. R5467 (1995).
- [41] D. J. Singh. Planewave, pseudopotential and LAPW method. Dordrecht, Netherlands: Kluwer, p. 6, (1994).
- [42] P. Kurz, F. Förster, L. Nordström, G. Bihlmayer, and S. Blügel, Phys. Review B v. 69, p. 024415 (2004).
- [43] L. Nordström and D. J. Singh, Phys. Review Lett. v. 76, p. 4420 (1996).
- [44] E. Sjöstedt and L. Nordström, Phys. Review B v. 66, p. 014447 (2002).
- [45] J. C. Slater, Phys. Review, v. 51, p. 151 (1937).
- [46] O. K. Andersen, Phys. Review B, v. 12, p. 3060 (1975).
- [47] D. Singh, Phys. Review B, v. 43, p. 6388 (1991).
- [48] A. H. MacDonald, W.E. Pickett e D. D. Koelling. J. Phys. C: Sol. St. Physics, v. 13, p. 2675 (1980).
- [49] P. Novak. Calculation of spin-orbit coupling. 2003. Disponível em (<http://www.wien2k.at/reg-user/textbooks>).
- [50] A.F. Lima, M.V. Lalic, Optical Materials v. 64, p. 406 (2017).