



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

**TESE DE DOUTORADO**

**CÁLCULOS DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS, ELETRÔNICAS E  
ÓPTICAS DA FERRITA MULTIFERRÓICA HEXAGONAL  $\text{LuFeO}_3$  E SUA  
AVALIAÇÃO COMO MATERIAL COM POTENCIAL FOTOFERROICO**

**AILSON TAVARES DE MELO**

**São Cristóvão - SE**  
**2022**

**AILSON TAVARES DE MELO**

**CÁLCULOS DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS, ELETRÔNICAS E  
ÓPTICAS DA FERRITA MULTIFERRÓICA HEXAGONAL  $\text{LuFeO}_3$  E SUA  
AVALIAÇÃO COMO MATERIAL COM POTENCIAL FOTO FERROICO**

Tese de Doutorado apresentada ao Núcleo de  
Pós-Graduação em Física da Universidade  
Federal de Sergipe, como parte dos requisitos  
necessários para a obtenção do título de  
Doutor em Física.

Orientador: Profº Dr. Adilmo Francisco de  
Lima

São Cristóvão - SE  
2022

## **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;
- CENAPAD/SP pelo suporte computacional.

## RESUMO

O composto  $\text{LuFeO}_3$  de estrutura cristalina hexagonal (grupo espacial  $P6_3cm$ ) abreviado por h-LFO é um material magnetoelétrico e fotoferroico de grande interesse para ciência e novas tecnologias. Apesar dos vários estudos teóricos e experimentais realizados até o momento sobre as propriedades desse composto, sua estrutura magnética do estado fundamental, energia de *band gap* e espectro de absorção óptica têm conclusões divergentes na literatura. Além disso, estudos experimentais recentes demonstraram que a eficiência de conversão de luz solar em eletricidade do h-LFO é muito menor do que a do composto hexagonal  $\text{LuMnO}_3$  de mesmo grupo espacial (abreviado por h-LMO) que possui propriedades ópticas (absorção óptica no espectro visível, magnitude e natureza do *band gap*, etc) e ferroelétricas semelhantes. Com o objetivo de contribuir para um melhor entendimento das propriedades do h-LFO e h-LMO, neste trabalho de tese foi realizado uma investigação sistemática das propriedades fundamentais desses compostos. Para esse estudo foram realizados cálculos baseados em *spin density functional theory* implementada no código computacional Elk. Os efeitos de troca e correlação eletrônica foram tratados usando a aproximação denominada de *local spin density approximation* (LSDA) incluindo a correção efetiva de Hubbard (ou  $U_{\text{eff}}$ ) (abreviado por LSDA +  $U_{\text{eff}}$ ). Para o h-LFO, os resultados dos cálculos com  $U_{\text{eff}} = 4,0$  eV se correlacionam melhor com os fatos experimentais. As principais conclusões são descritas a seguir. A configuração magnética do estado fundamental do h-LFO é do tipo  $\Gamma_1 + \Gamma_2$  que é caracterizada por um ferromagnetismo fraco ao longo do eixo c e de magnitude igual  $0,07 \mu_B/\text{Fe-atom}$ . O valor da energia de *band gap* indireto é de 1,03 eV e da energia de *band gap* direto é de 1,06 eV. Essa energia de *band gap* é devido às transições eletrônicas do topo da banda de valência que é caracterizada por estados 2p dos oxigênios para o fundo da banda de condução que, por sua, é caracterizada por estados 3d do Fe. A transferência de energia na faixa de 1,1 a 2,0 eV ocorre predominantemente dentro dos planos basais da estrutura local  $\text{FeO}_5$  bipiramidal. Esse fato explica a maior absorção da luz polarizada perpendicularmente ao eixo hexagonal c em relação à direção paralela a esta que foram observados nos espectros calculados e experimentais. As comparações dos valores médios dos autovalores do tensor massa efetiva dos portadores de carga do h-LFO e do h-LMO calculados em certos pontos de alta simetria da zona de Brillouin, bem como os valores das energias de ligação dos éxcitons nesses compostos permitiram explicar os

resultados experimentais que demonstram que a fotoconversão no h-LMO é maior que no h-LFO. Os cálculos mostraram que os valores das massas efetivas dos portadores de carga no h-LFO são maiores do que às aquelas no h-LMO. Além disso, os valores das energias de ligação dos pares elétrons-buracos fotogerados no h-LFO também são maiores no h-LFO do que no h-LMO. Esses dois fatos, portanto, levam a uma menor mobilidade dos portadores de carga no material contribuído de forma significativa para a baixa eficiência de fotoconversão no h-LFO em relação ao h-LMO. Outra conclusão importante obtida é que se observa uma alta anisotropia da fotocorrente eletrônica em ambos os compostos devido ao fato de que os valores das massas efetivas dos elétrons são muito maiores ao longo da direção do eixo c cristalino do que às aquelas ao longo de qualquer direção dentro do plano ab cristalino.

**Palavras-chave:** Multiferróicos, fotoferróicos,  $\text{LuFeO}_3$ ,  $\text{LuMnO}_3$ , *spin* DFT

## ABSTRACT

The compound  $\text{LuFeO}_3$  with hexagonal crystal structure (space group  $P6_3cm$ ) abbreviated by h-LFO is a magnetoelectric and photoferroic material of great interest to science and new technologies. Despite the many theoretical and experimental studies carried out to date on the properties of this compound, its ground state magnetic structure, band gap energy and optical absorption spectrum are subjects of debate in the literature. Furthermore, recent experimental studies have shown that the efficiency of converting sunlight into electricity of h-LFO is much lower than that of the hexagonal compound  $\text{LuMnO}_3$  of the same space group (abbreviated by h-LMO) which has optical properties (optical absorption in the visible spectrum, magnitude and nature of the band gap, etc.) and similar ferroelectric properties. In order to contribute to a better understanding of the properties of h-LFO and h-LMO compounds, in this thesis work a systematic investigation of their fundamental properties was carried out. For this study, calculations were performed based on the spin density functional theory implemented in the Elk computational code. The exchange and correlation electronic effects were treated using the so-called local spin density approximation (LSDA) including the effective Hubbard (or  $U_{\text{eff}}$ ) correction (abbreviated by LSDA +  $U_{\text{eff}}$ ). For h-LFO, results of calculations with  $U_{\text{eff}} = 4.0$  eV correlated better with experimental facts. The main conclusions are described below. The ground state magnetic configuration is found to be  $\Gamma_1 + \Gamma_2$ , which is characterized by weak ferromagnetism along the c-axis (0.07 mB/Fe-atom). The value of the indirect band gap energy is 1.03 eV and the direct band gap energy is 1.06 eV. This band gap energy is due to electronic transitions from the top of the valence band which is characterized by 2p states of the oxygens atoms to the bottom of the conduction band which, in turn, is characterized by 3d states of Fe atoms. The energy transfer in the range between 1.1 and 2.0 eV occurs predominantly within the basal planes of the  $\text{FeO}_5$  bipyramidal local structure. This fact explains the high absorption of light polarized perpendicularly to the hexagonal c axis in relation to the directions parallel to it that were observed in thin both calculated and experimental spectra. Comparisons of the mean values of the effective mass tensor of the h-LFO and h-LMO calculated at certain points of high symmetry in the Brillouin zone, as well as the values of exciton binding energies in these compounds, allowed us to explain the experimental results that demonstrate that the photoconversion in the h-LMO is greater than in the h-LFO. The calculations showed that the values of the effective masses of the charge carriers in h-LFO are higher than

those in h-LMO. In addition, the values of binding energies of photogenerated electron-hole pairs in h-LFO are also higher in h-LFO than in h-LMO. These two facts, therefore, lead to a lower mobility of charge carriers in the material, contributing significantly to the low photoconversion efficiency in h-LFO compared to h-LMO. Another important conclusion obtained is that there is a high anisotropy of the electron photocurrent in both compounds due to the fact that the values of the effective electron masses are much larger along the crystalline c axis direction than those along any direction within of the crystalline ab plane.

**Keywords:** Multiferroics, photoferroics,  $\text{LuFeO}_3$ ,  $\text{LuMnO}_3$ , spin DFT.

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 2.1** - (a) Estrutura cristalina hexagonal do  $\text{LuFeO}_3$  na fase ferroelétrica, grupo espacial  $P6_3cm$ . As cores verde, marrom e vermelho, representam respectivamente os átomos de Lutécio, Ferro e Oxigênio. (b) Bipirâmide trigonal  $\text{FeO}_5$ . (c) Estrutura local por volta do Lu.

**Figura 2.2** - Representação esquemática de seis possíveis estruturas magnéticas do h-LFO.  $\hat{a}$ ,  $\hat{b}$  e  $\hat{u} = -(\hat{a} + \hat{b})$  são os vetores unitários dos eixos da célula hexagonal. As setas vermelhas e azuis indicam as direções dos spins do Fe que estão localizados nos planos ab adjacentes da célula unitária hexagonal, separado por  $c/2$  ao longo do eixo  $c$ . As estruturas magnéticas de (c) a (f) admitem momento de spin ao longo do eixo  $c$ , que não está representada na figura.  $\varphi = 90^\circ$  ocorre para as estruturas (a) e (b),  $\varphi = 0^\circ$  ocorre para (c) e (d) e  $0^\circ < \varphi < 90^\circ$  ocorre para (e) e (f). Fonte: Ref. [36].

**Figura 4.1** - Fluxograma para as  $n$ -ésimas interações do processo autoconsistente para determinar a densidade eletrônica do estado fundamental. Fonte: Ref. [54].

**Figura 4.2** - Divisão do espaço cristalino em região das esferas de *muffin-tin* e região intersticial no caso particular de uma célula unitária com dois átomos. Fonte: Ref. [54].

**Figura 5.1** - Ilustração da projeção dos momentos magnéticos de spin do Fe ao longo do eixo  $c$  cristalino. Para  $\Gamma_2$  e  $\Gamma_1 + \Gamma_2$  o acoplamento entre planos para esses spins é ferromagnético, enquanto que para  $\Gamma_3$  e  $\Gamma_3 + \Gamma_4$  é antiferromagnético.

**Figura 5.2** - Energias totais (em Hartree) para as seis diferentes estruturas magnéticas de spin não colinear do composto h-LFO calculadas pelo método FP-LAPW e usando como funcional de troca e correlação o LSDA +  $U_{\text{eff}}$  com  $U_{\text{eff}} = 0,0$  eV (painel superior) e  $U_{\text{eff}} = 4,0$  eV (painel inferior). As linhas conectando os pontos são guias para os olhos. Os valores numéricos em meV em cada ponto associado a uma configuração magnética corresponde a diferença de energia daquela configuração em relação a do estado fundamental (*Ground State* - GS).

**Figura 5.3** - Estrutura de bandas do h-LFO para a configuração magnética de spin  $\Gamma_1 + \Gamma_2$  calculada com método FP-LAPW + LSDA +  $U_{\text{eff}}$  (com  $U_{\text{eff}} = 4,0$  eV).

**Figura 5.4** - Densidade de estados total (a) e parcial (b)-(e) do h-LFO calculada com LSDA+ $U_{\text{eff}}$  (com  $U_{\text{eff}} = 4,0$  eV) para a configuração magnética  $\Gamma_1 + \Gamma_2$ . A linha pontilhada na vertical é a energia de Fermi que foi colocada em 0,0 eV. Os orbitais predominantes de cada átomo são indicados.

**Figura 5.5** - Densidade de estados parcial (PDOS) dos estados 3d do Fe calculada com LSDA+ $U_{\text{eff}}$  (com  $U_{\text{eff}} = 4,0$  eV) para as configurações magnéticas  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$ ,  $\Gamma_1 + \Gamma_2$  e  $\Gamma_3 + \Gamma_4$ .

**Figura 5.6** – Espectro de XPS (*x-ray photoemission spectroscopy*) para os picos dos estados 4f do Lu realizadas no h-LFO em temperatura ambiente. Fonte: Ref. [33].

**Figura 5.7** - Cálculo da parte real ( $\epsilon_1$ ) e imaginária ( $\epsilon_2$ ) do tensor dielétrico do h-LFO em seu estado magnético  $\Gamma_1 + \Gamma_2$ . Foram consideradas as componentes xx (polarização da luz perpendicular ao eixo c cristalino) e zz (polarização da luz perpendicular ao eixo c cristalino).

**Figura 5.8** - Cálculo dos componentes xx e zz do coeficiente de absorção óptica do h-LFO em seu estado fundamental magnético  $\Gamma_1 + \Gamma_2$ .

**Figura 5.9** - Espectro do coeficiente de absorção  $\alpha$  calculado do h-LFO em seu estado magnético  $\Gamma_1 + \Gamma_2$ , confrontado com os dados experimentais das Ref. [37, 40].

**Figura 5.10** - Estrutura de banda eletrônica dos compostos (a) h-LMO [102] e (b) h-LFO ao longo das direções de alta simetria na primeira zona de *Brillouin*. As setas azuis indicam os *band gap* indiretos, enquanto as setas verdes ilustram os *band gap* diretos.

**Figura 5.11** - Densidade total e parcial de estados (TDOS e PDOS) dos compostos h-LMO e h-LFO, em torno de suas energias de *band gap*. A PDOS dos oxigênios mostradas nos gráficos inferiores correspondem a PDOS média dos cinco oxigênios que estão ligados aos átomos de Mn e Fe.

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 5.1** - Estados eletrônicos de valência dos átomos do h-LFO e os respectivos raios das esferas atômicas escolhidas para o cálculo.

**Tabela 5.2** - Sítios e posições atômicas do h-LFO para  $T = 6$  K [33].

**Tabela 5.3** - Ângulo de inclinação do momento de spin em relação ao plano ab da célula unitária ( $\theta$ ), projeção do momento magnético de spin ( $\mu_S^z$ ) do Fe ao longo do eixo c cristalográfico, módulo do momento magnético de spin ( $\mu_S$ ) do átomo de Fe e as energias de band *gap* ( $E_g$ ) obtidas para as seis configurações magnéticas não colineares do h-LFO.

**Tabela 5.4** - Valores das massas efetivas dos buracos ( $m_h^*$ ) e dos elétrons ( $m_e^*$ ) (em unidades de massa de repouso do elétron,  $m_0$ ) dos compostos h-LMO e h-LFO em pontos específicos de alta simetria da zona de *Brillouin*.  $|m_{h(ii)}^*|$  e  $m_{e(ii)}^*$  são os valores médios das componentes diagonais do tensor de massa efetiva dos buracos e dos elétrons, isto é,  $m_{ii}^* = (m_{xx}^* + m_{yy}^* + m_{zz}^*)/3$ .

**Tabela 5.5** - Componentes da constante dielétrica estática ( $\epsilon_s$ ), bem como seus valores médios, ou seja,  $\epsilon_s = (\epsilon_s^{xx} + \epsilon_s^{yy} + \epsilon_s^{zz})/3$  para o h-LMO e h-LFO.

**Tabela 5.6** - Valores calculados das energias de ligação dos éxcitons (em eV) para os compostos h-LMO e h-LFO.

## SUMÁRIO

|              |                                                                            |           |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b>     | <b>INTRODUÇÃO .....</b>                                                    | <b>13</b> |
| <b>2</b>     | <b>REVISÃO DA LITERATURA .....</b>                                         | <b>16</b> |
| <b>2.1</b>   | <b>Ferrita Hexagonal <math>\text{LuFeO}_3</math> .....</b>                 | <b>16</b> |
| <b>2.2</b>   | <b>Materiais Ferroelétricos-Fotovoltaicos.....</b>                         | <b>20</b> |
| <b>3</b>     | <b>OBJETIVOS.....</b>                                                      | <b>24</b> |
| <b>4</b>     | <b>METODOLOGIA EMPREGADA .....</b>                                         | <b>25</b> |
| <b>4.1</b>   | <b>Problema Quântico de Muitos Corpos Interagentes.....</b>                | <b>25</b> |
| <b>4.2</b>   | <b>Aproximação de Born-Oppenheimer .....</b>                               | <b>26</b> |
| <b>4.3</b>   | <b>Teoria do Funcional da Densidade .....</b>                              | <b>28</b> |
| <b>4.3.1</b> | <b>Teoremas de Hohenberg e Kohn .....</b>                                  | <b>29</b> |
| <b>4.3.2</b> | <b>Equações de Kohn e Sham .....</b>                                       | <b>33</b> |
| <b>4.4</b>   | <b>Aproximações para o Funcional de Troca e Correlação Eletrônica.....</b> | <b>38</b> |
| <b>4.4.1</b> | <b>Aproximação da Densidade Local .....</b>                                | <b>38</b> |
| <b>4.4.2</b> | <b>Aproximação da Densidade Local de Spin .....</b>                        | <b>39</b> |
| <b>4.4.3</b> | <b>Aproximação do Gradiente Generalizado .....</b>                         | <b>40</b> |
| <b>4.4.4</b> | <b>O Método L(S)DA/GGA + <math>U_{\text{eff}}</math>.....</b>              | <b>41</b> |
| <b>4.5</b>   | <b>Funções de Base .....</b>                                               | <b>42</b> |
| <b>4.5.1</b> | <b>A Base APW .....</b>                                                    | <b>44</b> |
| <b>4.5.2</b> | <b>A Base LAPW.....</b>                                                    | <b>46</b> |
| <b>4.5.3</b> | <b>A Base LAPW+LO.....</b>                                                 | <b>48</b> |
| <b>4.6</b>   | <b>Efeitos Relativísticos.....</b>                                         | <b>49</b> |
| <b>4.7</b>   | <b>Magnetismo via DFT.....</b>                                             | <b>50</b> |
| <b>4.7.1</b> | <b>Magnetismo Colinear.....</b>                                            | <b>50</b> |
| <b>4.7.2</b> | <b>Magnetismo não colinear.....</b>                                        | <b>51</b> |
| <b>4.8</b>   | <b>Tensor Massa Efetiva .....</b>                                          | <b>55</b> |
| <b>4.9</b>   | <b>Propriedades Ópticas dos Materiais.....</b>                             | <b>56</b> |
| <b>5</b>     | <b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>                                       | <b>58</b> |
| <b>5.1</b>   | <b>Detalhes Computacionais dos Cálculos .....</b>                          | <b>58</b> |
| <b>5.2</b>   | <b>Estrutura Magnética do Estado Fundamental do h-LFO .....</b>            | <b>61</b> |
| <b>5.3</b>   | <b>Estrutura de Bandas Eletrônicas .....</b>                               | <b>65</b> |
| <b>5.4</b>   | <b>Densidade de Estados Eletrônicos.....</b>                               | <b>66</b> |
| <b>5.5</b>   | <b>Espectros Ópticos .....</b>                                             | <b>70</b> |

|                                                  |           |
|--------------------------------------------------|-----------|
| <b>5.6 Tensor Massa Efetiva .....</b>            | <b>75</b> |
| <b>5.7 Energia de Ligação dos Éxcitons .....</b> | <b>80</b> |
| <b>6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....</b>         | <b>83</b> |
| <b>7 REFERÊNCIAS .....</b>                       | <b>85</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

Materiais que possuem na mesma fase cristalina duas (ou mais) propriedades ferróicas como a ferroeletricidade e o ferromagnetismo são conhecidos como materiais multiferróicos [1, 2]. Um exemplo de multiferróicos consiste naqueles materiais magnetoelétricos que acoplam magnetismos e ferroeletricidade. Nesse tipo de material, espera-se que um campo magnético poderá controlar uma corrente elétrica. Ou um sinal elétrico poderá reverter o campo magnético do material, ou alinhar magneticamente os spins dos elétrons que o atravessem, permitindo novos tipos de dispositivos eletrônicos [1 - 3].

Os materiais magnetoelétricos são classificados de acordo com a origem do magnetismo e da ferroeletricidade [4 - 6]. Nos magnetoelétricos do tipo I as ordens magnéticas e ferroelétricas são independentes e o acoplamento magnetoelétrico é fraco. Nessa classe de materiais se destacam as manganitas hexagonais  $\text{RMnO}_3$  onde  $\text{R} = \text{Y, In, Sc}$  ou terra-rara [7, 8] e as ferritas hexagonais  $\text{RFeO}_3$ ,  $\text{R} = \text{terra-rara}$  [9]. Por outro lado, nos magnetoelétricos do tipo II uma ordem magnética específica induz a distorção ferroelétrica e o material exibe um forte acoplamento magnetoelétrico. Nessa classe de materiais se destacam as manganitas ortorrômbicas  $\text{RMnO}_3$  onde  $\text{R} = \text{terra-rara}$  [10, 11].

Materiais ferroelétricos com propriedades fotovoltaicas apropriadas (chamados de fotoferróicos) têm ganhado destaque na literatura para a sua aplicação em novas tecnologias de painéis solares [12]. Eles são uma alternativa às tecnologias de células solares convencionais que apresentam saturação no aumento da eficiência de conversão de luz solar em energia elétrica. Porém, os materiais ferroelétricos mais conhecidos como o  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  e  $\text{Pb}(\text{Zr, Ti})\text{O}_3$  têm apresentado uma baixa conversão. Isso tem sido atribuído, principalmente, ao fato de que eles possuem energia de *band gap* acima de um valor considerado ideal que é entre 1,1 e 1,4 eV [12].

As manganitas e ferritas hexagonais possuem uma energia de *band gap* próximo do intervalo acima descrito, isto é, 1,2 - 1,5 eV. Além disso, elas exibem uma polarização elétrica relativamente alta ( $\sim 5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ). Essas duas propriedades têm motivado alguns

estudos experimentais com o intuito de medir a eficiência de conversão de luz solar em energia elétrica nesses materiais [13, 14].

Uma forma alternativa de investigar as propriedades microscópicas de interesse nesses materiais multifuncionais é através de métodos de cálculos baseados em *Density Functional Theory* (abreviado por DFT) [15, 16]. Nesses métodos de cálculo, o problema de muitos corpos interagentes é transformado em um problema de um único corpo que se move sob um potencial efetivo que utiliza a densidade eletrônica como variável fundamental. Nesse contexto, as propriedades ferroelétricas, magnéticas, ópticas, eletrônicas desses materiais podem ser determinadas.

Na DFT, os efeitos de troca e correlação eletrônica são introduzidos de forma aproximada. A escolha dessa aproximação para a realização dos cálculos é muito importante [17]. A primeira geração de resultados de estrutura eletrônica dos sólidos com baseados em DFT foi obtida usando a aproximação da densidade local (ou LDA) [16]. Em seguida, as correções envolvendo o gradiente da densidade eletrônica tornaram-se disponíveis na forma das aproximações do gradiente generalizado (ou GGA) [18]. Anos mais tarde, desenvolveram-se métodos mais sofisticados para o estudo de sistemas fortemente correlacionados, como o método LDA/GGA +  $U_{\text{eff}}$  [19].

Existem vários métodos de cálculos de estrutura eletrônica baseados em DFT. Entre os mais encontrados na literatura são àqueles que se baseiam em pseudopotenciais, *Projector Augmented Wave* (PAW), *Full Potential Linear Augmented Plane Waves* (FPLAPW) e *Linear Muffin-Tin Orbital* (LMTO). Esses métodos são utilizados na prática através de robustos códigos computacionais como o WIEN2k [20], Elk [21], SIESTA [22], VASP [23] etc. O código de interesse para a realização dos cálculos desse trabalho de tese foi o Elk [21]. Ele é baseado no método FP-LAPW e dentre suas várias características, pode-se simular estruturas magnéticas não-colineares como as das ferritas multiferróicas  $\text{RFeO}_3$ , R = terra-rara e usar métodos como o LSDA+ $U_{\text{eff}}$  na realização dos cálculos.

A proposta geral de trabalho desta tese foi realizar cálculos baseados na DFT+FP-LAPW+LSDA+ $U_{\text{eff}}$  para determinar algumas propriedades magnéticas, eletrônicas e ópticas da ferrita multiferróica hexagonal  $\text{LuFeO}_3$ . O conhecimento dessas propriedades para esse composto é de grande importância tanto do ponto de vista científico como para as suas futuras aplicações. Esse trabalho de tese resultou na publicação de dois artigos

científicos [24, 25]. A tese está organizada nos seguintes capítulos: (1) Introdução, (2) Revisão da literatura, (3) Objetivos, (4) Metodologia empregada, (5) Resultados e discussões, (6) Conclusões e (7) Referências bibliográficas.

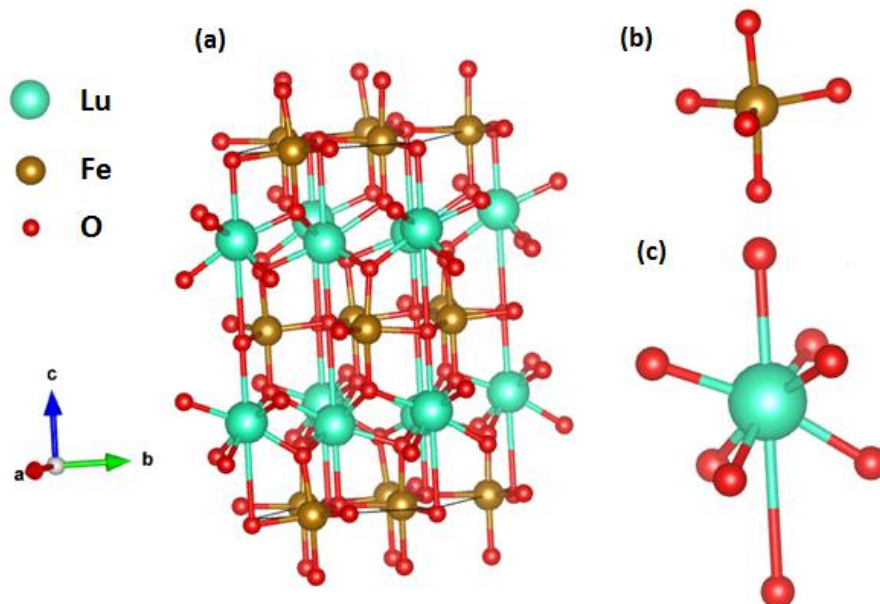
## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Ferrita Hexagonal $\text{LuFeO}_3$

A ferrita hexagonal  $\text{LuFeO}_3$  na sua fase ferroelétrica (grupo espacial cristalográfico  $P6_3cm$ ) tem sido revelado como um material que apresenta o acoplamento magnetoelétrico [26 - 33]. A partir daqui chamaremos a ferrita hexagonal  $\text{LuFeO}_3$  que possui o grupo espacial cristalográfico  $P6_3cm$  de simplesmente h-LFO.

A Figura 2.1(a), ilustra a estrutura cristalina do h-LFO. Os átomos de Fe formam uma rede triangular no plano  $ab$  da célula unitária hexagonal e ocupam o centro de uma bipirâmide trigonal do tipo  $\text{FeO}_5$ , ver Figura 2.1(b). Os átomos de Fe são os únicos responsáveis pelas propriedades magnéticas do material. Os átomos de Lu são não magnéticos, pois seus estados  $4f$  são completamente ocupados e os estados  $5d$  são ocupados por apenas um elétron. Porém se existir um elétron  $d^1$ , o átomo de Lu é magnético. Mas, dentro do composto h-LFO o Lu tem valência  $3^+$ , então, sem o elétron  $d^1$ . Os átomos de Lu são rodeados por oito átomos de oxigênios como mostra com mais destaque na figura 2.1(c).

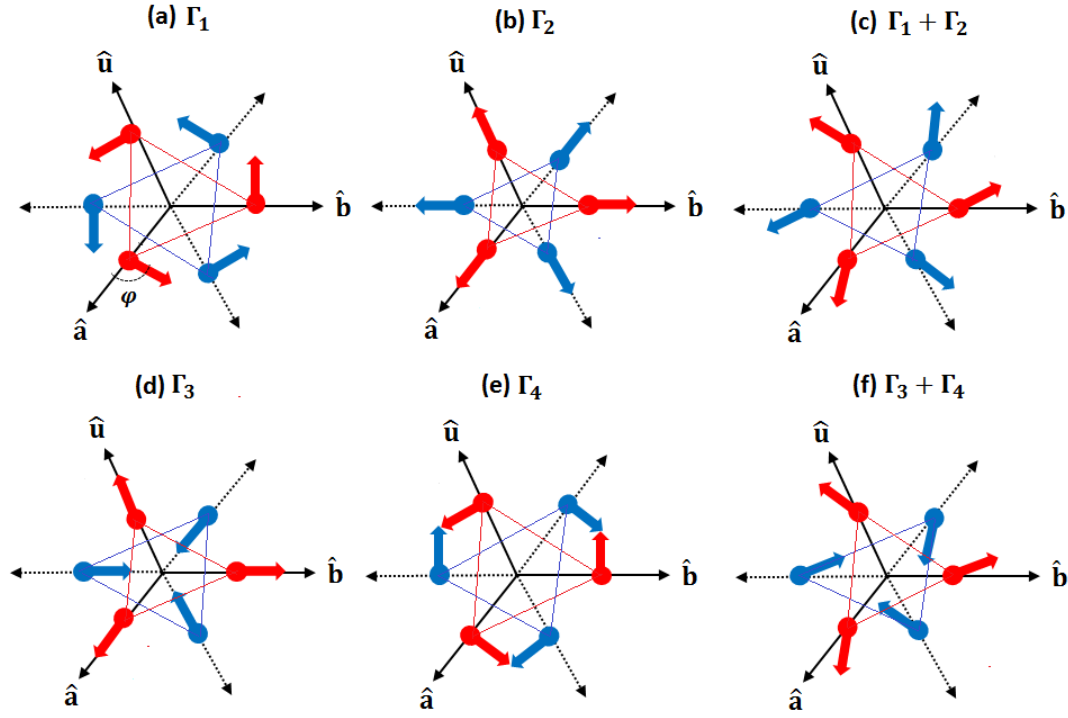
**Figura 2.1** - (a) Estrutura cristalina hexagonal do  $\text{LuFeO}_3$  na fase ferroelétrica, grupo espacial  $P6_3cm$ . As cores verde, marrom e vermelho, representam respectivamente os átomos de Lutécio, Ferro e Oxigênio. (b) Bipirâmide trigonal  $\text{FeO}_5$ . (c) Estrutura local por volta do Lu.



A temperatura de transição da fase ferroelétrica para a paraelétrica ( $T_c$ ) do h-LFO é bem estabelecida na literatura ( $\sim 1000$  K [26 - 33]). Porém, a temperatura de transição antiferromagnética ( $T_N$ ) e o tipo de ordenamento antiferromagnético assumido pelos momentos magnéticos dos íons de  $\text{Fe}^{3+}$  no estado fundamental do h-LFO ainda é objeto de discussão na literatura [32 - 34]. A maioria dos trabalhos mostra que a  $T_N$  do h-LFO é  $< 150$  K e, portanto, ele seria um multiferróico abaixo da temperatura ambiente.

O grupo espacial cristalográfico  $P6_3cm$  do  $\text{LuFeO}_3$  segundo a teoria de grupo, admite várias representações magnéticas para sub-rede de íons  $\text{Fe}^{3+}$  [35]. A Figura 2.2 ilustra seis desses casos possíveis. Três desses ( $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$  e  $\Gamma_1 + \Gamma_2$ ) já foram previstos por algum trabalho experimental ou teórico como discutiremos mais adiante. As representações magnéticas da subrede do Fe no h-LFO são designadas por  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$ ,  $\Gamma_3$  e  $\Gamma_4$  ou combinações delas  $\Gamma_1 + \Gamma_2$  e  $\Gamma_3 + \Gamma_4$ . Os correspondentes grupos espaciais magnéticos associados a elas são  $P6_3cm$  ( $\Gamma_1$ ),  $P6_3c'm'$  ( $\Gamma_2$ ),  $P6'_3cm'$  ( $\Gamma_3$ ),  $P6'_3c'm$  ( $\Gamma_4$ ),  $P6_3$  ( $\Gamma_1 + \Gamma_2$ ) e  $P6'_3$  ( $\Gamma_3 + \Gamma_4$ ).

**Figura 2.2** - Representação esquemática de seis possíveis estruturas magnéticas do h-LFO.  $\hat{a}$ ,  $\hat{b}$  e  $\hat{u} = -(\hat{a} + \hat{b})$  são os vetores unitários dos eixos da célula hexagonal. As setas vermelhas e azuis indicam as direções dos spins do Fe que estão localizados nos planos ab adjacentes da célula unitária hexagonal, separados por  $c/2$  ao longo do eixo  $c$ . As estruturas magnéticas (b), (c), (d) e (f) admitem momento de spin ao longo do eixo  $c$ , que não está representada na figura.  $\varphi = 90^\circ$  ocorre para as estruturas (a) e (e),  $\varphi = 0^\circ$  ocorre para (b) e (d) e  $0^\circ < \varphi < 90^\circ$  ocorre para (c) e (f). Fonte: Ref. [36].



Segundo Wang *et al.* [31], a estrutura magnética do h-LFO assume a forma  $\Gamma_2$  misturada com  $\Gamma_1$  em  $T < T_R$  e  $\Gamma_4$  em  $T_R < T < T_N$  (onde  $T_R = 130$  K e  $T_N = 440$  K). Disseler *et al.* [32], porém, verificaram que a ordem magnética ocorre apenas abaixo de 155 K sendo ela a  $\Gamma_1 + \Gamma_2$ . O ângulo  $\varphi = 15^\circ$  foi determinado nesse último trabalho. Mais recente, Suresh *et al.* [33] verificaram que a estrutura magnética do h-LFO ocorre apenas abaixo de 130 K assumindo a forma  $\Gamma_1$ . Esses três trabalhos experimentais têm aplicado a técnica de difração de neutros para a determinação das estruturas magnéticas do composto. Nos dois primeiros trabalhos [31,32], as medidas foram realizadas em filmes finos, enquanto que no último estudo foram utilizados em monocristais [33].

Cálculos baseados em DFT também têm determinado qual o estado fundamental magnético do h-LFO. A citar, Das *et al.* [34] que empregaram o método de cálculo PAW, implementado no código VASP, e a aproximação GGA-PBE+ $U_{\text{eff}}$  com um valor de  $U_{\text{eff}}$  de 3,55 eV. Os cálculos mostram que  $\Gamma_2$  e  $\Gamma_1 + \Gamma_2$  são as configurações magnéticas mais estáveis com uma diferença de energia entre elas de apenas 0,02 meV, sendo a configuração  $\Gamma_2$  a de mais baixa energia. Suresh *et al.* [33] com base no método de pseudopotencial implementado no código QUANTUM ESPRESSO obtiveram a estrutura magnética  $\Gamma_1$  como sendo a do estado fundamental. Nesse último trabalho, foram testados diferentes valores de  $U_{\text{eff}}$ , isto é, 3,05 eV, 3,5 eV e 3,95 eV, mas o resultado para o estado fundamental magnético ficou inalterado.

Outra propriedade de grande interesse prático para o h-LFO que também tem sido bastante debatido na literatura é o valor de sua energia de *band gap*. Dois valores bem distintos foram relatados por diferentes grupos de pesquisa experimental ( $\sim 1,1$  eV reportados nas referências [14, 37] e o de  $\sim 2,0$  eV descritos nas referências [38 - 40]). A origem dessa discrepância está no fato de que enquanto os autores das referências [38-40] atribuem à absorção ótica do material abaixo de 2,0 eV como sendo devido às transições eletrônicas entre estados de defeitos no material, os outros alegam que a absorção ótica nessa faixa de energia é devido à própria matriz cristalina do material, isto é, transições eletrônicas entre estados do topo da banda de valência para o fundo da banda de condução.

Cálculos baseados em DFT+GGA+ $U_{\text{eff}}$  mostraram que para os valores de  $U_{\text{eff}}$  igual a 3,55 eV e 4,61 eV, as energias de *band gap* do h-LFO puro, isto é, livre de defeitos, são de 1,0 eV [37] e 1,35 eV [40], respectivamente. Dessa forma, estes resultados concordam com conclusões experimentais [14, 37]. Porém, nos trabalhos teóricos-computacionais não foram calculados os espectros ópticos do h-LFO na base da estrutura eletrônica determinada. Assim, não é possível ter uma confirmação mais concreta do real valor da energia de *band gap* do material.

## 2.2 Materiais Ferroelétricos-Fotovoltaicos

A energia fotovoltaica é uma das tecnologias de energia renováveis mais promissoras para resolver a crise energética que está ocorrendo devido à superexploração de combustíveis fósseis [41]. No entanto, são necessárias melhorias adicionais para obter materiais mais eficientes, como também levar a menores custos de fabricação para tornar essa tecnologia competitiva com as fontes de energia tradicionais.

A tecnologia de células solares convencionais consiste em usar semicondutores formando junções do tipo p-n, nas quais um par elétron-buraco fotogerado é separado pelo campo elétrico formado na interface da junção [42]. Ao longo dos anos, a melhoria das propriedades dos semicondutores aumentou a eficiência na conversão de energia (*Power Conversion Efficiency* - PCE) dos dispositivos baseados nesta tecnologia em até 22%, com perspectiva de novos avanços [43]. O PCE é definido como a razão entre a potência total de saída (elétrica) por unidade de área ( $P_{out}$ ) e a potência solar incidente por unidade de área ( $P_{in}$ ), de acordo com a seguinte fórmula:

$$PCE = \frac{P_{out}}{P_{in}} = J_{sc} V_{oc} \frac{FF}{P_{in}} \quad (2.1)$$

onde  $J_{sc}$  é a corrente de curto-circuito,  $V_{oc}$  é a tensão de circuito aberto e FF é o fator de preenchimento, determinado como a razão entre a potência máxima de saída e o produto de  $V_{oc}$  e  $J_{sc}$ . O  $V_{oc}$  e o  $J_{sc}$  são regidos por propriedades microscópicas fundamentais do material empregado nas células solares. O  $V_{oc}$  é limitado pelo valor da energia de *band gap* do material semicondutor empregado, enquanto o  $J_{sc}$  depende da quantidade de portadores de carga fotogerados nas bandas de condução (elétrons) e valência (buracos). O  $J_{sc}$  também depende da difusão dos portadores através do material. Para os semicondutores convencionais utilizados na fabricação de células solares, considera-se que a energia de *band gap* ideal deve estar no intervalo entre 1,1 a 1,4 eV [44].

Outra forma de explorar a conversão de energia solar em eletricidade é baseada na utilização de compostos ferroelétricos, nos quais os pares elétron-buraco fotogerados são separados pela polarização elétrica espontânea existente neste tipo de material [45].

As células solares ferroelétricas apresentam duas propriedades vantajosas em relação às convencionais [45, 46]. A primeira é que o  $V_{oc}$  não depende do valor da energia de *band gap* do semicondutor. Portanto os valores de  $V_{oc}$  podem ter algumas ordens de magnitude maiores, abrindo caminho para a obtenção de valores maiores de PCE do que os já existentes. A segunda é que a polaridade da fotocorrente pode ser invertida pela aplicação de um campo elétrico na direção reversa. No entanto, o PCE até então encontrado para os materiais ferroelétricos mais conhecidos como  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  e  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  é muito baixo [47]. Uma das principais causas desse baixo rendimento é resultado da pequena corrente de curto-circuito  $J_{sc}$  da ordem de  $\text{nA/cm}^2 - \mu\text{A/cm}^2$ . Por conta disso, a melhoria desta propriedade tornou-se um objeto de intensas pesquisas nos últimos anos [47, 48].

A principal causa para o  $J_{sc}$  pequeno dos materiais ferroelétricos descritos acima é atribuída à baixa absorção de luz visível devido aos seus valores da energia de *band gap* muito acima do valor ideal. Por exemplo,  $\sim 2,2$  eV para o  $\text{BiFeO}_3$  [49],  $\sim 3,5$  eV para o  $\text{BaTiO}_3$  [50], e  $\sim 3,6$  eV para o  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ . [51].

Para contornar esse problema, uma nova família de materiais ferroelétricos com estrutura cristalina hexagonal (grupo espacial  $\text{P6}_3\text{cm}$ ) passou a ser investigada, entre eles as manganitas ( $\text{LuMnO}_3$  e  $\text{YMnO}_3$ ) [13] e as ferritas ( $\text{LuFeO}_3$  e  $\text{TmFeO}_3$ ) [14]. Esses materiais têm energia de *band gap* muito menor do que os ferroelétricos citados acima, quase atendendo ao critério de energia de *band gap* ideal para exploração de células solares. Além disso, eles têm polarização espontânea razoavelmente grande ( $\geq 5 \mu\text{C/cm}^2$ ). Nas Refs. [13, 14] os autores demonstraram que o PCE de dispositivos à base de manganita é aproximadamente 100 vezes maior do que o PCE de ferroelétricos típicos como  $\text{BiFeO}_3$  ou  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ , enquanto o PCE da ferrita é comparável ao dos últimos compostos. Suas conclusões se aplicam a espessuras específicas de filmes ferroelétricos sob iluminação padrão AM 1.5G.

Ao comparar os resultados publicados nos dois artigos citados acima [13, 14], um fato chama a atenção. As manganitas hexagonais apresentam um valor de PCE aproximadamente 100 vezes maior que as ferritas hexagonais. A razão para esta diferença não foi investigada, embora seja importante para o futuro aprimoramento das características dos fotovoltaicos ferroelétricos.

De acordo com os trabalhos de Han *et al.* [13, 14], tanto a manganita h-LMO ( $\text{LuMnO}_3$  em sua fase hexagonal ferroelétrica) como a ferrita h-LFO ( $\text{LuFeO}_3$  em sua fase hexagonal ferroelétrica) têm propriedades microscópicas fundamentais semelhantes como a polarização elétrica espontânea ( $\sim 5,0 \mu\text{C} / \text{cm}^2$ ), a natureza da energia de *band gap* (indireto), as magnitudes dos valores das energia de *band gap* ( $\sim 1,2 \text{ eV}$  para h-LFO,  $\sim 1,5 \text{ eV}$  para h-LMO) e intensidade de absorção óptica na parte do espectro visível ( $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ). Observa-se também que a tensão de circuito aberto ( $V_{oc}$ ) e o fator de preenchimento (FF), também têm valores semelhantes para h-LMO e h-LFO [13, 14]. A única diferença significativa é observada na magnitude do  $J_{sc}$ , isto é,  $0,52 \text{ mA/cm}^2$  para o h-LMO e  $0,009 \text{ mA} / \text{cm}^2$  para o h-LFO [13, 14]. Essa diferença é responsável pelos diferentes valores do PCE do h-LMO (0,11%) e do h-LFO (0,001%).

Como foi mostrado em estudos anteriores [52, 53], o  $J_{sc}$  depende crucialmente de propriedades microscópicas fundamentais do material como a natureza e magnitude da energia de *band gap*, intensidade de absorção óptica na faixa do visível, polarização elétrica espontânea, mobilidade dos portadores de carga e a eficiência na dissociação dos éxcitons. Como as três primeiras propriedades listadas anteriormente são muito semelhantes para os dois compostos, pode-se concluir que a diferença do  $J_{sc}$  deles pode se originar da mobilidade dos portadores de carga e/ou da energia de dissociação dos éxcitons.

A mobilidade dos portadores de carga através da banda valência ou de condução do material pode ser descrita pela fórmula:

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (2.2)$$

onde  $e$  é a carga elementar,  $\tau$  é o tempo médio entre as colisões dos portadores de carga e  $m^*$  é a massa efetiva dos portadores de carga. O  $\tau$  é uma quantidade difícil de determinar a partir de cálculos de primeiros princípios, uma vez que depende de eventos que incluem o espalhamento por vibração da rede (fônons), por centros de defeito, etc. Tendo em mente que o h-LMO e o h-LFO têm a mesma estrutura cristalina, enquanto seus diferentes elementos (Mn, Fe) têm aproximadamente o mesmo raio iônico e estado de oxidação, é razoável supor que os valores de  $\tau$  no h-LMO e h-LFO não diferem muito. Assim, a diferença de mobilidade nos portadores de carga entre o h-LMO e o h-LFO pode ser estimada calculando suas massas efetivas em ambos os compostos. Quanto menor for  $m^*$ ,

maior a mobilidade e a difusão dos portadores de carga é mais eficiente e, consequentemente,  $J_{sc}$  é maior.

A absorção de luz pelo material produz pares de elétrons e buracos, chamados éxcitons cujos níveis de energia estão situados na borda da energia do *band gap* do material. Para que elétrons e buracos se movam na banda de condução e valência, contribuindo assim para  $J_{sc}$ , é necessário fornecer energia para dissociar o éxciton, que é igual à sua energia de ligação. Quanto menor for essa energia, mais facilmente os elétrons e buracos alcançam a banda de condução e valência, criando um maior número de portadores de carga livre e aumentando o  $J_{sc}$ .

### 3 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral calcular as propriedades magnéticas, eletrônicas e ópticas da ferrita h-LFO, bem como avaliar o seu potencial como material fotoferróico na base da comparação de propriedades fundamentais do h-LMO (manganita hexagonal  $\text{LuMnO}_3$ ), via cálculos baseados na DFT+FP-LAPW+LSDA+ $U_{\text{eff}}$ .

De forma mais específica, em uma primeira parte do trabalho, serão calculadas: a estrutura magnética do estado fundamental, momento magnético do Fe, estrutura de bandas eletrônicas, energia de *band gap*, densidade de estados e espectros ópticos. Esses cálculos quando possíveis serão comparados com resultados experimentais ou teóricos já existentes na literatura.

A segunda parte do trabalho aborda os cálculos do tensor massa efetiva e da energia de ligação dos éxcitons do h-LFO que serão comparados com os do h-LMO. Os cálculos do h-LMO foram realizados por um colega de grupo de pesquisa e resultados mais gerais já foram apresentados em seu trabalho de tese. Uma análise comparativa desses resultados permitirá concluir acerca do maior PCE do h-LMO em relação ao do h-LFO.

## 4 METODOLOGIA EMPREGADA

### 4.1 Problema Quântico de Muitos Corpos Interagentes

Os materiais multiferróicos são formados por estruturas cristalinas compostas por um conjunto de elétrons e núcleos atômicos interagindo. Um operador hamiltoniano que representa esse sistema de muitas partículas interagentes pode ser dado por [54, 55]:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}^2 - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \vec{\nabla}_{\vec{R}_{\alpha}}^2 - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2 Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|}, \end{aligned} \quad (4.1)$$

onde  $\vec{R}_{\alpha}$  são as posições dos núcleos, de massa  $M_{\alpha}$ , e os elétrons, de massa  $m_e$ , estão situados nas posições  $\vec{r}_i$ . O primeiro termo é a energia cinética dos elétrons, o segundo termo é a energia cinética dos núcleos e os três últimos termos descrevem a energia potencial devido às interações eletrostáticas entre núcleo-elétron, elétron-elétron e núcleo-núcleo respectivamente. Podemos reescrever o hamiltoniano (4.1) em termos dos seus respectivos operadores da forma:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{e,n} + \hat{V}_{e,e} + \hat{V}_{n,n}. \quad (4.2)$$

Para calcular a energia total e as propriedades do estado fundamental de qualquer sistema é necessário resolver a equação de Schroedinger independente do tempo:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_{\alpha}) = E\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_{\alpha}), \quad (4.3)$$

em que  $\vec{r}_i = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3 \dots)$  representa o conjunto de coordenadas dos elétrons e  $\vec{R}_{\alpha} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3 \dots)$  representa o conjunto de coordenadas nucleares, ou seja, a função de onda

do sistema é função das posições de todos os elétrons e de todos os núcleos. Na prática, é impossível resolvê-la analiticamente para sistemas de vários corpos interagentes. Na busca de soluções aproximadas, é necessário valer-se de algumas aproximações importantes que serão apresentadas a seguir.

## 4.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Em 1927, Max Born e J. Robert Oppenheimer propuseram uma aproximação para desacoplar os movimentos eletrônicos e nucleares [56]. As massas dos núcleos atômicos  $M_\alpha$  são muito maiores que as massas dos elétrons  $m_e$  ( $M_\alpha \gg m_e$ ). Por conta disso, pode-se afirmar que nos sólidos e moléculas quando um elétron se movimenta sua interação não perturba os núcleos, mas quando os núcleos se movimentam, os elétrons são fortemente perturbados com a interação [57, 58]. Portanto, a aproximação de Born-Oppenheimer considera que os elétrons se movem sob um campo de núcleos atômicos fixos, negligenciando assim o termo da energia cinética dos núcleos atômicos em (4.2). Isso permite desacoplar o movimento eletrônico do nuclear e realizar simplificações no hamiltoniano (4.1).

Considere, então, que podemos escrever:

$$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \psi_N(\vec{R}_\alpha), \quad (4.4)$$

isto é, a função de onda total da equação (4.3) que é o produto da função de onda eletrônica,  $\psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)$  e da função de onda nuclear,  $\psi_N(\vec{R}_\alpha)$ . A função de onda eletrônica assume que as coordenadas nucleares são parâmetros fixos. Substituindo a equação (4.4) na equação (4.3), tem-se:

$$(\hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{e,n} + \hat{V}_{e,e} + \hat{V}_{n,n}) \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \psi_N(\vec{R}_\alpha) = E \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \psi_N(\vec{R}_\alpha). \quad (4.5)$$

Como se trata de núcleos fixos em certa configuração do sistema, o operador de energia cinética nuclear,  $\hat{T}_n$ , não atua na função de onda eletrônica, logo é valido escrever:

$$\hat{T}_n \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \psi_N(\vec{R}_\alpha) \cong \psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \hat{T}_n \psi_N(\vec{R}_\alpha), \quad (4.6)$$

o que torna possível separar a equação (4.5) em duas equações diferenciais. Reescrevendo a equação (4.5), temos que:

$$\psi_e \hat{T}_n \psi_N + \psi_e \hat{T}_e \psi_N + (\hat{V}_{e,n} + \hat{V}_{e,e} + \hat{V}_{n,n}) \psi_e \psi_N = E \psi_e \psi_N. \quad (4.7)$$

Em seguida, vamos multiplicar (4.7) por  $1/(\psi_e \psi_N)$  e o resultado é:

$$\frac{1}{\psi_e} (\psi_e \hat{T}_e) + (\hat{V}_{e,n} + \hat{V}_{e,e} + \hat{V}_{n,n}) = E - \frac{1}{\psi_N} (\hat{T}_n \psi_N) = \text{Constante}. \quad (4.8)$$

A constante de separação das duas equações diferenciais obviamente é função das coordenadas nucleares fixas e será chamada de  $\varepsilon(\vec{R}_\alpha)$ . Organizando melhor as equações anteriores, tem-se:

$$\begin{cases} \frac{1}{\psi_e} (\psi_e \hat{T}_e) + (\hat{V}_{e,n} + \hat{V}_{e,e} + \hat{V}_{n,n}) = \varepsilon(\vec{R}_\alpha) \\ E - \frac{1}{\psi_N} (\hat{T}_n \psi_N) = \varepsilon(\vec{R}_\alpha). \end{cases} \quad (4.9)$$

Para a equação que descreve somente o movimento dos elétrons, tem-se:

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{e,n} + \hat{V}_{e,e} + \hat{V}_{n,n}) \psi_e = (\hat{H}_e + \hat{V}_{n,n}) \psi_e = \varepsilon(\vec{R}_\alpha) \psi_e, \quad (4.10)$$

em que  $\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{e,n} + \hat{V}_{e,e}$  é o hamiltoniano eletrônico, já a interação núcleo-núcleo  $\hat{V}_{n,n}$  é uma constante adicional ao hamiltoniano  $\hat{H}_e$ , pois os núcleos são fixos e obviamente a energia potencial de interação entre eles não se altera com o movimento dos elétrons.

Para a equação que descreve o movimento dos núcleos, tem-se:

$$\hat{T}_n \psi_N = (E - \varepsilon(\vec{R}_\alpha)) \psi_N, \quad (4.11)$$

onde  $E$  é a energia total do sistema. A função constante  $\varepsilon(\vec{R}_\alpha)$  é obtida da equação (4.10) tratando os núcleos fixos e em seguida, pode-se obter  $E$  pela equação (4.11).

Aplicando a aproximação de Born-Oppenheimer ao sistema de núcleos e elétrons em movimento e interagindo, pode-se desacoplar o movimento eletrônico do movimento nuclear e, assim, procurar resolver apenas a equação da parte eletrônica, equação 4.10. Essa equação representa um problema de muitos corpos interagentes que ainda é difícil de ser resolvida. Em 1928, Douglas Hartree [59] propôs um método onde cada elétron é tratado separadamente por uma equação de Schroedinger sob a ação de um campo médio efetivo. Jhon Slater [60] e Vladimir Fock [61] observaram que o modelo de Hartree não considera o princípio de antissimétrica da função de onda e complementaram o modelo de Hartree para o modelo de Hartree-Fock usando o determinante de Slater [62].

Nesta tese, para resolver a equação (4.10) utilizaremos métodos de cálculos baseado na DFT. Nessa metodologia de cálculo, de forma simplificada, pode-se dizer que o problema de muitos corpos interagentes, descrita pela equação (4.10), é substituído por um problema equivalente de somente uma partícula sob a ação de um potencial efetivo, onde o problema é determinar a densidade eletrônica do sistema. A partir dessa densidade eletrônica do estado fundamental, pode-se determinar várias propriedades dos sólidos de interesse científico e tecnológico.

### 4.3 Teoria do Funcional da Densidade

A origem das ideias da DFT teve início nos anos de 1920 quando modelos semiclássicos e estatísticos de um gás de elétrons foram desenvolvidos de forma independente por Llewellyn Thomas [63] e Enrico Fermi [64]. Porém, a DFT que será apresentada nesta seção foi desenvolvida por Hohenberg e Kohn [15] em 1964. Eles demonstraram que a energia total do estado fundamental é um funcional único da

densidade eletrônica. No ano seguinte, Kohn e Sham [16] obtiveram um conjunto de equações cuja solução autoconsistente permite calcular a densidade eletrônica do estado fundamental. Em 1998, Walter Kohn recebeu o Prêmio Nobel de Química por suas contribuições para o desenvolvimento da moderna DFT.

Costumou-se dizer que a grandeza fundamental na DFT é a densidade eletrônica. Sabendo que o produto  $\psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r})$  é a densidade de probabilidade de encontrar um elétron cujo estado físico, num certo instante, é descrito pela função de onda  $\psi(\vec{r})$ . É razoável definir a densidade eletrônica como sendo essa densidade vezes a carga do elétron, ou seja,  $\rho(\vec{r}) = e\psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r})$ , onde  $e$  é o módulo da carga do elétron. Em um sistema microscópico de  $N$  elétrons, a densidade eletrônica é definida como:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3 \dots \vec{r}_N) \psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3 \dots \vec{r}_N) d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N. \quad (4.12)$$

Ou seja, a integral representa a densidade de probabilidade de encontrar um elétron na posição  $\vec{r}$  independentemente da posição dos outros  $(N-1)$  elétrons. O fator  $N$ , por sua vez, é introduzido de forma que a integral  $\int \rho(\vec{r}) d^3r$  seja igual ao número total de elétrons,  $N$ .

#### 4.3.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

A DFT não se aplica apenas a sistemas como átomos, moléculas e sólidos, mas também de forma mais geral a qualquer sistema de partículas interagentes sujeitos a um potencial externo,  $V_{ext}(\vec{r})$ . A teoria é baseada em dois teoremas apresentados a seguir.

### Teorema 1

*Para qualquer sistema de partículas interagentes sob um potencial externo,  $V_{ext}(\vec{r})$ , este é unicamente determinado (exceto por uma constante) pela densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho(\vec{r})$ .*

#### **Prova:**

A prova é baseada no princípio da energia mínima [65]. Suponha, por hipótese, que existam dois potenciais externos  $V_{ext}(\vec{r})$  e  $V'_{ext}(\vec{r})$ , com  $V_{ext}(\vec{r}) \neq V'_{ext}(\vec{r}) + \text{const.}$  Pela equação de Schroedinger,  $V_{ext}(\vec{r})$  determina  $\psi$  e  $E_0$ ; e  $V'_{ext}(\vec{r})$  determina  $\psi'$  e  $E'_0$ , mas ambos determinam a mesma densidade  $\rho(\vec{r})$ .

A energia total é dada pelo valor esperado do hamiltoniano,

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{V}_{ext} + \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle, \quad (4.13)$$

onde  $\hat{V}_{ext}$  é o operador de energia potencial de interação elétron-núcleo,  $\hat{T}$  é o operador de energia cinética e  $\hat{U}$  é o operador de energia potencial de interação elétron-elétron.

O valor esperado do potencial externo aos elétrons é dado por:

$$\langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle = \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (4.14)$$

Em geral,

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle. \quad (4.15)$$

No caso particular de  $E_0$ , será dada por:

$$E_0 = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle, \quad (4.16)$$

e o  $E'_0$ , será dada por:

$$E'_0 = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle = \int V'_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} | \psi' \rangle. \quad (4.17)$$

$E_0$  é a energia do estado fundamental, ou seja, ela é o menor valor esperado de  $\hat{H}$ , logo,

$$E_0 < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle, \quad (4.18)$$

onde,

$$\langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} | \psi' \rangle. \quad (4.19)$$

Logo,

$$E_0 < \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} | \psi' \rangle, \quad (4.20)$$

o primeiro termo do lado direito da equação acima,  $\int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r}$ , pode ser escrito como:

$$\int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = \int [V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r}) + V'_{ext}(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r}, \quad (4.21)$$

daí resulta que:

$$E_0 < \int [V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + \int [V'_{ext}(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} | \psi' \rangle. \quad (4.22)$$

A soma dos dois últimos termos corresponde a  $E'_0$ , portanto:

$$E_0 < \int [V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + \int [V'_{ext}(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + E'_0. \quad (4.23)$$

Agora, se  $E'_0$  é a energia do estado fundamental, então, por um procedimento análogo ao que acabamos de fazer, obtemos:

$$E'_0 < \int [V'_{ext}(\vec{r}) - V_{ext}(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + \int [V_{ext}(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} + E_0. \quad (4.24)$$

Somando as equações (4.23) e (4.24), chegamos ao absurdo matemático:

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0. \quad (4.25)$$

Portanto, assumir que existam dois potenciais externos aos elétrons, diferindo por mais do que uma constante, gerando a mesma densidade eletrônica do estado fundamental leva a uma contradição. Assim, dada a densidade eletrônica do estado fundamental, o potencial externo aos elétrons está determinado. Ou seja, ele é um funcional da densidade

eletrônica. Por sua vez, se o potencial externo está determinado, então, o hamiltoniano também estará determinado. Ou seja, ele também será um funcional da densidade. Conhecido o hamiltoniano, a função de onda pode ser obtida e com ela o valor esperado de qualquer grandeza física. Consequentemente, eles também são funcionais da densidade.

## Teorema 2

*Dada uma função densidade eletrônica de teste,  $\tilde{\rho}(\vec{r})$ , que integrada em todo o espaço resulte no número de elétrons,  $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d^3\vec{r} = N$ , ela é a verdadeira densidade do estado fundamental do sistema se minimizar a energia total do estado fundamental.*

A prova é decorrente de dois fatos [65]:

- i) A densidade eletrônica determina o potencial externo e, consequentemente, a função de onda;
- ii) O valor esperado do hamiltoniano será o menor possível quando calculado com relação à função de onda que descreve o estado fundamental.

Assim, dado um potencial externo,  $V_{ext}(\vec{r})$ , suponha que existisse uma outra densidade  $\tilde{\rho}(\vec{r})$  diferente de  $\rho(\vec{r})$  por mais que uma constante e que produzisse  $E[\tilde{\rho}] < E[\rho]$ . Pelo teorema 1,  $\tilde{\rho}(\vec{r})$  determina uma função de onda  $\psi'$ , enquanto  $\rho(\vec{r})$ , a densidade do estado fundamental, determinaria a função de onda  $\psi$  que descreve o estado fundamental. A desigualdade anterior é equivalente à  $\langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ . No entanto, como  $\psi$  é uma função de onda que descreve o estado fundamental, o valor esperado que ela produzisse deve ser o menor possível, logo, a desigualdade acima entre os valores esperados não pode ocorrer. Em consequência, a hipótese inicial de se ter  $E[\tilde{\rho}] < E[\rho]$  está incorreta e, portanto,  $E[\rho]$  atinge o seu mínimo quando  $\rho(\vec{r})$  for a densidade eletrônica do estado fundamental.

A consequência desse teorema é que a energia do estado fundamental de um sistema de  $N$  elétrons pode ser obtida variando-se  $\rho(\vec{r})$  até que o mínimo de  $E[\rho]$  seja encontrado. A densidade  $\rho_0(\vec{r})$  que produz esse mínimo é a densidade do estado fundamental e o correspondente  $E[\rho_0]$  é a energia do estado fundamental. Como estamos tratando com um sistema de  $N$  elétrons, os  $\rho(\vec{r})$  que participam desse processo variacional devem obedecer ao vínculo:

$$\int \rho(\vec{r}) d^3r = N. \quad (4.26)$$

Assim,  $E[\rho]$  satisfaz o princípio variacional:

$$\frac{\delta(E[\rho] - \mu \int \rho(\vec{r}) d^3r)}{\delta\rho} = 0, \quad (4.27)$$

onde,  $\mu$  é um multiplicador de Lagrange.

Os teoremas de Hohenberg e Kohn são teoremas de existência, ou seja, eles garantem que existe o funcional  $E[\rho]$  e que a energia pode ser obtida num processo variacional, mas eles não indicam como obter a expressão para esse funcional. Esse problema só pode ser resolvido de forma aproximada. Da equação (4.15) temos que:

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r + \langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{U} | \psi \rangle. \quad (4.28)$$

Como  $\psi$  é um funcional de  $\rho(\vec{r})$ , então, o segundo e o terceiro termos do lado direito da equação acima também são funcionais de  $\rho(\vec{r})$ , ou seja,

$$F_{HK}[\rho] = \langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{U} | \psi \rangle, \quad (4.29)$$

onde  $F_{HK}[\rho]$  é um funcional universal, no sentido de que sua expressão independe do potencial externo,  $V_{ext}(\vec{r})$ . O grande problema é que esse funcional universal não é conhecido. Ainda assim, formalmente, podemos escrever o funcional energia como:

$$E[\rho] = \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r + F_{HK}[\rho]. \quad (4.30)$$

#### 4.3.2 Equações de Kohn e Sham

Em 1965, Kohn e Sham [16] formularam um sistema de equações para serem resolvidas autoconsistentemente que permitem obter a densidade eletrônica que minimiza o funcional energia total. A ideia central de Kohn e Sham consiste em trocar o sistema de

elétrons interagentes por um sistema de elétrons fictícios não interagentes. Essa substituição é possível se as densidades de cargas de ambos os sistemas forem idênticas, pois a densidade que minimiza a energia do sistema fictício é aquela que também minimiza a energia do sistema de elétrons interagentes. Para que os teoremas de Hohenberg e Kohn tenham valor prático é preciso implementar uma aproximação para o funcional desconhecido,  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ . O funcional de Hohenberg-Kohn é escrito da seguinte forma:

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + G[\rho(\vec{r})], \quad (4.31)$$

onde o primeiro termo corresponde à repulsão coulombiana dos elétrons (termo de Hartree ou  $V_H$ ) e o  $G[\rho(\vec{r})]$  é um funcional universal da densidade. Porém, Kohn e Sham propuseram aproximar  $G[\rho(\vec{r})]$  como a soma do funcional de energia cinética do sistema de elétrons não interagentes  $T_s[\rho(\vec{r})]$  mais um funcional de energia de troca e correlação  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  que representa as correções não clássicas para o modelo de partículas interagentes, isto é,

$$G[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})], \quad (4.32)$$

ficando o funcional energia total da forma:

$$E[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + T_s[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})]. \quad (4.33)$$

Usando os funcionais do potencial externo,  $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ , e do potencial de Hartree,  $V_H[\rho(\vec{r})]$ , a equação acima pode ser reescrita como:

$$E[\rho(\vec{r})] = V_{ext}[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + T_s[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})]. \quad (4.34)$$

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, isto é:

$$\delta(E[\rho(\vec{r})]) = 0, \quad (4.35)$$

sujeita ao vínculo do número total de elétrons

$$N = \int d^3r \rho(\vec{r}), \quad (4.36)$$

ou seja, deve-se resolver a equação:

$$\frac{\delta(E[\rho] - \mu \int \rho(\vec{r}) d^3r)}{\delta\rho} = 0, \quad (4.37)$$

onde  $\mu$  é o multiplicador de Lagrange inserido devido ao vínculo da energia total com o número de partículas  $N$ .

Substituindo (4.34) na equação (4.37) obtemos:

$$\int \left\{ V_{ext}[\rho(\vec{r})] + \frac{\delta V_H[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} + \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} - \mu \right\} \rho(\vec{r}) d^3r = 0. \quad (4.38)$$

Resolvendo a equação (4.38) para o sistema interagente e depois para um sistema de partículas que não interagem na presença de um potencial efetivo,  $V_{eff}(\vec{r})$ , mostra-se que  $V_{eff}(\vec{r})$  é:

$$V_{eff} = V_{ext}[\rho(\vec{r})] + \frac{\delta V_H[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})}. \quad (4.39)$$

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

A analogia com o sistema de elétrons não interagentes 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:

$$H_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + V_{eff}(\vec{r}), \quad (4.40)$$

conhecido como hamiltoniano de Kohn e Sham ( $H_{KS}$ ).

Encontrando os autovalores e autovetores de  $H_{KS}$ , pode-se obter a densidade eletrônica do estado fundamental,  $\rho(\vec{r})$ . Isso pode ser feito resolvendo a equação de Schroedinger de uma única partícula não interagente:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (4.41)$$

Obtendo-se então a densidade eletrônica do estado fundamental:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2, \quad (4.42)$$

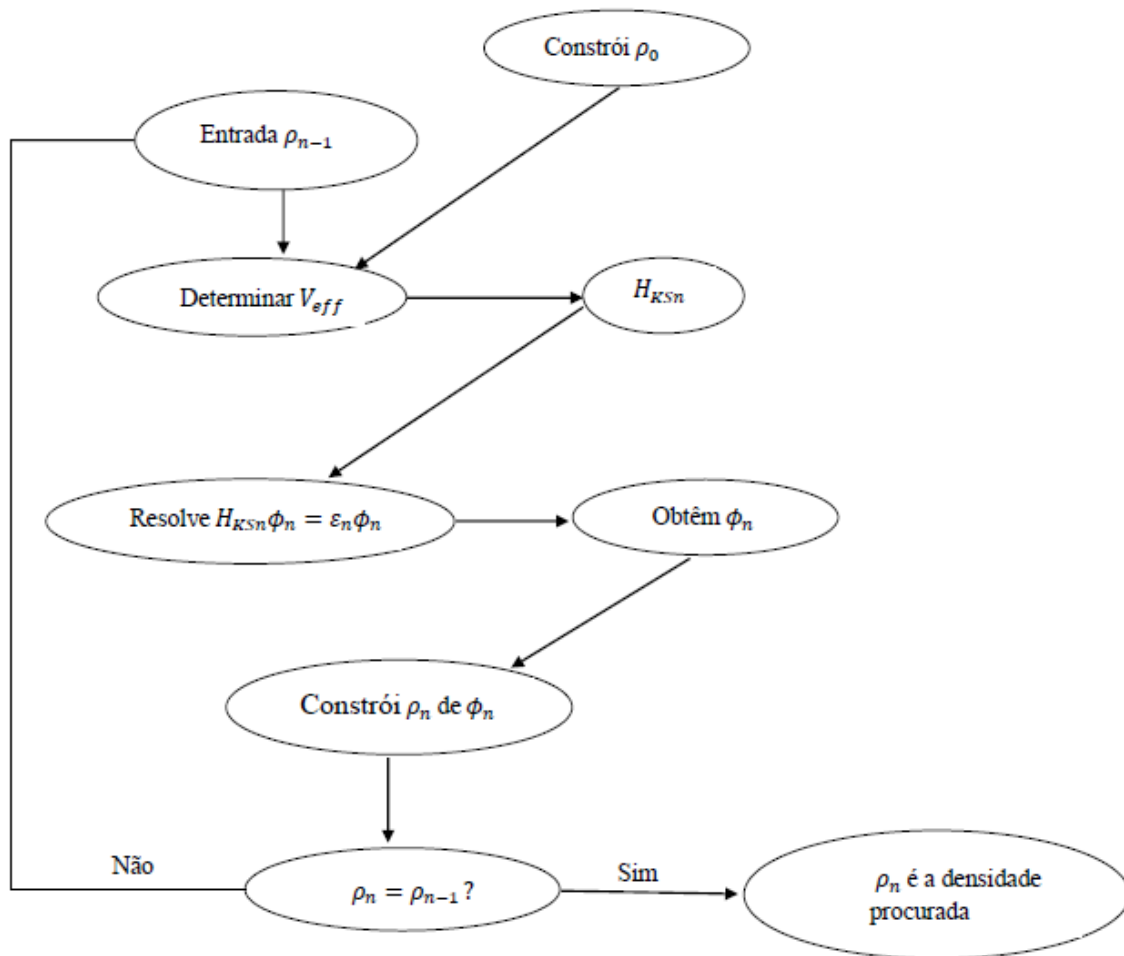
Finalmente, as equações (4.39), (4.41) e (4.42) são chamadas de equações de Kohn- Sham, isto é:

$$\begin{cases} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}), \\ \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2, \\ V_{eff} = V_{ext}[\rho(\vec{r})] + \frac{\delta V_H[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}. \end{cases} \quad (4.43)$$

Nas equações de Kohn e Sham, o potencial efetivo,  $V_{eff}$ , depende da densidade  $\rho(\vec{r})$ . A densidade depende dos orbitais de Kohn e Sham,  $\phi_i$ , que definem o potencial efetivo  $V_{eff}$ . Esse é um problema que pode ser resolvido utilizando-se o procedimento autoconsistente (ver figura 4.1). Este procedimento tem início partindo-se de uma densidade eletrônica inicial  $\rho_0$  que é utilizada para calcular o potencial efetivo  $V_{eff}$ , construindo-se o hamiltoniano  $H_{KS1}$ . Então resolvemos o problema de autovalores e autovetores gerando um conjunto de autofunções,  $\phi_1$ , das quais uma nova densidade  $\rho_1$  é obtida. Provavelmente, esta densidade será diferente da inicial  $\rho_0$ . Uma mistura adequada desta nova densidade,  $\rho_1$ , com a antiga,  $\rho_0$ , é usada para construir o próximo hamiltoniano  $H_{KS2}$  que resultará na próxima densidade  $\rho_2$  e assim por diante. Este procedimento é repetido até que as densidades obtidas em dois ciclos consecutivos sejam

aproximadamente iguais, dentro de um critério previamente estabelecido. Quando essa condição for atingida, tem-se a densidade eletrônica do estado fundamental que servirá para o cálculo das propriedades do sistema.

**Figura 4.1** - Fluxograma para as  $n$ -ésimas interações do processo autoconsistente para determinar a densidade eletrônica do estado fundamental. Fonte: Ref. [54].



## 4.4 Aproximações para o Funcional de Troca e Correlação Eletrônica

As equações de Kohn e Sham demonstram que é possível resolver um problema quântico de muitos corpos transformando-o em vários de um único corpo que se move sob um potencial efetivo. 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. A forma exata desse termo é desconhecida e aproximações foram desenvolvidas a fim de tornar o problema tratável [66]. A precisão dos cálculos baseados em DFT depende fortemente da escolha dessa aproximação como será discutido a seguir.

### 4.4.1 Aproximação da Densidade Local

Uma das primeiras aproximações para a energia de troca e correlação eletrônica usadas em cálculos baseados em DFT foi a da LDA (do inglês: *Local Density Approximation*), proposta por Kohn e Sham em 1965 [16]. Na LDA o espaço é dividido em volumes infinitesimais que possuem densidade de carga constante. Assim, cada volume deste espaço 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:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^h[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r}, \quad (4.44)$$

onde  $\varepsilon_{xc}^h$  é a função densidade de energia de troca e correlação de um gás homogêneo de elétrons.  $\varepsilon_{xc}^h[\rho(\vec{r})]$  pode ser decomposta em duas quantidades, uma relativa à densidade de energia de troca e outra relativa à densidade de energia de correlação, isto é:

$$\varepsilon_{xc}^h[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x^h[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c^h[\rho(\vec{r})], \quad (4.45)$$

o termo de troca  $\varepsilon_x^h[\rho(\vec{r})]$  pode ser calculado analiticamente e é dado por:

$$\varepsilon_x^h(\vec{r}) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3}, \quad (4.46)$$

já o termo de correlação  $\varepsilon_c^h[\rho(\vec{r})]$  não pode ser obtido analiticamente. Várias aproximações foram feitas para obtê-lo, sendo uma delas a obtida por Ceperley e Adler [67] usando cálculos de Monte Carlo Quântico.

#### 4.4.2 Aproximação da Densidade Local de Spin

A LDA pode ser generalizada naturalmente para sistemas com polarização de spin, onde se costuma chamar de LSDA (do inglês: *Local Spin Density Approximation*) [68]. Essa aproximação é usada para descrever as propriedades magnéticas dos átomos, moléculas e dos sólidos. A LSDA consiste em substituir a densidade de energia de correlação e troca por uma expressão com polarização de spin-up e spin-down. Consequentemente, a equação (4.44) torna-se:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int [\rho(\vec{r})] \varepsilon_{xc}^h[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r}. \quad (4.47)$$

A aproximação L(S)DA fornece resultados satisfatórios para propriedades de alguns sistemas. Por exemplo, compostos metálicos com elétrons *d* deslocalizados. No entanto, em alguns casos, a L(S)DA não funciona muito bem. Um exemplo bastante citado na literatura é o da incorreta predição do estado fundamental magnético do Fe na

estrutura cristalina de corpo centrado. Assim, havia a necessidade de obter uma aproximação mais elaborada. Uma das estratégias adotadas foi a de considerar o módulo do gradiente da densidade. Essa aproximação é chamada de GGA (do inglês: *Generalized Gradient Approximation* - GGA) [18].

#### 4.4.3 Aproximação do Gradiente Generalizado

Na GGA é usada uma expressão similar à equação (4.44), mas com  $\varepsilon_{xc}^h[\rho(\vec{r})]$  sendo substituída por uma função local dependente da densidade e da intensidade de seu gradiente. Neste caso, o funcional energia de troca e correlação eletrônica é escrito na forma:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})) d^3\vec{r}. \quad (4.48)$$

Para sistemas com polarização de spin, temos:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}), \nabla \rho_{\uparrow}(\vec{r}), \nabla \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r}. \quad (4.49)$$

Na aproximação GGA, existem diferentes escolhas para  $f[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}), \nabla \rho_{\uparrow}(\vec{r}), \nabla \rho_{\downarrow}(\vec{r})]$  que implica em diferentes parametrizações do funcional GGA. A parametrização mais citada é a GGA-PBE96 proposta por Perdew, Burke e Ernzerhof [18]. Outras parametrizações conhecidas na literatura são a GGA-WC (2006) [69] e a GGA-PBEsol (2008) [70].

É importante lembrar que tanto a L(S)DA quanto a GGA subestimam o valor da energia de *band 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 [71 - 74]. Por exemplo, óxidos de metais de transição ou de terras-raras e alguns compostos intermetálicos. Para estudar de forma apropriada esses sistemas é aconselhado empregar

métodos baseados em L(S)DA/GGA mais um termo efetivo de Hubbard ( $U_{\text{eff}}$ ) [75, 76, 77]. Na literatura, essa metodologia de cálculo é também abreviada por DFT+U.

#### 4.4.4 O Método L(S)DA/GGA + $U_{\text{eff}}$

A ideia em que o método L(S)DA+ $U_{\text{eff}}$  se baseia é simples e consiste em descrever os estados eletrônicos fortemente correlacionados de um sistema (isto é, orbitais  $d$  ou  $f$  localizados próximos ao nível de Fermi) usando o modelo de Hubbard, enquanto que o restante dos elétrons de valência (usualmente  $s$  e  $p$ ) são tratados no nível de funcionais do tipo L(S)DA/GGA [75 - 77].

Uma das principais causas da deficiência da L(S)DA/GGA na descrição dos estados eletrônicos  $d$  ou  $f$  é porque eles têm caráter localizado devido às fortes interações intra-atômicas de Coulomb e de troca que não são descritas corretamente pela L(S)DA e GGA. Essa deficiência das aproximações L(S)DA/GGA é, em geral, atribuída a erros de auto-interação inerentes a formulação L(S)DA/GGA. Em outras palavras, a energia de interação de funcionais aproximados não se cancela em sistemas com  $N = 1$  partícula, mantendo uma interação espúria de um elétron consigo próprio.

Dentro do método L(S)DA/GGA+ $U_{\text{eff}}$  a energia total de um sistema pode ser escrita da seguinte forma [78]:

$$E_{L(S)DA+U_{\text{eff}}}[\rho(\vec{r}), \{n^{I\sigma}\}] = E_{L(S)DA}[\rho(\vec{r})] + E_{Hub}[\{n_{mm'}^{I\sigma}\}] - E_{DC}[\{n^{I\sigma}\}], \quad (4.50)$$

onde  $\rho(\vec{r})$  é a densidade eletrônica e  $n^{I\sigma}$  são as ocupações dos orbitais atômicos do átomo  $I$  que é adicionado ao termo de Hubbard. O último termo em (4.50) é subtraído para evitar a dupla contagem das interações contidas em  $E_{Hub}$  e no  $E_{L(S)DA}$ .

O funcional  $E_{DC}$  não tem uma definição única. Nesse sentido, diferentes formulações foram implementadas e podem ser usadas em diferentes sistemas. Uma das opções mais comuns é a do *Full Localized Limited* (ou FLL) [79] que é indicada para

sistemas mais fortemente correlacionados (ou *Mott insulators*). A outra é o *Around Mean Field* (AMF) [80] indicada para sistemas fracamente correlacionados como em sistemas metálicos ou intermetálicos.

O termo  $U_{\text{eff}}$  refere-se à diferença entre a energia repulsiva coulombiana ( $U$ ) e de troca ( $J$ ) em um dado orbital atômico que não é corretamente descrita pela L(S)DA/GGA, isto é, aplica-se um  $U_{\text{eff}} = U - J$ . Os valores de  $U$  e  $J$  podem ser obtidos de forma semiempírica, isto é, testando diferentes valores para encontrar aquele que reproduza os resultados que concordem com o experimental, mas também podem ser determinados de forma *ab initio*. Nesse último caso, pode-se utilizar o método de resposta linear, usando autoconsistentemente uma pequena perturbação do potencial local [78]. Porém, em apenas alguns poucos códigos computacionais se encontra implementada essa tarefa.

#### 4.5 Funções de Base

Existe uma variedade de metodologias computacionais com o objetivo de resolver as equações de Kohn-Sham. Cada método tem um conjunto de funções de base  $\phi_j^b(\vec{r})$  adequadamente estabelecidas para a expansão dos orbitais de Kohn e Sham, isto é,

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{j=1}^j c_{ij} \phi_j^b(\vec{r}). \quad (4.51)$$

Onde os  $c_{ij}$  são os coeficientes da expansão que podem ser determinados por técnicas matriciais. A expansão da equação (4.51) é, em princípio, infinita, mas na prática para que os cálculos possam ser realizados deve-se ter um conjunto limitado de funções de base. Portanto, atribui-se um limite ao número  $j$  de funções, de modo a aproximar os orbitais Kohn-Sham.

Os métodos de cálculos de estrutura eletrônica podem ser classificados em duas categorias:

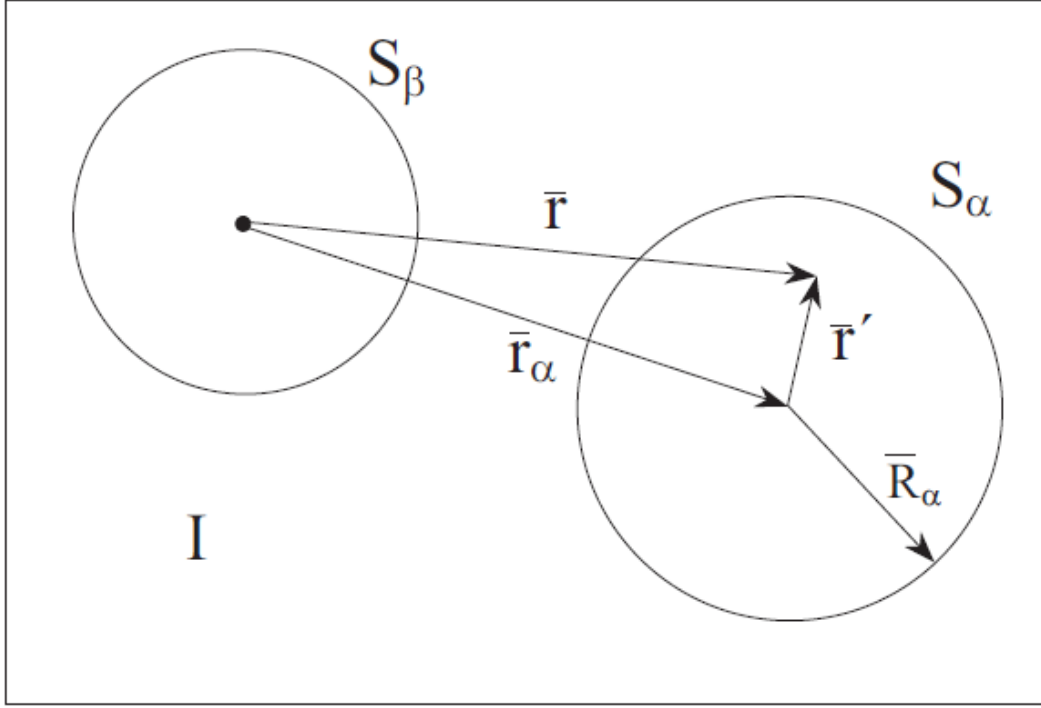
- i) Métodos baseados em pseudopotenciais. As metodologias baseadas em pseudopotenciais usam a ideia de que os estados eletrônicos de um átomo podem ser separados em duas regiões distintas denominadas de caroço e valência. Os estados eletrônicos de caroço são aqueles fortemente atraídos pelo núcleo. Por outro lado, os elétrons de valência são fracamente ligados ao núcleo e participam das ligações químicas. As equações de Kohn-Sham são resolvidas apenas para os elétrons da valência, ou seja, o potencial externo  $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$  da equação (4.39) é substituído por um pseudopotencial. O pseudopotencial é o potencial produzido pelo caroço. Estes tipos de cálculos são menos exigentes computacionalmente do que aqueles que levam em consideração todos os elétrons, isto é, de caroço e de valência em seus cálculos autoconsistentes. Esse tipo de método de cálculo de estrutura eletrônica é bastante usado para tratar sistemas com um número de átomos muito grande. Porém, quando se trata de algumas propriedades como as de campos hiperfinos, onde os elétrons do caroço passam a ser muito importante, este tipo de método pode produzir erros significativos no cálculo dessa propriedade.
- ii) Métodos baseados em todos os elétrons ou “*all electrons*”. São aqueles que, como já ditos antes, levam em conta não só os elétrons de valência, mas também os elétrons de caroço nos cálculos autoconsistentes para a resolução das equações de Kohn e Sham.

Esses diferentes métodos de cálculo de estrutura eletrônica são também diferenciados pelo tipo de escolha de funções de base e da forma de aproximação do potencial de Kohn-Sham. Por exemplo, as funções de base do tipo (L)APW permitem um método de cálculo de estrutura eletrônica considerando explicitamente todos os elétrons do sistema e sem adotar aproximações para a forma do potencial de Kohn-Sham (*Full-Potential*) e da densidade eletrônica. Por conta disso, ele é considerado como um dos mais precisos para a determinação das propriedades dos sólidos cristalinos [81, 82]. As funções de base do tipo LAPW são um aprimoramento das funções de base APW desenvolvido por Slater [83]. Na próxima subseção serão descritas as funções de base do tipo APW.

#### 4.5.1 A Base APW

A ideia básica das funções de base APW é dividir o espaço cristalino em duas regiões distintas denominadas de região das esferas *muffin-tin* e região intersticial, como ilustra a Figura 4.2 [54]. As esferas *muffin-tin* ( $S_\alpha$  e  $S_\beta$ ) estão centradas nos sítios atômicos e são descritas por um raio específico ( $\bar{R}_\alpha$  ou  $\bar{R}_\beta$ ). Essas esferas devem estar dispostas no espaço cristalino em estudo de modo que não haja sobreposição entre elas. A região intersticial, por sua vez, permeia todo espaço intermediário entre as esferas *muffin-tin*.

**Figura 4.2** - Divisão do espaço cristalino em região das esferas de *muffin-tin* e região intersticial no caso particular de uma célula unitária com dois átomos. Fonte: Ref. [54].



Na região intersticial, as funções de ondas dos elétrons oscilam menos do que na região das esferas *muffin-tin*, pois o potencial é aproximadamente constante. Logo, as funções  $\phi_j^b(\vec{r})$  podem ser representadas de forma conveniente por uma expansão em ondas planas. Na região das esferas *muffin-tin*, entretanto, o potencial varia bruscamente e uma representação em ondas planas não é computacionalmente viável, pois exigiria uma combinação de um número muito grande de ondas planas. A solução encontrada foi expandi-las no produto de harmônicos esféricos  $Y_{l,m}(\hat{r}')$  e funções  $u_l^\alpha(r', E)$  que são soluções da parte radial da equação de Schroedinger para um potencial esfericamente simétrico de um átomo livre  $\alpha$ . Usando esse conjunto de funções de base, os orbitais de Kohn-Sham ficam expressos por:

$$\phi(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{l,m}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^\alpha(r', E) Y_{l,m}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (4.52)$$

onde  $S_\alpha$  corresponde à região das esferas *muffin-tin*, envolvendo cada átomo do tipo  $\alpha$  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. Os termos  $A_{l,m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$  e a energia  $E$  ainda não são conhecidos.

Os coeficientes  $A_{l,m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$  na expressão (4.52) 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 (4.52) 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:

$$A_{l,m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} = \frac{4\pi i^l e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}}}{\sqrt{V} u_l^\alpha(R_\alpha, E)} j_l(|\vec{k} + \vec{K}| R_\alpha) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{K}), \quad (4.53)$$

onde  $j_l(|\vec{k} + \vec{K}| R_\alpha)$  é a função de Bessel de ordem  $l$ . Com  $A_{l,m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$  obedecendo a esse formato, as funções terão o mesmo valor nas superfícies das esferas.

Acontece que o valor do parâmetro  $E$  não foi determinado. Ele precisa ser igual aos autovalores da equação de Schroedinger que são exatamente o que se quer encontrar para resolver o problema geral. Desta forma, é necessário um outro ciclo autoconsistente para encontrar esses autovalores  $\varepsilon_{\vec{k}}^n$ . Isso se torna um problema de elevado esforço computacional. Esse foi o ponto negativo da base APW que motivou a construção das funções de base do tipo LAPW.

#### 4.5.2 A Base LAPW

Para contornar o problema da base APW, Andersen [82] propôs a linearização da base APW e foi criada a base LAPW. Nela, a função de onda é independente de  $E$ . Para isso, foi preciso expandir  $u_l^\alpha$  de (4.52) 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  $E = E_0$ :

$$u_l^\alpha(r', \varepsilon_{\vec{k}}^n) \cong u_l^\alpha(r', E_0) + (E_0 - \varepsilon_{\vec{k}}^n) \underbrace{\frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E}}_{u_l^\alpha(r', E_0)} \Big|_{E=E_0}. \quad (4.54)$$

Surgindo, assim, um termo desconhecido,  $E_0 - \varepsilon_{\vec{k}}^n$ , o qual será tratado como um coeficiente,  $B_{l,m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ , a ser determinado, juntamente com o coeficiente  $A_{l,m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$  a partir das condições de contorno do problema. Substituindo a equação (4.54) na (4.52), obtém-se a seguinte expansão da função de onda:

$$\phi(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K}) \cdot \vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} (A_{l,m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E_0) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_0)) Y_{l,m}(\theta', \varphi') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (4.55)$$

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. Sendo assim, a base LAPW é definida como:

$$\phi(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K}) \cdot \vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} (A_{l,m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_l^\alpha)) Y_{l,m}(\theta', \varphi') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (4.56)$$

Novamente, será preciso usar a expansão de ondas planas em harmônicos esféricos para fazer a combinação das duas funções nas bordas das diferentes regiões (nas superfícies das esferas atômicas) e, assim, obter os coeficientes  $(A_{l,m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}})$  e  $(B_{l,m}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}})$ .

### 4.5.3 A Base LAPW+LO

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. Estes estados têm o mesmo número quântico orbital, mas diferentes números quânticos principais (2s e 3s, por exemplo), possuem autovalor muito distante deles.

Para contornar o problema apresentado acima, Singh [84] introduziu os chamados orbitais locais (ou *local orbitals* – LO) em que é possível usar diferentes energias de linearização para os estados com o mesmo número quântico orbital  $l$ , mas diferentes números quânticos principais  $n$  (por exemplo, estados 3s e 4s ambos pertencentes à valência). Assim, a base com orbitais locais considera funções radiais em duas diferentes energias:  $E_{1,l}^\alpha$  e  $E_{2,l}^\alpha$ . Onde  $E_{1,l}^\alpha$  corresponde à energia de linearização do estado mais próximo ao nível de Fermi e  $E_{2,l}^\alpha$  representa o valor para o estado mais interno, em relação ao nível de Fermi. A função de base considerando os orbitais locais é escrita como:

$$\begin{aligned} \phi_{lm}^{\alpha,LO}(\vec{r}) &= \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin S_\alpha \\ [A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,LO} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + C_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r', E_{2,l}^\alpha)] Y_{lm}(\theta', \varphi') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (4.57) \end{aligned}$$

A base com orbitais locais é definida para um determinado valor de  $l$  e  $m$ , e também para um átomo  $\alpha$ . Os três coeficientes  $A_{lm}^{\alpha,LO}$ ,  $B_{lm}^{\alpha,LO}$  e  $C_{lm}^{\alpha,LO}$  são determinados requerendo que as funções de base com orbitais locais sejam normalizadas mais as condições de contorno que afirmam que na superfície das esferas *muffin-tin* as funções de base e suas derivadas sejam contínuas. A adição de orbitais locais melhora a convergência dos cálculos de determinados sistemas, sem afetar significativamente o custo computacional.

## 4.6 Efeitos Relativísticos

Os efeitos relativísticos são importantes em cálculos de estrutura eletrônica quando se trata de átomos com número atômico  $Z > 54$ , para a descrição de algumas propriedades de materiais magnéticos e para descrever estados eletrônicos próximos dos núcleos atômicos [85-88].

Nos métodos de cálculo de estrutura eletrônica baseados em DFT, há a possibilidade de realizar cálculos na forma não relativística, escalar relativística [86], totalmente relativística (*relativistic* DFT [87]) ou combinando essas para diferentes estados eletrônicos (caroço e valência) do sistema em estudo. Por exemplo, nos códigos computacionais WIEN2k e Elk os cálculos podem ser realizados usando a aproximação escalar relativística para os estados de valência, enquanto que os estados de caroço são tratados de forma totalmente relativística.

O tratamento escalar relativístico inclui às correções relativísticas associadas com o termo de massa-velocidade (aumento da massa do elétron com o aumento de sua velocidade) e de Darwin (devido ao pequeno e irregular movimento do elétron em torno de sua posição média), mas despreza o termo de acoplamento de spin-órbita (é a interação do momento magnético de spin de um elétron com o campo magnético induzido pelo seu movimento orbital). O termo de interação spin-órbita pode ser relevante ou não dependendo do sistema em estudo e da propriedade que se pretende caracterizar.

A introdução do acoplamento spin-órbita pode ser obtida através de um segundo tratamento variacional que usa as bases de autofunções escalares relativísticas determinadas inicialmente que fica denominado de primeiro tratamento variacional [85]. O acoplamento spin-órbita é um efeito relativístico que desempenha papéis essenciais na anisotropia magneto-cristalina, que faz com que a energia do elétron dependa da orientação relativa entre os seus dois momentos angulares, orbital e de spin. Outro efeito relevante da interação spin-órbita é que ela causa o surgimento de uma componente de momento magnético fraco (*spin canting*) em certas estruturas magnéticas como no caso das configurações  $\Gamma_2$ ,  $\Gamma_3$ ,  $\Gamma_1 + \Gamma_2$  e  $\Gamma_3 + \Gamma_4$  nas manganitas e ferritas hexagonais de grupo espacial cristalográfico  $P6_3cm$ .

## 4.7 Magnetismo via DFT

Nas subseções anteriores foram discutidos os aspectos da DFT em termos da densidade eletrônica,  $\rho(\vec{r})$ , como a variável fundamental sem considerar a possibilidade do spin do elétron, exceto quando foram discutidas as aproximações LSDA e GGA para o tratamento de sistemas magnéticos. A metodologia até agora apresentada pode ser generalizada para levar em conta também uma densidade de magnetização,  $m(\vec{r})$  [89 - 93]. Nesse contexto mais geral da DFT, ainda podem ser realizados cálculos com momentos magnéticos orientados em uma única direção, Mas também sem restrição à direção dos momentos magnéticos atômicos.

### 4.7.1 Magnetismo Colinear

Em alguns casos, a densidade de magnetização,  $m(\vec{r})$ , 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,  $m(\vec{r})$ , poderá ser escrita em termos de dois campos escalares, um deles com densidade de spin *up*,  $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$ , e o outro com 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:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}), \quad (4.58)$$

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

$$m(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) - \rho_{\downarrow}(\vec{r}). \quad (4.59)$$

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

$$E = E[\rho(\vec{r}), m(\vec{r})] = E[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]. \quad (4.60)$$

O princípio variacional pode ser utilizado para gerar as equações de Kohn-Sham para sistemas com spins polarizados:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + V_{eff}^{\sigma}(\vec{r}) \right] \phi_i^{\sigma}(\vec{r}) = \varepsilon_i^{\sigma} \phi_i^{\sigma}(\vec{r}), \quad (4.61)$$

Onde  $\sigma$  denota as projeções de spin *up* ( $\uparrow$ ) ou *down* ( $\downarrow$ ). A dependência do potencial efetivo  $V_{eff}^{\sigma}(\vec{r})$  com o spin é descrita da forma:

$$V_{eff}^{\sigma}(\vec{r}) = V_{ext}[\rho(\vec{r})] + \frac{\delta V_H[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]}{\delta \rho^{\sigma}}, \quad (4.62)$$

e a densidade eletrônica é definida como:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\sigma=\uparrow, \downarrow} \sum_{i=1}^N |\phi_i^{\sigma}(\vec{r})|^2 = \sum_{i=1}^{N_{\uparrow}} |\phi_i^{\uparrow}(\vec{r})|^2 + \sum_{i=1}^{N_{\downarrow}} |\phi_i^{\downarrow}(\vec{r})|^2 = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}). \quad (4.63)$$

Assim, nota-se que é necessário solucionar dois conjuntos de equações de Kohn-Sham desacopladas, um especificando a densidade de spin *up* e o outro a densidade de spin *down*.

#### 4.7.2 Magnetismo não colinear

As configurações de momentos magnéticos não colineares são frequentemente encontradas na natureza e podem ser ocasionados por variados fenômenos, como a interação spin-órbita, campos externos não colineares e quebras de simetrias espontâneas

[94]. Se as direções dos momentos magnéticos variam no espaço, a densidade de magnetização,  $m(\vec{r})$ , não pode ser reduzida à forma da equação (4.59). Isto por que, diferente do caso anterior, no magnetismo não colinear, a densidade de magnetização não pode 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.

No formalismo do magnetismo não colinear via DFT, introduz-se um campo magnético efetivo,  $\vec{B}_{eff}$ , que 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:

$$H_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\vec{\nabla}^2 + V_{eff}(\vec{r}) + \mu_B \cdot \vec{\sigma} \cdot \vec{B}_{eff}(\vec{r}), \quad (4.64)$$

onde a interação dos momentos magnéticos com o campo magnético efetivo é expressa pelo produto escalar  $\mu_B \cdot \vec{\sigma} \cdot \vec{B}_{eff}(\vec{r})$ , sendo:

$$\vec{B}_{eff} = \vec{B}_{ext}(\vec{r}) + \vec{B}_{xc}(\vec{r}), \quad (4.65)$$

e  $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  são as matrizes de spin de Pauli.

Usando a ideia da aproximação LSDA, o funcional de troca e correlação eletrônica é escrito na forma [91, 93]:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho, \mathbf{m}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^h[\rho(\vec{r}), \mathbf{m}(\vec{r})] d^3\vec{r}, \quad (4.66)$$

onde  $\varepsilon_{xc}^h$  é a densidade de energia de troca e correlação para um gás homogêneo de elétrons spins polarizados com densidade de carga  $\rho(\vec{r})$  e densidade de magnetização  $\mathbf{m}(\vec{r})$ . Os termos associados ao potencial e ao campo de troca e correlação eletrônico ficam da seguinte forma:

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}^h(\rho(\vec{r}), \mathbf{m}(\vec{r})) + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^h[\rho(\vec{r}), \mathbf{m}(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})}, \quad (4.67)$$

e

$$\vec{B}_{xc}(\vec{r}) = -\frac{\delta E_{xc}}{\delta \mathbf{m}(\vec{r})} = -\rho(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^h[\rho(\vec{r}), \mathbf{m}(\vec{r})]}{\partial \mathbf{m}} \hat{\mathbf{m}}(\vec{r}). \quad (4.68)$$

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

Como já dito, no caso de uma ordem magnética colinear, os momentos magnéticos estão alinhados ao longo de um único eixo de quantização. Considerando as coordenadas de spin ao longo do eixo z, as componentes x e y do campo de troca desaparecem ( $B_x = B_y = 0$ ), resultando em:

$$\mu_B \vec{\sigma} \vec{B}_{ext}(\vec{r}) = \mu_B \sigma_z B_z, \quad (4.69)$$

sendo  $\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ , a matriz do potencial fica diagonal no espaço dos spins, tal que:

$$V_{eff} + \mu_B \sigma_z B_z = \begin{pmatrix} V_{eff} + \mu_B B_z & 0 \\ 0 & V_{eff} - \mu_B B_z \end{pmatrix}. \quad (4.70)$$

Dessa forma, os termos de spin *up* e *down* do hamiltoniano estão desacoplados.

No caso de momentos magnéticos não colineares, a densidade de magnetização varia no espaço tal que os três componentes do produto escalar  $\mu_B \vec{\sigma} \vec{B}_{eff}(\vec{r})$  devem ser levados em considerações. Dadas as matrizes de Pauli  $\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ ,  $\sigma_y = \begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix}$  e  $\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ , a matriz do potencial e do campo fica da seguinte forma:

$$\mu_B \cdot \vec{\sigma} \cdot \vec{B}_{eff}(\vec{r}) = \begin{pmatrix} V_{eff} + \mu_B B_z & \mu_B (B_x - iB_y) \\ \mu_B (B_x + iB_y) & V_{eff} - \mu_B B_z \end{pmatrix}. \quad (4.71)$$

A matriz (4.71) no espaço dos spins deve ser diagonalizada e para fazer isso são necessárias funções de base do tipo espinores. Para obter as densidades de carga e de magnetização, utilizam-se os autoespinores de Khon-Sham,  $\phi_i(\vec{r})$ :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^{occ} \phi_i^\dagger(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}), \quad (4.72)$$

e

$$\mathbf{m}(\vec{r}) = \sum_i^{occ} \phi_i^\dagger(\vec{r}) \vec{\sigma} \phi_i(\vec{r}). \quad (4.73)$$

As somas são realizadas até o último estado ocupado (occ).

Como mencionado anteriormente, o método FP-LAPW faz uso das ondas planas aumentadas como funções de base. A fim de estender este método para a aplicação em sistemas magnéticos colineares, são introduzidos os espinores  $\chi_\sigma^g$ , onde o índice  $g$  refere-se ao fato de que os  $\chi_\sigma^g$  são definidos em relação ao sistema de coordenadas de *spin* global ( $\sigma$ ) dados por:

$$\chi_\uparrow^g = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ e } \chi_\downarrow^g = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (4.74)$$

Assim, as funções de base na região intersticial são escritas como:

$$\varphi_{\vec{G},\sigma}(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} \chi_\sigma^g. \quad (4.75)$$

Generalizar esta expressão para o caso do magnetismo não colinear significa que a matriz do potencial não é mais uma matriz diagonal. Assim, o operador hamiltoniano precisa ser totalmente diagonalizado. Como o sistema de coordenadas de *spin* local ( $\sigma^\alpha$ ) é usado apenas nas esferas *muffin-tin*, o conjunto de funções de base não precisa ser alterado na região intersticial, onde as funções de base são representadas por um sistema de coordenadas de *spin* global. Considerando o eixo de quantização local e global, o conjunto de funções de base agora assume a seguinte forma:

$$\begin{aligned} & \varphi_{\vec{G},\sigma}(\vec{k}, \vec{r}) \\ &= \begin{cases} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} \chi_\sigma^g, & (I) \\ \sum_{\sigma^\alpha} \sum_L \left[ A_{L\sigma\sigma^\alpha}^{\alpha\vec{G}}(\vec{k}) u_{l\sigma^\alpha}^\alpha(\vec{r}) + B_{L\sigma\sigma^\alpha}^{\alpha\vec{G}}(\vec{k}) \dot{u}_{l\sigma^\alpha}^\alpha(\vec{r}) \right] Y_L(\theta', \varphi') \chi_{\sigma^\alpha} & (II) \end{cases} \end{aligned} \quad (4.76)$$

as funções (I) e (II) são as respectivas funções de base para a região intersticial e das esferas *muffin-tin* (identificados pela variável  $\alpha$ ).  $L$  abrevia os números quânticos  $l$  e  $m$ . O  $A_{L\sigma\sigma^\alpha}^{\alpha\vec{G}}(\vec{k})$  e  $B_{L\sigma\sigma^\alpha}^{\alpha\vec{G}}(\vec{k})$  são determinados aplicando a condição de contorno:

$$e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} \chi_\sigma^g = \sum_{\sigma^\alpha} \sum_L \left[ A_{L\sigma\sigma^\alpha}^{\alpha\vec{G}}(\vec{k}) u_{l\sigma^\alpha}^\alpha(\vec{r}) + B_{L\sigma\sigma^\alpha}^{\alpha\vec{G}}(\vec{k}) \dot{u}_{l\sigma^\alpha}^\alpha(\vec{r}) \right] Y_L(\theta', \varphi') \chi_{\sigma^\alpha}. \quad (4.77)$$

#### 4.8 Tensor Massa Efetiva

Em física do estado sólido, um conceito muito importante é o de massa efetiva ( $m^*$ ) dos portadores de carga (elétrons e buracos) de um material [95, 96]. Um elétron em um cristal se comporta como se tivesse uma massa diferente da massa do elétron livre  $m_0$ . Existem cristais em que a massa efetiva dos portadores de carga é maior ou menor do que  $m_0$ . Em semicondutores como o Si e Ge, os valores de massa efetiva do elétron obtido experimentalmente são de  $0,19 m_0$  e  $0,08 m_0$ , respectivamente [52].

A massa efetiva dos portadores de carga está relacionada com a curvatura da banda eletrônica no topo da banda de valência que é chamada de massa efetiva do buraco ( $m_h^*$ ), assim como com a curvatura do fundo da banda de condução que é denotada como a massa efetiva do elétron ( $m_e^*$ ).  $m^*$  para uma determinada banda eletrônica em um determinado ponto no espaço recíproco é representado por um tensor de segunda ordem, cujos componentes são determinados pela expressão abaixo [95]:

$$m_{ij}^* = \hbar^2 \left[ \frac{\partial^2 E_n(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} \right]^{-1}, \quad (4.78)$$

onde  $E_n(\vec{k})$  é o autovalor para a  $n$ -ésima banda eletrônica no vetor de onda  $\vec{k}$ ,  $i$  e  $j$  representam os componentes x, y ou z do vetor de onda. A segunda derivada é calculada no ponto  $\vec{k}$ , em que a banda eletrônica possui extremo (máximo ou mínimo), caracterizando a curvatura da banda. O número de componentes diferentes de zero depende da anisotropia da superfície de energia em cada ponto  $\vec{k}$ , do espaço recíproco [95].

A determinação teórica dos componentes do tensor massa efetiva (fórmula 4.78) requer o conhecimento prévio da estrutura de bandas do material em estudo que pode ser obtido com algum método de cálculo de estrutura eletrônica baseados em DFT. Bahres *et al.* [52] mostrou que a escolha do funcional de troca e correlação eletrônica é determinante para realizar uma predição satisfatória dessa propriedade.

#### 4.9 Propriedades Ópticas dos Materiais

As propriedades ópticas dos sólidos refletem à resposta do sistema eletrônico causada pela incidência de uma perturbação eletromagnética dependente do tempo [97]. Então, o cálculo das propriedades ópticas pode se resumir na determinação de uma função resposta que é denominada de função dielétrica complexa, isto é,  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ .

A função dielétrica na forma de grandeza escalar é válida apenas para meios opticamente isotrópicos, isto é, em sólidos cristalinos de simetria cúbica. Nesse caso, a função dielétrica tem o mesmo valor para qualquer direção do campo elétrico aplicado no material. Entretanto, quando o meio é opticamente anisotrópico, isto é, em sólidos cristalinos de baixa simetria (hexagonais, tetragonais, monoclinicos, etc.) observa-se que a resposta do sistema eletrônico varia de modo que ela depende da direção do campo aplicado (ou da polarização) em relação aos eixos cristalinos [98].

A parte imaginária do tensor dielétrico ( $\varepsilon_2$ ) está diretamente relacionada com a absorção óptica do material e pode ser calculada a partir do conhecimento de sua estrutura eletrônica. No limite da óptica linear, negligenciado os efeitos de polarização eletrônica e de interação elétron-buraco, para uma transição eletrônica interbanda direta, a expressão para  $\varepsilon_2$  pode ser deduzida e assume a seguinte forma [97]:

$$\varepsilon_{2(\alpha,\beta)}(\omega) = \frac{4e^2}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{i,f} \int_{BZ} d\vec{k} \left| \langle \phi_{f\vec{k}} | P_\beta | \phi_{i\vec{k}} \rangle \right| \left| \langle \phi_{f\vec{k}} | P_\alpha | \phi_{i\vec{k}} \rangle \right| \delta[E_f(\vec{k}) - E_i(\vec{k}) - \hbar\omega] \quad (4.79)$$

onde  $|\phi_{i\vec{k}}\rangle$  é um estado inicial ocupado de energia  $E_i(\vec{k})$  e  $|\phi_{f\vec{k}}\rangle$  é um estado final desocupado de energia  $E_f(\vec{k})$  com vetores de onda  $\vec{k}$ .  $\omega$  é a frequência da radiação incidente,  $m$  é a massa do elétron,  $P$  é o operador momento com  $\alpha$  e  $\beta$  designando a projeção da luz nas direções x, y ou z.

A determinação de (4.79) depende do conhecimento da estrutura eletrônica do material em estudo. Portanto, uma descrição incorreta dessa propriedade, refletirá no

cálculo da parte imaginária do tensor dielétrico e como veremos a seguir, refletirá em todas as propriedades ópticas do material.

Na expressão (4.79) é negligenciada a interação elétron-buraco durante o processo de absorção da radiação. Portanto, não prevê a formação de picos devido à formação de um éxciton nos espectros ópticos [99 - 101]. O éxciton é a formação de um par elétron-buraco que não se desfaz durante o processo de absorção da radiação pelo material. Ou seja, o par elétron-buraco é ligado por uma energia coulombiana. Os éxcitons não têm carga elétrica líquida, mas transporta energia.

A parte real do tensor dielétrico ( $\varepsilon_1$ ) pode ser determinada usando às relações de Kramers-Kronig [97]:

$$\varepsilon_1(\omega) = \delta_{ij} + \frac{2}{\pi} \wp \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (4.80)$$

onde a integral acima é denominada de integral de Cauchy e  $\wp$  denota seu valor principal. Essa relação conecta a parte real de uma função complexa analítica a uma integral contendo a parte imaginária da função e vice-versa.

De posse da parte real e imaginária do tensor dielétrico, várias propriedades ópticas do material que são medidas em laboratório podem ser calculadas. Entre essas, podemos citar a condutividade óptica, refletividade, índice de refração e o coeficiente de absorção. Esse último, por exemplo, pode ser determinado conforme a equação abaixo:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi}{c} \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| - \varepsilon_1(\omega)}{2}}. \quad (4.81)$$

Essa propriedade determina o quanto de energia é absorvido pela radiação ao penetrar no material e é fundamental na descrição de materiais fotovoltaicos. Para materiais serem utilizados na fabricação de placas solares é preciso que ele absorva radiação em uma faixa expressiva do espectro visível, pois é ele que corresponde a maior parte da irradiação solar.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Detalhes Computacionais dos Cálculos

Os cálculos realizados para esse trabalho de tese foram executados utilizando-se o método FP-LAPW baseados na DFT para momentos magnéticos não colineares que se encontram implementados no código computacional Elk [21]. A execução dos cálculos foi realizada no cluster dos computadores da IBM do Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD - SP). O Elk é escrito em Fortran 90 e possui uma série de características que motivaram o seu uso para este trabalho. Com ele é possível cálculos de estruturas magnéticas não colineares usando diferentes funcionais de troca e correlação eletrônica (LSDA, GGA em diferentes parametrizações, métodos +U, etc). Além disso, encontram-se implementadas as fórmulas para o cálculo das propriedades ópticas e do tensor massa efetiva.

Para a realização dos cálculos é necessária à escolha de alguns parâmetros, como por exemplo, os raios das esferas atômicas ou *muffin-tin sphere radii* (RMT) e os estados de valência para cada átomo do composto. Essas informações estão descritas na Tabela (5.1). O critério para a escolha dos RMT's é que não ocorra superposição deles e no caso dos estados de caroço verifica se não ocorre excesso de carga eletrônica fora das esferas.

**Tabela 5.1** - Estados eletrônicos de valência dos átomos do h-LFO e os respectivos raios das esferas atômicas escolhidos no cálculo.

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

Dentro das esferas atômicas, as ondas parciais foram expandidas com  $l_{\text{máx}} = 10$  (valor máximo do momento angular para a expansão em harmônicos esféricos do produto de dois orbitais) e nas regiões intersticiais, a quantidade de ondas planas foi determinada por  $K_{\text{máx}} = 7/\text{RMT}$  ( $K_{\text{máx}}$  é a magnitude do maior vetor da rede recíproca). A densidade de carga foi expandida em série de Fourier em  $G_{\text{máx}} = 16$  (magnitude do maior vetor  $G$  na expansão de Fourier do produto de dois orbitais). A energia de corte para separar os estados de valência e de caroço foi de  $-7,0$  Ry e foram utilizadas uma divisão de  $4 \times 4 \times 2$  pontos  $\vec{k}$  na primeira zona de Brillouin. Essa escolha de pontos  $k$  é semelhante à de outro cálculo baseado em DFT previamente realizados [34]. A interação spin-órbita (SO) foi considerada em todos os cálculos e aplicada a todos os átomos dos sistemas em estudo.

Os efeitos de troca e correlação eletrônica foram tratados pela LSDA e LSDA+ $U_{\text{eff}}$ . 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. O  $U_{\text{eff}}$  foi aplicado nos orbitais  $3d$  do Fe para melhorar a descrição da estrutura eletrônica, propriedades ópticas e magnéticas. Nenhum  $U_{\text{eff}}$  foi aplicado aos orbitais  $4f$  e  $5d$  do Lu, uma vez que o primeiro está completamente ocupado (ocupam energias bem abaixo do nível de Fermi, mesmo sem a aplicação do  $U_{\text{eff}}$ ), enquanto que o único elétron  $5d$  do Lu é bem deslocalizado ( $\text{Lu}^{3+}$ ) e não influencia nas propriedades de interesse para esse trabalho. Os parâmetros  $U$  e  $J$  utilizados foram  $5,0$  e  $1,0$  eV respectivamente, o que resultou em um  $U_{\text{eff}} = 4,0$  eV. Este valor foi escolhido com base em trabalhos teóricos, utilizando DFT, recém-publicados [33, 34]. Como discutido na seção 2.1, na Ref. [33], foram testados diferentes valores de  $U_{\text{eff}}$ , isto é,  $3,05$  eV,  $3,5$  eV e  $3,95$  eV, mas o resultado para o estado fundamental magnético não foi alterado. Assim, como será verificado na seção 5.2 esse valor de  $U_{\text{eff}} = 4,0$  eV resultou em uma energia de *band gap* e espectro de absorção em boa concordância com os experimentais e, portanto, assumimos ser um valor ideal para a descrição geral das propriedades do sistema.

Para simular as estruturas magnéticas desejadas e obter suas respectivas propriedades eletrônicas e ópticas foram utilizados os parâmetros de rede e posições atômicas medidas à temperatura de  $6$  K. A célula unitária do h-LFO utilizada para o cálculo possui  $30$  átomos, dos quais sete são cristalograficamente não equivalentes, ver Tabela 5.2. Os parâmetros de rede são  $a = b = 5,9365$  Å e  $c = 11,7106$  Å [33]. Portanto, não foram realizadas a otimização dos parâmetros de rede e nem a relaxação das posições atômicas dos átomos na célula unitária do material.

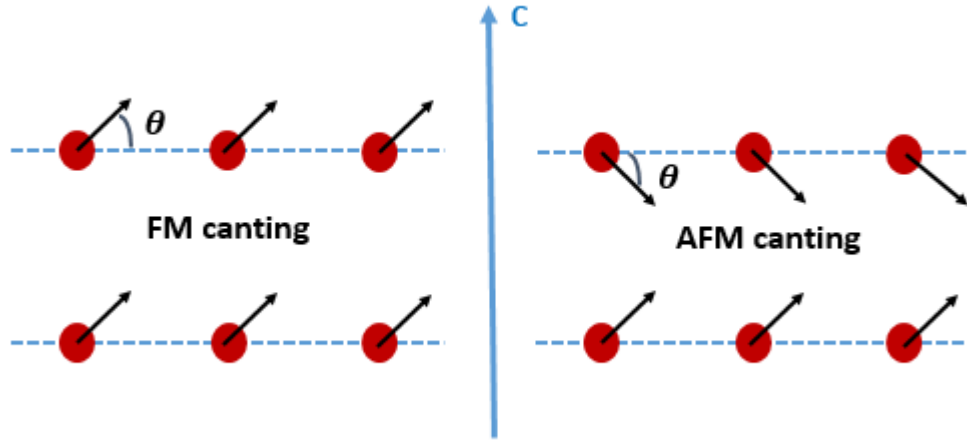
**Tabela 5.2** - Sítios e posições atômicas do h-LFO para  $T = 6$  K [33].

| Átomos     | Sítios | X     | Y   | Z     |
|------------|--------|-------|-----|-------|
| <b>Lu1</b> | 2a     | 0     | 0   | 0,265 |
| <b>Lu2</b> | 4b     | 1/3   | 2/3 | 0,230 |
| <b>Fe</b>  | 6c     | 0,326 | 0   | 0     |
| <b>O1</b>  | 6c     | 0,292 | 0   | 0,165 |
| <b>O2</b>  | 6c     | 0,669 | 0   | 0,332 |
| <b>O3</b>  | 2a     | 0     | 0   | 0,484 |
| <b>O4</b>  | 4b     | 1/3   | 2/3 | 0,011 |

Na base dos detalhes dos cálculos e da estrutura cristalina experimental, descritos anteriormente, foram simuladas as seis diferentes estruturas magnéticas do composto h-LFO mostradas na Figura 2.2. Essas estruturas magnéticas são identificadas pela notação:  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$ ,  $\Gamma_3$ ,  $\Gamma_4$ ,  $\Gamma_1 + \Gamma_2$  e  $\Gamma_3 + \Gamma_4$ .

As ordens magnéticas no Elk podem ser simuladas de três diferentes maneiras: (1) fixando magnitude e direção dos momentos magnéticos, (2) fixando à direção dos momentos magnéticos, mas deixando livre o valor da magnitude e (3) não fixando nem magnitude e nem direção. Neste trabalho, utilizaremos a metodologia (3). Para isso, é preciso aplicar um campo magnético nas esferas atômicas cuja direção coincidia com uma das desejadas mostradas na Figura 2.2. Esse campo magnético nas esferas atômicas, por sua vez, vai sendo retirado no decorrer dos ciclos autoconsistente, podendo vir ou não a convergir para a estrutura magnética desejada [102]. Para  $\Gamma_1 + \Gamma_2$  e  $\Gamma_3 + \Gamma_4$  assumimos um  $\varphi$  inicial de  $15^\circ$ , conforme obtido experimentalmente pela ref. [32]. O acoplamento spin-orbita foi considerado para a simulação de todas as seis estruturas magnéticas. Ele é o responsável pelo surgimento de um pequeno momento magnético dos átomos de Fe projetados ao longo do eixo c cristalino (formando um pequeno ângulo  $\theta$ ), como ilustrado na Figura 5.1. Nas configurações  $\Gamma_2$  e  $\Gamma_1 + \Gamma_2$  o acoplamento entre planos ab desses momentos magnéticos é do tipo ferromagnético (FM *canting*), enquanto que nas configurações  $\Gamma_3$  e  $\Gamma_3 + \Gamma_4$  o acoplamento é do tipo antiferromagnético (AFM *canting*).

**Figura 5.1** - Ilustração da projeção dos momentos magnéticos de spin do Fe ao longo do eixo  $c$  cristalino.  $\Gamma_2$  e  $\Gamma_1 + \Gamma_2$  o acoplamento entre planos para esses spins é ferromagnético, enquanto que  $\Gamma_3$  e  $\Gamma_3 + \Gamma_4$  é antiferromagnético.

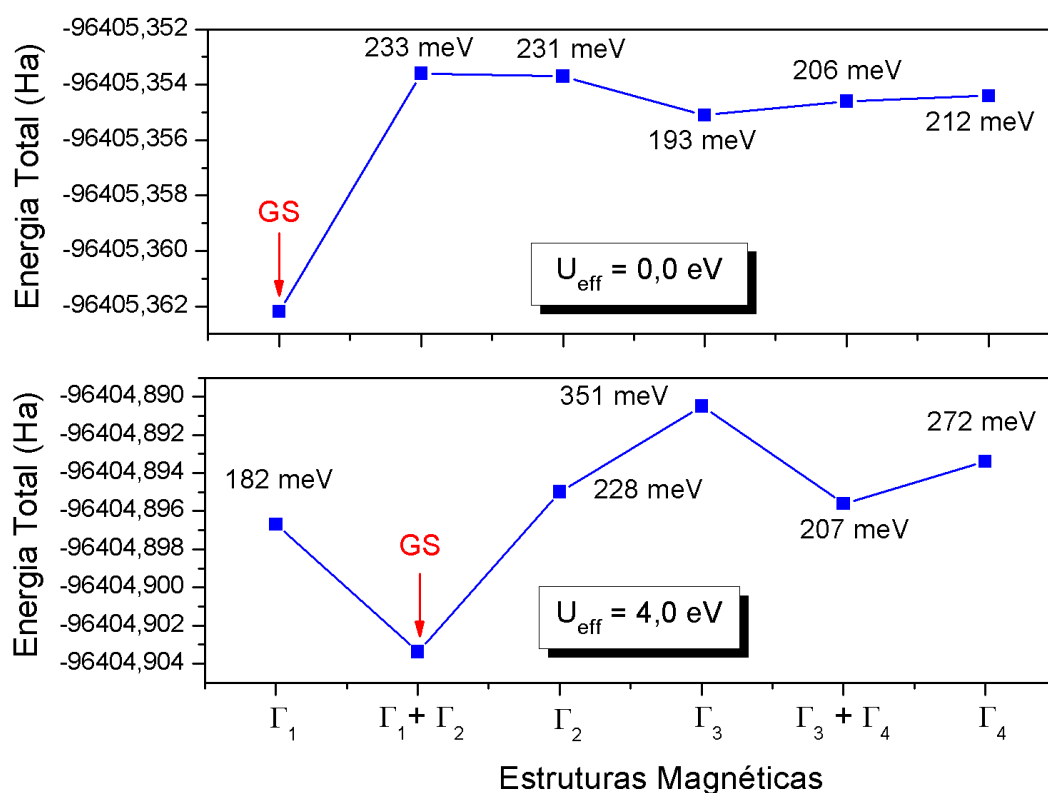


## 5.2 Estrutura Magnética do Estado Fundamental do h-LFO

Usando a mesma estrutura cristalina e parâmetros de cálculos descritos na subseção anterior, foram simuladas as seis configurações magnéticas mostradas na Figura 2.2. Todas elas convergiram para uma energia total com uma precisão de 0,27 meV. Foram realizados cálculos com  $U_{\text{eff}} = 0,0$  eV (LSDA) e  $U_{\text{eff}} = 4,0$  eV (LSDA+U). O resultado das energias totais em Hartree (eixo vertical) em função das configurações (eixo horizontal) é mostrado na Figura 5.2. Os resultados para  $\Gamma_1 + \Gamma_2$  e  $\Gamma_3 + \Gamma_4$  correspondem a  $\varphi \sim 15^\circ$  como previsto experimentalmente [32]. Lembrando que esse ângulo foi imposto inicialmente pela aplicação de um campo magnético, mas ele persistiu até o final da convergência do cálculo tanto para  $U_{\text{eff}} = 0,0$  quanto para  $U_{\text{eff}} = 4,0$  eV. Isso significa que  $\varphi \sim 15^\circ$  é energeticamente favorável para ambas as representações magnéticas  $\Gamma_1 + \Gamma_2$  e  $\Gamma_3 + \Gamma_4$  [23]. A sigla GS significa o estado fundamental (do inglês *ground state*). As configurações de spin de menor energia para  $U_{\text{eff}} = 0,0$  e 4,0 eV foram  $\Gamma_1$  e  $\Gamma_1 + \Gamma_2$ , respectivamente. Os valores em meV nos pontos indicados para cada ordem magnética representam a diferença de energia entre àquela configuração magnética e a de menor

energia total (GS). Nota-se que o aumento do  $U_{\text{eff}}$  tende a diminuir a degenerescência entre os estados magnéticos. 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+GGA+ $U_{\text{eff}}$  empregando o método PAW [34] e de pseudopotencial [33].

**Figura 5.2** - Energias totais (em Hartree) para as seis diferentes estruturas magnéticas de spin não colinear do composto h-LFO calculadas pelo método FP-LAPW e usando como funcional de troca e correlação o LSDA +  $U_{\text{eff}}$  com  $U_{\text{eff}} = 0,0$  eV (painel superior) e  $U_{\text{eff}} = 4,0$  eV (painel inferior). As linhas conectando os pontos são guias para os olhos. Os valores numéricos em meV em cada ponto associado a uma configuração magnética corresponde a diferença de energia daquela configuração em relação a do estado fundamental (Ground state - GS).



A tabela 5.3 mostra os valores do ângulo de inclinação ( $\theta$ ) do momento de spin do Fe em relação ao plano a-b da célula unitária (ver Figura 5.1), da projeção do momento

magnético de spin ( $\mu_S^z$ ) do Fe ao longo do eixo c cristalográfico, do módulo do momento magnético de spin ( $\mu_S$ ) dos átomos de Fe, bem como os valores das energias de *band gap* ( $E_g$ ) obtidas para as diferentes estruturas magnéticas. A inclinação do momento de spin, isto é, o ângulo  $\theta$ , é causada pela inclusão da interação spin-órbita no cálculo.

**Tabela 5.3** - Ângulo de inclinação do momento de spin em relação ao plano ab da célula unitária ( $\theta$ ), projeção do momento magnético de spin ( $\mu_S^z$ ) do Fe ao longo do eixo c cristalográfico, módulo do momento magnético de spin ( $\mu_S$ ) do átomo de Fe e as energias de *band gap* ( $E_g$ ) obtidas para as seis configurações magnéticas não colineares do h-LFO.

|                       | $\theta(^{\circ})$    |      | $\mu_S^z$<br>( $\mu_B/\text{Fe-atom}$ ) |      | $\mu_S$<br>( $\mu_B/\text{Fe-atom}$ ) |      | $E_g$ (eV)            |      |
|-----------------------|-----------------------|------|-----------------------------------------|------|---------------------------------------|------|-----------------------|------|
|                       | $U_{\text{eff}}$ (eV) |      | $U_{\text{eff}}$ (eV)                   |      | $U_{\text{eff}}$ (eV)                 |      | $U_{\text{eff}}$ (eV) |      |
|                       | 0,0                   | 4,0  | 0,0                                     | 4,0  | 0,0                                   | 4,0  | 0,0                   | 4,0  |
| $\Gamma_1$            | 0,00                  | 0,00 | 0,00                                    | 0,00 | 3,46                                  | 3,97 | 0,14                  | 1,05 |
| $\Gamma_2$            | 0,83                  | 0,86 | 0,05                                    | 0,06 | 3,46                                  | 3,98 | 0,13                  | 1,05 |
| $\Gamma_3$            | 1,32                  | 0,14 | 0,08                                    | 0,01 | 3,46                                  | 3,98 | 0,04                  | 1,02 |
| $\Gamma_4$            | 0,00                  | 0,00 | 0,00                                    | 0,00 | 3,46                                  | 3,98 | 0,07                  | 1,03 |
| $\Gamma_1 + \Gamma_2$ | 0,33                  | 1,00 | 0,02                                    | 0,07 | 3,46                                  | 3,98 | 0,13                  | 1,04 |
| $\Gamma_3 + \Gamma_4$ | 0,50                  | 0,14 | 0,03                                    | 0,01 | 3,46                                  | 3,98 | 0,06                  | 1,02 |

Verifica-se na Tabela 5.3 que as representações magnéticas  $\Gamma_1$  e  $\Gamma_4$  são caracterizadas por valores de  $\theta$  e  $\mu_S^z$  iguais à zero. Isso é esperado, pois para essas configurações magnéticas os momentos estão restritos a ficar dentro do plano ab cristalino [23, 27]. No entanto, as outras quatro estruturas magnéticas apresentam um pequeno ângulo de inclinação. As representações  $\Gamma_2$  e  $\Gamma_1 + \Gamma_2$  permitem um acoplamento ferromagnético entre planos ab cristalino (ver Figura 5.1), enquanto que as representações

$\Gamma_3$  e  $\Gamma_3 + \Gamma_4$  permitem um acoplamento antiferromagnético (ver Figura 5.1). Os valores das energias de *band gap* calculados para as diferentes representações magnéticas são muito semelhantes, mostrando que essa característica não depende do tipo de estrutura magnética não colinear simulada. Considerando os módulos dos momentos magnéticos de spin, nota-se que eles são iguais para todas as seis estruturas magnéticas. Os valores dos módulos dos momentos magnéticos são superestimados em comparação com os valores experimentais (2,9 (5)  $\mu_B/\text{Fe-atom}$  [32] e 2,8 (7)  $\mu_B/\text{Fe-atom}$  [33]). Quando aplicado o  $U_{\text{eff}} = 4,0$  eV, nota-se que o valor do momento magnético fica quase igual ao do valor máximo para o de um íon de  $\text{Fe}^{3+}$  livre.

Os resultados apresentados na Figura 5.2 e na Tabela 5.3 serão, nos próximos parágrafos, comparados e confrontados com os resultados experimentais e teóricos da literatura [14, 31 - 34, 37 - 40].

Considerando os cálculos com  $U_{\text{eff}} = 0,0$  eV, observa-se que a estrutura magnética de menor energia é a  $\Gamma_1$ . Este resultado está de acordo com as investigações experimentais e teóricas do Suresh *et al.* [33]. No entanto, o valor da energia de *band gap* é bastante subestimado em relação ao experimental (1,1 eV [14, 37] ou 2,0 eV [38 -40]). Ou seja, o cálculo LSDA prevê que o material semicondutor é praticamente metálico. Esse é um problema já observado em vários outros sistemas magnéticos semicondutores com estados 3d semiocupados e isso indica a necessidade de aplicação do método +U para uma melhor descrição desses estados [103 -105].

O cálculo com  $U_{\text{eff}} = 4,0$  eV obteve  $\Gamma_1 + \Gamma_2$  como a configuração magnética do estado fundamental. Esse resultado está em concordância com os resultados experimentais de Wang *et al.* [31] e Disseler *et al.* [32]. Além disso, a energia de *band gap* de 1,03 eV dessa configuração está em excelente concordância com a energia de *band gap* experimental de 1,1 eV obtidas em [14, 37]. É importante comentar que os autores da Ref. [32] mediram um pequeno componente ferromagnético de 0,02  $\mu_B/\text{Fe-atom}$  ao longo do eixo c cristalográfico, fato que também é reproduzido por nossos cálculos (0,07  $\mu_B/\text{Fe-atom}$ , ver Tabela 5.3).

Dessa forma, por se tratar de um sistema com elétrons fortemente correlacionados, os cálculos realizados com o  $U_{\text{eff}} = 4,0$  eV são mais confiáveis, tal que a configuração  $\Gamma_1 + \Gamma_2$  deve representar o estado fundamental do h-LFO. É importante mencionar que os cálculos anteriores baseados em DFT+ $U_{\text{eff}}$  levaram a configurações magnéticas do

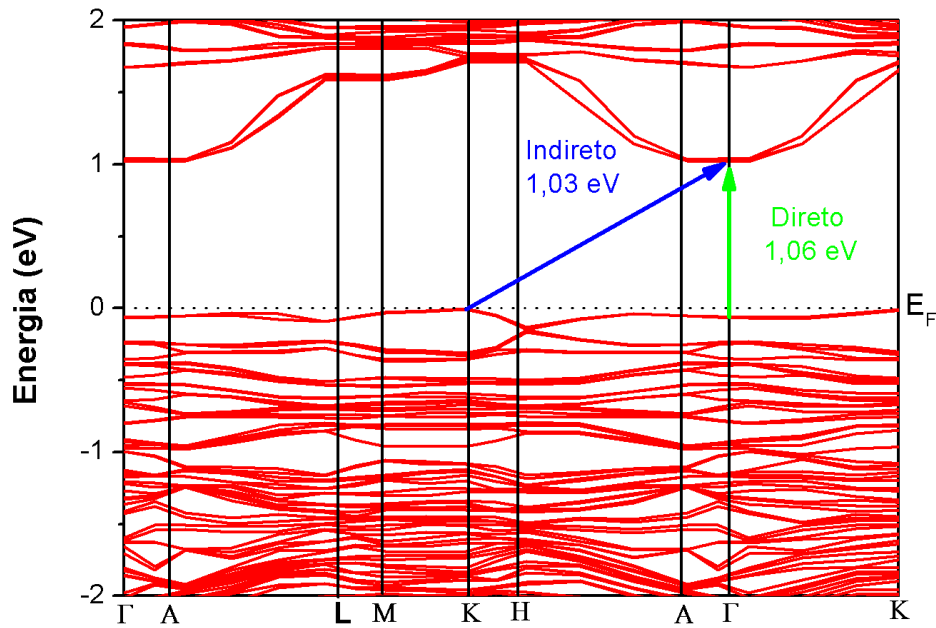
estado fundamental diferentes ( $\Gamma_2$  [34] e  $\Gamma_1$  [33]). Nesses trabalhos, diferentes funções de base e métodos de cálculos de estrutura eletrônica foram empregadas. Portanto, o resultado dessa tese é o primeiro da literatura em que se emprega o método FP-LAPW que é considerado um dos mais preciso para o cálculo de estrutura eletrônica dos sólidos [106, 107].

### 5.3 Estrutura de Bandas Eletrônicas

A estrutura de bandas eletrônicas permite a visualização da relação entre as faixas das energias permitidas e não permitidas dos elétrons em um cristal para a determinação da magnitude do *band gap* fundamental. Além disso, ela permite a caracterização da natureza da energia do *band gap* do material, isto é, se ele é direto ou indireto. Essas informações são de grande relevância para a aplicação do material em dispositivos ópticos em geral.

A Figura 5.3 mostra a estrutura de bandas do h-LFO para a estrutura magnética do estado fundamental ( $\Gamma_1 + \Gamma_2$ ) ao longo das direções de alta simetria da primeira zona de *Brillouin*, calculada usando o LSDA +  $U_{\text{eff}}$  ( $U_{\text{eff}} = 4,0$  eV). Os caminhos escolhidos na primeira zona de *Brillouin* ( $\Gamma \rightarrow A \rightarrow L \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow H \rightarrow A \rightarrow \Gamma \rightarrow K$ ) foram os mesmos como aqueles mostrados no trabalho do Han *et al.* [14, 33]. Nesses últimos trabalhos, eles também realizaram cálculos baseados na DFT usando GGA +  $U_{\text{eff}}$  com  $U_{\text{eff}} \sim 3,5$  eV.

**Figura 5.3** - Estrutura de bandas do h-LFO para a configuração magnética de spin  $\Gamma_1 + \Gamma_2$  calculada com método FP-LAPW + LSDA +  $U_{\text{eff}}$  (com  $U_{\text{eff}} = 4,0$  eV).



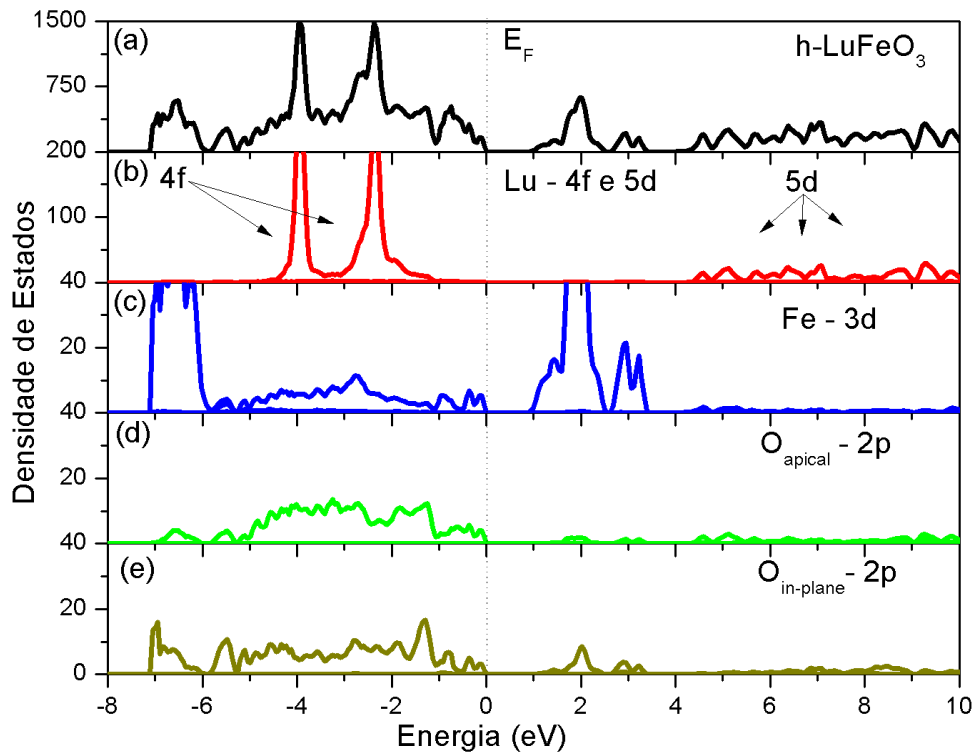
Verifica-se da Figura 5.3 que o máximo da banda de valência (abaixo de  $E_F$ ) está localizado no ponto K, enquanto o mínimo da banda de condução (acima de  $E_F$ ) está localizado no ponto  $\Gamma$ . Assim, pode-se caracterizar o *band gap* fundamental como indireto e de magnitude de 1,03 eV ( $K \rightarrow \Gamma$ ). Por outro lado, podemos também identificar um gap direto de 1,06 eV ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ) que é muito próximo do valor para o *band gap* indireto. Conclusões parecidas podem ser inferidas da figura de estrutura de bandas dos trabalhos do Suresh *et al.* [33]. Porém a magnitude do *band gap* indireto é maior, isto é, foi estimado em 1,38 eV.

#### 5.4 Densidade de Estados Eletrônicos

A Figura 5.4 mostra a densidade de estados total (TDOS) e parcial (PDOS) do h-LFO obtida com  $U_{\text{eff}} = 4,0$  eV na configuração  $\Gamma_1 + \Gamma_2$ . A PDOS é projetada sobre os

orbitais atômicos do material de tal forma que podemos caracterizar o estado eletrônico predominante em uma determinada faixa da energia em relação à TDOS. A PDOS dos átomos de oxigênio é distinguida com a notação dos oxigênios que ocupam as posições *apicals* ( $O_{\text{apical}}$ ) e no plano ( $O_{\text{in-plane}}$ ) da bipirâmide  $\text{FeO}_5$  (ver Figura 2.1). A linha vertical pontilhada separa os estados ocupados dos desocupados, isto é, corresponde a energia de Fermi ( $E_F$ ) que foi colocada no 0,0 eV. A configuração magnética  $\Gamma_1 + \Gamma_2$  é antiferromagnética para os momentos de spin de Fe no plano ab (ver Figura 2.2, na pág.), dessa forma a PDOS dos estados 3d do Fe de spin *up* e spin *down* são os mesmos. Na Figura 5.4(c) mostramos apenas a projeção de spin *up* e a de spin *down* foi omitida.

**Figura 5.4** - Densidade de estados total (a) e parcial (b)-(e) do h-LFO calculada com LSDA+ $U_{\text{eff}}$  (com  $U_{\text{eff}} = 4,0$  eV) para a configuração magnética  $\Gamma_1 + \Gamma_2$ . A linha pontilhada na vertical é a energia de Fermi que foi colocada em 0,0 eV. Os orbitais predominantes de cada átomo são indicados.

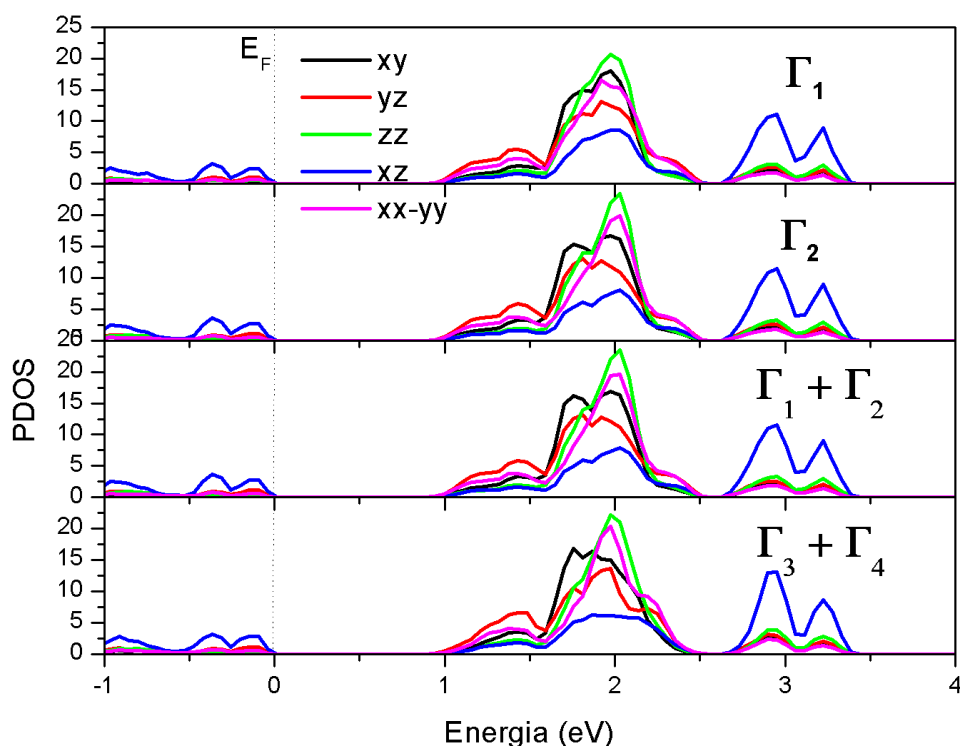


A análise da figura 5.4 revela que a banda de valência (formada pelos estados ocupados) é composta pelos estados 4*f* do Lu, 3*d* do Fe e 2*p* dos Oxigênios (O's). Por outro lado, a banda de condução (formada pelos estados desocupados) é constituída principalmente pelos estados 3*d* do Fe, 2*p* dos O's e 5*d* do Lu. Nota-se que o topo da banda de valência e fundo da banda de condução são dominados pelos estados 3*d* do Fe e 2*p* do O's. Essa descrição permite uma interpretação clara das transições eletrônicas que dominam na borda de absorção óptica do material na região do visível.

Comparando a Figura 5.4 deste trabalho com os TDOS e PDOS publicados anteriormente (DFT + PP +  $U_{\text{eff}}$  ( $U_{\text{eff}} = 3,55$  eV) [33] e DFT + PAW +  $U_{\text{eff}}$  ( $U_{\text{eff}} = 4,61$  eV) [40]), percebe-se que eles têm características semelhantes. Portanto, as diferentes estruturas magnéticas do estado fundamental não afetam a estrutura eletrônica no nível que estamos apresentando. De fato, calculamos a PDOS dos estados 3*d* do Fe nas

configurações  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$ ,  $\Gamma_1 + \Gamma_2$  e  $\Gamma_3 + \Gamma_4$ , ver Figura 5.5, e não identificamos diferenças. Também é mostrada a decomposição dos estados  $3d$  do Fe nos orbitais  $d_{zy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zz}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{xx-yy}$  que se mostram praticamente degenerados no fundo da banda de condução.

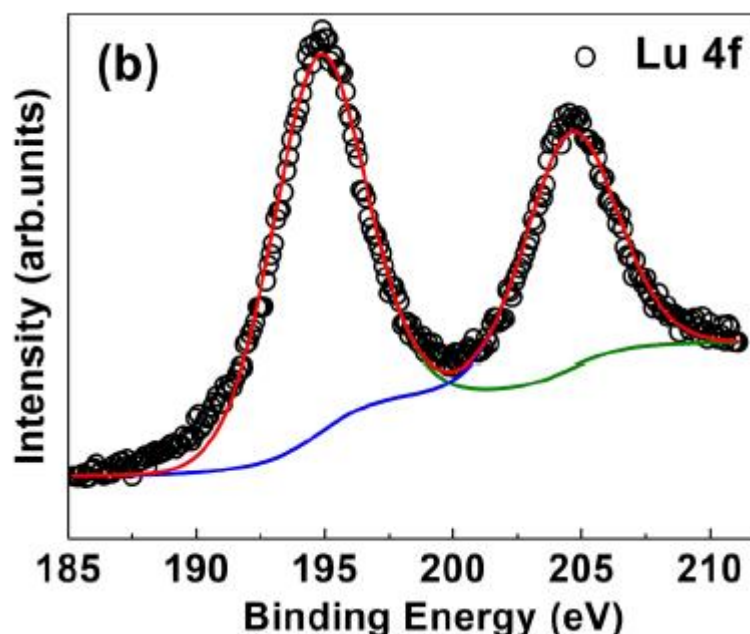
**Figura 5.5** - Densidade de estados parcial (PDOS) dos estados  $3d$  do Fe calculada com LSDA+ $U_{\text{eff}}$  (com  $U_{\text{eff}} = 4,0$  eV) para as configurações magnéticas  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$ ,  $\Gamma_1 + \Gamma_2$  e  $\Gamma_3 + \Gamma_4$ .



Uma diferença significativa notada entre a estrutura eletrônica apresentada na Figura 5.4 e dos demais trabalhos que também empregaram DFT+ $U_{\text{eff}}$  está na presença de dois picos dos estados  $4f$  do Lu na banda de valência (entre -1 e -4 eV). Na Ref. [33], esses estados formam um único grande bloco de estados entre -4 e -1 eV. Por outro lado, na Ref. [40] os estados  $4f$  do Lu não estão presentes na banda de valência porque eles foram tratados como *frozen core*. Os dois picos de estados  $4f$  do Lu entre -1 e -4 eV é devido aos efeitos da interação spin-órbita nesses estados (eles representam as componentes  $j = 5/2$  e  $j = 7/2$ ) que foram considerados nos nossos cálculos e não nos outros da literatura [33, 40]. Essa separação dos estados  $4f$  do Lu é consistente com as medidas de XPS (*x-ray photoemission spectroscopy*) realizadas no h-LFO em

temperatura ambiente [33]. A Figura 5.4 reproduz o que foi mostrado na Ref. [33]. Verifica-se que os estados  $4f$  do Lu estão representados no espectro por dois intensos picos separados por 10 eV. Dessa forma, apesar de nossos cálculos prever a separação dos estados  $4f$  em suas componentes  $j = 5/2$  e  $j = 7/2$ , mas o valor da separação entre eles é bastante subestimado (em nossos cálculos é  $\sim 2,0$  eV).

**Figura 5.6** – Espectro de XPS (*x-ray photoemission spectroscopy*) para os picos dos estados  $4f$  do Lu realizadas no h-LFO em temperatura ambiente. Fonte: Ref. [33].

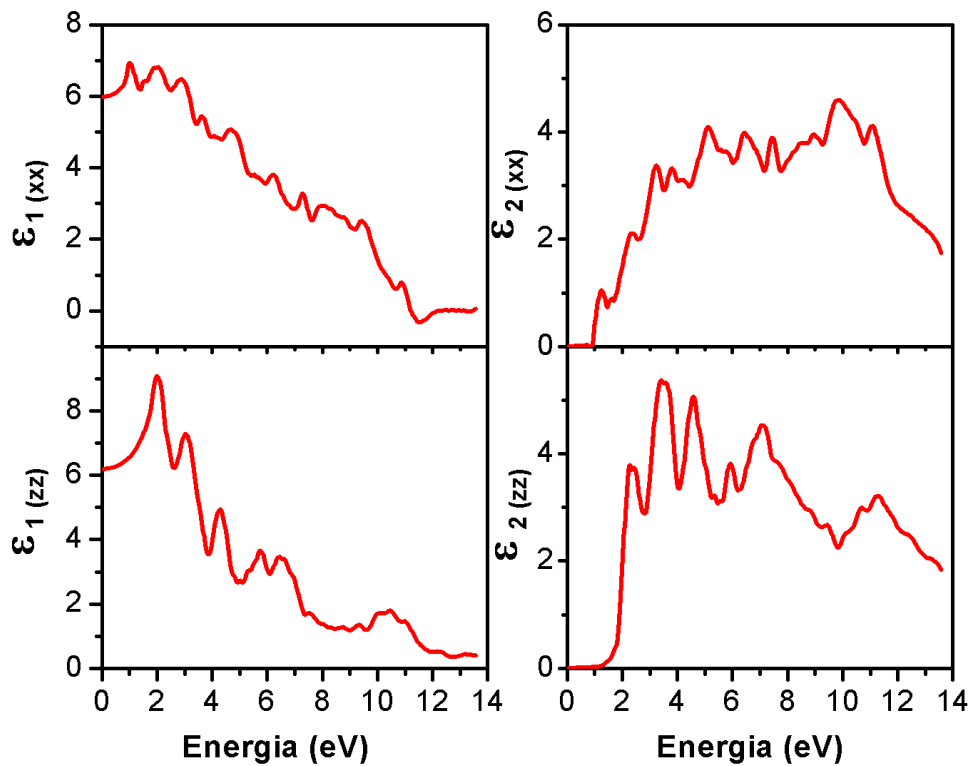


## 5.5 Espectros Ópticos

Com base na estrutura magnética e eletrônica do estado fundamental  $\Gamma_1 + \Gamma_2$  do h-LFO e as fórmulas apresentadas nas seções de fundamentação teórica, foi calculado o tensor dielétrico complexo em função da energia da radiação incidente. Os resultados dos cálculos da parte real e imaginária ao longo das direções  $xx$  (luz polarizada perpendicular

ao eixo c cristalino) e zz (luz polarizada paralela ao eixo c cristalino) são mostrados na Figura 5.7.

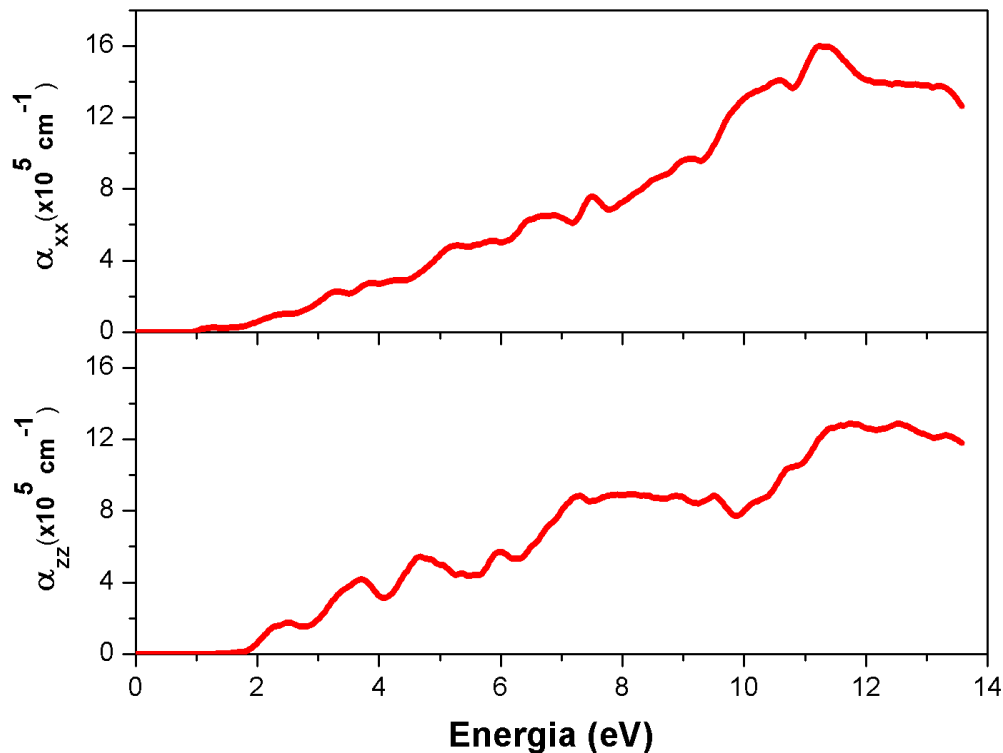
**Figura 5.7** - Cálculo da parte real ( $\epsilon_1$ ) e imaginária ( $\epsilon_2$ ) do tensor dielétrico do h-LFO em seu estado magnético  $\Gamma_1 + \Gamma_2$ . Foram consideradas as componentes xx (polarização da luz perpendicular ao eixo c cristalino) e zz (polarização da luz paralela ao eixo c cristalino).



Por causa da simetria hexagonal do h-LFO, ele apresenta um tensor dielétrico com três componentes não-nulas, das quais somente duas são diferentes, isto é, componentes xx (polarização da radiação incidente perpendicular ao eixo c cristalino) e zz (polarização da radiação incidente paralela ao eixo c cristalino). Nota-se uma alta anisotropia óptica nesse material, visto que seus espectros ao longo de xx e zz são bem diferentes. Não foram encontrados resultados experimentais na literatura para esses espectros. Também, em trabalhos anteriores baseados em DFT, não foram realizados os cálculos dessas propriedades ópticas.

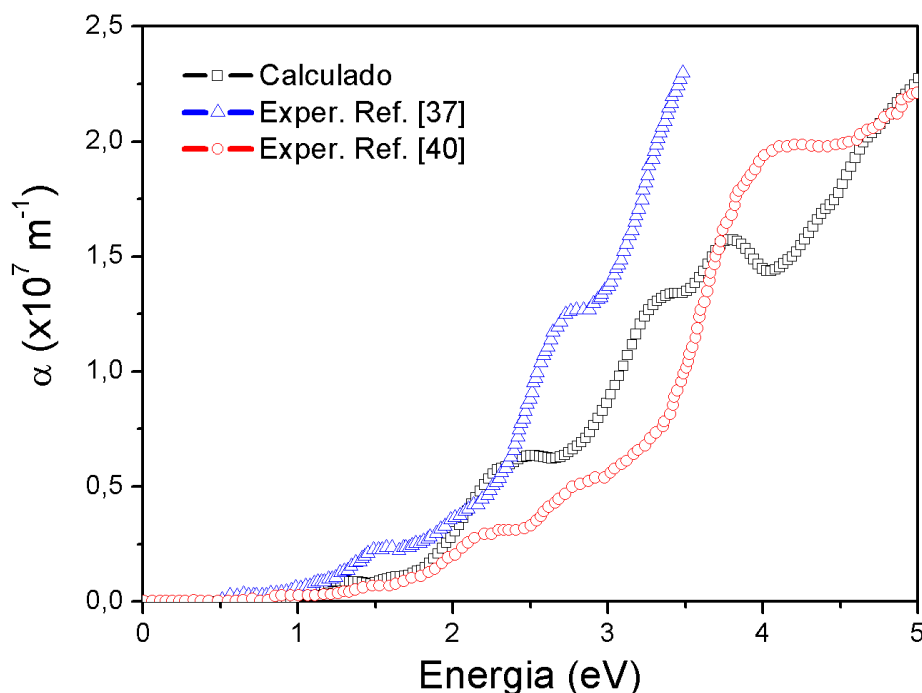
Para efeito de comparação e validação dos espectros mostrados na Figura 5.7, calculamos o espectro do coeficiente de absorção óptico (ver fórmula 4.81), o qual foi medido experimentalmente no h-LFO em temperatura ambiente [37, 40]. Nesses espectros experimentais, não são consideradas as orientações cristalinas devido ao tipo de amostra (na forma de filmes finos) utilizado para produzir o material. Assim, para realizarmos uma comparação mais realista entre cálculo e experimento, foi calculada a média sobre as componentes diagonais do tensor, isto é:  $\alpha = (2\alpha_{xx} + \alpha_{zz})/3$ . Os espectros calculados dos componentes xx e zz do coeficiente de absorção óptica são mostrados na Figura 5.8.

**Figura 5.8** - Cálculo dos componentes xx e zz do coeficiente de absorção óptica do h-LFO em seu estado fundamental magnético  $\Gamma_1 + \Gamma_2$ .



A Figura 5.9 mostra o cálculo da média do espectro do coeficiente de absorção óptica comparado com os resultados experimentais disponíveis [37, 40]. Nota-se que obtivemos uma ótima concordância com os resultados experimentais, especialmente o da Ref. [37]. Esse resultado permitirá fazer conclusões importantes sobre a energia de *band gap* do material bastante debatido na literatura [14, 37 - 40]. Na ref. [37], o espectro de  $\alpha$  foi medido apenas até 3,0 eV e a energia de *band gap* foi estimado em 1,1 eV. Por outro lado, na ref. [40], o espectro de  $\alpha$  foi medido até 5,0 eV e o valor da energia de *band gap* foi estimado em 2,0 eV.

**Figura 5.9** - Espectro do coeficiente de absorção  $\alpha$  calculado do h-LFO em seu estado magnético  $\Gamma_1 + \Gamma_2$ , confrontado com os dados experimentais das Ref. [37, 40].



Como já discutido na revisão da literatura (seção 2.1), essa discrepância entre os valores previstos entre esses experimentalistas para a energia de *band gap* se deve a diferentes interpretações do que causa a borda de absorção dos seus espectros. Relembrando, na Ref. [40] os autores atribuem à absorção óptica do material abaixo de 2,0 eV como sendo devido às transições eletrônicas entre estados de defeitos no material. Porém, na Ref. [37] os autores atribuem a absorção óptica nessa faixa de energia devido à própria matriz cristalina do material, isto é, transições eletrônicas entre estados do topo da banda de valência para o fundo da banda de condução.

Combinando nossos resultados de estrutura eletrônica (Figuras 5.3 e 5.4) e absorção óptica (Figura 5.9), podemos assegurar que a energia de *band gap* do h-LFO deve ser em torno de 1,1 eV como previsto por [37]. Essa energia de *band gap* dá suporte a interpretação de que nessa faixa de energia, o espectro é devido principalmente as transições eletrônicas entre estados ocupados *2p* dos O's para os estados desocupados *3d* do Fe.

De forma mais geral, com base na descrição da estrutura eletrônica da Figura de DOS e do conhecimento dos primeiros vizinhos do Fe ( $\text{FeO}_5$ , ver Figura 2.1(b)) e do Lu

( $\text{LuO}_8$ , ver figura 2.1(c)) na estrutura cristalina do h-LFO, pode-se realizar uma interpretação do espectro óptico mostrado na Figura 5.7. Temos, portanto que:

(1) De 1,1 até 8,5 eV devem predominar às transições eletrônicas entre estados ocupados  $2p$  dos O's para estados desocupados  $3d$  do Fe. Portanto, essa parte do espectro óptico é determinada pelas transições que ocorrem dentro da bipiramide  $\text{FeO}_5$

(2) A partir de 5 eV até 14 eV devem ser consideradas às transições eletrônicas entre os estados ocupados  $2p$  dos oxigênios e os estados desocupados  $5d$  do Lu. Portanto, essa parte do espectro óptico é determinada pelas transições eletrônicas na estrutura local do  $\text{LuO}_8$

(3) É importante notar que os estados  $2p$  dos  $\text{O}_{\text{apical}}$  são escassos no fundo da banda de condução, enquanto que os estados  $2p$  dos  $\text{O}_{\text{in-plane}}$  são mais abundantes. Os últimos são fortemente hibridizados com os estados  $3d$  do Fe. Isso significa que, após a irradiação do material, a transferência de energia entre os átomos de Fe e O ocorre principalmente dentro dos planos cristalinos a-b, pelo menos para as energias menores que 5 eV. A absorção da luz com energia entre 1 e 2 eV deve-se às transições eletrônicas entre os estados ocupados  $3d$  do Fe e os estados desocupados  $2p$  dos  $\text{O}_{\text{in-plane}}$ , essa explicação é consistente com a não absorção de luz no material entre 1 e 2 eV para a componente  $zz$ .

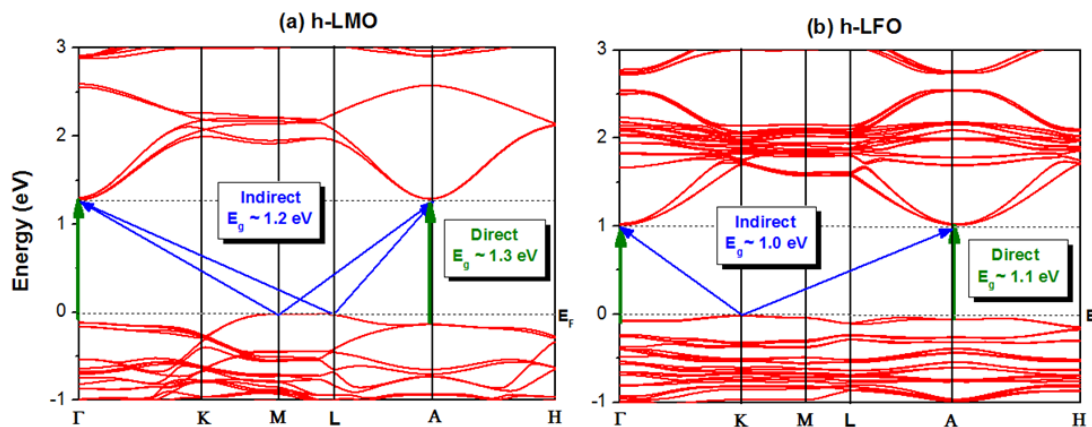
## 5.6 Tensor Massa Efetiva

O tensor massa efetiva ( $m^*$ ) está associado à mobilidade dos portadores de carga na banda de valência e de condução do material fotoexcitado. Mais precisamente, a mobilidade dos portadores de carga é inversamente proporcional ao valor da massa efetiva de elétrons ( $m_e^*$ ) e buracos ( $m_h^*$ ), como mostrado na fórmula (2.2).

Um dos objetivos dessa seção é comparar os autovalores do tensor massa efetiva do composto h-LFO com os do h-LMO. Nesse sentido, foram consideradas a estrutura eletrônica do estado fundamental do h-LFO determinada na seção 5.3 e no caso do h-LMO foi considerada a estrutura eletrônica do estado fundamental determinada em [102].

Esses dois compostos pertencem ao mesmo grupo espacial  $P6_3cm$  e exibem estruturas cristalinas semelhantes como mostradas na Figura 2.1. A estrutura de bandas desses dois materiais é comparada na Figura 5.10.

**Figura 5.10** - Estrutura de banda eletrônica dos compostos (a) h-LMO [102] e (b) h-LFO ao longo das direções de alta simetria na primeira zona de *Brillouin*. As setas azuis indicam os *band gap* indiretos, enquanto as setas verdes ilustram os *band gap* diretos.



No h-LMO, o topo da banda de valência está localizado nos pontos M e L e o fundo da banda de condução estão localizados nos pontos  $\Gamma$  e A. O *band gap* indireto é de  $\sim 1,2$  eV, sendo ligeiramente menor do que o *band gap* direto ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$  e  $A \rightarrow A$ ) que é de  $\sim 1,3$  eV [102]. No caso do h-LFO, o topo da banda de valência está localizado nos pontos K e A, e o fundo da banda de condução nos pontos  $\Gamma$  e A. O *band gap* indireto é de  $\sim 1,0$  eV, enquanto o *band gap* direto ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$  e  $A \rightarrow A$ ) é de  $\sim 1,1$  eV. Os *band gaps* diretos e indiretos calculados para o h-LMO e h-LFO estão de acordo com os estimados experimentalmente [13, 14].

Com base na descrição da estrutura de bandas do h-LMO e h-LFO mostrada na Figura 5.10, conclui-se que o tensor massa efetiva dos portadores de carga desses materiais deve ser calculada para o h-LMO nos pontos  $\Gamma$ , M, L e A, enquanto que no caso do h-LFO o cálculo deve ser realizado para os pontos  $\Gamma$ , K, M e A. São entre esses pontos que ocorrem as primeiras transições eletrônicas (diretas e/ou indiretas) quando os materiais absorvem radiação e reflete nos espectros ópticos mostrados. A Tabela 5.4

mostra os resultados dos cálculos das componentes diagonais (as não diagonais são zero) do tensor massa efetiva dos dois compostos, bem como o valor médio das componentes diagonais, isto é,  $m^* = (m_{xx}^* + m_{yy}^* + m_{zz}^*)/3$ .

**Tabela 5.4** - Valores das massas efetivas dos buracos ( $m_h^*$ ) e dos elétrons ( $m_e^*$ ) (em unidades de massa de repouso do elétron,  $m_0$ ) dos compostos h-LMO e h-LFO em pontos específicos de alta simetria da zona de *Brillouin*.  $|m_{h(ii)}^*|$  e  $m_{e(ii)}^*$  são os valores médios das componentes diagonais do tensor de massa efetiva dos buracos e dos elétrons, isto é,  $m_{ii}^* = (m_{xx}^* + m_{yy}^* + m_{zz}^*)/3$ .

|                 | h-LMO                      |          |          |            | h-LFO                      |          |          |             |
|-----------------|----------------------------|----------|----------|------------|----------------------------|----------|----------|-------------|
| $ m_h^* $       | <b><math>\Gamma</math></b> | <b>M</b> | <b>L</b> | <b>A</b>   | <b><math>\Gamma</math></b> | <b>K</b> | <b>M</b> | <b>A</b>    |
| $xx$            | 14,7                       | 2,7      | 2,1      | 2,9        | 42,2                       | 4,9      | 8,3      | 8,4         |
| $yy$            | 10,3                       | 1,8      | 1,8      | 3,5        | 15,6                       | 5,2      | 6,4      | 12,8        |
| $zz$            | 14,2                       | 30,0     | 41,4     | 1,9        | 5,1                        | 1,7      | 3,3      | 10,1        |
| $ m_{h(ii)}^* $ | <b>13,1</b>                | 11,5     | 15,1     | <b>2,7</b> | <b>20,9</b>                | 3,9      | 6,0      | <b>10,4</b> |
| $m_e^*$         | <b><math>\Gamma</math></b> |          |          | <b>A</b>   | <b><math>\Gamma</math></b> |          |          | <b>A</b>    |
| $xx$            | 0,8                        |          |          | 0,7        | 1,3                        |          |          | 1,5         |
| $yy$            | 0,8                        |          |          | 0,7        | 1,3                        |          |          | 1,5         |
| $zz$            | 5,3                        |          |          | 4,0        | 58,2                       |          |          | 15,1        |
| $m_{e(ii)}^*$   | <b>2,3</b>                 |          |          | <b>1,8</b> | <b>20,2</b>                |          |          | <b>6,0</b>  |

Como pode ser visto na Tabela 5.4, o h-LMO tem valores de  $m_{e(ii)}^*$  claramente mais baixos do que o h-LFO, especialmente ao longo da direção z que é a direção da polarização elétrica nos dois compostos (eixo c hexagonal). No caso das  $m_{h(ii)}^*$ , a situação não é tão clara. Nos pontos M e L, os valores de  $m_{h(ii)}^*$  do h-LMO são maiores do que os valores de  $m_{h(ii)}^*$  nos pontos K e M do h-LFO, lembrando que entre esses pontos os elétrons realizam transições ópticas indiretas (ver Figura 5.10). Nos pontos  $\Gamma$  e A, os valores das  $m_{h(ii)}^*$  do h-LMO são significativamente menores do que as do h-LFO. Esses

são os pontos em que os elétrons realizam as transições ópticas diretas (ver Figura 5.10). Deve ser enfatizado que o fluxo de cargas resultante das transições ópticas indiretas contribui menos para a fotocorrente induzida do que o fluxo de cargas resultante das transições ópticas diretas [52, 95]. Considerando esse fato, pode-se concluir que tanto os portadores de carga negativa quanto os portadores de carga positiva no h-LMO são mais leves do que aqueles no h-LFO. Isso explica, parcialmente, por que o  $J_{sc}$  (e consequentemente o PCE) do h-LMO é maior do que o  $J_{sc}$  do h-LFO.

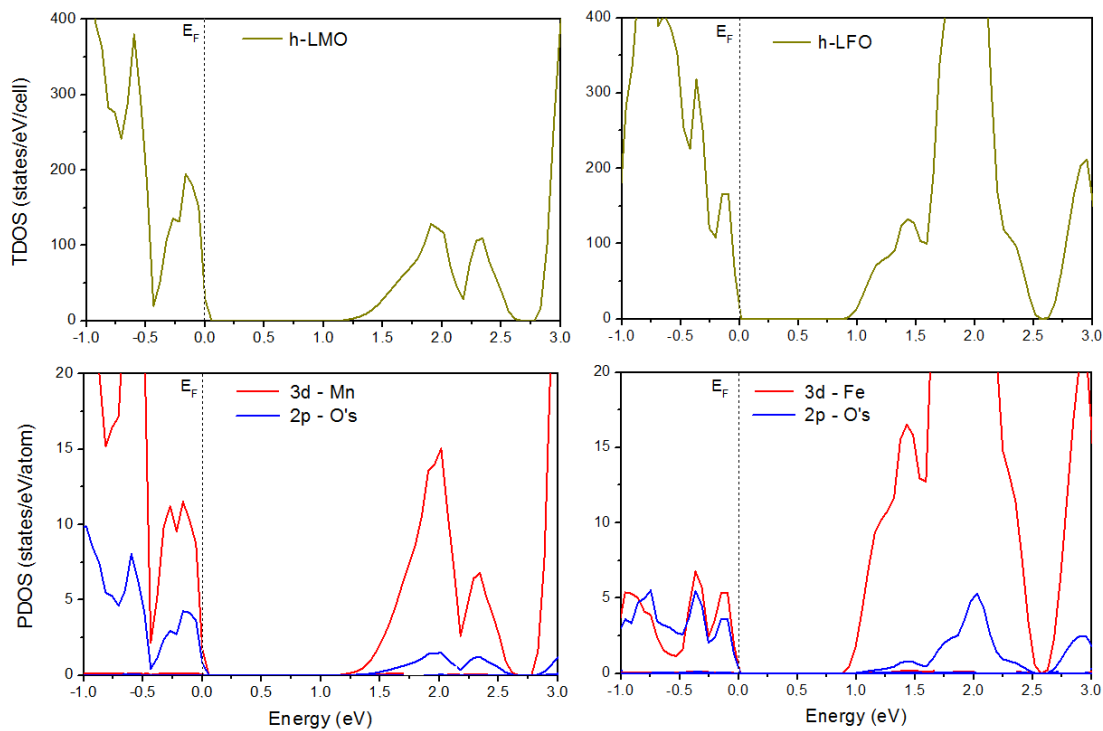
Outra informação importante que pode ser observada dos resultados apresentados na Tabela 5.4 é sobre a anisotropia do fluxo de portadores de carga. Devido aos valores dos  $m_{e(zz)}^*$  muito maiores em comparação com os valores dos  $m_{e(xx)}^*$  e os  $m_{e(yy)}^*$ , o fluxo de corrente eletrônica é muito mais fraco ao longo do eixo  $c$  (direção  $z$ ) da célula unitária desses materiais.

A partir de análises das massas efetivas dos portadores de carga nos fotovoltaicos semicondutores convencionais, como o Si, CdTe e GaAs, sabe-se que uma boa mobilidade dos portadores de carga é alcançada se o material exibir  $m^* < 0,5 m_0$ , pelo menos ao longo de uma das direções cristalográficas [52]. Com base nos resultados apresentados na Tabela 5.4, o h-LMO e o h-LFO não satisfazem este requisito. No entanto, o h-LMO está mais próximo de satisfazê-lo do que o h-LFO. O menor  $m_e^*$  do h-LMO é  $0,7 m_0$ , enquanto para o h-LFO é  $1,3 m_0$ . Para efeito de comparação, as menores massas efetivas calculadas para o material ferroelétrico fotovoltaico mais utilizado, BiFeO<sub>3</sub>, são  $m_e^* \cong 0,4 m_0$  e  $m_h^* \cong 0,6 m_0$  [49]. Esses valores satisfazem o requisito acima mencionado, mas o  $J_{sc}$  e o PCE do BiFeO<sub>3</sub> são inferiores aos do h-LMO. Este fato, como já mencionado, é atribuído ao valor da energia de *band gap* do BiFeO<sub>3</sub> ( $\sim 2,2$  eV [49]) em comparação ao h-LMO ( $\sim 1,5$  eV [13]).

Nos óxidos ferroelétricos, valores maiores de  $m^*$  são, em geral, explicados pela maior presença do orbital  $d$  dentro das bandas eletrônicas [48]. Para entender os resultados para os compostos h-LMO e h-LFO, suas densidades totais e parciais de estados (TDOS e PDOS) são comparadas na Fig. 5.11. Em ambos os compostos, os picos de TDOS no topo da banda de valência e no fundo da banda de condução são compostas por estados  $3d$  do metal de transição e dos estados  $2p$  dos oxigênios que estão ligados a eles (apresentados nos gráficos de PDOS). O fundo da banda de condução é quase exclusivamente formado pelos estados  $3d$  do Mn (h-LMO) e Fe (h-LFO). Devido à sua

inclinação mais acentuada no h-LFO, a presença dos estados  $3d$  do Fe no LFO é mais abundante do que a presença dos estados  $3d$  do Mn no h-LMO. Este fato explica a maior massa efetiva do elétron no h-LFO (ver Tabela 5.4). Por outro lado, o topo da banda de valência em ambos os materiais exibe uma forte hibridização entre os estados  $3d$  dos átomos de Fe (ou Mn) e os estados  $2p$  dos átomos de oxigênio vizinhos. As intensidades da TDOS e as inclinações de tais bandas hibridizadas não exibem grandes diferenças entre o h-LMO e o h-LFO. Por essa razão, a diferença entre os valores de  $m_h^*$  nos dois compostos não é tão significativa quanto à diferença entre seus valores de  $m_e^*$ .

**Figura 5.11** - Densidade total e parcial de estados (TDOS e PDOS) dos compostos h-LMO e h-LFO, em torno do *band gap*. A PDOS dos oxigênios mostradas nos gráficos inferiores correspondem a PDOS média dos cinco oxigênios que estão ligados aos átomos de Mn e Fe.



## 5.7 Energia de Ligação dos Éxcitons

Outra propriedade que será analisada neste trabalho é a energia de ligação dos éxcitons ( $E_b$ ) que quantifica a capacidade de dissociação do par elétron-buraco. Quanto menor o  $E_b$ , maior a probabilidade de dissociação do éxciton. Assim, elétrons e buracos migram mais facilmente para a banda de condução e valência, aumentando assim o  $J_{sc}$  e o PCE do material.

A descrição dos éxcitons em sólidos cristalinos é baseada em dois modelos: (1) Wannier-Mott (ou modelo do éxciton livre) e (2) Frenkel (ou modelo do éxciton fortemente ligado). Nenhum desses dois tipos foi relatado pelos estudos de espectroscopia de absorção óptica das manganitas (h-RMnO<sub>3</sub>, R = Y e Lu) [13, 108] e ferritas hexagonais (h-RFeO<sub>3</sub>, com R = Lu, Ho e Er) [14, 39]. No entanto, como os éxcitons de Wannier-Mott são mais comumente observados em materiais semicondutores, utilizamos este modelo para calcular  $E_b$  no h-LMO e h-LFO, usando a fórmula [52]:

$$E_b = \frac{1}{m_0} \frac{m_r}{\varepsilon_r^2} E_H \quad (5.1)$$

onde  $m_0$  é a massa de repouso do elétron,  $m_r$  é a massa reduzida do par elétron-buraco  $\varepsilon_r$  é a constante dielétrica e  $E_H$  é a energia do orbital 1s do hidrogênio (-13,6 eV). O  $m_r$  é descrito em termos das massas efetivas do elétron e do buraco, isto é:

$$m_r = m_e^* m_h^* / (m_e^* + m_h^*) \quad (5.2)$$

e

$$\varepsilon_r = \varepsilon_s + \varepsilon_{vib} \quad (5.3)$$

onde  $\varepsilon_s$  e  $\varepsilon_{vib}$  são as contribuições eletrônicas e vibracionais para o  $\varepsilon_r$ .

Para o cálculo de (5.2) serão utilizados os valores médios das massas efetivas nos pontos  $\Gamma$  e A da Tabela 5.4 e para o cálculo de (5.3), negligenciaremos o valor da contribuição vibracional, pois não dispomos de ferramenta computacional para calculá-la e, também, não foram encontrados na literatura os valores experimentais do  $\varepsilon_{vib}$  para o h-LMO e o h-LFO. Considerando o fato de que ambos os materiais têm a mesma estrutura cristalina e seus diferentes elementos (Mn, Fe) têm aproximadamente o mesmo

raio iônico e estado de oxidação, podemos assumir que o  $\varepsilon_{vib}$  desses dois materiais não deve diferir muito e não deve afetar nossas conclusões tendo em vista que faremos apenas uma análise comparativa dos dois sistemas.

O  $\varepsilon_s$  corresponde as componentes da parte real do tensor dielétrico do h-LMO e do h-LFO como uma função da energia do fóton incidente no limite de frequência nula. Ou seja, constitui a contribuição eletrônica da constante dielétrica estática dos materiais, isto é,  $\varepsilon_1(h\nu \rightarrow 0)$ . Na Tabela 5.5 é mostrado os valores dos componentes de  $\varepsilon_s$  para o h-LMO e o h-LFO, bem como seus valores médios, ou seja,  $\varepsilon_s = (\varepsilon_s^{xx} + \varepsilon_s^{yy} + \varepsilon_s^{zz})/3$ . Para o h-LFO os compontes de  $\varepsilon_s$  foram estimados da Figura 5.7, enquanto que os valores do h-LMO foram obtidos do cálculo da Ref. [102].

**Tabela 5.5** - Componentes da constante dielétrica estática ( $\varepsilon_s$ ), bem como seus valores médios, ou seja,  $\varepsilon_s = (\varepsilon_s^{xx} + \varepsilon_s^{yy} + \varepsilon_s^{zz})/3$  para o h-LMO e h-LFO.

|                 | h-LMO | h-LFO |
|-----------------|-------|-------|
| $xx$            | 5,69  | 5,98  |
| $zz$            | 5,96  | 6,16  |
| $\varepsilon_s$ | 5,78  | 6,04  |

De posse do conhecimento de (5.2) e (5.3), obtivemos (5.1). A Tabela 5.6 mostra os valores calculados de  $E_b$  para os compostos h-LMO e h-LFO. Como pode ser visto, o h-LMO possui o menor valor de  $E_b$ , independentemente se a transição óptica é do tipo  $\Gamma \rightarrow \Gamma$  ou  $A \rightarrow A$ . Esse resultado contribui para a explicação do fato experimental de que o  $J_{sc}$  e o PCE do h-LMO são maiores do que os do h-LFO [13, 14].

**Tabela 5.6** - Valores calculados das energias de ligação dos éxcitons (em eV) para os compostos h-LMO e h-LFO.

|                             | h-LMO | h-LFO |
|-----------------------------|-------|-------|
| $\Gamma \rightarrow \Gamma$ | 0,79  | 3,82  |
| $A \rightarrow A$           | 0,43  | 1,41  |

É importante enfatizar que os valores calculados do  $E_b$  mostrados na Tabela 5.6 são muito maiores do que aqueles encontrados para outros materiais fotovoltaicos convencionais ( $< 25$  meV [52]). A razão para isso é o fato de que em nossos cálculos a parte vibracional da constante dielétrica ( $\epsilon_{vib}$ ), que entra na fórmula (5.1) como denominador, foi desprezada. Para os cristais com caráter predominantemente iônico, como é o caso do h-LMO e do h-LFO [27, 103],  $\epsilon_{vib}$  pode assumir valores significativos [52]. No entanto, o objetivo do presente cálculo foi apenas comparar os valores de  $E_b$  para esses dois compostos.

## 6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho de tese foi realizada uma investigação teórica-computacional das propriedades eletrônicas, magnéticas e ópticas do composto h-LFO, bem como avaliação do seu potencial como material fotoferroico. A metodologia de cálculo foi baseada no método FP-LAPW, baseado no formalismo da DFT, que se encontra implementado no código computacional Elk. Os efeitos de troca e correlação eletrônica foram simulados pela aproximação LSDA +  $U_{\text{eff}}$  com  $U_{\text{eff}} = 0,0$  e  $4,0$  eV. O acoplamento spin-órbita foi considerado em todos os átomos do composto e em todas as simulações realizadas

Analizando os resultados obtidos e comparando com os dados experimentais da literatura, concluímos que a estrutura magnética  $\Gamma_1 + \Gamma_2$  corresponde à configuração do estado fundamental do h-LFO. O ângulo  $\phi$  entre o momento magnético do Fe e o eixo a cristalográfico é de  $15^\circ$ . Essa estrutura magnética é caracterizada também por um momento ferromagnético fraco ao longo do eixo c da célula hexagonal. Todos esses resultados concordam com os resultados experimentais das Refs. [31, 32].

Com base na estrutura eletrônica da configuração magnética do estado fundamental do h-LFO ( $\Gamma_1 + \Gamma_2$  com  $\phi = 15^\circ$ ), calculamos o espectro do tensor dielétrico complexo e deste obteve-se o espectro de absorção óptica do material. Esse último resultado foi comparado com os dados experimentais disponíveis na literatura [37, 40]. Conclui-se desses espectros teóricos e experimentais que o valor da energia de band gap do h-LFO no estado fundamental deve ser de  $\sim 1,1$  eV. Além disso, conclui-se que a absorção óptica do material até 5 eV é devido principalmente às transições eletrônicas entre os estados ocupados 2p dos O's e estados desocupados 3d do Fe. Observou-se ainda que na faixa de 1 à 2 eV, predominantemente transições eletrônicas no plano ab da matriz cristalina.

Verificou-se que a diferença muito grande na eficiência da conversão de energia (PCE) entre o h-LMO e h-LFO pode ser atribuída a duas características microscópicas desses materiais. A primeira é que as cargas fotogeradas no h-LMO são mais leves do que no h-LFO, causando melhor mobilidade dos portadores de carga e, conseqüentemente, um maior valor de  $J_{\text{sc}}$  e do PCE do h-LMO. A segunda característica está associada aos valores das energias de ligação dos éxcitons de Wannier-Mott. Verificamos que a

dissociação do par elétron-buraco requer menos energia no h-LMO do que no h-LFO, contribuindo também para o maior valor do  $J_{sc}$  e do PCE do h-LMO. Por fim, verificou-se que a fotocorrente nesses materiais exibe alta anisotropia, pois a massa efetiva dos elétrons é muito maior quando eles se movem ao longo do eixo  $c$  hexagonal do que quando ao longo de qualquer direção paralela ao plano basal hexagonal.

Todas essas conclusões são de grande relevância para o entendimento das propriedades magnéticas, eletrônicas e ópticas do composto em estudo. Esse trabalho de tese aqui descrito resultou em duas publicações em importantes revistas científicas internacionais [24, 25]. Como continuação dessa linha de estudos, pretende-se aplicar esses métodos de cálculo utilizados nessa tese para investigar as propriedades magnéticas, ferroelétricas, eletrônicas e ópticas do composto h-LFO quando dopado por átomos de In no sítio do Lu [109, 110]. O sistema  $\text{Lu}_{1/2}\text{In}_{1/2}\text{FeO}_3$ , por exemplo, pode se cristalizar em uma estrutura hexagonal com grupo espacial  $P6_3cm$  e tem algumas propriedades diferentes em relação ao sistema  $\text{LuFeO}_3$ . Nota-se diferente estrutura magnética do estado fundamental, aumento da polarização elétrica e do *band gap* do material. Além disso, observou-se uma ordem magnética acima da temperatura ambiente, fazendo o material se tornar multiferróico à temperatura ambiente.

## 7 REFERÊNCIAS

- [1] M. Kumar, S. Shankar, A. Kumar et al., J. Mater. Sci.: Materials in Electronics. 31 (2020) 19487–19510. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-020-04574-2>.
- [2] T. Lottermoser, D. Meier, Phys. Sci. Rev. 6 (2021) 2020-32. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/psr-2020-0032>.
- [3] M. Li, H. Tan, W. Duan, Phys. Chem. Chem. Phys. 22 (2020) 14415–32. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/D0CP02195D>.
- [4] E. Bousquet, A. Cano, Phys.: Condens. Matter. 28 (2016) 123001. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/12/123001>.
- [5] S. Dong, J. M. Liu, S. W. Cheong, Z. Ren, Adv. Phys. 64 (2014) 519. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00018732.2015.1114338>.
- [6] D. I. Khomskii, J. Magn. Magn. Mater. 306 (2006) 1. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.01.238>.
- [7] M. Fiebig, T. Lottermoser, T. Lonkai et al., J. Magn. Magn. Mater. 209 (2005) 883. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.11.282>.
- [8] Y. T. Wang, C. W. Luo, T. Kobayashi, Adv. Condens. Mater. Phys. 2013 (2013) 104806. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2013/104806>.
- [9] X. Xu, W. Wang, Mod. Phys. Lett. B. 28 (2014) 1430008. Disponível em: <https://doi.org/10.1142/S0217984914300087>.
- [10] T. Kimura, Rev. Mater. Res. 37 (2007) 387. Disponível em: <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.37.052506.084259>.
- [11] T. Arima, J. Phys. Soc. Jpn. 80 (2011) 052001. Disponível em: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.80.052001>.
- [12] L. Hongyu, Chris R. Bowen, Ya Yang, Adv. Funct. Mater. 31 (2021) 2100905. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adfm.202100905>.

- [13] H. Han, S. Song, J.H. Lee, et al., Chem. Mater. 27 (2015) 7425. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03408>.
- [14] H. Han, D. Kim, S. Chae, et al., Nanoscale 10 (2018) 13261. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C7NR08666K>.
- [15] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) B864. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [16] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [17] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, Comp. Phys. Commun. 147 (2002) 71. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0010-4655\(02\)00206-0](https://doi.org/10.1016/S0010-4655(02)00206-0).
- [18] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865–3868. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [19] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B 44 (1991) 943. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.943>.
- [20] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, 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). Disponível em: [http://www.wien2k.at/reg\\_user/textbooks/usersguide.pdf](http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks/usersguide.pdf).
- [21] Elk FP-LAPW code. Disponível em: <http://elk.sourceforge.net>.
- [22] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, J. Phys.-Condens. Matter, v. 14, 2745 (2002). Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/302>.
- [23] G. Y. Sun, J. Kurti, P. Rajczy, M. Kertesz, J. Hafner, G. Kresse, J. Mol. Struct. (THEOCHEM), v. 624, 37 (2003). Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(02\)00733-9](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(02)00733-9).
- [24] A. T. Melo, D. M. S. Brito, A. F. Lima, M. V. Lalic, J. Alloys Compd. 813 (2020) 152227. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152227>.
- [25] D. M. S. Brito, A. T. Melo, A. F. Lima, M. V. Lalic, Mater. Chem. Phys. 263 (2021), 124344. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124344>.

- [26] A. R. Akbashev, A. S. Semisalova, N. S. Perov, et al., Appl. Phys. Lett. 99 (2011) 122502. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.3643043>.
- [27] Y. K. Jeong, J. H. Lee, S. J. Ahn, et al., Chem. Mater. 24 (2012) 2426-2428. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm300846j>.
- [28] J. A. Moyer, R. Misra, J. A. Mundy, et al., Appl. Phys. Lett. Mater. 2 (2014) 012106. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.4861795>.
- [29] W. Wang, J. A. Mundy, C. M. Brooks, et al., Phys. Rev. B, 95 (2017) 134443. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.134443>.
- [30] M. Ye, D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 92 (2015) 035107. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.035107>.
- [31] W. Wang, J. Zhao, W. Wang et al., Phys. Rev. Lett. 110 (2013) 237601. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.237601>.
- [32] S. M. Disseler, J. A. Borchers, C. M. Brooks et al. Phys. Rev. Lett. 114 (2015) 217602. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.217602>.
- [33] P. Suresh, K. V. Laxmi, A. K. Bera, et al., Phys. Rev. B, 97, 184419 (2018). Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.184419>.
- [34] H. Das, A. L. Wysocki, Y. Geng, W. Wu, C. J. Fennie, Nat. Commun. 5 (2014) 2998. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/ncomms3998>.
- [35] A. Munoz, J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, et al., Phys. Rev. B 62 (2000) 9498. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.9498>.
- [36] A. F. Lima, M. V. Lalic, J. Magn. Magn. Mater. 416 (2016) 236. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.05.038>.
- [37] B. S. Holinsworth, D. Mazumdar, C. M. Brooks et al. Appl. Phys. Lett. 106 (2015) 082902. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.4908246>.
- [38] R. C. Rai, D. McKenna, C. Horvath, J. D. Hart, Proceedings of the 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology: Ceramic Transactions, 264 (2018) 209-216. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/9781119494096.ch21>.

- [39] V. V. Pavlov, A. R. Akbashev, A. M. Kalashnikova et al. J. Appl. Phys. 111 (2012) 056105. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.3693588>.
- [40] W. Wang, H. Wang, X. Xu et al, Appl. Phys. Lett. 101 (2012) 241907. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.4771601>.
- [41] Vázquez Calvo, Diego. Ferroelectric Materials for Photovoltaics. 2017.
- [42] J. K. Shenton, D. R. Bowler, W. L. Cheah, Phys. Rev. B. 100 (2019) 085120. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.085120>.
- [43] T. Xu, L. Chen, Z. Guoc, T. Ma, Phys. Chem. Chem. Phys. 18 (2016) 27026. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C6CP04553G>.
- [44] R. R. Lunt, T. P. Osedach, P.R. Brown et al., Adv. Mater. 23 (2011) 5712. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.201103404>.
- [45] K. T. Butler, J.M. Frost, A. Walsh, Energy Environ. Sci. 8 (2015) 838. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C4EE03523B>.
- [46] P. Lopez-Varo, L. Bertoluzzi, J. Bisquert et al., Phys. Rep. 653 (2016) 1. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2016.07.006>.
- [47] Y. Yuan, Z. Xiao, B. Yang, J. Huang, J. Mater. Chem. 2 (2014) 602. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C3TA14188H>.
- [48] S. Song, D. Kim, H.M. Jang et al., Chem. Mater. 29 (2017) 7596. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03141>.
- [49] A. F. Lima, J. Phys. Chem. Solid. 144 (2020) 109484. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109484>.
- [50] D. Cao, C. Wang, F. Zheng et al., Nano Lett. 12 (2012) 2803. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nl300009z>.
- [51] M. N. Kamalasanan, S. Chandra, P. C. Joshi, A. Mansingh, Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 3547. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.105653>.
- [52] T. L. Bahers, M. Rerat, P. Sautet, J. Phys. Chem. C 118 (2014) 5997. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp409724c>.

- [53] I. E. Castelli, T. Olsen, Y. Chen, J. Phys.: Energy 2 (2020), 011001. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/2515-7655/ab428c>.
- [54] 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. Disponível em: [http://susi.theochem.tuwien.ac.at/reg\\_user/textbooks/DFT\\_and\\_LAPW\\_2nd.pdf](http://susi.theochem.tuwien.ac.at/reg_user/textbooks/DFT_and_LAPW_2nd.pdf).
- [55] J. Kohanoff, Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1017/CBO9780511755613>.
- [56] M. Born, R. Oppenheimer, annalen der physic, 389 (1927) 457-484. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19273892002>.
- [57] R.G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, 1989.
- [58] W. Koch, M.C. Holthausen, Wolfram Koch, Max C. Holthausen A Chemist's Guide to Density Functional Theory, 2001.
- [59] D. R. Hartree, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Cambridge University Press. 24 (1928) 89. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1017/S0305004100011919>.
- [60] J. C. Slater, Phys. Rev.35 (1930) 210. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.35.210.2>.
- [61] V. Fock, Zeitschrift für Physik, 61 (1930) 126. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/BF01340294>.
- [62] J. C. Slater, Phys. Rev. 34 (1929) 1293. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.34.1293>.
- [63] L. H. Thomas, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Cambridge University Press, 23 (1927) 542–548. Disponível em: <https://doi.org/10.1017/S0305004100011683>.
- [64] E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Lincei, 6 (1927) 602.

- [65] A. C. Pedroza, (2016). TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE Uma Possível Solução para o Problema de Muitos Elétrons da Mecânica Quântica. *Physica e Organum - Revista Dos Estudantes De Física Da UnB*, 2(1). Disponível em: <https://periodicos.unb.br/index.php/physicae/article/view/13350>.
- [66] M. A. L. Marques, M. J. T. Oliveira, T. Burnus, *Comp. Phys. Commun.* 183 (2012) 2272. Disponível em: <https://doi.org/10.48550/arXiv.1203.1739>.
- [67] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Ver. Lett*, 45 (1980) 566. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.566>.
- [68] U. V. Barth, L. A. Hedin, I. J. *Phys. C: Solid State Physics*, 5 (1972) 1629. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0022-3719/5/13/012>.
- [69] Z. Wu, R. E. Cohen, *Phys. Rev. B*, 73 (2006) 235116. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.235116>.
- [70] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, et al., *Phys. Rev. B*, 100 (2008) 136406. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>.
- [71] B. Himmetoglu, A. Floris, S. de Gironcoli, M. Cococcioni, *Int. J. Quantum Chem.* 114 (2014) 14. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/qua.24521>.
- [72] H. J. Kulik, *J. Chem. Phys.* 142 (2015) 240901. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4922693>.
- [73] Y. C. Wang, Z. H. Chen, H. J. Jiang, *Chem. Phys.* 144 (2016) 144106. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4945608>.
- [74] F. Oba, Y. Kumagai, *Appl. Phys. Express.* 11 (2018) 060101. Disponível em: <https://doi.org/10.7567/APEX.11.060101>.
- [75] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, et al., *Phys. Rev. B*. 48 (1993) 16929. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.16929>.
- [76] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov et al., *Phys. Rev. B*. 57 (1998) 1505. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.1505>.
- [77] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen, *Phys. Rev. B*. 52 (1995) R5467. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.R5467>.

- [78] M. Cococcioni, S. Gironcoli, Phys. Rev. B 71 (2005) 035105. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.035105>.
- [79] A. G. Petukhov, I. I. Mazin, Phys. Rev. B , 67 (2003) 153106. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.153106>.
- [80] M. T. Czyżyk, G. A. Sawatzky, Phys. Rev. 49 (1994) 14211. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.14211>.
- [81] D. J. Singh, L. Nordstrom, Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method. New York: Springer, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-0-387-29684-5>.
- [82] O. K. Andersen, Phys. Rev. B, 12 (1975) 3060-3083. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.3060>.
- [83] J. C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 846. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.51.846>.
- [84] D. Singh, Phys. Ver. B, 43 (1991) 6388. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.6388>.
- [85] S. Suzuki, K. J. Nakao, Phys. Soc. Jpn., 68 (1999) 1982. Disponível em: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.68.1982>.
- [86] L. M. Sandratskii, Adv. Phys., 47 (1998) 91-160. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/000187398243573>.
- [87] D. D. Koelling, B. N. Harmon, J. Phys. C: Solid State Phys., 10 (1977) 3107. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3719/10/16/019>.
- [88] A. H. MacDonald, W.E. Pickett, D. D. Koelling. J. Phys. C: Sol. St. Physics, 13 (1980) 2675. Disponível em: <http://iopscience.iop.org/0022-3719/13/14/009>.
- [89] L. Nordström, D. J. Singh, Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 4420. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.4420>.
- [90] J. Kubler, K.-H. Hock, J. Sticht, A.R.J. Williams, J. Phys. F Met. Phys. 18 (1988) 469. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0305-4608/18/3/018>.

- [91] E. Sjöstedt, L. Nordström, Phys. Rev. B 66 (2002) 014447. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.014447>.
- [92] P. Kurz, F. Forster, L. Nordström, G. Bihlmayer, S. Blügel, Phys. Rev. B 69 (2004) 024415. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.024415>.
- [93] F. G. Eich, E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett., 111 (2013) 156401. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.156401>.
- [94] K. Capelle, Valter L. Líbero, Int. J. Quantum Chem. 105 (2005) 679. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/qua.20740>.
- [95] K. Ding, B. Chen, Y. Li, Y. Zhang, Z. Chen, J. Mater. Chem. 2 (2014) 8294. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C3TA15367C>.
- [96] G. S. Priyanga, T. Thomas, Comp. Mater. Sci. 159 (2019) 222. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.12.012>.
- [97] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, Comput. Phys. Commun. 175 (2006) 1. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2006.03.005>.
- [98] M. Bass, E. W. V. Stryland, D. R. Williams, W. L. Wolfe. Handbook of optics, vol. 1, 2nd ed., McGraw-Hill, New York (1995).
- [99] S. O. Souza, A. F. Lima, M. Lalic, Opt. Mater. 73 (2017) 642. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.09.021>.
- [100] M. Fujita, M. Itoh, H. Mitani et al. Phys. Status Solidi B, 247 (2010) 405. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pssb.200945447>.
- [101] R. Laskowski, N. E. Christensen, P. Blaha, et al., Phys. Rev. B, 79 (2009) 165209. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.165209>.
- [102] D. M. S. Brito, A. T. Melo, A. F. Lima, M. V. Lalic, Phys. Scr. 95 (2020) 085801. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ab9e95>.
- [103] A. M. Sousa, W. S. Coutinho, A. F. Lima, M. V. Lalic, J. Chem. Phys. 142 (2015) 074703. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.4907787>.

- [104] A. F. Lima, M.V. Lalic, *Opt. Mater.* 64 (2017) 406. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.01.007>.
- [105] A. F. Lima, *J. Solid State Chem.* 299 (2021) 122175. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122175>.
- [106] K. Lejaeghere, G. Bihlmayeret, T. Björkman et al., *Science*. 351 (2016) 6280. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1126/science.aad3000>.
- [107] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, et al., *J. Chem. Phys.* 152 (2020) 074101. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.5143061>.
- [108] R. Schidt-Grund, S. Richter, S.G. Ebbinghaus, et al., *RSC Adv.* 4 (2014) 33549. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C4RA05036C>.
- [109] J. Liu, T. L. Sun, X. Q. Liu et al., *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018) 1706062. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adfm.201706062>.
- [110] M. Y. Liu, T. T. Gao, X. L. Zhu, X. M. Chen, *J. Appl. Phys.* 126 (2019) 164101. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.5117344>.