

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA

RENAN AUGUSTO PONTES RIBEIRO

INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DE MATERIAIS COM ESTRUTURA ILMENITA

PONTA GROSSA
2015

RENAN AUGUSTO PONTES RIBEIRO

INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DE MATERIAIS COM ESTRUTURA ILMENITA

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química Aplicada no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Ricardo de Lázaro

PONTA GROSSA
2015

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

R484 Ribeiro, Renan Augusto Pontes
Investigação teórica de materiais com
estrutura ilmenita/ Renan Augusto Pontes
Ribeiro. Ponta Grossa, 2015.
106f.

Dissertação (Mestrado em Química
Aplicada - Área de Concentração: Química),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Orientador: Prof. Dr. Sérgio Ricardo de
Lázaro.

1.Teoria do Funcional de Densidade.
2.DFT. 3.Funcionais híbridos. 4.B3LYP.
5.Magnetismo. I.Lázaro, Sérgio Ricardo de.
II. Universidade Estadual de Ponta
Grossa. Mestrado em Química Aplicada. III.
T.

CDD: 538

TERMO DE APROVAÇÃO

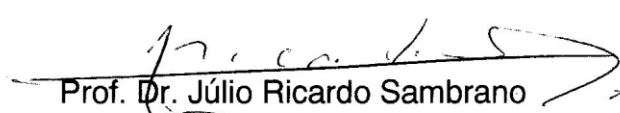
RENAN AUGUSTO PONTES RIBEIRO

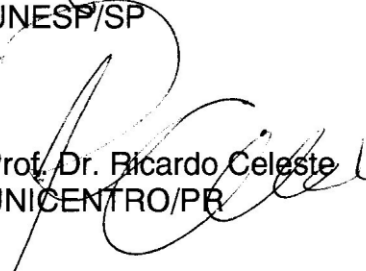
“INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DE MATERIAIS COM ESTRUTURA ILMENITA.”

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador:


Prof. Dr. Sergio Ricardo de Lazaro
UEPG/PR


Prof. Dr. Júlio Ricardo Sambrano
UNESP/SP


Prof. Dr. Ricardo Celeste
UNICENTRO/PR

Ponta Grossa, 12 de março de 2015.

Aos meus pais Benedito e Rosângela

AGRADECIMENTOS

Em todo e qualquer momento da vida necessitamos de orientação, apoio e companheirismo. Uma vez presentes, tais quesitos tornam a nossa caminhada, mesmo que arduosa, menos complexa. Inúmeras são as pessoas que contribuíram de tal maneira para a conclusão dessa etapa de minha carreira, bem como de tantas outras. Meu desejo de expressar a gratidão particular a cada uma dessas pessoas é um tanto minado pela limitação de espaço e, portanto, restrinjo esses agradecimentos a alguns membros desse imenso grupo, ao qual estendo por completo tais gratidões.

- Ao Prof. Dr. Sergio Ricardo de Lázaro pela orientação impar durante os 5 anos de trabalho que desenvolvi sob o olhar criterioso de um grande pesquisador que se tornou um amigo, ao qual agradeço também pela amizade e companheirismo durante os momentos dentro e fora do laboratório;

- À minha namorada Priscila Andrade Cardoso pelo amor, suporte, carinho e afeto incondicionais durante os melhores e piores momentos;

- À minha família, especialmente meu pai Benedito e minha mãe Rosângela, que mesmo a quilômetros de distância jamais abdicaram o afeto, compreensão e apoio em todos os momentos da minha vida;

- Ao Prof. Dr. Alexandre Camilo Jr. que acompanhou minhas atividades durante o mestrado e foi fundamental em inúmeros momentos de discussão e recreação;

- Aos membros do Grupo de Simulação em Química (Ageo, Luís e Januário) que tornaram o cotidiano do laboratório um tanto quanto mais prazeroso, sem esquecer dos momentos de discussão e aprofundamentos que juntos compartilhamos.

- Aos demais colegas extra-laboratório que tornaram os momentos de lazer uma grande válvula de escape as cansativas horas de dedicação a Pesquisa;

- À coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa e todo seu corpo docente;

- A todos que de alguma forma contribuíram, direta ou indiretamente, tanto na minha formação quanto na execução desse trabalho;

- À CAPES pela bolsa concedida.

EPIGRAFE

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas, pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê”

(Arthur Schopenhauer)

RESUMO

O desenvolvimento da spintrônica tem motivado a busca por novos materiais magnéticos com comportamento meio-metálico devido à multifuncionalidade desses compostos e ao desenvolvimento de dispositivos baseados no spin do elétron, proporcionando um aumento do desempenho em relação aos dispositivos eletrônicos usuais. Nesse trabalho, propomos a investigação teórica, baseada na Teoria do Funcional de Densidade utilizando o funcional híbrido B3LYP, dos materiais FeBO_3 ($B = \text{Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn}$) na estrutura ilmenita com objetivo de esclarecer o efeito da substituição do cátion B sobre as propriedades estruturais, elásticas, magnéticas e eletrônicas. Os parâmetros estruturais calculados se mostraram em concordância com resultados experimentais e teóricos, revelando que o volume da célula unitária é controlado pelo raio iônico do cátion B. As distâncias de ligação calculadas para os octaedros FeO_6 e BO_6 indicam a existência do efeito de distorção Jahn-Teller e da conexão intermetálica Fe-O-B-O-Fe. O comportamento elástico foi investigado a partir do *bulk modulus*, indicando que tal entidade é dependente da densidade dos materiais e discute-se a possibilidade de utilizar esse fator para análise da estabilidade termodinâmica de sólidos, sugerindo a instabilidade dos materiais FeSnO_3 e FeHfO_3 devido aos valores negativos de *bulk modulus*. O efeito do tamanho dos cátions B é evidenciado sobre as propriedades magnéticas dos materiais, sendo que $\text{Fe}(\text{Ti, Si, Ge})\text{O}_3$ são antiferromagnéticos; enquanto que, $\text{Fe}(\text{Zr, Hf, Sn})\text{O}_3$ são ferromagnéticos. A análise populacional de Mulliken e os mapas de densidade de carga mostraram a formação de um corredor de carga nas conexões intermetálicas observadas na direção [001] e que a eletronegatividade dos cátions B afeta a estabilidade dos materiais com estrutura ilmenita. Os perfis de Densidade de Estados e Estrutura de Bandas mostram que os materiais antiferromagnéticos e o FeZrO_3 são semicondutores convencionais, entretanto, FeHfO_3 e FeSnO_3 exibem comportamento meio-metálico intrínseco, tornando-os promissores candidatos para dispositivos spintrônicos, porém, com outra estrutura.

Palavras-Chave: Teoria do Funcional de Densidade. DFT. Funcionais híbridos. B3LYP. Ilmenita. FeBO_3 . Spintrônica. Magnetismo. Antiferromagnético. Ferromagnético. Conexão Intermetálica. Meio-Metálicos.

ABSTRACT

The development of spintronic has motivated the research for new half-metallic magnetic materials due to multifunctionality of these compounds and the spin-based devices fabrication with increased performance as compared to the usual electronic devices. From this perspective, we propose a theoretical investigation of FeBO_3 ($B = \text{Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn}$) ilmenite materials based on Density Functional Theory (DFT) within B3LYP hybrid functional to investigate the B-site cation replacement effect on the structural, elastic, magnetic and electronic properties of ilmenite materials. Calculated structural parameters are in agreement with experimental results and shown that the unit cell volume can be controlled by ionic radius of the B-site metals. The bond distances for FeO_6 and BO_6 octahedral clarify the Jahn-Teller distortion and Fe-O-B-O-Fe intermetallic connection. The elastic behavior was investigated from *bulk modulus* and showed that such results were influenced by different material densities. Furthermore, these quantities can be used for analyzing the thermodynamic stability of solids, proving that FeSnO_3 and FeHfO_3 are unstable due to the negative values for *bulk modulus*. The B-site radius effect is also evidenced on the magnetic property, where $\text{Fe}(\text{Ti, Si, Ge})\text{O}_3$ are antiferromagnetic, while $\text{Fe}(\text{Zr, Hf, Sn})\text{O}_3$ are ferromagnetic. The Mulliken population analysis and charge density maps show the charge corridor formation in the [001] direction due to the intermetallic connection with the B-site metals and electronegativity affecting the stability of ilmenite materials. The Density of States and Band Structure profiles show that antiferromagnetics materials and FeZrO_3 are convectional semiconductors, whereas FeHfO_3 and FeSnO_3 exhibit intrinsic half-metallic behavior, making them promising candidates for spintronic devices.

Keywords: Density Functional Theory. DFT. Hybrid Functional. B3LYP. Ilmenite. FeBO_3 . Spintronic. Magnetism. Antiferromagnetic. Ferromagnetic. Intermetallic Connection. Half-Metals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representações de dispositivos baseados em válvulas de spin. a) Efeito da Magnetoresistência Gigante. b) Acoplamento dos orbitais no efeito de Magnetoresistência Tunelante. c) Efeito Spin Torque. Nessas representações FM e NM correspondem as diferentes camadas magnéticas e não magnéticas, respectivamente.	18
Figura 2. Representação da Densidade de Estados para um material meio-metálico. As setas orientadas para cima e para baixo indicam as orientações do spin para a banda. A região preenchida representa a Banda de Valência, totalmente ocupada por elétrons, enquanto a região em branco representa os estados disponíveis para o processo de transporte, Banda de Condução.	20
Figura 3. Estrutura cristalina ilmenita.	22
Figura 4. Representação dos polimorfos (a) ilmenita, (b) LiNbO_3 e (c) perovskita para o FeTiO_3 . Os octaedros em preto representam o átomo de Ferro e sua coordenação. Os poliedros em cinza representam os octaedros TiO_6 . Os átomos de oxigênio são representados pelas bolas vermelhas.	24
Figura 5. Dependência do Funcional de troca e correlação em relação a S para as aproximações GGA, GEA e LDA.	31
Figura 6. Interpretação Gráfica da Conexão Adiabática. A Energia de troca e correlação (região sombreada) como função da constante de acoplamento λ . Os extremos desse gráfico correspondem aos sistemas não-interagente ($\lambda = 0$) e interagente ($\lambda = 1$).	33
Figura 7. Representação da célula unitária dos 14 grupos pertencentes a Rede de Bravais.	37
Figura 8. Representação da subdivisão da matriz de Fock. $\mathbf{F}^g$ representa as funções de base para os orbitais atômicos. $\mathbf{F}^k$ representa o uso das funções de Bloch para diagonalização da matriz de Fock. $\mathbf{f}^k$ representa o uso dos orbitais moleculares cristalinos (SACOs) para subdivisão da matriz de Fock.	38
Figura 9. Representação da Teoria de Formação de Bandas em Sólidos.	39
Figura 10. Representação das Zonas de Brillouin.	40
Figura 11. (a) Primeira Zona de Brillouin para um cristal Cúbico de Face Centrada. (b) Estrutura de Bandas para o GaAs.	41
Figura 12. Representação das Bandas em (a) condutores (metais) e (b) isolante e semicondutores. O sombreado indica o preenchimento pelos elétrons.	42
Figura 13. Esquema para representar a transição eletrônica por absorção de óptica em sólidos através das transições (a) direta e (b) indireta.	43

Figura 14. Representação do <i>bulk modulus</i> em sólidos. Após a aplicação de uma força (F) sobre a estrutura cristalina do sólido ocorre um rearranjo do volume da célula unitária (V) em função da expansão ou contração da mesma (ΔV).	44
Figura 15. Representações dos Modelos de Acoplamento Magnético. (a) Curva Bethe-Slater para o acoplamento direto. (b) Acoplamento indireto entre íons Mn^{3+} mediados por átomos de Oxigênio no MnO. (c) Acoplamento Indireto duplo para o MnO com íons Manganês em diferentes valências mediados por átomos de Oxigênio. (d) Acoplamento RKKY e a variação em função da distância entre os vizinhos.	48
Figura 16. Modelos da orientação de spins das células unitárias da estrutura ilmenita para os modelos $FeBO_3$ considerando apenas os átomos de Ferro. (a) Estado FM e (b) Estado AFM. As cores preta e cinza representam as configurações <i>up</i> e <i>down</i> respectivamente.	51
Figura 17. Exemplos de imagens gráficas e de resultados teóricos obtidos a partir do pacote gráfico XCrysDen.	54
Figura 18. Descrição dos níveis de energia e estrutura para os cluster FeO_6 e BO_6 na ilmenita. (a) Representação energética dos orbitais atômicos 3d para o átomo de Fe^{2+} ($3d^6$) em um sítio octaédrico. (b) Representação da conexão intermetálica entre os clusters FeO_6 e BO_6 ($B = Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn$). $M-O_{ax}$ e $M-O_{eq}$ representam as ligações nos planos axial e equatorial. A linha tracejada representa a conexão intermetálica $Fe-O-B-O-Fe$	57
Figura 19. Curvas de Energia vs. Volume para os materiais a) $FeTiO_3$, b) $FeZrO_3$, c) $FeHfO_3$, d) $FeSiO_3$, e) $FeGeO_3$ e f) $FeSnO_3$	60
Figura 20. Resultados de Mapas de Densidade de Carga na direção (100) para os materiais a) $FeTiO_3$, b) $FeZrO_3$, c) $FeHfO_3$, d) $FeSiO_3$, e) $FeGeO_3$ e f) $FeSnO_3$. Os átomos de Fe, B (Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn) e O são representados em azul, marrom e vermelho, respectivamente.	70
Figura 21. Projeção de Densidade de Estados (DOS) com Spin-Polarizado Total para a) $FeTiO_3$; c) $FeSiO_3$; e) $FeGeO_3$. Projeção de Densidade de Estados (DOS) com Spin-Polarizado Parcial para b) $FeTiO_3$; d) $FeSiO_3$; f) $FeGeO_3$	73
Figura 22. Estrutura de Banda para os materiais com estrutura ilmenita: a) $FeTiO_3$; b) $FeSiO_3$ e c) $FeGeO_3$. Representação da Zona de Brillouin convencional para os pontos: $\square$ (0; 0; 0); L (0; 0; 0,5); FB (0; 0,5; 0,5) e T (0,5; 0,5; 0,5). O nível de Fermi está centrado em 0 eV.	75
Figura 23. Projeção de Densidade de Estados (DOS) com Spin-Polarizado Total dos materiais a) $FeZrO_3$; c) $FeHfO_3$; e) $FeSnO_3$. Projeção de DOS Parcial para os materiais b) $FeZrO_3$; d) $FeHfO_3$; f) $FeSnO_3$	77
Figura 24. Estrutura de Banda para os materiais com estrutura ilmenita: a) e b) $FeZrO_3$; c) e d) $FeSiO_3$ e e) e f) $FeGeO_3$. Representação da Zona de Brillouin convencional para os pontos: $\square$	

(0; 0; 0); L (0; 0; 0,5); FB (0; 0,5; 0,5) e T (0,5; 0,5; 0,5). O nível de Fermi está referenciado em 0 eV.....	79
Figura 25. Estrutura cristalina para o FeTiO ₃ . J ₁ e J ₂ referem-se às constantes de acoplamento intraplanar e interplanar para os átomos de Fe. As setas indicam a orientação dos momentos magnéticos em um alinhamento geral antiferromagnético.....	81
Figura 26. Estrutura cristalina ABO ₃ para o grupo espacial <i>R</i> -3 característico da estrutura ilmenita com a representação da distribuição dos cátions no eixo z responsável pelo acoplamento direto entre as camadas adjacentes de A ²⁺	83
Figura 27. Gráfico relacionando a diferença de energia entre os estados FM e AFM com o raio iônico (Å) dos cátions <i>B</i> = Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn. A região em cinza claro representa a porção FM do gráfico, enquanto a região cinza escura representa a porção AFM.	83
Figura 28. Projeção de Densidade de Estados (DOS) com Spin-Polarizado sobre os orbitais de valência para os átomos de Fe, <i>B</i> e O: a) FeTiO ₃ ; b) FeZrO ₃ ; c) FeHfO ₃ ; d) FeSiO ₃ ; e) FeGeO ₃ ; f) FeSnO ₃ . O nível de Fermi é representado pelas linhas pontilhadas.	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resultados Teóricos e Experimentais para os parâmetros estruturais e distância de ligação para os materiais FeBO_3 ($B = \text{Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn}$). As ligações entre os átomos (Fe e B) com o oxigênio nos planos axial e equatorial são representados como $\text{Fe-O}_{\text{ax.}}$, $\text{Fe-O}_{\text{eq.}}$, $\text{B-O}_{\text{ax.}}$ e $\text{B-O}_{\text{eq.}}$, respectivamente. $R_{\text{iônico}}$ corresponde ao raio iônico para os cátions no sítio B.	55
Tabela 2. Resultados Teóricos e Experimentais para a Densidade (g.cm^{-3}) e <i>bulk modulus</i> (GPa) dos materiais FeBO_3 ($B = \text{Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn}$).....	61
Tabela 3. Resultados Teóricos referentes a Análise Populacional de Mulliken para os materiais FeBO_3 ($B = \text{Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn}$).....	65
Tabela 4. Resultados Teóricos para o recobrimento das ligações Fe-O e B-O dos materiais FeBO_3 ($B = \text{Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn}$) envolvendo os elétrons $\alpha + \beta$. $\text{M-O}_{\text{ax.}}$ e $\text{M-O}_{\text{eq.}}$ representam as ligações dos metais (Fe e B) com o oxigênio nos planos axial e equatorial, respectivamente.	66
Tabela 5. Resultados Teóricos para o recobrimento das ligações Fe-O e B-O dos materiais FeBO_3 ($B = \text{Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn}$) envolvendo os elétrons $\alpha - \beta$. As notações $\text{M-O}_{\text{ax.}}$ e $\text{M-O}_{\text{eq.}}$ representam as ligações dos metais (Fe e B) com o oxigênio nos planos axial e equatorial, respectivamente.	68
Tabela 6. Diferença de Energia Total (ΔE em meV) entre os modelos com ordenamento FM e AFM para os materiais FeBO_3 ($B = \text{Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn}$).....	71
Tabela 7. Resultados teóricos para a concentração de elétrons (e.cm^{-3}) na BV e buracos (e.cm^{-3}) na BC para os spins majoritários ($\uparrow$) e minoritários ($\downarrow$) dos materiais FeTiO_3 , FeSiO_3 e FeGeO_3	74
Tabela 8. Resultados Teóricos para a concentração de elétrons (e.cm^{-3}) e buracos (h.cm^{-3}) para os spins majoritários ($\uparrow$) e minoritários ($\downarrow$) dos materiais FeZrO_3 , FeHfO_3 e FeSnO_3	78
Tabela 9. Diferença de Energia Total (ΔE em meV) entre os modelos com ordenamento FM e AFM para os materiais FeBO_3 ($B = \text{Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn}$).....	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

GMR	Magnetoresistência Gigante
MRAm	Memórias de Acesso Randômico Magnetoresistivas
TMR	Magnetoresistência Tunelante
STT	Efeito de Transferência baseado no torque do Spin
ES	Equação de Schrödinger
TFD	Teoria do Funcional de Densidade
HF	Método Hartree-Fock
DFT	Teoria do Funcional de Densidade
HK	Hohenberg e Kohn
E_{xc}	Energia de Troca e Correlação
LSDA	Aproximação da Densidade de Spin Local
GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado
F	Funcional de Troca e Correlação
BZ	<i>Brillouin Zone</i> – Zona de Brillouin
IBZ	<i>Irreducible Brillouin Zone</i> – Zona de Brillouin irreduzível
ACO	<i>Atomic Crystal Orbitals</i> – Orbitais Atômicos cristalinos
SACOs	<i>Symmetry-adapted crystalline orbitals</i> – Orbitais Moleculares cristalinos adaptados por simetria
TOM	Teoria do Orbital Molecular
BV	Banda de Valência
BC	Banda de Condução
FM	Ferromagnético
AFM	Antiferromagnético
DOS	Densidade de Estados
EB	Estrutura de Bandas
GSQ	Grupo de Simulação Química
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1. SPINTRÔNICA.....	18
1.2. ESTRUTURA ILMENITA	22
1.3. MÉTODOS TÉORICOS-COMPUTACIONAIS E A MECÂNICA QUÂNTICA.....	27
1.3.1. Teoria do Funcional de Densidade (DFT).....	28
1.3.1.1. Equações de Kohn-Sham.....	29
1.3.1.2. Funcionais de Troca e Correlação	30
1.3.1.2.1. Aproximação da Densidade de Spin Local (LDA/LSDA)	30
1.3.1.2.2. Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA).....	31
1.3.1.2.3. Do Erro da auto-interação a Conexão Adiabática: A origem dos Funcionais Híbridos	32
1.4. TEORIA DO ESTADO SÓLIDO	36
1.4.1. Modelos Finitos e Periódicos	36
1.4.2. Teoria de Bandas em Sólidos	39
1.4.3. Propriedades Elétricas dos Sólidos.....	40
1.4.4. Propriedades Ópticas de Sólidos	43
1.4.5. Propriedades Elásticas dos Sólidos	44
1.4.6. Propriedades Magnéticas dos Sólidos	46
1.4.6.1. Acoplamento Direto	47
1.4.6.2. Acoplamento Indireto.....	47
1.4.6.3. Acoplamento Indireto Duplo	47
1.4.6.4. Acoplamento RKKY	48
2 OBJETIVOS	49
2.1. OBJETIVOS GERAIS	49
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	49
3 METODOLOGIA COMPUTACIONAL	50
3.1. PROGRAMAS E FERRAMENTAS DE VISUALIZAÇÃO	53
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
4.1. PARÂMETROS ESTRUTURAIS	55
4.2. PROPRIEDADES ELÁSTICAS	58
4.3. PROPRIEDADES ELETRÔNICAS	64
4.3.1. Análise Populacional de Mulliken.....	64

4.3.2. Mapas de Densidade de Carga	69
4.3.3. Densidade de Estados e Estrutura de Bandas	71
4.3.3.1. Materiais Antiferromagnéticos	71
4.3.3.2. Materiais Ferromagnéticos	76
4.4. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	80
4.4.1. Acoplamento Direto	82
4.4.2. Superacoplamento Fe-O-B-O-Fe e a hibridização dos orbitais	84
5 CONCLUSÃO.....	89
6 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	92
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o ramo tecnológico de dispositivos eletrônicos tem passado por uma mudança de paradigma devido ao surgimento de uma nova tecnologia, na qual o principal responsável pela codificação, transferência e processamento de informações não é a carga do elétron, mas o *spin* eletrônico. Essa tecnologia, denominada spintrônica, tem atraído elevado interesse científico e tecnológico devido as potenciais vantagens dos dispositivos spintrônicos, tais como não-volatilidade, aumento da velocidade do processamento de informações e redução do consumo de energia elétrica em comparação aos dispositivos eletrônicos convencionais.¹

O desempenho dos dispositivos spintrônicos depende da polarização de *spin* da corrente e, portanto, materiais com alta polarização de *spin* são requeridos. Os candidatos mais promissores para essa aplicação possuem um comportamento de semicondutor para uma orientação de *spin*, enquanto são condutores (metálicos) para a orientação oposta, sendo denominados de meio-metálicos.^{2, 3} Nesse sentido, diversos materiais magnéticos têm sido investigados, tais como óxidos metálicos, perovskitas duplas, ligas de Heusler e semicondutores magneticamente diluídos. Entretanto, em muitos desses materiais a injeção de *spin* é resultado de uma complexa mistura de metais de transição em estruturas cristalinas não usuais para indústria de semicondutores.^{4, 5, 6, 7, 8}

Óxidos mistos de metais de transição, como as perovskitas (ABO_3), são largamente investigados devido ao grande número de graus de liberdade que podem ser utilizados para a funcionalização de diversas propriedades. A extensa variedade de propriedades físicas e químicas exibida por tais materiais (ferroeletricidade, ferromagnetismo, supercondutividade, piezoelectricidade e outras) proporciona inúmeras vantagens para a spintrônica ao adicionar funcionalidades não observadas nos materiais convencionais, possibilitando a miniaturização dos componentes spintrônicos.⁹

Inúmeros óxidos complexos possuem estrutura geral ABO_3 formando uma classe importante de materiais com elevado potencial tecnológico. Diversas são as estruturas cristalinas possíveis para tais óxidos sendo a perovskita, em sua forma ideal (cúbica) ou distorcida (ortorrômbicas ou romboédricas), a mais comum. Entretanto, outros polimorfos como ilmenita e pirocloro são encontrados, sendo a estrutura ilmenita a mais frequente.^{10, 11} A estrutura ilmenita é similar à estrutura do corundum (Al_2O_3) possuindo sítios octaédricos AO_6 e BO_6 distribuídos alternadamente ao longo do eixo z .¹² Tais óxidos, em suas diferentes composições, possuem importantes propriedades como piezo, piro e ferroeletricidade,

ferromagnetismo, entre outras, que possibilitam proeminentes aplicações tecnológicas no desenvolvimento de dispositivos opto-eletrônicos, sensores de gás, baterias de íon-lítio, fotocatalise, spintrônica e outros.^{13, 14, 15, 16}

Nos últimos anos diversos métodos vêm sendo empregados para acelerar o *design* de novos materiais para aplicações tecnológicas. Entretanto, a descoberta, bem como a implementação de novos materiais raramente ocorre em uma curta escala de tempo, sendo necessário um melhor entendimento do comportamento físico e químico desses materiais para evitar a dispendiosa e demorada otimização tecnológica de tais candidatos. O uso de cálculos computacionais no design de novos materiais oferece inúmeras vantagens complementares aos métodos experimentais, principalmente pelo nível de controle que tais metodologias oferecem. Além disso, a caracterização das propriedades fundamentais de materiais promissores é realizada mais rapidamente através de simulações computacionais do que comparado a técnicas experimentais mantendo-se um nível aceitável de precisão. Essas vantagens tornam as simulações computacionais uma etapa primordial na concepção de novos materiais *in silico* antes do caro e demorado processo experimental.^{17, 18, 19}

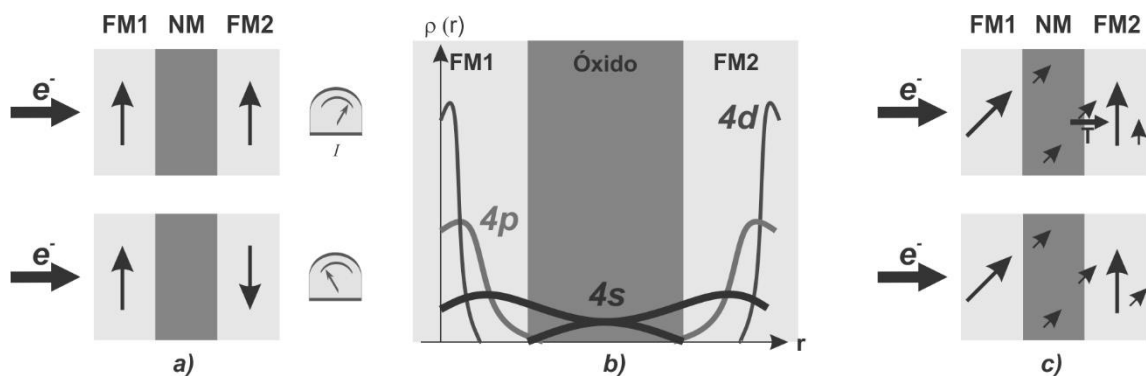
Desta forma este trabalho propõe a investigação das propriedades estruturais, magnéticas e eletrônicas de uma série de materiais com estrutura ilmenita (FeTiO_3 , FeZrO_3 , FeHfO_3 , FeSiO_3 , FeGeO_3 , FeSnO_3) através de métodos teóricos computacionais baseados na Teoria do Funcional de Densidade.

1.1. SPINTRÔNICA

A eletrônica convencional é caracterizada por ignorar o spin dos elétrons e relacionar os processos de codificação, transferência e processamento de informações apenas com a carga destas partículas. A spintrônica é uma tecnologia emergente na qual o grau de liberdade do spin eletrônico é responsável pelo transporte das informações. Essa característica é responsável por oferecer a oportunidade do desenvolvimento de uma nova geração de dispositivos que combinem a microeletrônica convencional com efeitos dependentes do spin que surgem a partir da interação entre o spin dos transportadores de carga e as propriedades magnéticas dos materiais.^{1, 20}

A descoberta da Magnetoresistência Gigante (GMR), por Grunberg e colaboradores, é considerada como um marco do nascimento da spintrônica.^{21, 22} Esse efeito foi observado em filmes finos artificiais compostos de camadas alternadas de materiais ferromagnéticos e não-magnéticos, rendendo aos autores a conquista do prêmio Nobel de Física em 2007. A principal característica da GMR é a alteração da resistência em função do alinhamento dos spins; ou seja, para um alinhamento paralelo entre os momentos magnéticos das camadas adjacentes do material ferromagnético a resistência é baixa, enquanto que para um alinhamento antiparalelo a resistência é elevada, como mostrado na Figura 1a. Atualmente, esse comportamento é altamente utilizado para armazenamento de dados em computadores, mas recentes estudos expandiram o campo de aplicação para sensores de campo magnético, leitores para discos rígidos e memórias de acesso randômico magnetoresistivas (MRAM).^{1, 23}

Figura 1. Representações de dispositivos baseados em válvulas de spin. a) Efeito da Magnetoresistência Gigante. b) Acoplamento dos orbitais no efeito de Magnetoresistência Tunelante. c) Efeito Spin Torque. Nessas representações FM e NM correspondem as diferentes camadas magnéticas e não magnéticas, respectivamente.



Fonte: Adaptado de Gomonay e Loktev, 2014.

Assim como a GMR, a descoberta da Magnetoresistência Tunelante (TMR) e do efeito de transferência baseado no torque do spin (STT) forneceram um novo ímpeto para o

desenvolvimento de dispositivos spintrônicos ultra-rápidos. O efeito STT (Fig. 1c) foi observado em dispositivos com GMR sendo caracterizado por uma interação na interface entre a camada magnética e a não-magnética. Essa interface é responsável por mediar um efeito de torque do elétron spin-polarizado da primeira camada metálica sobre os elétrons da segunda camada, induzindo a uma rotação do spin desse elétron.^{24, 25} O efeito TMR (Fig. 1b) é baseado na GMR, sendo a camada metálica não-magnética substituída por óxidos isolantes. A partir do acoplamento entre os orbitais d da camada metálica e os orbitais s da barreira de óxido o efeito de tunelamento pode ser possível nesses dispositivos.²⁶ A principal característica desses efeitos (GMR, TMR, STT) deu origem a denominação para os dispositivos baseados em válvulas de spin, uma vez que, envolve a modificação do grau de liberdade do spin a partir da alteração da corrente elétrica.²⁷

Os dispositivos spintrônicos funcionam mediante o transporte dependente do spin, como citado anteriormente. Para melhor visualização desse processo podemos utilizar a distribuição dos estados eletrônicos das camadas ferromagnéticas com alinhamentos paralelo e antiparalelo. Em um sistema com alinhamento magnético paralelo o spin do carreador majoritário, bem como do minoritário, é igual para ambas às camadas, proporcionando uma baixa resistência ao transporte, pois, os carreadores majoritários do eletrodo primário encontram facilmente um estado desocupado com a mesma orientação de spin no eletrodo secundário. Já para um alinhamento antiparalelo, o carreador majoritário do primeiro eletrodo corresponde ao carreador minoritário no segundo eletrodo, originando uma baixa densidade de estados disponíveis e uma alta resistência ao transporte.^{27, 28}

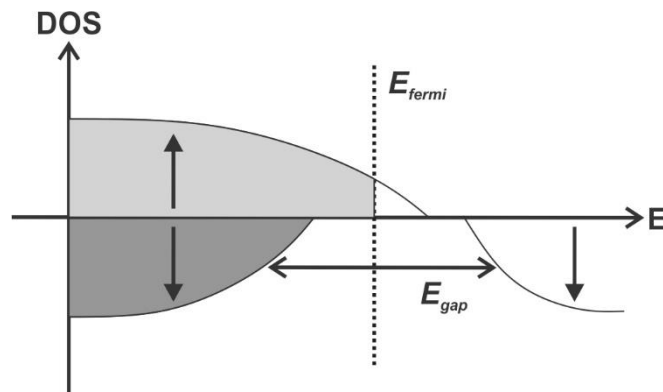
Dentre as inúmeras aplicações dos dispositivos spintrônicos, se destacam a computação quântica, dispositivos que não dissipam calor, novos tipos de bateria e dispositivos fotônicos.^{1, 28, 29, 30, 31} As principais vantagens desses dispositivos em comparação aos eletrônicos convencionais, principalmente no que se refere à área da Tecnologia da Informação, são a não-volatilidade, aumento da velocidade de processamento e da densidade de integração de dados, decréscimo no consumo de energia e outros.¹

As vantagens apresentadas pelos dispositivos spintrônicos podem revolucionar o atual cenário da Engenharia de Computadores pela criação de dispositivos cada vez mais miniaturizados e versáteis. A primeira condição que incrementa a qualidade e a versatilidade desses dispositivos está relacionada com o custo energético e temporal requerido para o processamento dos dados. A inversão do spin eletrônico induzida por um campo magnético é comprovadamente mais rápida e requer menos energia que o deslocamento de cargas eletrônicas por um campo elétrico, proporcionando à spintrônica a capacidade de fabricar

chips ultrarrápidos e miniaturizados com alta densidade de informação e baixo consumo de energia, como o caso das memórias de acesso randômico magnetoresistivas (MRAM). Outro ponto envolve o funcionamento dos computadores que é baseado em um sistema binário que requer estados comutáveis correspondentes “0” e “1” que sejam estáveis no tempo e resistentes a flutuações térmicas. Nos computadores atuais milhares de elétrons são utilizados nesse processo. A quantização do spin eletrônico e suas orientações (cima e baixo) indicam que o spin é naturalmente lógico, com as orientações correspondendo aos estados “1” e “0”. Essa característica é responsável por aumentar a capacidade de armazenamento e processamento de dados, ao mesmo tempo em que os componentes são miniaturizados.^{32, 33}

O desempenho dos dispositivos spintrônicos depende da polarização de spin da corrente e, portanto, materiais altamente spin-polarizados são requeridos. Os candidatos mais promissores para essa aplicação são denominados de meio-metálicos, por possuírem um comportamento de semiconductor para uma orientação de spin, enquanto a banda com orientação inversa apresenta um comportamento metálico (condutor) com 100% de polarização de spin, como representado na Figura 2.^{34, 35}

Figura 2. Representação da Densidade de Estados para um material meio-metálico. As setas orientadas para cima e para baixo indicam as orientações do spin para a banda. A região preenchida representa a Banda de Valência, totalmente ocupada por elétrons, enquanto a região em branco representa os estados disponíveis para o processo de transporte, Banda de Condução.



Fonte: O Autor.

Para descrever o comportamento dos materiais meio-metálicos utiliza-se o conceito de polarização de spin (P_s) da estrutura eletrônica de um material sólido, que pode ser simplisticamente descrito como:

$$P_s = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} \quad (1)$$

Nessa equação, N representa a densidade de estados para as projeções “para cima” e “para baixo” dos elétrons no nível de Fermi. Utilizando essa representação para o exemplo apresentado na Figura 2, pode-se observar que a concentração de estados com projeção “para baixo” no nível de Fermi é 0 e, portanto, o material possui 100% de polarização em relação ao spin orientado “para cima”.

Recentemente, inúmeros estudos teóricos e experimentais vêm sendo desenvolvidos para a descoberta de novos materiais meio-metálicos para aplicações em spintrônica. Dentre as classes de materiais investigados estão óxidos de metais de transição (CrO_2 , Fe_3O_4), perovskitas simples e duplas (KCuF_3 , PrMnO_3 , $\text{Bi}_2\text{FeMoO}_6$), composto zinco-blenda e wurtzita (CrAs , TiSb , CaC), semicondutores magneticamente diluídos e ligas de Heusler.^{4, 5, 6, 7, 8, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43} No entanto, apesar de serem materiais meio-metálicos, muitos desses materiais apresentam propriedades magnéticas oriundas de uma complexa mistura de metais de transição que não apresentam estruturas cristalinas comuns na indústria de semicondutores como, por exemplo, as perovskitas duplas e matérias metaestáveis.⁴⁴ Em outros casos, são necessárias extensivas dopagens com metais de transição ou terras raras gerando uma elevada concentração de defeitos, além do alto custo econômico desses processos.⁴⁵ Partindo desse ponto de vista, a busca por materiais com estruturas cristalinas usuais na indústria dos semicondutores, como as perovskitas, tem crescido exponencialmente.

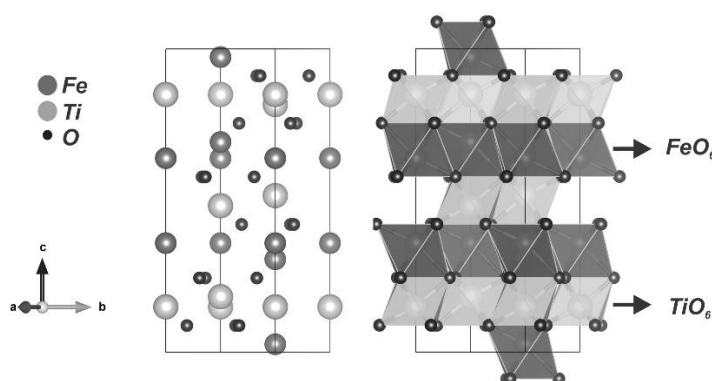
Os materiais com estrutura geral ABO_3 são muito pesquisados na Ciência dos Materiais devido ao grande número de propriedades que estes materiais apresentam, em muitos casos simultaneamente, como piezo, ferro e piroeletricidade, ferromagnetismo, supercondutividade e outros.⁴⁶ No campo da spintrônica essa multifuncionalidade é útil ao proporcionar o controle dos processos de transporte a partir da carga e do spin dos elétrons, uma etapa requerida para a miniaturização dos dispositivos.⁹ Recentemente, Hayatullah e colaboradores comprovaram através de cálculos teóricos que KFeF_3 e KCoF_3 são meio-metálicos para a fase cúbica em relação aos canais de spin minoritário.³⁸ Experimentalmente, Kobayashi e colaboradores propuseram um crescimento epitaxial da interface entre uma liga de Heusler meio-metálica (Fe_2CrSi) e uma perovskita ferroelétrica ($\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$) e observaram um excelente comportamento multiferróico, possibilitando a aplicação dessa heterojunção em dispositivos spintrônicos avançados.⁴⁷ Inúmeros outros materiais com estrutura ABO_3 possuem pesquisas voltadas para área da spintrônica, como o FeTiO_3 , que possui potencial aplicação nesses dispositivos devido as propriedades elétricas e magnéticas da sua heterojunção com Fe_3O_4 .^{48, 49} As características estruturais, bem como as propriedades, desse material serão mais bem discutidas na próxima secção.

1.2. ESTRUTURA ILMENITA

A descoberta do mineral FeTiO_3 no Lago Ilmen na porção sul das montanhas da Rússia proporcionou a comunidade científica o estudo de uma nova estrutura cristalina que recebeu o nome de ilmenita em homenagem ao seu local da descoberta. A partir desse momento surgiram diversos óxidos com composição ABO_3 que apresentavam as mesmas características estruturais e foram enquadrados em tal classificação. A principal diferença entre a estrutura ilmenita e perovskita envolve a diferença de raios para o cátion A , sendo que a estrutura ilmenita necessita de um cátion com raio menor em comparação ao mesmo sítio para estruturas perovskitas.^{11, 50, 51}

A estrutura cristalina ilmenita é similar à estrutura do corundum (Al_2O_3) sendo caracterizada em um sistema trigonal, com grupo espacial $R\bar{3}$ (nº 148), apresentando uma distribuição alternada de octaedros com centros metálicos nos cátions A e B , como mostrado na Figura 3. A interação entre os cátions é de fundamental importância para o desenvolvimento de interessantes propriedades ferroelétricas e magnéticas para óxidos com essa estrutura.⁵¹ Essa estrutura cristalina foi previamente estudada por Barth e Posnjak (1934) e ganhou elevado interesse científico com o passar dos anos tanto por sua importância mineralógica como por suas aplicações tecnológicas.^{52, 53, 54}

Figura 3. Estrutura cristalina ilmenita.



Fonte: O Autor.

Os cátions A mais comumente encontrados em estrutura ilmenita são Mg , Fe , Mn , Co , Ni com raios maiores em relação aos cátions B (Si , Ge , Sn , Ti), sendo a razão entre esses um aspecto importante no entendimento da estabilidade desses compostos, pois óxidos com largas razões entre os cátions tendem a formar compostos em estruturas perovskitas como proposto por Goldschmidt.¹² Partindo dessa premissa, Liu e colaboradores (2009) investigaram diferentes óxidos em estrutura ilmenita e através da análise dos raios iônicos

para os cátions e ânions assim como a diferença de eletronegatividade entre os mesmos, propuseram um critério, definido como fator de tolerância (t), para formação de ilmenitas (Equação 2), tal como:

$$t = \frac{1}{3} \left(\frac{(\sqrt{2} + 1)R_O + R_B}{R_O + R_B} + \frac{\sqrt{2}R_O}{R_O + R_B} \right) > 0,80,$$

$$e = \left| \frac{\chi_A + \chi_B}{2} - \chi_O \right| > 1,465,$$

$$\frac{R_M}{R_O} \geq 0,48$$
(2)

Nessa equação, R_A , R_B e R_O representam os raios iônicos e χ_A , χ_B , χ_O as eletronegatividades para os átomos A , B e O respectivamente; R_M corresponde ao raio iônico dos cátions A e B no centro dos octaedros AO_6 e BO_6 , respectivamente.

Nos últimos anos essa classe de materiais vem sendo estudada por apresentar importantes propriedades dielétricas, piezoelétricas, piroelétricas e outras, que propiciam a sua aplicação no desenvolvimento de dispositivos ópticos-eletrônicos, sensores de gás, inserção em baterias de íons Lítio, fotocatalise, catalisadores para produção de biocombustíveis, spintrônica e outros.^{14, 15, 55, 56, 57, 58}

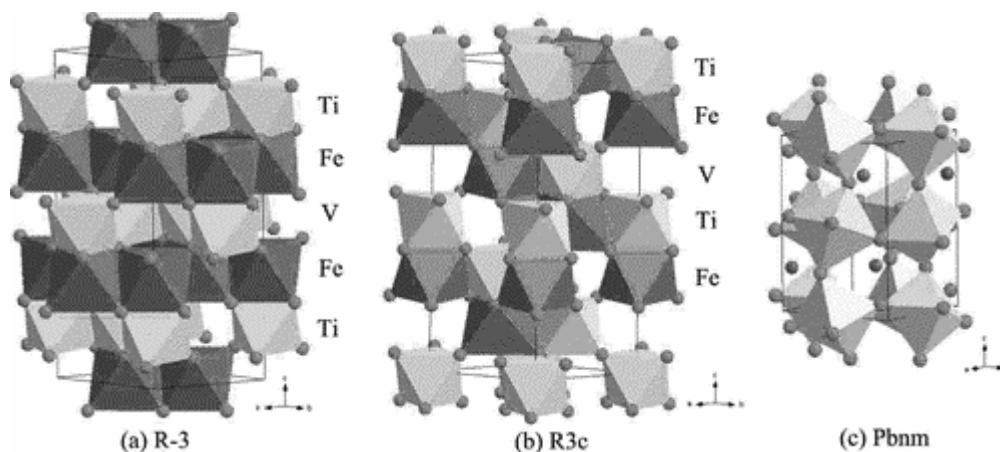
O titanato de Ferro ($FeTiO_3$) é um dos mais importantes e pesquisados óxidos com estrutura ilmenita. Entre as suas principais características está o fato de ser um dos minerais mais comuns na superfície terrestre sendo importante para o aporte industrial de Titânio e outras aplicações. A sua estrutura cristalina é descrita por um grupo espacial $R-3$, com octaedros FeO_6 e TiO_6 distribuídos aleatoriamente no eixo z , de modo que uma das faces do octaedro seja compartilhada entre os diferentes cátions. Essa estrutura apresenta parâmetros de rede $a = b = 5,0875 \text{ \AA}$ e $c = 14,0827 \text{ \AA}$, com os cátions Fe^{2+} e Ti^{4+} ocupando as posições $(0; 0; z)$ e $(0; 0; z)$ coordenados a oxigênios que ocupam a posição (x, y, z) .⁵³

Em diferentes condições de temperatura e pressão esse material apresenta transição de fase, sendo que experimentalmente são encontrados inúmeros polimorfos além da estrutura ilmenita.⁵⁹ A pressões superiores a 20 GPa a estrutura ilmenita transita para a fase perovskita sendo que para esta estrutura a coordenação dos átomos de Ferro é alterada para um dodecaedro distorcido rodeado por octaedros TiO_6 .^{60, 61} Similarmente a transição ilmenita-perovskita, a transição $LiNbO_3$ -perovskita ocorre em pressões superiores a 16 GPa e temperatura ambiente, entretanto esta transição é reversível sob a descompressão, ou seja, se a pressão for diminuída e ultrapasse a fronteira de 16 GPa a estrutura perovskita é revertida para

a fase LiNbO_3 que pode transitar para a fase ilmenita caso a descompressão prossiga até as condições ambientes. Contudo, a transição ilmenita- LiNbO_3 nunca foi observada experimentalmente.⁵⁹ Dessa forma, o polimorfo LiNbO_3 é caracterizado como metaestável por não apresentar uma estabilidade definida nos diagramas P-T.^{60, 62} Entretanto, os polimorfos ilmenita e LiNbO_3 apresentam o mesmo empacotamento estrutural diferenciando apenas na distribuição dos cátions no eixo c, sendo que para estrutura LiNbO_3 (Fig. 4b) os octaedros TiO_6 e FeO_6 não compartilham apenas faces, mas também bordas.⁶¹

Apesar da sua metaestabilidade, o polimorfo LiNbO_3 elevou o interesse científico e tecnológico acerca do FeTiO_3 devido a coexistência de ferromagnetismo e ferroeletricidade para esse material. Primeiramente, suponha-se que a ferroeletricidade para essa estrutura era dependente da presença de um cátion ferroelectricamente ativo no sítio B, como o Ti^{4+} (d^0).⁶³ Entretanto, Benedek e Fennie (2013) comprovaram, através de simulações computacionais, que o comportamento ferroelétrico dessa estrutura cristalina é oriundo do deslocamento do cátion A ao longo da rede.⁶⁴

Figura 4. Representação dos polimorfos (a) ilmenita, (b) LiNbO_3 e (c) perovskita para o FeTiO_3 . Os octaedros em preto representam o átomo de Ferro e sua coordenação. Os poliedros em cinza representam os octaedros TiO_6 . Os átomos de oxigênio são representados pelas bolas vermelhas.



Fonte: Adaptado de Wu, *et al.*, 2009.

A pressões superiores a 30 GPa e elevadas temperaturas o FeTiO_3 é estável em uma fase pós-perovskita baseada na estrutura cristalina do CaIrO_3 , com os cátions A coordenados por 8 átomos de oxigênio, enquanto os átomos de Titânio formam um octaedro. Entretanto, a mesma pressão e baixas temperaturas o FeTiO_3 pode ser dissociado em seus óxidos simples FeO e TiO_2 . Ainda, é possível encontrar esse material em uma estrutura de alta densidade (FeTi_3O_7) estável apenas sobre altas pressões ($P > 45$ GPa).⁶⁵ Essas transições de fase foram

preditas a partir de cálculos teóricos baseados na Teoria do Funcional de Densidade com elevado grau de precisão em comparação aos resultados experimentais.⁶⁶

Além das transições de fase, o FeTiO_3 tem atraído atenção científica nos últimos anos devido aos possíveis estados de valência que os metais Fe e Ti podem assumir dependendo das condições de pressão e temperatura. Experimentalmente observou-se que as configurações de valência possíveis são $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$ e $\text{Fe}^{3+}\text{Ti}^{3+}\text{O}_3$.^{13, 67, 68, 69, 70}

Diversos estudos para elucidar esse mecanismo de transição de carga dentro da estrutura cristalina foram propostos. Primeiramente foi proposto que o aumento da pressão possibilitava uma extensão dos lobos dos orbitais d entre os átomos de Fe e Ti que compartilham as faces de seus octaedros, entretanto observou-se que o aumento da pressão diminui a densidade de carga distribuída ao longo de uma possível conexão Fe-Ti.⁷¹ Ao contrário da redução de densidade de carga na interação Fe-Ti, Yamanka (2005) observou que o aumento da pressão possibilita uma maior densidade de carga ao redor das ligações Fe-O e Ti-O propondo então que o mecanismo de transferência de carga entre os cátions é mediado pelos ânions oxigênio na interação Fe-O-Ti compartilhada entre os octaedros.⁵¹

Um grande número de estudos teóricos e experimentais tem sido realizado para a investigação dos processos de transição de fase e transferência de carga em materiais com estrutura Ilmenita.^{70, 72, 73, 74, 75} Porém, alguns mecanismos sejam na transição de fase ou de carga ainda não foram bem descritos o que motiva ainda mais a realização desse trabalho.

O FeTiO_3 , assim como outros óxidos de estrutura ilmenita, apresenta características de um semicondutor antiferromagnético possibilitando potencial campo de aplicação no desenvolvimento de circuitos integrados, spintrônica, fotocatalise, supercapacitores e dispositivos eletro-ópticos.^{55, 56, 76, 77, 78}

Outros óxidos com estrutura ilmenita como ZnSnO_3 , CdSnO_3 , MgSiO_3 , FeGeO_3 assumiram importância tecnológica nos últimos anos por apresentarem extensos potenciais de aplicação tecnológicos como sensores de gás e dispositivos eletrônicos, materiais magnéticos e outros.^{70, 79, 80} Além disso, evidências experimentais sugerem que um grande número dos óxidos com estrutura ilmenita podem ser convertidos para a fase multiferróica $R3c$ sob altas pressões.⁶⁴ Entretanto, poucos estudos relatam a síntese para os materiais em estrutura ilmenita com fórmula FeZrO_3 , FeHfO_3 , FeSiO_3 , FeSnO_3 e FeGeO_3 motivando o interesse no entendimento das propriedades e características desses materiais. Os estudos presentes na literatura para o material FeSiO_3 relatam apenas a estrutura ortoferrosilicato perovskita ou como um membro da solução sólida $(\text{Fe,Mg})\text{SiO}_3$.^{79, 81} O FeSnO_3 foi recentemente relatado na literatura como instável na estrutura ilmenita a partir de simulações computacionais.⁸²

Entretanto, Benedek e Fennie (2003) comprovaram que tal óxido é estável na estrutura LiNbO_3 , motivando a pesquisa sobre as suas propriedades estruturais e eletrônicas.⁶⁴ A estrutura ilmenita para o FeGeO_3 foi predita experimentalmente como antiferromagnética, mas, até o momento, nenhum estudo teórico esclareceu as propriedades eletrônicas desse material.⁷⁰ Para os demais cátions (Zr^{4+} , Hf^{4+}) não há relatos, até o momento, de estudos teóricos ou experimentais envolvendo a estrutura ilmenita, porém, tais cátions quando aplicados em materiais com estrutura perovskita apresentam propriedades interessantes de cunho tecnológico.^{83, 84}

1.3. MÉTODOS TÉORICOS-COMPUTACIONAIS E A MECÂNICA QUÂNTICA

Nos últimos anos a busca por novos materiais tecnológicos tem crescido exponencialmente e, conseqüentemente, inúmeros métodos experimentais têm sido propostos para tais finalidades. Todavia, tais metodologias requerem um elevado custo econômico e temporal, além de não garantir a futura aplicação dos materiais investigados. Como exemplo, no campo da spintrônica são complexas as rotinas experimentais necessárias para a investigação de materiais meio-metálicos e, além disso, tais metodologias estão sujeitas a inúmeros fatores que podem afetar a análise como efeitos de superfície, temperatura e a desordem dos cristais.³ Dentro dessa perspectiva, se faz necessário o uso de técnicas que possibilitem um maior esclarecimento das propriedades dos prováveis materiais candidatos a determinadas aplicações fazendo com que o potencial das descobertas seja otimizado, uma vez que apenas os candidatos mais favoráveis deveriam ser analisados através de procedimentos experimentais. Atualmente, a principal ferramenta para tal descrição consiste de simulações computacionais baseados na Mecânica Quântica, mais precisamente na resolução da Equação de Schrödinger (ES – Equação 3), para reprodução das propriedades estruturais, eletrônicas, magnéticas, efeitos de superfícies, processo de transição de fase e outros.^{17, 18, 19, 85}

$$H\Psi = E\Psi \quad (3)$$

Onde: Ψ representa a função de onda total do sistema;

H o operador Hamiltoniano;

E a energia total do sistema.

A aproximação mais popular desses métodos é conhecida como Teoria do Funcional de Densidade (DFT). As raízes dessa metodologia datam de 1964 com os teoremas propostos por Hohenberg-Kohn, mas, apenas nos últimos 20 anos os estudos envolvendo o *design* de materiais tem se solidificado, principalmente devido ao tratamento mais preciso dos efeitos de troca e correlação, recursos computacionais mais poderosos, algoritmos numéricos mais eficientes e a introdução de inúmeros pacotes livres e comerciais para o desenvolvimento de tais simulações.^{18, 86} Os aspectos inerentes a DFT são mais profundamente discutidos na próxima secção.

1.3.1. Teoria do Funcional de Densidade (DFT)

Diversos métodos teórico-computacionais são propostos na literatura para a resolução da ES, dentre eles, a Teoria do Funcional de Densidade têm se mostrado muito eficiente no que se diz respeito ao cálculo de propriedades eletrônicas e estruturais com um custo computacional menor em relação aos métodos HF.

O foco central da DFT é a densidade eletrônica (ρ) que possibilita escrever a ES através de uma equação dependente de ρ . Essa densidade eletrônica não é a base apenas para o desenvolvimento da DFT, mas de todo um conjunto de métodos que estudam átomos e moléculas podendo ser mensurada através de análises experimentais como difração de elétrons ou de raios-X, diferentemente da função de onda. Além de ser um observável experimental, a densidade eletrônica é dependente apenas de 3 variáveis que definem a posição espacial e o volume onde a densidade eletrônica está concentrada, simplificando o complexo problema da resolução da ES para múltiplos corpos (N) baseada, até então, em funções de onda dependente de $4N$ variáveis que dependem das 3 coordenadas espaciais e da coordenada spin de cada elétron.^{18, 87}

A legitimação do uso da densidade eletrônica foi realizada com a publicação de dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn (HK) em 1964 que implementaram conceitos importantes para a descrição química. O primeiro teorema proposto por HK é definido como:^{86, 88}

“O potencial externo $v(r)$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(r)$.”

Em outras palavras, esse teorema demonstra que a densidade eletrônica de um sistema determina o potencial externo e o número de elétrons N, ou seja, o Hamiltoniano do sistema. Matematicamente esse teorema define que a partir de uma função densidade eletrônica para o estado fundamental $\rho_0(x, y, z)$ toda e qualquer propriedade desse estado, como a energia E_0 , pode ser determinada como um funcional dessa densidade, sendo o funcional uma entidade matemática capaz de transformar uma função em uma constante para um intervalo definido. Dessa forma, pode-se escrever:

$$\rho_0(x, y, z) = E_0 \quad (4)$$

$$E_0 = F[\rho_0] = E[\rho_0] \quad (5)$$

O segundo teorema de Hohenberg e Kohn, pode ser descrito como:^{86, 88}

“havendo qualquer aproximação para a densidade eletrônica, $\rho'(r)$, de modo que $\rho'(r) \geq 0$ e $\int \rho'(r)dr = N$, a energia total será sempre maior ou igual a energia exata do sistema, ou seja, $E[\rho'] \geq E[\rho] = E_0$.”

A importância e o significado desse teorema residem na existência do modelo utilizado para representar o sistema, uma vez que este não pode assumir qualquer energia menor que a do modelo real, ou seja, que este seja sempre mais instável do que a representação real.⁸⁷ A principal dificuldade no trato dos teoremas de Hohenberg-Kohn consiste no funcional que corresponde à descrição do estado de equilíbrio real que não possui uma forma conhecida, sendo necessário o uso de aproximações para a sua correta representação.^{85, 89, 90}

1.3.1.1. Equações de Kohn-Sham

A partir dos teoremas de Hohenberg-Kohn o estado fundamental de uma molécula corresponde a soma entre a energia cinética dos elétrons (T), a atração núcleo-núcleo (V_{Ne}) e a repulsão elétron-elétron (V_{ee}), sendo cada uma dessas energias um funcional da densidade eletrônica.

$$E_0 = \langle T[\rho_0] \rangle + \langle V_{Ne}[\rho_0] \rangle + \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle \quad (6)$$

O trato da equação 6 é complexo devido ao desconhecimento dos funcionais referentes a energia cinética e a repulsão elétron-elétron. Partindo dessa demanda, Kohn e Sham introduziram a ideia de aproximar o funcional da densidade eletrônica ($F_{[p]}$) pela obtenção da densidade eletrônica a partir de um sistema de referência correspondente a N elétrons não-interagentes movendo-se em um potencial efetivo (v_{eff}).⁹⁰ Dessa maneira, a equação 6 pode ser expressa como:

$$E_0 = \int \rho_0(r)v(r)dr + T_r[\rho_0] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(r_1)\rho_0(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \Delta \langle T[\rho_0] \rangle + \Delta \langle V_{ee}[\rho_0] \rangle \quad (7)$$

Essa aproximação possibilitou o surgimento do termo de troca e correlação (E_{xc}) a partir da somatória dos desvios na energia cinética e potencial. O potencial de troca e correlação pode ser obtido a partir da derivação do funcional da Energia de troca e correlação em função da densidade eletrônica. Com o aparecimento dessa entidade a teoria DFT está

completa, possibilitando que os elétrons de átomos, moléculas e sólidos possam ser considerados como partículas independentes movendo-se em um potencial.

A DFT possui uma rotina computacional baseada no princípio variacional partindo da densidade eletrônica do sistema de referência. Essa densidade pode ser obtida a partir das equações de Kohn e Sham, representadas de modo resumido na Equação 8, pelo conhecimento dos respectivos orbitais desse sistema (ψ_i^{KS}). Dessa forma é possível variar a Energia Total do sistema em função desses orbitais até uma diferença menor ou igual ao critério de convergência escolhido.^{87, 89, 91}

$$h^{KS}(\mathbf{r})\psi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \epsilon_i^{KS}\psi_i^{KS}(\mathbf{r}) \quad (8)$$

1.3.1.2. Funcionais de Troca e Correlação

A partir do modelo de Hohenberg, Kohn e Sham observa-se que a energia de troca e correlação pode ser definida como um funcional da densidade eletrônica e incluir todos os termos não clássicos como a correlação eletrônica, que diz respeito ao termo de troca (correlação entre os elétrons de mesmo spin), a diferença entre a energia cinética exata e a energia cinética dos elétrons que não interagem. Embora os teoremas digam que há um funcional de troca e correlação para a densidade eletrônica, este é completamente desconhecido.

1.3.1.2.1. Aproximação da Densidade de Spin Local (LDA/LSDA)

O primeiro e mais simplista funcional proposto baseia-se na teoria do gás de elétrons homogêneo para derivar funcionais de troca e correlação aproximados, sendo denominado de Aproximação da Densidade de Spin Local (LSDA). Nesse caso, um sistema não-homogêneo com densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ é tratado pela aproximação de $E_{xc}[\rho]$ pelo valor correspondente ao gás de elétrons homogêneo com densidade eletrônica igual a $\rho(\mathbf{r})$. Nessa suposição tem-se que a densidade eletrônica varia suavemente nas proximidades do ponto $\mathbf{r}$, como propunha Slater. Apesar da não homogeneidade da densidade eletrônica, em átomos ou moléculas as aproximações LSDA/LDA obtiveram grande sucesso na descrição de estruturas em complexos de metais de transição e estado sólido.^{87, 89, 91}

1.3.1.2.2. Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

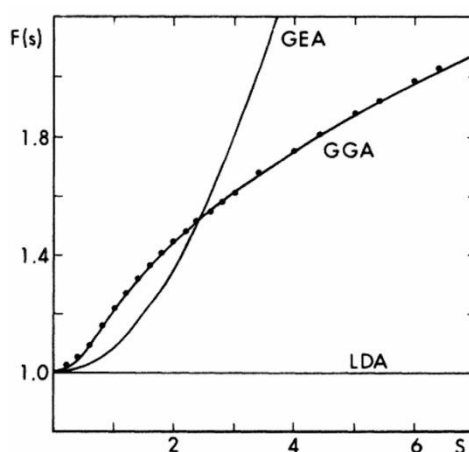
Caso a densidade eletrônica seja fortemente não uniforme, a energia de troca e correlação calculada pela aproximação LSDA não é uma boa aproximação. Em sistemas reais tal caso acontece e a energia de correlação pode ser superestimada em aproximadamente 100%. A principal forma de corrigir essa deficiência foi introduzida a partir das correções não-locais baseadas no gradiente da densidade eletrônica. Essa aproximação é importante, principalmente para a previsão energética de reações químicas.

A aproximação usualmente conhecida como GGA foi proposta por Perdew e Yue, sendo capaz de corrigir o potencial LSDA para fornecer erros menores do que 1% para a energia de troca e correlação. A descrição dependente do spin para essa aproximação pode ser descrita como:

$$E_{xc}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r n(r) \epsilon_x^{unif}(n) F_{xc}^{GGA}(r, s, \zeta, s) \quad (9)$$

O efeito da não localidade pode ser visualizado a partir da plotagem da dependência do funcional de troca e correlação (F) em relação ao gradiente da densidade eletrônica (S), como mostrado na Figura 5. Quando $S = 0$, F assume valor igual a 1 e o funcional GGA se reduz ao funcional LSDA, já que nesse ponto o gradiente da densidade eletrônica é desconsiderado e a localidade do termo de troca e correlação prevalece, diferentemente dos pontos onde S assume valores diferentes de 0. A partir desse gráfico é possível observar que a aproximação GGA corrige os fatos negligenciados pela LSDA, tornando o termo de troca e correlação não centralizado em um único ponto para um sistema não-homogêneo.^{89, 92, 93}

Figura 5. Dependência do Funcional de troca e correlação em relação a S para as aproximações GGA, GEA e LDA.



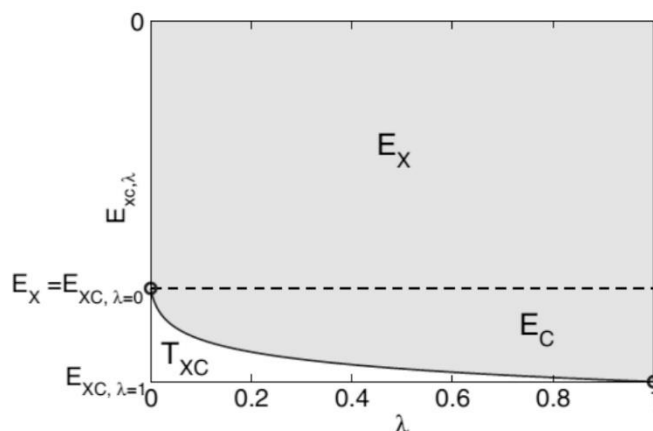
1.3.1.2.3. Do Erro da auto-interação à Conexão Adiabática: A origem dos Funcionais Híbridos

A principal desvantagem do uso dos Funcionais locais e semi-locais (LDA, LSDA, GGA, m-GGA) consiste em um erro intrínseco denominado de auto-interação. Em linhas gerais, esse erro refere-se à possibilidade de interação dos elétrons com eles mesmos para os citados funcionais. Para representarmos tal efeito podemos utilizar um sistema monoelétrônico. Nesse caso o termo de troca e correlação da DFT deve cancelar a repulsão Coulombiana, mas o trato das aproximações locais e semi-locais geralmente é insuficiente para produzir esse cancelamento e, conseqüentemente, há um erro na representação desse sistema. Esse efeito também pode ser expandido para sistemas multieletrônicos onde pode causar erros significativos para a correta representação da densidade eletrônica. Dentre as implicações desse erro estão à falha em prever a linearidade da energia de um sistema com N elétrons em função do número de elétrons (N), bem como a excessiva deslocalização dos elétrons o que dificulta o tratamento de defeitos e superfícies.^{90, 94, 95}

Dessa forma, os cálculos de primeiros princípios ficam entre dois extremos correspondentes ao método de Hartree-Fock (HF) e a DFT. Para o primeiro método (HF) o tratamento da energia de troca não-local é perfeitamente tratado, enquanto que os efeitos de correlação são negligenciados levando a resultados superestimados para as propriedades dos materiais. Já a DFT é uma teoria formalmente exata por tratar os efeitos de correlação, mas, que possui aplicação restrita devido a dependência da correta representação do termo E_{xc} . Como demonstrado acima, os funcionais mais simples para essa representação falham na descrição das propriedades dos materiais, subestimando energias de ligação, barreiras de reação, *band-gap* e outros devido a localidade de E_{xc} . A única forma de corrigir os funcionais semilocais e locais em relação a não-localidade de E_{xc} para $\lambda=0$ (sistema com elétrons não-interagentes) é substituir parte do termo de troca dos funcionais semilocais pelo termo exato proveniente do método HF.^{85, 90, 96}

Essa técnica ficou conhecida como hibridização e deu origem aos chamados Funcionais Híbridos. A existência desses funcionais é permitida pela conexão adiabática, método que permite a conexão de um sistema com elétrons não-interagentes ao sistema de N elétrons que interagem entre si, de forma que a densidade eletrônica permaneça igual à densidade eletrônica exata, como mostrado na Figura 6.

Figura 6. Interpretação Gráfica da Conexão Adiabática. A Energia de troca e correlação (região sombreada) como função da constante de acoplamento λ . Os extremos desse gráfico correspondem aos sistemas não-interagente ($\lambda = 0$) e interagente ($\lambda = 1$).



Fonte: Frachini, 2014.

A figura sugere que o termo de troca e correlação (E_{XC}) pode ser aproximado pela mistura entre os termos $E_{XC}(\lambda=0)$ e $E_{XC}(\lambda=1)$. A aproximação mais simples para E_{XC} baseada na conexão adiabática foi proposta por Becke em 1993, a partir da interpolação linear entre as regiões interagentes e não-interagentes, originando o denominado Funcional Híbrido Meio-a-Meio (*Half-Half*) em alusão a Equação 10.⁹⁷

$$E_{xc} = \frac{1}{2} E_X^{HF} + \frac{1}{2} E_{XC}^{LSDA} \quad (10)$$

No mesmo ano, Becke propôs um novo funcional híbrido baseado na correção de gradiente da densidade eletrônica para os termos de troca e correlação. Esse funcional foi denominado de B3PW91, sendo sua representação geral:

$$E_{XC}^{B3PW91} = E_{XC}^{LSDA} + a(E_X^{exato} - E_X^{LSDA}) + b\Delta E_X^{B88} + c\Delta E_C^{PW91} \quad (11)$$

Nessa equação a , b e c representam coeficientes semiempíricos que podem ser determinados a partir de uma minimização em relação a dados experimentais, E_X^{exato} a exata energia de troca do sistema (HF), ΔE_X^{B88} a correção de gradiente para a energia de troca proposta por Becke (1988) e ΔE_C^{PW91} a correção de gradiente para a energia de correlação desenvolvida por Perdew e Wang (1992). O segundo termo desse funcional substitui parte do termo de troca obtido do gás de elétrons pelo termo exato oriundo do método HF. Dessa forma, o coeficiente a reflete a importância do sistema de elétrons não-interagentes para a composição do termo E_{XC} . Já o terceiro e o quarto termo permitem uma mistura entre as correções de gradiente para os termos de troca e correlação. Esse funcional foi aplicado para diferentes átomos e moléculas da base de dados G1 de Poples e a partir da minimização da

E_{XC} em relação as energias de atomização, afinidades protônicas e eletrônicas, bem como potenciais de ionização os coeficientes semiempíricos foram determinados como $a = 0,2$, $b = 0,72$ e $c = 0,81$, respectivamente.^{85, 98}

Frisch e colaboradores (1994) propuseram a substituição do gradiente de correlação definido por Perdew e Wang (PW91) do funcional B3PW91 pelo funcional desenvolvido por Lee, Yang e Parr (LYP) em 1988.⁹⁹

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a)E_X^{LSDA} + aE_X^{HF} + b\Delta E_X^{B88} + c\Delta E_C^{LYP} + (1 - c)E_C^{VWN} \quad (12)$$

Os coeficientes semiempíricos possuem os mesmos valores que no funcional B3PW91. A principal diferença está nos dois últimos termos que envolvem a correção de gradiente para o termo de correlação. Como o funcional de LYP não possui uma componente local facilmente separável, o funcional local para a correlação desenvolvido por Vosko, Wilk e Nusair (VWN) foi utilizado para providenciar diferentes contribuições dos termos locais e corrigidos pelo gradiente, visando uma melhor conexão entre o sistema a $\lambda = 0$ e $\lambda = 1$. Esse funcional ficou conhecido com B3LYP e, nos últimos anos, se tornou um dos mais utilizados para o estudo de materiais, principalmente em estado sólido. A principal restrição a esse funcional está na representação de metais onde o limite gás de elétrons uniforme não é corretamente reproduzido. Esse erro ocorre porque o termo local para a correlação usado no B3LYP reproduz superficialmente o lento decaimento da densidade eletrônica no limite do sistema não-interagente.^{85, 100, 101, 102}

Esses aspectos foram corrigidos pelo funcional PBE0 proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) e desenvolvido por Adamo e Barone (1999). Esse funcional é baseado no aumento da porcentagem do termo de troca exato para 25% aliado ao termo de troca e correlação PBE. No termo de troca e correlação corrigido pelo gradiente de Perdew, Burke e Ernzerhof o termo referente ao gradiente da correlação é baseado no funcional de Perdew e Wang (PW91), bem como para o B3PW91, possibilitando ao funcional PBE0 a correta predição do limite de gás de elétrons uniforme. A expressão final desse funcional esta representada na Equação 13, onde nota-se a inexistência de coeficientes semi-empiricos originando a denominação livre de parâmetros para o funcional PBE0.^{85, 96, 103}

$$E_{XC}^{PBE0} = \frac{1}{4}E_X^{HF} + \frac{3}{4}E_X^{PBE} + E_C^{PBE} \quad (13)$$

Embora esse funcional seja muito aplicado para sólidos, o custo computacional no seu tratamento é elevado, principalmente devido ao lento decaimento da parte correspondente as interações a longo alcance do termo de troca e correlação. Para corrigir essa limitação

Janesko e colaboradores propuseram um funcional, denominado HSE, no qual apenas as interações a curto alcance são tratadas a nível HF. Nos últimos anos esse funcional tem ganhado elevada aceitação na comunidade científica.⁹⁰

Mesmo com o surgimento de inúmeros funcionais híbridos, o funcional B3LYP, usado nesse trabalho, é um dos mais utilizados para o design de novos materiais para a indústria tecnológica, por causa da sua capacidade de ser aplicado tanto a sólidos quanto a superfícies. Esse fato se deve à excelente relação custo computacional versus precisão para reproduzir estados fundamentais e de transição, propriedades estruturais e elásticas, *band-gap* e constantes de acoplamento magnético.^{104, 105}

1.4. TEORIA DO ESTADO SÓLIDO

1.4.1. Modelos Finitos e Periódicos

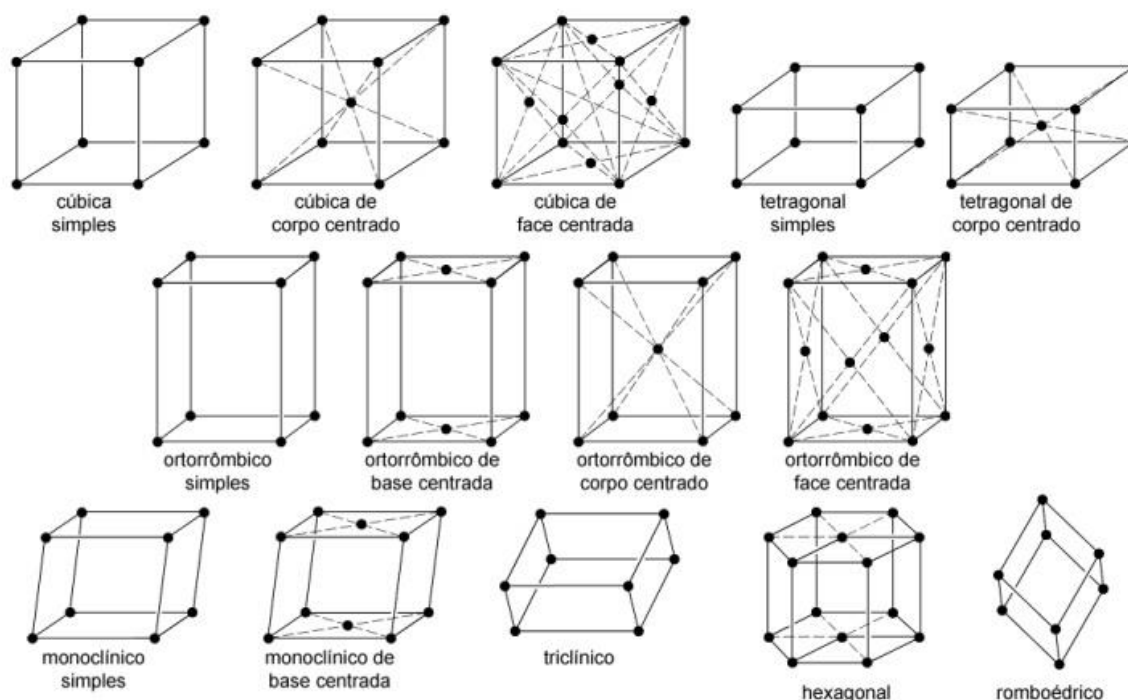
Para o estudo de sistemas cristalinos é conveniente à utilização de sistemas ditos periódicos para representá-los de forma a compreender a ordem estrutural a longo alcance. Os modelos finitos e periódicos surgem da existência de periodicidade na estrutura cristalina que possibilita a sua exploração através de elementos de simetria que definem a sua ordem a longo alcance.¹⁰⁶

A partir da ordenação atômica em sólidos nota-se que os mesmos formam um padrão que se repete ao longo da estrutura cristalina. Essas unidades são denominadas células unitárias e representam um bloco de construção para estrutura do material definindo as posições atômicas a partir da sua geometria.

A descrição completa da célula unitária envolve os parâmetros a , b e c , que dimensionam o tamanho da mesma, e os ângulos α , β e γ que relacionam os eixos entre si. Esses parâmetros são denominados Parâmetros de Rede e são indispensáveis na descrição de uma estrutura cristalina.

A partir do estudo realizado por Bravais em 1848 foi possível observar que eram possíveis 14 combinações entre arranjos de rede que compõem os 7 sistemas cristalinos existentes. Esta relação permite, através da informação contida nos parâmetros de rede, definir a estrutura cristalina de um determinado material. Esses 14 grupos são denominados constituintes da Rede de Bravais (Figura 7) que origina os 230 grupos de simetria conhecidos.

Figura 7. Representação da célula unitária dos 14 grupos pertencentes a Rede de Bravais.



Fonte: O Autor.

Sendo a estrutura cristalina uma representação a longo alcance de uma combinação de células unitárias, o grupo de simetria específico para a célula unitária é capaz de, a partir da repetição ordenada em 3 dimensões, fornecer a estrutura cristalina do material.

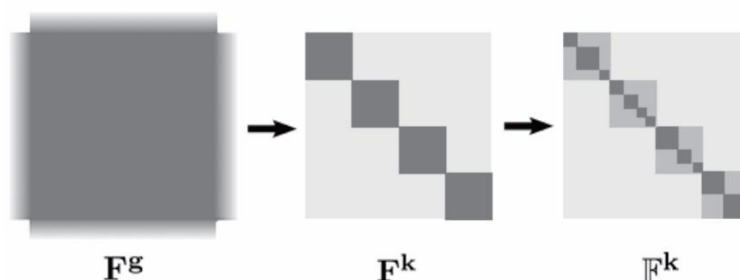
A vantagem desse modelo de representação envolve a aplicação de todo e qualquer método químico-quântico, baseado na função de onda ou na teoria do funcional de densidade, para o estudo das propriedades dos estados fundamentais e excitados de um sistema de interesse.¹⁰⁶

O uso da simetria é de extrema importância nas rotinas computacionais. Enquanto muitas moléculas constituídas de inúmeros átomos possuem baixa simetria, uma grande quantidade de materiais sólidos de interesse científico e tecnológico podem ser representados por um número apreciável de operadores de simetria. Entretanto, muitos dos pacotes computacionais disponíveis não utilizam dessa propriedade.

No estudo da estrutura eletrônica de materiais cristalinos o uso da simetria translacional é bastante comum. Nesse caso, utilizam-se as funções de Bloch de modo que a matriz do Hamiltoniano possua uma diagonal em blocos, sendo cada bloco correspondente a um ponto k na zona de Brillouin (BZ – *Brillouin Zone*). A simetria pontual é utilizada para reduzir o número de pontos k a um subconjunto irreduzível onde a matriz do Hamiltoniano é diagonalizada. Esse conjunto é definido dentro da Zona de Brillouin irreduzível (IBZ –

Irreducible Brillouin Zone), que corresponde à região que contém um membro de cada bloco simétrico relacionado aos pontos k da ZB. No software CRYSTAL, utilizado nesse trabalho, as funções locais utilizadas para representar os orbitais atômicos (AOs) são usadas na construção das funções de Bloch correspondente ao ponto k da IBZ em cada ciclo do cálculo auto-consistente. Dessa forma, são construídos os orbitais atômicos cristalinos (ACO – *atomic Crystal orbitals*) que representam um conjunto de orbitais adaptados pela simetria oriunda dos operadores translacionais da rede cristalina. Estendendo essa projeção para todos os operadores de simetria do grupo espacial característico são criados subconjuntos de funções que são denominadas orbitais moleculares cristalinos adaptados por simetria (SACOs – *Symmetry-adapted crystalline orbitals*). Esses orbitais assumem um papel importantíssimo na redução do custo computacional pela subdivisão dos blocos diagonais da matriz do Hamiltoniano, facilitando a sua resolução, como representado na Figura 8.^{107, 108, 109}

Figura 8. Representação da subdivisão da matriz de Fock. $\mathbf{F}^g$ representa as funções de base para os orbitais atômicos. $\mathbf{F}^k$ representa o uso das funções de Bloch para diagonalização da matriz de Fock. $\mathbb{F}^k$ representa o uso dos orbitais moleculares cristalinos (SACOs) para subdivisão da matriz de Fock.



Fonte: Orlando *et al.*, 2014

Dentre outras vantagens, que o uso da simetria pode oferecer à redução do custo computacional, já implementadas no software CRYSTAL, estão:

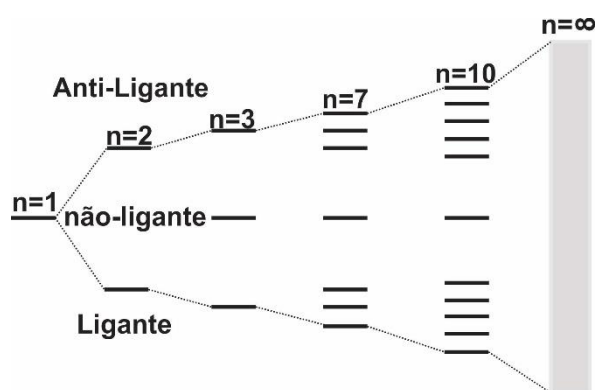
- Cálculo das integrais mono e bieletrônicas, cujo número pode ser reduzido até um fator de N_{op} (número de operadores pontuais de simetria do grupo espacial);
- Integração numérica do termo de troca e correlação em um subconjunto assimétrico de pontos.
- Seleção de um subconjunto de pontos k da BZ, nos quais a matriz de Fock é diagonalizada. O número de pontos k é também reduzido por um fator N_{op} quando uma densa rede de pontos é usada.

1.4.2. Teoria de Bandas em Sólidos

Como descrito anteriormente, a estrutura cristalina de um sólido é composta por uma rede infinita de átomos distribuídos ordenadamente em uma simetria específica definida pelo respectivo grupo de simetria. Quando os átomos estão isolados, a respectiva estrutura eletrônica é representada por níveis quantizados e discretos que correspondem aos orbitais atômicos. Entretanto, quando tratamos da estrutura eletrônica de moléculas é necessário utilizarmos a Teoria do Orbital Molecular (TOM) que, de forma geral, prediz a combinação entre os orbitais atômicos para uma molécula para obtenção de orbitais moleculares ligantes e antiligantes em diferentes níveis de energia.

Partindo dessa teoria e analisando a estrutura cristalina de um sólido foi possível observar que a aproximação infinita de átomos faz com que o número de orbitais moleculares cresça exponencialmente ocasionando uma perturbação nos níveis energéticos fazendo com os orbitais se comportem como bandas quase contínuas de energia, como demonstrado na Figura 9.¹¹⁰

Figura 9. Representação da Teoria de Formação de Bandas em Sólidos.



Fonte: O Autor.

Essa teoria é importante na elucidação de comportamentos eletrônicos em sólidos que fornecem explicações para importantes propriedades dessa classe de materiais.

1.4.3. Propriedades Elétricas dos Sólidos

Para entendermos os mecanismos envolvidos nos processos de excitação eletrônica é necessário explicitarmos a maneira como as bandas estão distribuídas ao longo da estrutura cristalina do material. Em estado sólido as funções de onda dos elétrons são representadas por funções de Bloch que representa a função de onda através de uma onda plana corrigida pela simetria da estrutura cristalina.

Desse modo os elétrons são representados segundo um vetor de onda ($\vec{k}$) e a energia destes (E_k) é dependente não apenas do módulo de $\vec{k}$, mas da direção que este vetor assume na estrutura do cristal. Entretanto, como o vetor $\vec{k}$ pode se propagar em qualquer direção é conveniente representar a variação da E_k com $\vec{k}$ nas direções de maior simetria nos cristais. Esta forma de representação é denominada de esquema de zona estendida.

Outra forma mais útil de representar as bandas de energia é através do esquema de zona reduzida. Tal consideração envolve o conceito de Zona de Brillouin que está relacionado com a construção da célula de Wigner-Seitz, a qual é centrada na origem da rede recíproca. Estas células contêm todas as propriedades de simetria da rede recíproca.¹¹¹

A primeira Zona de Brillouin é descrita por um vetor de onda que se desloca no espaço definido por $[-\pi/a; \pi/a]$. As zonas subsequentes (Figura 10) podem ser similarmente distribuídas sendo possível transladar as bandas de modo que todas sejam transferidas para a primeira Zona de Brillouin.

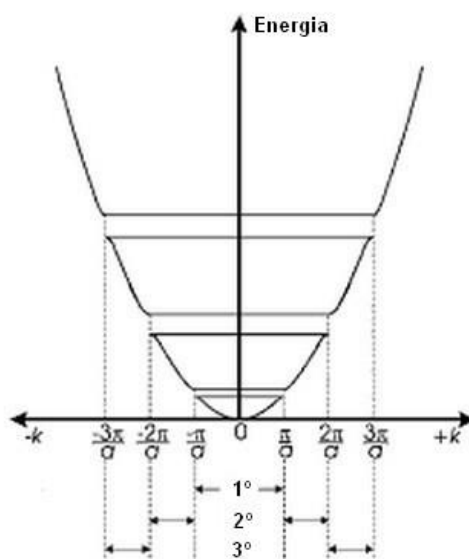
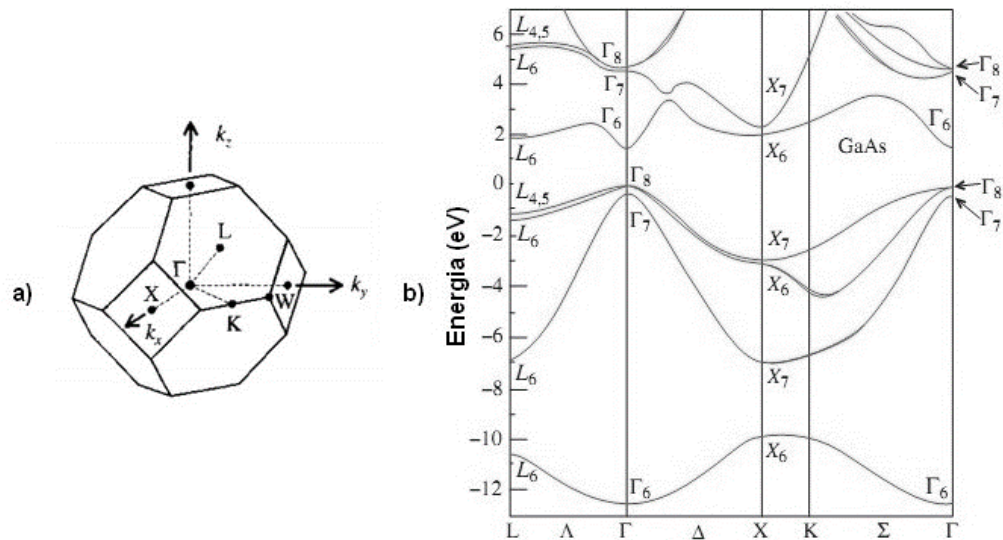


Figura 10. Representação das Zonas de Brillouin.

Em um sólido cristalino apenas as principais direções do vetor $\vec{k}$ na primeira Zona de Brillouin são escolhidas, sendo que o módulo do vetor em cada direção é definido por um eixo interligado por pontos que são representados por letras gregas (Figura 11a). Uma forma de representarmos as variações dos vetores $\vec{k}$ em relação aos pontos de alta simetria da primeira Zona de Brillouin é denominada Estrutura de Bandas que através de um diagrama traduz o módulo do vetor de onda $\vec{k}$ para os diferentes pontos da rede recíproca, até que o mesmo se encontre dentro da primeira Zona de Brillouin, como mostrado na Figura 11b.¹⁰⁶

Figura 11. (a) Primeira Zona de Brillouin para um cristal Cúbico de Face Centrada. (b) Estrutura de Bandas para o GaAs.



Fonte: Singleton, 2001.

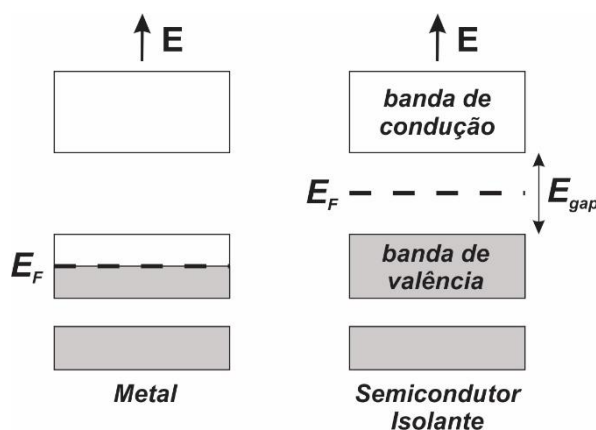
Para um cristal multieletrônico o estado fundamental é proposto através do preenchimento dos níveis com menor energia, de modo que o estado (N) possua no mínimo um elétron. Como são possíveis $2N$ estados em cada banda, o número de bandas cheias no estado fundamental é $n/2N$, sendo n o número de elétrons. Dessa maneira os elétrons ocupam as bandas até o Nível de Fermi (E_F) que representa a $T = 0$ K o nível ocupado de maior energia. As propriedades de condução para uma estrutura cristalina dependem necessariamente de como a última banda está preenchida (totalmente ou parcialmente) por elétrons.¹¹²

Para os condutores, como metais, a última banda está parcialmente preenchida possibilitando que os estados dos elétrons sejam alterados por ação de um campo elétrico muito baixo, resultando na condução elétrica. Em isolantes ou semicondutores a última banda

está completamente preenchida não sendo possível que o momentum dos elétrons seja alterado pelo campo elétrico, pois todos os estados disponíveis estão ocupados.

Portanto, a última banda é denominada Banda de Valência (BV) por apresentar todos os elétrons do sistema ali distribuídos. O conjunto de bandas não preenchidas é denominado Banda de Condução (BC). É importante salientar que o nível de Fermi para essa classe de materiais está posicionado na região entre as bandas. Nesse sistema a condutividade depende da temperatura e da energia que separa a BV e a BC, denominado *Band-gap*. A diferença entre um material isolante e um semiconductor refere-se ao valor de *Band-gap*, que para os semicondutores é menor em relação aos isolantes (Figura 12), proporcionando uma determinada condutividade a temperatura ambiente.

Figura 12. Representação das Bandas em (a) condutores (metais) e (b) isolante e semicondutores. O sombreamento indica o preenchimento pelos elétrons.



Fonte: Resende, 2004.

A condutividade para um semiconductor é dependente da temperatura, pois a 0 K os elétrons estão distribuídos apenas na BV não havendo portadores de carga livres para o processo. Ao passo que aumentamos a temperatura os elétrons começam a ocupar os níveis de maior energia através da excitação que o transfere da BV, ocasionando um buraco, para a BC propiciando a formação de um par elétron-buraco responsável pela condutividade elétrica e por importantes propriedades de sólidos.¹¹³

Uma forma interessante de visualizarmos a concentração dos portadores de carga é através da informação da distribuição da energia dos estados eletrônicos denominados Densidade dos Estados (DOS).¹¹⁴ Essa projeção relaciona o número de estados quânticos permitidos que os elétrons e buracos possam ocupar por unidade de volume da estrutura cristalina. Essa informação é importante no que diz respeito à análise da contribuição atômica para a formação dos estados moleculares dentro de um intervalo de energia.

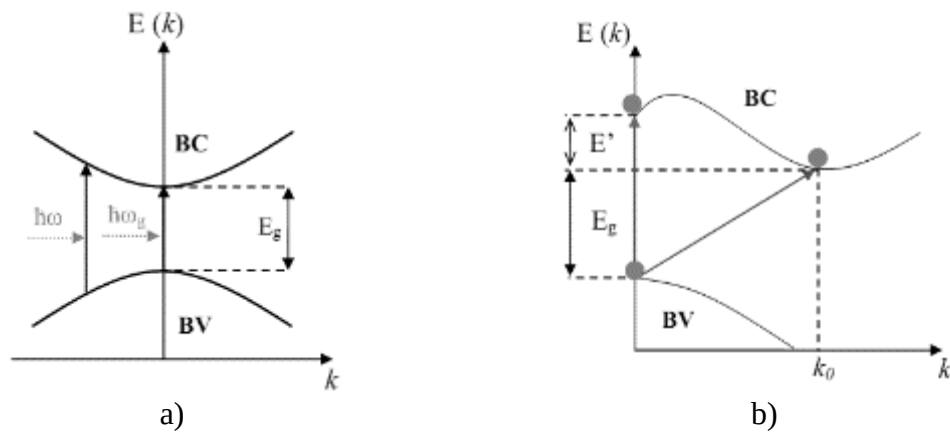
1.4.4. Propriedades Ópticas de Sólidos

A formação de pares Elétrons-Buraco pode ocorrer também para processos de absorção óptica, o qual ocorre quando um fóton é absorvido por um semiconductor transitando da BV para a BC; o processo reverso é denominado recombinação eletrônica que resulta na emissão de fótons com comprimentos de onda menor do que ao absorvido na primeira etapa. Esse processo é responsável pela fotoluminescência dos materiais.¹¹²

Esses processos de absorção óptica são também dependentes do modelo do esquema reduzido da Zona de Brillouin, sendo possíveis dois tipos de transição, denominadas direta e indireta, dependendo da região de simetria envolvida.

A transição dita direta envolve a transição eletrônica entre níveis de energia situados na mesma região de simetria da Zona de Brillouin (Figura 13a). O mecanismo envolvido nas transições indiretas é mais complexo por envolver transições entre níveis de energia situados em diferentes regiões de simetria (Figura 13b). Essa diferença de regiões induz uma mudança do vetor de onda que é possível apenas com o acoplamento dos fônons que propiciam a alteração do momentum dos elétrons envolvidos.¹¹²

Figura 13. Esquema para representar a transição eletrônica por absorção de óptica em sólidos através das transições (a) direta e (b) indireta.



Fonte: O Autor.

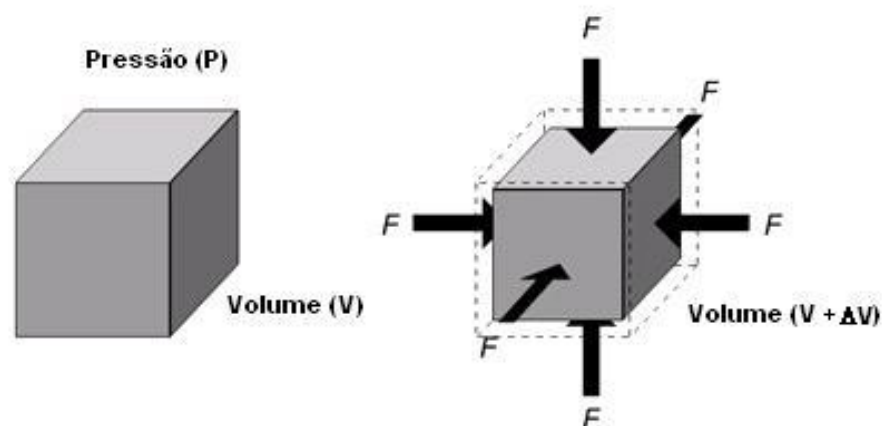
1.4.5. Propriedades Elásticas dos Sólidos

Materiais em estado sólido são considerados rígidos em determinadas aproximações para o realce de alguns contextos, como por exemplo caracterizações cristalográficas e ordenamento estrutural. Entretanto, sabe-se que a estrutura cristalina pode sofrer alterações com aplicação de uma força externa ou pressão. Para discutirmos essas alterações incorporamos os termos pressão e deformação a partir do inglês *stress-strain*.

Nesse contexto a pressão é proporcional à força que age sobre uma superfície ou área (secção) da estrutura cristalina, e a deformação dessa estrutura é o resultado da ação dessa força que é diretamente proporcional ao grau de alteração estrutural. A pressão e a deformação podem ser relacionadas por uma constante de proporcionalidade (*Elastic Modulus*) que depende do material que está sendo deformado e da natureza dessa deformação.

Em sólidos, os tipos de deformação mais comuns são definidos por três diferentes módulos elásticos que variam quanto à forma da deformação. O primeiro, denominado Módulo de Young, mensura a resistência que um sólido possui a uma aplicação de pressão linear que cause alterações em seu comprimento. Outra forma de deformação envolve a aplicação de pressão paralela a uma das superfícies da estrutura cristalina sendo que a superfície oposta se mantém fixa e os planos ficam deslocados no espaço por um ângulo Φ . A resistência a esse movimento é denominado de *Shear Modulus*.

Figura 14. Representação do *bulk modulus* em sólidos. Após a aplicação de uma força (F) sobre a estrutura cristalina do sólido ocorre um rearranjo do volume da célula unitária (V) em função da expansão ou contração da mesma (ΔV).



Fonte: O Autor.

Além das alterações de superfície, a elasticidade de sólidos também pode ser relacionada com a alteração do volume da estrutura cristalina através de uma pressão aplicada simultaneamente sobre todas as direções do sólido, denominada pressão isostática. Essa elasticidade, denominada como *bulk modulus* (Figura 14), pode ser positiva ou negativa dependendo da alteração do volume do sólido, sendo definida pela Equação 14 a seguir:¹¹⁵

$$p = \frac{B(V_f - V_i)}{V_i} = B\Delta V \quad (14)$$

Onde: p é a pressão aplicada sobre o sólido;

V_i e V_f são os volumes inicial e final;

B corresponde ao *bulk modulus*.

A Equação 14 demonstra que caso o valor de *bulk modulus* seja positivo o aumento da pressão proporciona uma diminuição do volume do sólido. Caso o volume da célula unitária aumente com a pressão, o valor do *bulk modulus* assume valor negativo conferindo uma instabilidade termodinâmica ao material pela quebra do princípio de Le-Chatelier que define que o aumento da pressão deve ser acompanhado por um decréscimo do volume.¹¹⁰

1.4.6. Propriedades Magnéticas dos Sólidos

Materiais magnéticos são considerados os candidatos ideais para a elucidação de dispositivos spintrônicos devido ao elevado grau de liberdade do spin nesses materiais. O magnetismo é um dos mais antigos e fundamentais problemas científicos não completamente esclarecidos até os dias atuais. Inúmeras teorias são propostas para explicar o comportamento magnético dos materiais. A teoria clássica é uma das mais usuais, sendo caracterizada por propor que todas as substâncias possuem pequenos magnetos que se alinham em determinadas direções em função da vizinhança química. Outra teoria é baseada em domínios, onde um domínio magnético representa uma região com uma magnetização uniforme, separado dos demais domínios por fronteiras bem definidas. Essa teoria permitiu a observação da Temperatura de Curie (T_c) acima da qual os domínios ferromagnéticos se tornam paramagnéticos e o magnetismo desaparece.^{116, 117}

A teoria moderna do magnetismo está baseada na entidade quântica do spin (momento angular do elétron). Entretanto, o critério para formulação correta do ferromagnetismo é complexo devido às interações de acoplamento entre os elétrons. Microscopicamente foi observado que os elétrons com spin paralelo tendem a se evitar espacialmente devido ao Princípio de Exclusão de Pauli (dois elétrons de mesmo spin não podem ocupar o mesmo nível eletrônico) favorecendo um acoplamento antiferromagnético. Dessa forma, observou-se que o magnetismo dos materiais é dependente da ocupação dos orbitais, bem como da movimentação e interação de um elétron com os demais.¹¹⁸

O modelo mais simples para descrevermos o magnetismo, como um efeito geral, foi proposto por Ising e formulado como:

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j \quad (15)$$

Nesse Hamiltoniano, i e j representam os vizinhos próximos e J_{ij} a constante de acoplamento que mede a interação entre os spins (S_i e S_j) dos elétrons desses vizinhos. O acoplamento (J) é de natureza puramente quântica, pois ocorre devido ao recobrimento dos orbitais eletrônicos de diferentes átomos e do Princípio da Exclusão de Pauli. Caso não exista acoplamento entre os momentos magnéticos, os materiais podem ser definidos como paramagnéticos. Entretanto, caso o acoplamento ocorra os elétrons desemparelhados desse material podem assumir um ordenamento ferro ou antiferromagnético. Nos materiais magnéticos convencionais, o magnetismo é oriundo do preenchimento parcial dos orbitais d e

f de metais de transição, sendo possível investigar o acoplamento entre esses elétrons a partir de diferentes modelos, como mostrado abaixo.

1.4.6.1. Acoplamento Direto

Esse tipo de acoplamento ocorre quando há um recobrimento direto entre os orbitais de sítios magnéticos adjacentes. O acoplamento direto é caracterizado por variar em função da distância entre as espécies. A curta distância os elétrons tendem a passar maior parte do tempo entre os átomos originando um acoplamento antiparalelo devido ao Princípio de Exclusão de Pauli. Entretanto, a longas distâncias o recobrimento entre os orbitais é reduzido, induzindo a uma minimização da energia potencial para essa interação. Essa variação ficou conhecida como curva de Bethe-Slater, pela elucidação do comportamento por esses pesquisadores. A representação dessa curva é apresentada na Figura 15a.^{117, 118}

1.4.6.2. Acoplamento Indireto

Nesse caso os elétrons localizados nos orbitais parcialmente ocupados estão separados dos elétrons vizinhos por um átomo ou ligante não-magnético. A força do acoplamento é dependente da quantidade de energia transferida entre os níveis e da repulsão Coloumbiana entre essas partículas. Outra importante característica desse modelo é que os números de oxidação para os cátions magnéticos devem ser iguais ou possuírem diferença igual a 2, para que não haja movimentação entre os níveis. Esse modelo está presente em diversos materiais, como o MnO representado na Figura 15b.^{117, 118}

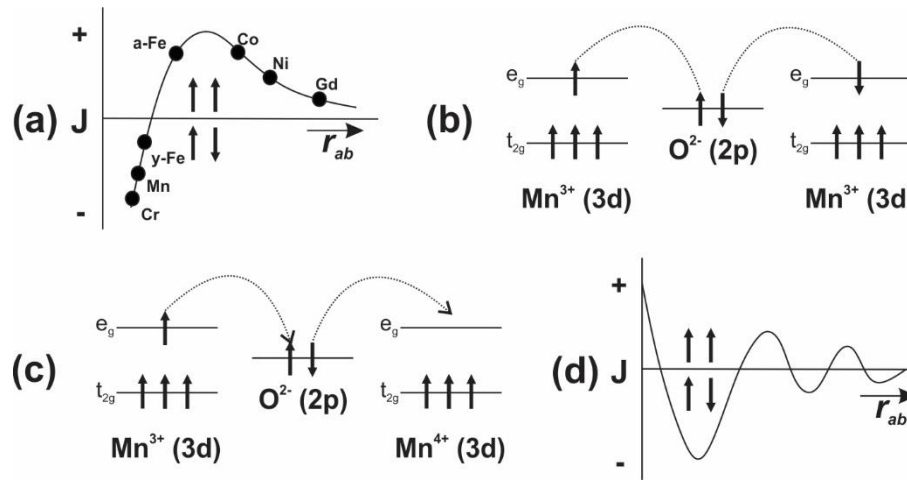
1.4.6.3. Acoplamento Indireto Duplo

Esse acoplamento é bastante similar ao citado anteriormente; entretanto a principal diferença reside na movimentação dos elétrons entre os orbitais. Como os números de oxidação dos metais são diferentes, nesse caso, os elétrons desemparelhados do sítio A podem se deslocar ao sítio B, uma vez que há possibilidade de encontrar níveis desocupados com mesma orientação de spin (Figura 15c).^{117, 118}

1.4.6.4. Acoplamento RKKY

O acoplamento RKKY foi descoberto por Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida (RKKY) e caracterizado como uma interação a longo alcance. Esse tipo de acoplamento é muito comum em metais onde o recobrimento entre os orbitais é mínimo ou nulo, fazendo com que um íon spin polarizado induza um campo sobre os elétrons de condução da vizinhança possibilitando uma influência magnética sobre um segundo íon polarizado (vizinho). Bem como o acoplamento direto, a orientação dos vizinhos é dependente da distância entre esses como demonstrado na Figura 15d. Outra característica importante dessa classe de acoplamentos magnéticos encontra-se sobre a existência de efeitos como Magnetoresistência Gigante e Tunelamento de Spin que podem ser explicados mediante o uso dos Hamiltonianos RKKY.^{117, 118, 119, 120, 121}

Figura 15. Representações dos Modelos de Acoplamento Magnético. (a) Curva Bethe-Slater para o acoplamento direto. (b) Acoplamento indireto entre íons Mn^{3+} mediados por átomos de Oxigênio no MnO . (c) Acoplamento Indireto duplo para o MnO com íons Manganês em diferentes valências mediados por átomos de Oxigênio. (d) Acoplamento RKKY e a variação em função da distância entre os vizinhos.



Fonte: O Autor.

2 OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho tem por objetivo investigar a estrutura cristalina dos materiais FeBO_3 ($B = \text{Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn}$) através de simulações computacionais e analisar as propriedades estruturais, elásticas, eletrônicas e magnéticas desses materiais.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Simular os modelos para os materiais FeBO_3 ($B = \text{Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn}$) na estrutura ilmenita através de cálculos teórico-computacionais baseados na Teoria do Funcional de Densidade.

Avaliar as características estruturais dos diferentes materiais através de Parâmetros de Rede, Volume da Célula Unitária e Distâncias de Ligação.

Avaliar o ordenamento magnético a partir das diferenças de Energia Total entre os modelos Ferro e Antiferromagnético.

Avaliar as propriedades elásticas e a estabilidade termodinâmica através do *bulk modulus*.

Avaliar a estrutura eletrônica mediante a análise de Densidade de Estados (DOS), Estrutura de Bandas, Mapas de Densidade de Carga e Análise Populacional de Mulliken.

3 METODOLOGIA COMPUTACIONAL

Os materiais FeBO_3 ($B = \text{Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn}$) na estrutura ilmenita foram investigados através de simulações computacionais aplicando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) juntamente com o funcional híbrido B3LYP implementados no software CRYSTAL09.¹²² A rede cristalina ilmenita possibilita a construção de sua estrutura de forma periódica possibilitando a aplicação de modelos quânticos para representar suas características e propriedades. Esses resultados, por sua vez, foram comparados com resultados experimentais buscando uma avaliação do método de cálculo empregado.

Os modelos propostos para a investigação dos diferentes materiais na estrutura ilmenita são baseados em dados experimentais para o FeTiO_3 que possui grupo espacial $R\bar{3}$ ($n^\circ 148$) com parâmetros de rede $a = b = 5,0875 \text{ \AA}$ e $c = 14,0827 \text{ \AA}$ e posições espaciais: Fe (0; 0; 0,3536), Ti (0; 0; 0,1446) e O (0,3172; 0,0234; 0,2450).⁵³ Os materiais FeZrO_3 , FeHfO_3 , FeSiO_3 , FeGeO_3 e FeSnO_3 foram propostos com a substituição do cátion Ti por Zr, Hf, Si, Ge e Sn, respectivamente.

Esses modelos requerem além da determinação do nível de teoria e estrutura molecular, a definição do conjunto de funções de base que representam os átomos na estrutura cristalina. Neste trabalho os conjuntos de base utilizados para os átomos de Fe, Ti, Si, Zr e O foram funções gaussianas do tipo Triple-Zeta com Polarização (TZVP).¹²³ Para representar os átomos de Sn e Hf foram utilizadas funções de base do tipo pseudopotencial (Sn_DURAND-21G* e Hf_ECP_411d31G) onde apenas os elétrons de valência são descritos e os elétrons mais internos são tratados como um potencial médio apresentando um menor custo computacional.¹²⁴ Em ambos os casos o potencial efetivo foi calculado por Durand e Barthelat.¹²⁵

Todos os modelos foram otimizados em relação à Energia Total e o critério de convergência escolhido para a otimização do sistema foi de 10^{-8} Hartree com Shrinking definido como 6 que corresponde a 40 pontos k independentes na Zona de Brillouin de acordo com o método Pack-Monkhorst.¹²⁶

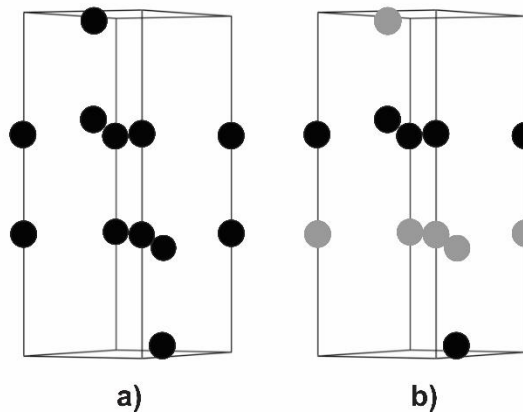
Para representação dos modelos magnéticos utilizou-se a função SPINLOCK que define o número de elétrons desemparelhados pela diferença entre o número de elétrons α e β informados *a priori*, bem como a função ATOMSPIN que define a orientação (*up* ou *down*) do momento magnético local. Dessa forma, para representarmos o modelo Ferromagnético (FM) fez-se uso da célula unitária primitiva que contém 2 átomos de Ferro, orientando os spins desses átomos de forma paralela no eixo c , como mostrado na Figura 16a. Nesse

modelo, o número de elétrons desemparelhados em cada átomo de Ferro ($3d^6$) é 4; realizando a soma para os 2 átomos de Fe da célula unitária existe um total de $\alpha - \beta = 8$. Para o modelo antiferromagnético (AFM) foi proposto a expansão da célula unitária primitiva para célula unitária convencional que contém 6 átomos não equivalentes de Ferro. Essa expansão é baseada em uma combinação linear dos vetores de rede utilizados para descrever a célula primitiva (matriz P), de forma que os vetores de translação da célula convencional (matriz C) sejam definidos em termos dos vetores primitivos a partir da multiplicação da matriz P por uma matriz expansão (e), como representado pelo esquema abaixo. Nesse trabalho a matriz expansão é descrita a partir dos vetores $e_{11} = e_{13} = e_{22} = e_{23} = e_{33} = 1$; $e_{12} = e_{31} = 0$; $e_{21} = e_{32} = -1$.¹²⁷

$$\begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & P_{13} \\ P_{21} & P_{22} & P_{23} \\ P_{31} & P_{32} & P_{33} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} e_{11} & e_{12} & e_{13} \\ e_{21} & e_{22} & e_{23} \\ e_{31} & e_{32} & e_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} \end{pmatrix}$$

Para esse modelo, Figura 16b, os planos de átomos de Fe com orientação *up* são intercalados entre as camadas com orientação *down*, anulando a diferença entre os elétrons α e β . É importante salientar que o modelo AFM foi baseado na estrutura otimizada para o modelo FM sem relaxação (cálculo pontual para a Energia Total), visando reduzir o custo computacional, uma vez que a expansão da célula unitária e orientação antiparalela dos spins induzem uma redução da simetria e um aumento no número de integrais bieletrônicas. Para definir a ordenação preferida (ferro ou antiferromagnético) realizou-se a subtração da energia entre os modelos (AFM - FM), sendo que o valor positivo indica a estabilidade do estado FM; enquanto que, o valor negativo sugere a estabilidade do estado AFM.

Figura 16. Modelos da orientação de spins das células unitárias da estrutura ilmenita para os modelos FeBO_3 considerando apenas os átomos de Ferro. (a) Estado FM e (b) Estado AFM. As cores preta e cinza representam as configurações *up* e *down* respectivamente.



A partir do objetivo de investigar o comportamento elástico dos diferentes materiais foi realizada a simulação do *bulk modulus* para os materiais FeBO_3 através da análise da variação da Energia Total em função da compressão e expansão da célula unitária para obter a chamada Equação de Estado (*Equation of State* - EOS). A rotina automática para cálculos dos dados está implementada no software CRYSTAL09. Nessa rotina, é realizada uma construção automática entre o volume constante da célula unitária (V) e a Energia Total (E), aplicando em cada volume uma relaxação total do modelo. A partir desses resultados, o valor de *bulk modulus* foi baseado na Equação de Estado de Birch-Murnaghan (Equação 16), a qual representa um comportamento isotérmico de terceira ordem; tal procedimento foi realizado através de uma minimização polinomial de terceira ordem.^{127, 128} Esclarecemos que a Energia Total do modelo (E) pode ser aproximada termodinamicamente como a Energia Interna Total (U) da Equação 16 devido às aproximações de $T = 0 \text{ K}$ e $P = 0 \text{ Pa}$ utilizadas nas simulações.

$$U(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] + U_0 \quad (16)$$

Onde: $U(V)$ é a Energia Interna Total;

U_0 a Energia Interna Total para o estado fundamental

V o volume da célula unitária;

V_0 o volume da célula unitária do estado fundamental;

B_0 o *bulk modulus* com derivada B'_0 ;

Para a análise das propriedades eletrônicas do sistema investigou-se os resultados de Densidade de Estados (DOS), Estrutura de Bandas (EB), Mapas de Densidade de Carga e Análise Populacional de Mulliken. Todas essas análises foram obtidas a partir da análise da função de onda otimizada para cada modelo.

As simulações computacionais foram realizadas no Cluster do Grupo de Simulação Química (GSQ) da UEPG formado por sete computadores quadri-core AMD Phenon de Sistema Operacional Ubuntu Linux, 40 GB de RAM e 3,5 TB de espaço de armazenamento de dados e dois computadores octa-core AMD FX8150, 32 GB de RAM e 4 TB de espaço para armazenamento de dados. Além disso, utilizou-se o sistema HPC, fabricado pela SGI, de sistema operacional Linux com distribuição SUSEserver11.0, composta por cinco nós de processamento e quarenta núcleos, 120 GB de RAM e 4 TB de espaço para armazenamento de dados.

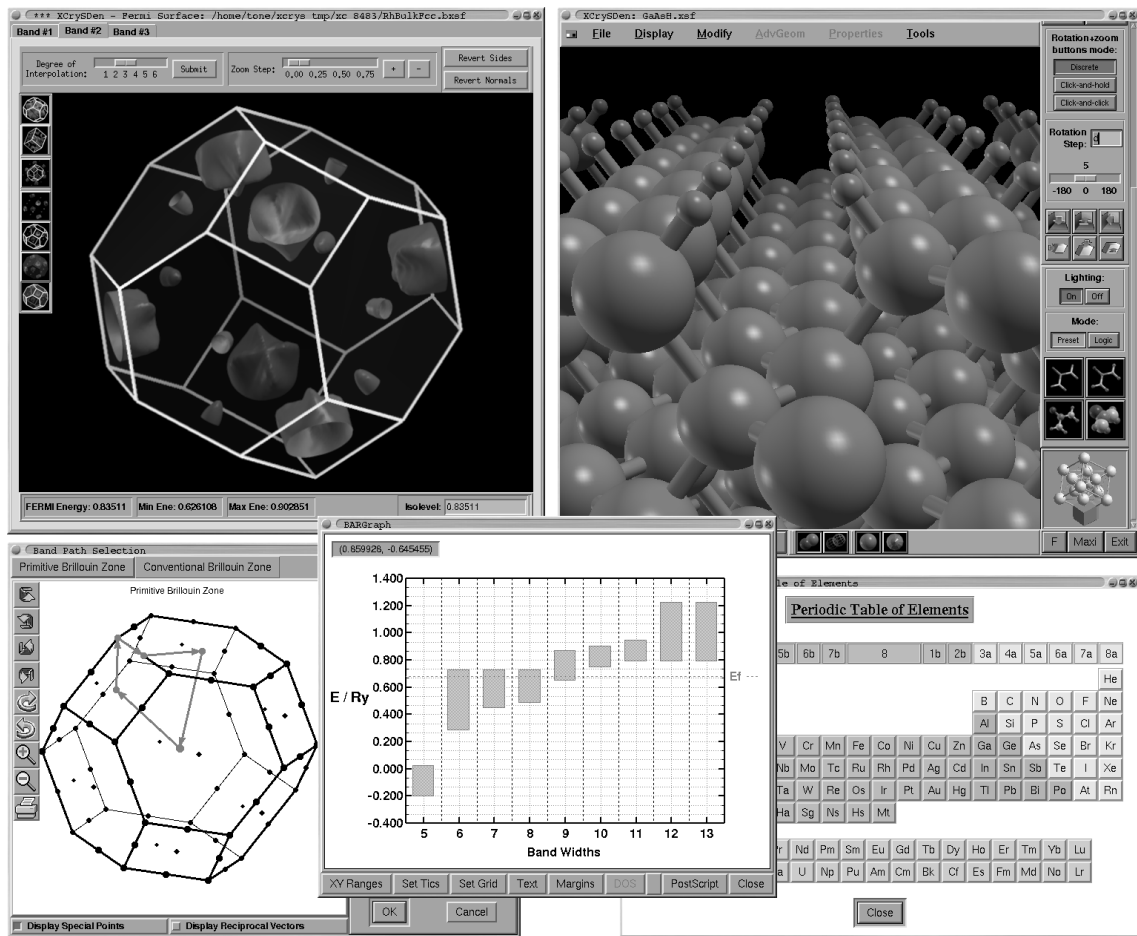
3.1. PROGRAMAS E FERRAMENTAS DE VISUALIZAÇÃO

Para o desenvolvimento desse trabalho foram utilizados dois programas. O pacote CRYSTAL09,¹²² do qual a licença foi adquirida pelo orientador deste trabalho, para realizar as simulações dos modelos; e o pacote gráfico de licença pública geral XcrySDen utilizada para análise de resultados de EB, Mapas de Densidade de Carga, análise estrutural e obtenção de imagens dos modelos.¹²⁹ É importante salientar que todos os programas são processados em sistema operacional Linux.

O programa CRYSTAL é um dos principais programas utilizados para o estudo de sólidos cristalinos, apresentando 8 versões, sendo a atual denominada CRYSTAL14. Este programa possibilita o estudo da estrutura eletrônica de sólidos em nível Hartree-Fock e DFT, possibilitando o uso de diferentes funcionais e conjuntos de base para melhor representar o material de interesse. Dentre as suas principais características estão as simulações referentes às propriedades estruturais, eletrônicas, dielétricas, vibracionais, magnéticas e elásticas, tornando-o um programa muito versátil na representação de sistemas periódicos.

O programa XCrySDen foi desenvolvido inicialmente em 1996 buscando suprir a demanda de um software capaz de representar a estrutura cristalina de sólidos possibilitando, assim, o melhor estudo e visualização espacial em materiais. Além das funções de visualização que este programa pode oferecer (Figura 17), o XCrySDen apresenta ferramentas para análise de propriedades ópticas e eletrônicas (EB e DOS) assim como mapas de contorno para representar a distribuição da densidade eletrônica na estrutura cristalina.¹²⁹

Figura 17. Exemplos de imagens gráficas e de resultados teóricos obtidos a partir do pacote gráfico XCrySDen.



Fonte: O Autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. PARÂMETROS ESTRUTURAIS

Nessa seção apresentamos os resultados teóricos para as modificações estruturais nos sistemas cristalinos a partir dos parâmetros de rede e distâncias de ligação para os materiais FeBO_3 . O objetivo é discutir as possíveis expansões ou contrações da célula unitária em função dos átomos do sítio B da estrutura ilmenita, $B = \text{Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn}$. Em geral, tais modificações representam o novo equilíbrio entre as forças atrativas e repulsivas dentro do sólido proporcionando uma nova distribuição da densidade eletrônica e, conseqüentemente, alteração das propriedades desses materiais. Experimentalmente, essas propriedades são largamente investigadas e mostram-se fundamentais para o desenvolvimento ou design de novos materiais.

A partir da simulação dos modelos para os materiais FeBO_3 ($B = \text{Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn}$) são apresentados os resultados de parâmetros de rede e distâncias de ligação, mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados Teóricos e Experimentais para os parâmetros estruturais e distância de ligação para os materiais FeBO_3 ($B = \text{Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn}$). As ligações entre os átomos (Fe e B) com o oxigênio nos planos axial e equatorial são representados como $\text{Fe-O}_{ax.}$, $\text{Fe-O}_{eq.}$, $\text{B-O}_{ax.}$ e $\text{B-O}_{eq.}$, respectivamente. $R_{iônico}$ corresponde ao raio iônico para os cátions no sítio B.

Modelos	Parâmetros de Rede (Å)		V (Å ³)	Distâncias de Ligações M-O (Å)				$R_{iônico}$ (Å)
	$a = b$	c		$\text{Fe-O}_{ax.}$	$\text{Fe-O}_{eq.}$	$\text{B-O}_{ax.}$	$\text{B-O}_{eq.}$	
FeZrO_3	5,453	14,242	366,686	2,216	2,152	2,223	2,057	0,72
FeHfO_3	5,414	14,158	359,400	2,244	2,139	2,162	2,046	0,71
FeSnO_3	5,275	14,437	347,918	2,263	2,115	2,193	2,017	0,69
FeTiO_3	5,093	14,226	319,608	2,180	2,100	2,120	1,860	0,61
FeGeO_3	5,013	14,227	309,610	2,243	2,075	1,978	1,882	0,53
FeSiO_3	4,762	14,191	278,668	2,237	2,065	1,842	1,769	0,40
Exp.*	5,087	14,083	316,076	2,200	2,080	2,090	1,870	-

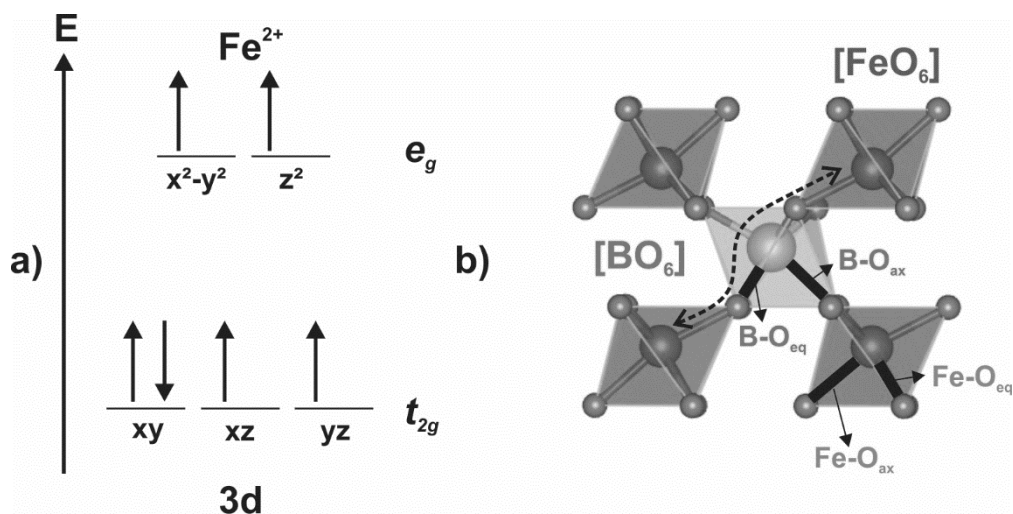
Nota: Exp.* refere-se aos resultados experimentais obtidos por (Wechsler; Prewitt, 1984) para o FeTiO_3 . Fonte: O Autor.

Observou-se que os parâmetros de rede obtidos para o FeTiO_3 estão em concordância com os resultados experimentais e apresentam desvios similares aos obtidos em outros trabalhos teóricos.⁷² Os resultados de distância de ligação evidenciam que os clusters

octaédricos FeO_6 e TiO_6 estão distorcidos, uma vez que apresentam distâncias de ligação diferentes entre os planos axiais e equatoriais. Essas distorções podem ser explicadas pelo efeito Jahn-Teller da distribuição parcial dos orbitais 3d do átomo de Fe^{2+} ($3d^6$), como mostrado na Figura 18. A partir dos conceitos desenvolvidos pela teoria do campo cristalino,¹³⁰ quando os orbitais d de um átomo interagem com ligantes gerando uma geometria de octaedro, as energias dos orbitais d são perturbadas perdendo sua degenerescência energética inicial. A notação utilizada para reclassificar essa nova distribuição de orbitais é denominada como nível t_{2g} , direcionado aos planos xy, xz e yz; sendo que, a aproximação entre esses orbitais t_{2g} do metal e do ligante é mais efetiva; portanto, reduzindo a sua energia de interação. Entretanto, os orbitais $3d_{x^2-y^2}$ e $3d_{z^2}$ são denominados de nível e_g , o qual é mais desestabilizado em relação aos ligantes devido ao menor recobrimento entre esses orbitais do metal e os orbitais do ligante.

Para o cluster FeO_6 , o átomo de Fe^{2+} possui 6 elétrons em seu orbital 3d proporcionando uma configuração de “spin alto”, ou seja, um preenchimento desemparelhado assimétrico dos níveis t_{2g} resultando em estabilização para os orbitais 3d não orientados na direção z; essa direção é responsável pelo alongamento das ligações no plano axial. Em relação aos octaedros TiO_6 observa-se que a distorção decorrente do octaedro FeO_6 é propagada ao longo da estrutura cristalina proporcionando um alongamento desse cluster na direção z. Tal comportamento não é esperado porque o átomo de Ti^{4+} não possui elétrons em seu orbital 3d, impossibilitando a existência de distorções do tipo Jahn-Teller. Esse efeito perturbativo que ocorre entre diferentes clusters, similar a uma propagação na rede cristalina, é associado à existência da conexão intermetálica Fe-O-Ti-O-Fe entre essas unidades, como mostrado na Figura 18b. Tal conexão é oriunda da distribuição alternada de cátions A e B na estrutura cristalina R-3 ao longo da direção [001], permitindo a conexão entre as unidades FeO_6 e TiO_6 através dos átomos de oxigênio compartilhados nas ligações das duas entidades. Essa justificativa pode ser expandida para os demais materiais FeBO_3 apresentados nesta dissertação, pois, todos os cátions do sítio B possuem orbitais d vazios ou completamente preenchidos, tornando o Fe^{2+} o único responsável pela origem da distorção Jahn-Teller em toda rede cristalina.

Figura 18. Descrição dos níveis de energia e estrutura para os cluster FeO_6 e BO_6 na ilmenita. (a) Representação energética dos orbitais atômicos 3d para o átomo de Fe^{2+} ($3d^6$) em um sítio octaédrico. (b) Representação da conexão intermetálica entre os clusters FeO_6 e BO_6 ($B = \text{Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn}$). M-O_{ax} e M-O_{eq} representam as ligações nos planos axial e equatorial. A linha tracejada representa a conexão intermetálica Fe-O-B-O-Fe .



Fonte: O Autor.

Em relação aos demais modelos propostos observou-se que ocorreu uma expansão das células unitárias para os materiais FeZrO_3 , FeHfO_3 , FeGeO_3 e FeSnO_3 e contração da célula unitária para o material FeSiO_3 em relação ao material FeTiO_3 . Esses resultados estão em concordância com a diferença entre os raios iônicos para os cátions B , $\text{Si}^{4+} < \text{Ge}^{4+} < \text{Ti}^{4+} < \text{Sn}^{4+} < \text{Hf}^{4+} < \text{Zr}^{4+}$, sendo que o átomo de Si possui menor raio iônico e o átomo de Zr é o metal com maior raio iônico. Assim como para o volume da célula unitária, as distâncias de ligação dos octaedros BO_6 apresentaram aumento em função do raio iônico do metal central conforme a sequência $\text{Si-O} < \text{Ge-O} < \text{Ti-O} < \text{Sn-O} < \text{Hf-O} < \text{Zr-O}$. Esse resultado ocorre devido ao aumento do número atômico do átomo central fazendo com que os orbitais de valência sobrepostos aumentem a distância entre os núcleos. É importante observar que, devido as conexões intermetálicas dos octaedros FeO_6 e BO_6 , as distâncias de ligação da entidade FeO_6 são perturbadas em diferentes planos (axial e equatorial), uma vez que esses octaedros compartilham suas fronteiras através da conexão intermetálica fazendo com que o efeito da substituição do cátion B seja distribuído sobre toda a estrutura do material, como previamente discutido e apresentado acima.

4.2. PROPRIEDADES ELÁSTICAS

Nos últimos anos, uma grande variedade de novos materiais tem sido descoberta, principalmente, devido ao avanço no desenvolvimento de métodos de síntese. Dentre esses materiais emergentes são exemplos, os quasicristais, materiais nanoestruturados, supercondutores, compósitos, derivados de carbono (nanotubos, grafeno), entre outros. Todavia, o comportamento mecânico tanto quanto a estabilidade termodinâmica em condições de Pressão e Temperatura diferentes das condições ambiente de muitos desses materiais, não está completamente entendido. O esclarecimento desse comportamento é extremamente útil para os estudos envolvendo superfícies, filmes finos e técnicas de síntese com pressão elevada.¹³¹

As propriedades mecânicas de um sistema sólido geralmente estão relacionadas com as constantes elásticas desse material que esclarecem e fornecem modos elásticos diversos, como apresentado na seção 1.4.5. As propriedades elásticas desempenham um papel importante na determinação da resistência de um determinado material, além de elucidar a resposta de um sólido a forças externas, como a pressão. Recentemente, inúmeros trabalhos teóricos reportam a análise do comportamento elástico de diversos materiais, voltando-se principalmente para os efeitos da pressão sobre a estrutura eletrônica dos materiais.

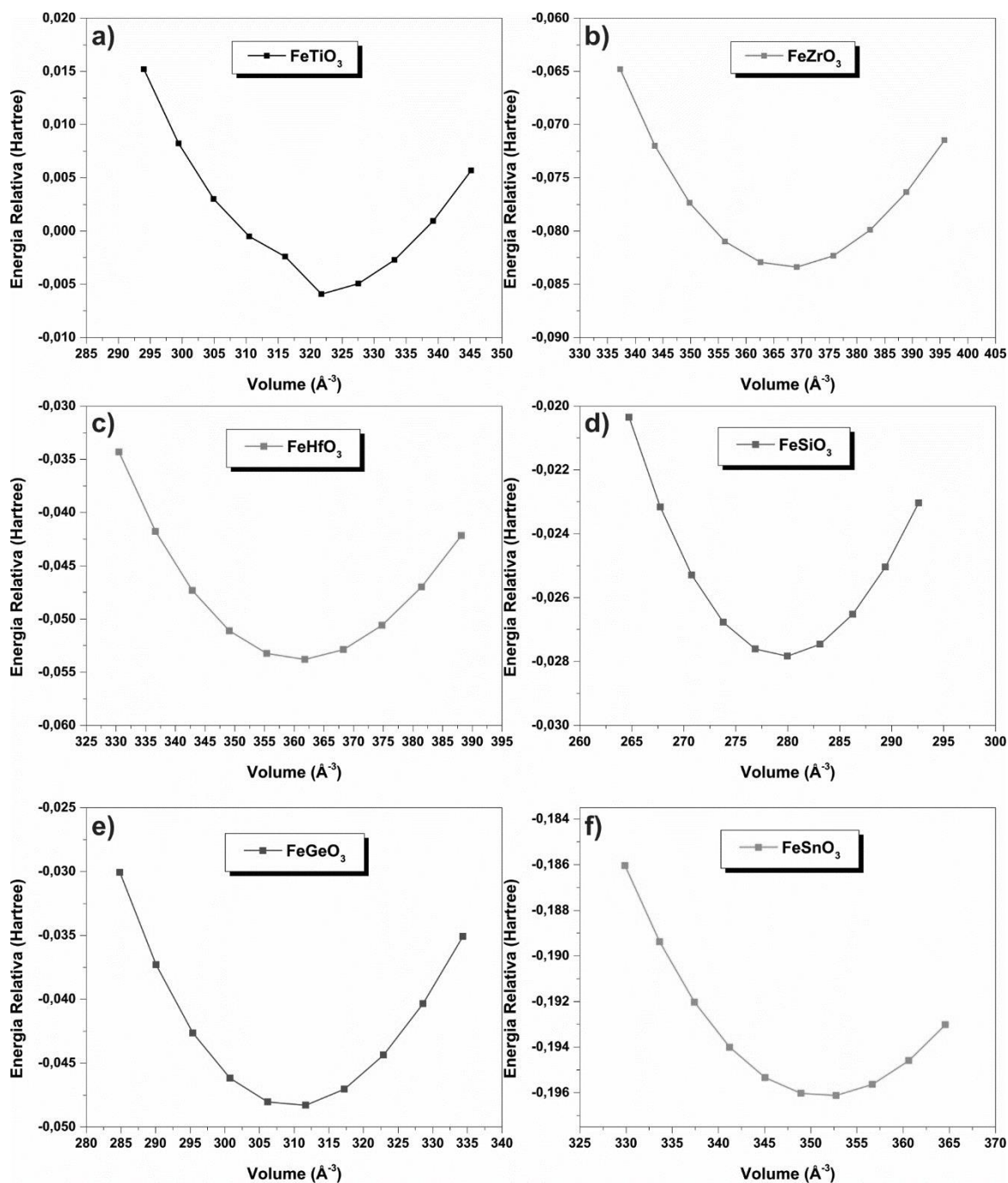
Neste trabalho, o comportamento elástico será utilizado para a análise do *bulk modulus* dos materiais FeBO_3 ($B = \text{Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn}$). O *bulk modulus* é definido como a resistência de um material a aplicação da pressão hidrostática e pode ser calculada através da relação Energia-Volume (EOS) e adaptada à uma Equação de Estado, em particular, a Equação de Estado de Birch-Murnaghan (Equação 16).¹²⁸ O conceito de *bulk modulus* também pode ser expandido para tratar da estabilidade termodinâmica de sólidos a partir do conceito de deformação das estruturas cristalinas. Entretanto, tal condição é válida apenas quando o limite da estabilidade é satisfeito. Esse limite corresponde ao requerimento físico que a deformação elástica deve ser positiva, ou seja, o volume deve diminuir com aumento da pressão, já que um comportamento negativo contradiz o Princípio de Le Chatelier.¹³² Essa interpretação é baseada no modelo físico de deformação que considera apenas estados termodinâmicos requeridos para o sistema de interesse.

Ampliando esse conceito, nós propomos que o *bulk modulus* pode ser integrado como um conceito real de instabilidade termodinâmica dentro de uma mesma classe cristalina, onde o valor positivo indica estabilidade estrutural; enquanto que, o valor negativo sugere uma instabilidade estrutural. Essa interpretação está baseada no conceito de deformação de

sólidos que pode ser intrinsicamente associado à natureza química do sólido através da influência de forças atrativas e repulsivas sobre a ligação química e, posteriormente, sobre a estrutura cristalina. Assim, a modificação dos cátions B na estrutura ilmenita, proposta nesse trabalho, modifica proporcionalmente o equilíbrio entre tais forças modificando as ligações químicas do material e, conseqüentemente, a estabilidade de tais estruturas cristalinas pode ser investigada através do *bulk modulus*.

A avaliação do *bulk modulus* é feita a partir da variação do volume da célula unitária em função da Energia Total como apresentado na Figura 19.

Figura 19. Curvas de Energia vs. Volume para os materiais a) FeTiO_3 , b) FeZrO_3 , c) FeHfO_3 , d) FeSiO_3 , e) FeGeO_3 e f) FeSnO_3 .



Fonte: O Autor.

Após a obtenção dessas curvas é possível minimizá-las utilizando a Equação de estado isotérmica de 3º ordem desenvolvida por Birch-Murnaghan para obter a *bulk modulus* e sua primeira derivada. Os resultados obtidos através desse processo estão apresentados na Tabela 2. Para o material FeTiO_3 , os resultados se mostraram em concordância com os resultados experimentais com desvio superior de aproximadamente 3%. Em comparação aos resultados obtidos por Wilson e colaboradores (2005) utilizando conjunto de base diferente

para os átomos de Fe, Ti e O (172 GPa) os desvios obtidos são similares, mas o valor calculado é maior do que o experimental, provando que a mudança do conjunto de bases influencia diretamente na precisão dos cálculos elásticos de materiais sólidos. Em relação aos demais materiais, não foram publicados resultados experimentais na literatura até o presente momento. O *bulk modulus* é uma entidade termodinâmica que se altera em função da densidade relativa dos sólidos (ρ). Os resultados obtidos mostram que para a classe de materiais investigados esse comportamento é decrescente em função do aumento da densidade, ou seja, materiais com baixa densidade (FeTiO_3 e FeSiO_3) possuem maiores valores de *bulk modulus* do que materiais altamente densos como FeSnO_3 e FeHfO_3 .

Tabela 2. Resultados Teóricos e Experimentais para a Densidade (g.cm^{-3}) e *bulk modulus* (GPa) dos materiais FeBO_3 ($B = \text{Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn}$).

<i>Modelos</i>	<i>Bulk modulus (GPa)</i>		<i>Densidade</i> (g cm^{-3})
	<i>Teórico</i>	<i>Experimental*</i>	
FeHfO_3	-142,94	-	7,869
FeSnO_3	-731,76	-	6,410
FeGeO_3	32,86	-	5,723
FeZrO_3	12,380	-	5,266
FeTiO_3	183,24	177	4,733
FeSiO_3	43,70	-	4,716

Nota: Experimental refere-se ao resultado obtido por Wechsler e Prewitt (1984) para o FeTiO_3 . Fonte: O Autor.

Para explicarmos esse comportamento tratamos a aplicação de pressão hidrostática sobre a célula unitária dos diferentes materiais como um processo de transição de fase entre os estados com diferentes volumes. Nesse modelo, o Princípio de Le Chatelier prediz que:

“a transição entre os estados de baixa e alta pressão deve envolver uma diminuição do volume, tornando os sólidos mais densos e ordenados, com os íons em maiores números de coordenação”.¹¹⁰

Dessa forma, materiais sólidos com baixa densidade tendem a possuir maiores valores de *bulk modulus*, uma vez que podem ser comprimidos a estados mais densos e ordenados com maior facilidade. Já para os materiais altamente densos espera-se um

comportamento contrário (menor valor do *bulk modulus*), pois, tais estados dificilmente suportam um aumento da sua densidade e número de coordenação.

Os desvios observados a partir dos resultados apresentados na Tabela 2 podem ser explicados a partir da análise estrutural dos diferentes materiais. Para o FeSiO_3 o menor valor de *bulk modulus* em relação ao FeTiO_3 , mesmo com menor densidade, pode ser interpretado a partir da diferença entre os raios iônicos dos cátions B (Ti^{4+} e Si^{4+}) de forma que o menor raio iônico para o cátion Si^{4+} resulte em um encurtamento das ligações do octaedro SiO_6 que se torna mais regular ($\text{Si-O}_{\text{ax}} \approx \text{Si-O}_{\text{eq}}$, ver Tabela 1) tendendo a uma maior estabilidade com número de coordenação em 6 em relação ao octaedro TiO_6 . Com o aumento da pressão no sistema o número de coordenação para os cátions Fe^{2+} e Si^{4+} deve aumentar, ocasionando instabilidade estrutural sobre o octaedro SiO_6 em estruturas cristalinas mais densas. Essa característica estrutural do octaedro SiO_6 reduz as opções de transição de fase do material FeSiO_3 e, conseqüentemente, a capacidade desse material em suportar altas pressões, como demonstrado pelo valor de *bulk modulus*. O mesmo comportamento é observado quando os resultados obtidos para os materiais FeGeO_3 e FeZrO_3 são comparados. Entretanto, nesse caso o elevado raio iônico do cátion Zr^{4+} resulta em uma redução da estabilidade da estrutura ilmenita, mesmo com uma densidade diminuída em relação ao FeGeO_3 , uma vez que os octaedros ZrO_6 se tornam muito volumosos em comparação ao FeO_6 em concordância com o comportamento previsto pelo fator de tolerância dos materiais ilmenita.

Os resultados da Tabela 2 evidenciam que FeHfO_3 e FeSnO_3 possuem valores negativos para o *bulk modulus*. Esses resultados são explicados pela elevada densidade desses materiais que impossibilita a compressão para estados mais densos e com elevado número de coordenação. Como discutido no texto acima, o *bulk modulus* pode ser utilizado como um critério de estabilidade termodinâmica e, portanto, FeHfO_3 e FeSnO_3 são instáveis em condições teóricas de equilíbrio ($T = 0 \text{ K}$ e $P = 0 \text{ Pa}$). Recentemente, Zhu e colaboradores investigaram o efeito da substituição do cátion A em ilmenitas do tipo ASnO_3 e a estabilidade desses materiais em relação aos óxidos simples usados nos métodos usuais de síntese.⁸² A partir dos resultados obtidos por esses pesquisadores observou-se que o diagrama de fases teórico para o FeSnO_3 não apresenta região definida para a estabilidade dessa fase e, conseqüentemente, os óxidos simples baseados nos metais (Fe e Sn) são preferidos, em concordância com o valor negativo de *bulk modulus* encontrado nesse trabalho. Além disso, tais resultados comprovam que o *bulk modulus* pode ser utilizado como um critério de instabilidade termodinâmica quando utilizado para comparar diferentes materiais em uma mesma estrutura cristalina.

Essa condição de instabilidade torna difícil a síntese desses materiais através dos métodos convencionais. Entretanto, recentes estudos mostram que materiais com estrutura ilmenita e instáveis sob condições teóricas de equilíbrio ($T = 0 \text{ K}$ e $P = 0 \text{ Pa}$), como ZnSnO_3 , podem ser sintetizados através de métodos mais complexos que envolvem altas temperaturas e crescimentos de filmes finos, ou até mesmo sob altas pressões na fase polar $R3c$ (LiNbO_3) com características estruturais muito similares a ilmenita.^{64, 133, 134} Essas evidências abrem a possibilidade da ampliação das investigações aqui apresentadas para que o comportamento estrutural dos diferentes polimorfos dos materiais FeHfO_3 e FeSnO_3 sejam devidamente descritos e suas propriedades elucidadas.

4.3. PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

Assim como para as propriedades estruturais e a estabilidade termodinâmica, o entendimento da estrutura eletrônica dos materiais é um ponto fundamental na descoberta de novos materiais multifuncionais. O esclarecimento de comportamentos como transporte de carga, *band-gap*, polarização e outros, são importantes ferramentas para elucidação da real capacidade dos materiais para certas aplicações tecnológicas, tornando possível a aceleração do custoso processo de produção. Nesse trabalho, mais especificamente nessa seção, trataremos as propriedades eletrônicas dos materiais FeBO_3 ($B = \text{Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn}$) a partir das análises de Densidade de Estados (DOS), Estrutura de Banda (EB), Análise Populacional de Mulliken e Mapas de Densidade de Carga.

4.3.1. Análise Populacional de Mulliken

Em um primeiro momento, investigamos as propriedades eletrônicas dos materiais propostos a partir da descrição da densidade eletrônica ao redor dos núcleos, assim como a sobreposição (recobrimento) entre essas densidades para formação das ligações químicas nos diferentes clusters FeO_6 e BO_6 . Para esse fim utilizou-se a Análise Populacional de Mulliken. Essa metodologia permite avaliar a distribuição dos elétrons mediante a combinação dos orbitais atômicos, descritos pelo conjunto de base, para formação dos orbitais moleculares e da matriz densidade utilizada para descrever o comportamento da densidade eletrônica ao longo da estrutura cristalina. É importante salientar que tais resultados de cargas são arbitrários e fortemente dependentes do conjunto de base utilizado e, portanto, representam qualitativamente a densidade eletrônica do sistema de interesse. Esses resultados estão apresentados na Tabela 3 que dimensiona as cargas totais e os spins eletrônicos ao redor do núcleo atômico.

Nessa metodologia, as cargas totais são obtidas a partir da análise da função de onda voltada para os conjuntos de base e populações de recobrimento para todos os possíveis pares de conjuntos de base (ligação química). Como todas as funções de base estão centradas sobre os átomos, a soma da população bruta ($\alpha + \beta$) para todos os átomos X de uma molécula iguala-se ao número total de elétrons que esses átomos possuem. Dessa forma, a carga atômica de um átomo X pode ser calculada pela diferença entre o seu número atômico Z e o número de elétrons que esse átomo possui na molécula (N). Por exemplo, a função de onda otimizada para o FeTiO_3 indica que os átomos de Fe, Ti e O possuem 25,160, 19,920 e 8,970

elétrons, respectivamente. A partir da relação entre esses valores e o número atômico dos átomos de Fe, Ti e O (26, 22 e 8, respectivamente) as cargas atômicas totais são calculadas como 0,840, 2,080 e -0,970, respectivamente, como mostrado na Tabela 3. Essa análise também pode ser realizada parcialmente em função do número de elétrons desemparelhados do sistema, fornecendo os valores de spin eletrônico. Nesse caso, os recobrimentos entre as conjuntos de base na função de onda otimizada são analisados a partir da diferença entre as densidades de spin alfa ($\uparrow$) e beta ($\downarrow$) que corresponde a densidade de spin desemparelhada localizada sobre um átomo.¹³⁵

Tabela 3. Resultados Teóricos referentes a Análise Populacional de Mulliken para os materiais FeBO_3 ($B = \text{Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn}$).

<i>Modelos</i>	<i>Cargas Totais (e)</i>			<i>Spin</i>		
	<i>Fe</i>	<i>B</i>	<i>O</i>	<i>Fe</i>	<i>B</i>	<i>O</i>
FeTiO_3	0,840	2,080	-0,970	3,810	0,011	0,061
FeZrO_3	0,906	2,962	-1,289	3,805	0,030	0,055
FeHfO_3	0,878	2,810	-1,230	3,824	0,020	0,052
FeSiO_3	0,765	2,245	-1,003	3,780	0,003	0,073
FeGeO_3	0,794	2,284	-1,214	3,761	0,010	0,076
FeSnO_3	0,812	2,652	-1,155	3,825	-0,018	0,064

Fonte: O Autor.

Os resultados para as cargas totais (Tabela 3) mostram que as cargas obtidas para os íons não estão em concordância com a indicação de cátions para os átomos Fe e B e ânion para os átomos de oxigênio. Todavia, é possível observar que a carga do íon Fe é pouco influenciada pela mudança de cátion no sítio B da ilmenita; assim, as cargas para os cátions B ($B = \text{Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn}$) são aumentadas na ordem: $\text{Ti} < \text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn} < \text{Hf} < \text{Zr}$. As cargas atômicas totais para os átomos de oxigênio seguem a ordem observada para os cátions B indicando que as ligações B-O têm a tendência de serem mais iônicas do que as ligações Fe-O.

Em relação aos resultados de spin eletrônico (Tabela 3) observa-se concordância com as distribuições eletrônicas características para os átomos de todos os materiais. Para o átomo de Fe^{2+} , com configuração eletrônica d^6 , são esperados 4 elétrons desemparelhados e, portanto, os resultados obtidos mostraram concordância para todos os materiais investigados. Em relação aos cátions B (Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn) e o ânion oxigênio é esperado que todos os elétrons estejam emparelhados resultando em uma distribuição de spin emparelhado gerando

o valor zero. Essa expectativa foi confirmada pelos resultados da Tabela 3, os quais estão próximos a esses valores. A partir de modelos de representação de distribuição de spins, é possível afirmar que a resultante da combinação de todos os spins sugere um estado de spin alto para os diferentes materiais.

Nas análises envolvendo o recobrimento das ligações (recobrimento), os sinais positivos indicam que o recobrimento é efetivo para a formação da ligação química, ou seja, entre os orbitais envolvidos na ligação deve existir uma sobreposição efetiva dos orbitais resultando em uma interação construtiva das funções de onda. Em contrapartida, os sinais negativos indicam que a sobreposição dos orbitais ocorre através de uma interação destrutiva desfavorecendo a formação da ligação química. Para investigar como a densidade eletrônica está distribuída nas ligações químicas Fe-O e B-O em diferentes direções (axial e equatorial), analisou-se o recobrimento (recobrimento) entre os elétrons α e β na direção do eixo das ligações. Nesse estudo os elétrons são tratados conforme seu emparelhamento, sendo divididos em emparelhados ou totais ($\alpha + \beta$ – Tabela 4) e desemparelhados ($\alpha - \beta$ – Tabela 5).

A Tabela 4 contém os recobrimentos para as ligações Fe-O e B-O ($B = \text{Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn}$) nos planos axiais e equatoriais dos octaedros FeO_6 e BO_6 , respectivamente, utilizando todos os elétrons do sistema ($\alpha + \beta$).

Tabela 4. Resultados Teóricos para o recobrimento das ligações Fe-O e B-O dos materiais FeBO_3 ($B = \text{Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn}$) envolvendo os elétrons $\alpha + \beta$. M-Oax. e M-Oeq. representam as ligações dos metais (Fe e B) com o oxigênio nos planos axial e equatorial, respectivamente.

<i>Modelos</i>	<i>Recobrimento das Ligações M-O</i>			
	<i>(e)</i>			
	$\alpha + \beta$			
	<i>Fe-O_{ax.}</i>	<i>Fe-O_{eq.}</i>	<i>B-O_{ax.}</i>	<i>B-O_{eq.}</i>
FeTiO ₃	0,018	0,001	0,019	0,061
FeZrO ₃	0,012	0,037	0,030	0,040
FeHfO ₃	-0,003	-0,019	0,006	0,014
FeSiO ₃	-0,011	-0,017	0,145	0,194
FeGeO ₃	-0,007	0,023	0,207	0,140
FeSnO ₃	-0,003	0,010	0,071	0,146

Fonte: O Autor.

De modo geral, podemos observar que as ligações B-O nas diferentes direções são favorecidas, uma vez que apresentam resultados positivos para o recobrimento. Em particular,

as ligações para os materiais FeSiO_3 , FeGeO_3 e FeSnO_3 apresentam os maiores valores de recobrimento devido a maior eletronegatividade de Mulliken para esses metais ($\text{Si} = 1,916 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\text{Ge} = 1,994 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $\text{Sn} = 1,824 \text{ kJ.mol}^{-1}$) em comparação ao Titânio ($1,38 \text{ kJ.mol}^{-1}$), Zircônio ($1,32 \text{ kJ.mol}^{-1}$) e Háfênio ($1,16 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Os resultados obtidos para as ligações Fe-O confirmam a presença da conexão intermetálica mediada pelos átomos de oxigênio, sendo que, os resultados de recobrimento observados para as ligações B-O acompanham, em geral, os resultados obtidos para as ligações Fe-O (Tabela 4), isto é, alterações nas ligações B-O ($B = \text{Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn}$) influenciam as ligações Fe-O em diferentes direções. Em relação aos materiais FeSiO_3 , FeGeO_3 e FeSnO_3 , os centros metálicos (B) possuem eletronegatividades maiores comparadas ao do átomo de Fe e, conseqüentemente, as ligações B-O para esses materiais são mais covalentes do que a ligação Fe-O que assume caráter antiligante, resultando na desestabilização da estrutura. Esse efeito também é observado para o FeHfO_3 e, nesse caso, é evidenciado o efeito da eletronegatividade dos cátions B sobre a estabilidade de materiais com estrutura ilmenita, conforme previsto na literatura.¹² Nesse caso em específico, a diferença de raios iônicos entre os cátions Zr^{4+} e Hf^{4+} é muito pouco pronunciada, resultando em aumento do caráter iônico da ligação B-O para o Hf^{4+} devido a menor eletronegatividade desse metal; todavia, essa redução do recobrimento, principalmente das ligações Hf-O_{ax} (Tabela 1), induz uma desestabilização das ligações Fe-O, pois, o compartilhamento da densidade eletrônica é dificultado.

Para elucidar a localização estrutural dos elétrons desemparelhados ($\alpha - \beta$) realizou-se a Análise Populacional de Mulliken em função da distribuição dessas cargas nos eixos de ligação Fe-O e B-O (Tabela 5).

Os resultados apresentados (Tabela 5) mostram que o recobrimento ao redor das ligações Fe-O nos diferentes planos tem maior contribuição dos elétrons α , em concordância com o estado de spin alto correspondente aos 4 elétrons desemparelhados na distribuição d^6 , característica do cátion Fe^{2+} . O recobrimento mais efetivo foi encontrado para as ligações equatoriais, em concordância com menor tamanho de ligação (Tabela 1). Para as ligações envolvendo os diferentes metais ($B = \text{Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn}$) observou-se que o recobrimento entre os elétrons α e β confirmam a distribuição totalmente emparelhada dos elétrons mostrando o resultado de recobrimento nulo entre $\alpha - \beta$ (Tabela 5).

Tabela 5. Resultados Teóricos para o recobrimento das ligações Fe-O e B-O dos materiais FeBO_3 ($B = \text{Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn}$) envolvendo os elétrons $\alpha - \beta$. As notações $\text{M-O}_{\text{ax.}}$ e $\text{M-O}_{\text{eq.}}$ representam as ligações dos metais (Fe e B) com o oxigênio nos planos axial e equatorial, respectivamente.

<i>Modelos</i>	<i>Recobrimento das Ligações M-O</i>			
	(e)			
	$\alpha - \beta$			
	<i>Fe-O_{ax.}</i>	<i>Fe-O_{eq.}</i>	<i>B-O_{ax.}</i>	<i>B-O_{eq.}</i>
FeTiO ₃	-0,025	-0,029	0,000	0,002
FeZrO ₃	-0,022	-0,022	0,001	0,001
FeHfO ₃	-0,022	-0,019	0,001	0,001
FeSiO ₃	-0,022	-0,028	0,000	0,001
FeGeO ₃	-0,015	-0,006	0,002	0,002
FeSnO ₃	-0,019	-0,024	0,002	0,003

Fonte: O Autor.

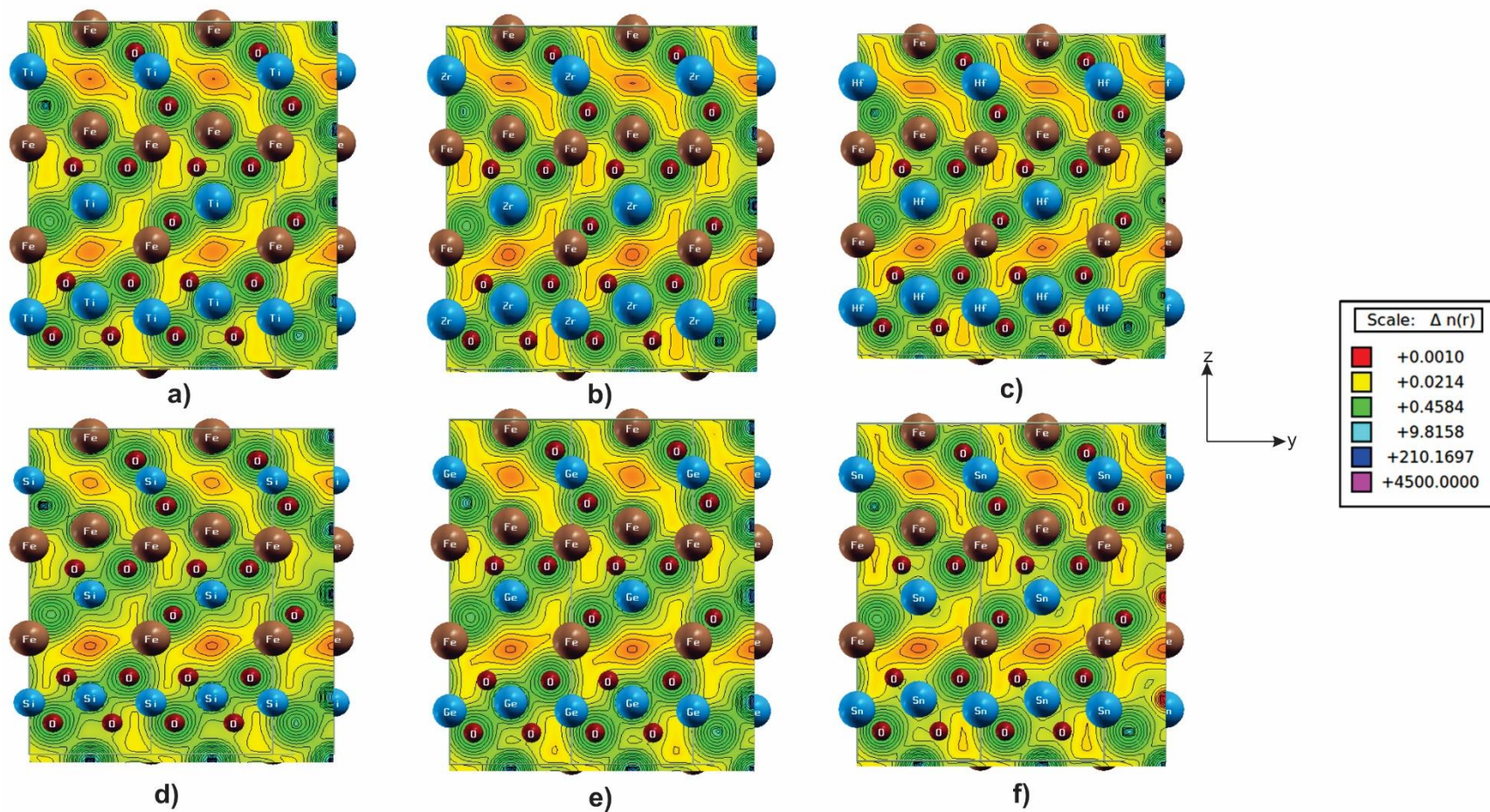
4.3.2. Mapas de Densidade de Carga

Outra forma de investigarmos a distribuição da densidade eletrônica ao longo da estrutura cristalina é baseada nos mapas de densidade de carga que representam de forma gráfica tais resultados. Nessa análise, são utilizadas isolíneas para representação da densidade eletrônica, sendo o entendimento dessas representações uma ferramenta útil na descrição de propriedades importantes dos materiais (polarização espontânea, corredores de carga e outros). Os resultados obtidos para os diferentes materiais investigados nesse trabalho estão apresentados na Figura 20. Nessa análise, buscamos investigar as interações intermetálicas características de materiais com estrutura ilmenita e, conseqüentemente, utilizaremos o plano cristalográfico na direção (100) para analisar e localizar essas interações intermetálicas.

A partir dos resultados da Figura 20 é possível notar que as isolíneas estão compartilhadas entre os núcleos nos eixos de ligação Fe-O e B-O, evidenciado pela coloração verde. Como as entidades FeO_6 e BO_6 são conectadas por átomos de oxigênio observa-se a formação de um corredor de carga ao longo dessas ligações confirmando a existência da conexão intermetálica Fe e B ($B = \text{Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn}$), a qual é importante para o entendimento das propriedades estruturais, elásticas e magnéticas dos materiais com estrutura ilmenita, como discutido anteriormente. Em relação à distribuição da densidade eletrônica ao longo dessas ligações, foi possível observar que os resultados aqui apresentados estão em concordância com os descritos na Tabela 4. Para a primeira série de metais ($B = \text{Ti, Zr, Hf}$) observa-se (Figura 20a-c) que as ligações Ti-O e Zr-O apresentam maior concentração de carga em relação a ligação Hf-O, em concordância com os resultados da Tabela 4. O Mesmo comportamento é observado para a segunda série de metais ($B = \text{Si, Ge, Sn}$), onde as ligações Si-O e Ge-O concentram mais cargas do que as ligações Sn-O (Figura 20d-f). Além dessas características, as ligações Sn-O apresentaram compartilhamento quase nulo entre as densidades eletrônicas, provavelmente devido ao conjunto de base pseudopotencial utilizado para o átomo de Sn que reproduz de maneira ineficiente a superposição entre os orbitais de valência desses átomos.

Todos os resultados mostrados na Figura 20 confirmam que as transferências de carga reportadas na literatura para os materiais com estrutura ilmenita,^{14, 67, 71} devem ocorrer especialmente devido a interação a média distância para o par de cátions $\text{Fe}^{2+}/\text{Ti}^{4+} - \text{Fe}^{3+}/\text{Ti}^{3+}$, as quais ocorrem através do eixo Fe-O-Ti.

Figura 20. Resultados de Mapas de Densidade de Carga na direção (100) para os materiais a) FeTiO_3 , b) FeZrO_3 , c) FeHfO_3 , d) FeSiO_3 , e) FeGeO_3 e f) FeSnO_3 . Os átomos de Fe, B (Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn) e O são representados em azul, marrom e vermelho, respectivamente.



Fonte: O Autor..

4.3.3. Densidade de Estados e Estrutura de Bandas

A investigação da distribuição das bandas e dos estados eletrônicos ao longo da rede cristalina é uma ferramenta essencial para o esclarecimento dos processos de transferência de carga em materiais cristalinos e sua aplicação potencial em semicondutores, isolantes, materiais meio-metálicos e outros. Para o desenvolvimento desse estudo dividiremos os materiais segundo o seu estado magnético (anti ou ferromagnético), como apresentado na Tabela 6, para melhor discutirmos as propriedades particulares de cada estado e suas aplicações.

Tabela 6. Diferença de Energia Total (ΔE em meV) entre os modelos com ordenamento FM e AFM para os materiais FeBO_3 ($B = \text{Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn}$).

<i>Modelos</i>	<i>Energia Total (eV)</i>		ΔE_{AFM-FM} (meV)
	<i>AFM</i>	<i>FM</i>	
FeZrO_3	-273776,498	-273776,561	63,3 (FM)
FeHfO_3	-83730,205	-83730,260	54,2 (FM)
FeSnO_3	-81247,836	-81247,931	94,8 (FM)
FeTiO_3	-127297,779	-127297,733	-45,8 (AFM)
FeGeO_3	-194094,009	-194093,992	-17,0 (AFM)
FeSiO_3	-96819,735	-96819,703	-32,1 (AFM)

Fonte: O Autor.

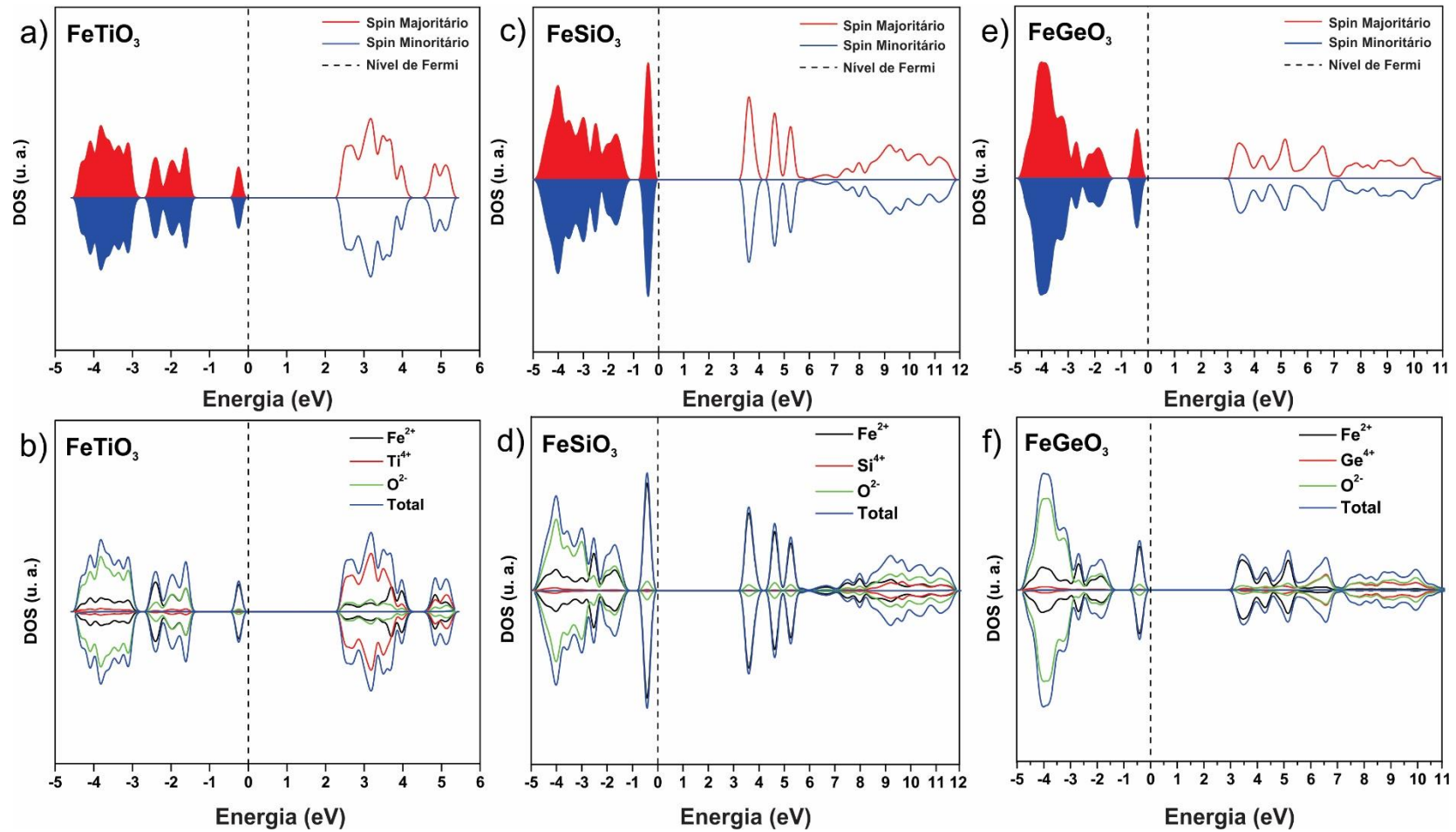
4.3.3.1. Materiais Antiferromagnéticos

Materiais antiferromagnéticos representam a grande maioria de compostos magneticamente ordenados presentes na natureza. Entretanto, o uso desses materiais é restrito ao aumento da resistência de eletrodos ferromagnéticos através do efeito de acoplamento entre essas camadas (*exchange bias*). Ao mesmo tempo, acredita-se que as aplicações desses materiais possam ser ampliadas e eles possam substituir os materiais ferromagnéticos na produção de dispositivos spintrônicos ultra-rápidos com alta taxa de transferência e armazenamento.^{136, 137, 138} Os resultados energéticos apresentados na Tabela 6 mostram que FeTiO_3 , FeSiO_3 e FeGeO_3 possuem estado de equilíbrio antiferromagnético. Os resultados de projeção de Densidade de Estados (DOS) sobre todos os átomos (total) e sobre os átomos individualizados (parcial) para esses materiais estão apresentados na Figura 21. Nesses

resultados a região preenchida representa os estados eletrônicos ocupados; enquanto que, a região não preenchida representa os estados eletrônicos disponíveis.

A partir desses resultados é possível observar que a banda de valência (BV) é composta majoritariamente por estados atômicos 2p dos átomos de oxigênio e 3d, 4s e 4p dos átomos de Ferro; todavia, os estados atômicos do Fe (3d, 4s, 4p), Ti (3d, 4s, 4p), Si (3s, 3p, 3d) e Ge (4s, 4p, 4d) contribuem para formação da banda de condução (BC). Em relação às ligações Fe-O e B-O, as contribuições atômicas em uma mesma faixa de energia correspondem a formação das ligações químicas entre esses átomos. Esse comportamento pode ser avaliado a partir da modificação dos níveis do máximo da BV e do mínimo da BC. No caso dos materiais FeTiO_3 , FeSiO_3 , FeGeO_3 observou-se que os níveis da BC para os cátions Si^{4+} e Ge^{4+} são deslocados para um nível de maior energia em comparação ao FeTiO_3 concordando com a diferença de eletronegatividade entre esses cátions (seções 4.3.1 e 4.3.2).

Figura 21. Projeção de Densidade de Estados (DOS) com Spin-Polarizado Total para a) FeTiO_3 ; c) FeSiO_3 ; e) FeGeO_3 . Projeção de Densidade de Estados (DOS) com Spin-Polarizado Parcial para b) FeTiO_3 ; d) FeSiO_3 ; f) FeGeO_3 .



Fonte: O Autor.

Em relação à condução eletrônica, observa-se que todos os materiais são semicondutores sem polarização de spin já que as contribuições dos spins majoritários e minoritários são iguais. Outra importante característica que pode ser discutida a partir desses resultados é a concentração de portadores de carga, elétrons (e^-) e buracos (h^+), nesses semicondutores. Essas concentrações podem ser obtidas a partir da integração numérica da intensidade dos estados eletrônicos em função do volume da célula unitária e desempenham um papel fundamental na caracterização do caráter p ou n de tais semicondutores. Os resultados obtidos a partir dessa integração estão demonstrados na Tabela 7.

Tabela 7. Resultados teóricos para a concentração de elétrons (e^-) na BV e buracos (h^+) na BC para os spins majoritários ($\uparrow$) e minoritários ($\downarrow$) dos materiais FeTiO_3 , FeSiO_3 e FeGeO_3 .

<i>Modelos</i>	e^-		h^+	
	$\uparrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	$\downarrow$
FeTiO_3	$7,6 \times 10^{23}$	$7,6 \times 10^{23}$	$6,3 \times 10^{23}$	$6,3 \times 10^{23}$
FeSiO_3	$9,3 \times 10^{23}$	$9,3 \times 10^{23}$	$7,9 \times 10^{23}$	$7,9 \times 10^{23}$
FeGeO_3	$9,6 \times 10^{23}$	$9,6 \times 10^{23}$	$9,0 \times 10^{23}$	$9,0 \times 10^{23}$

Fonte: O Autor.

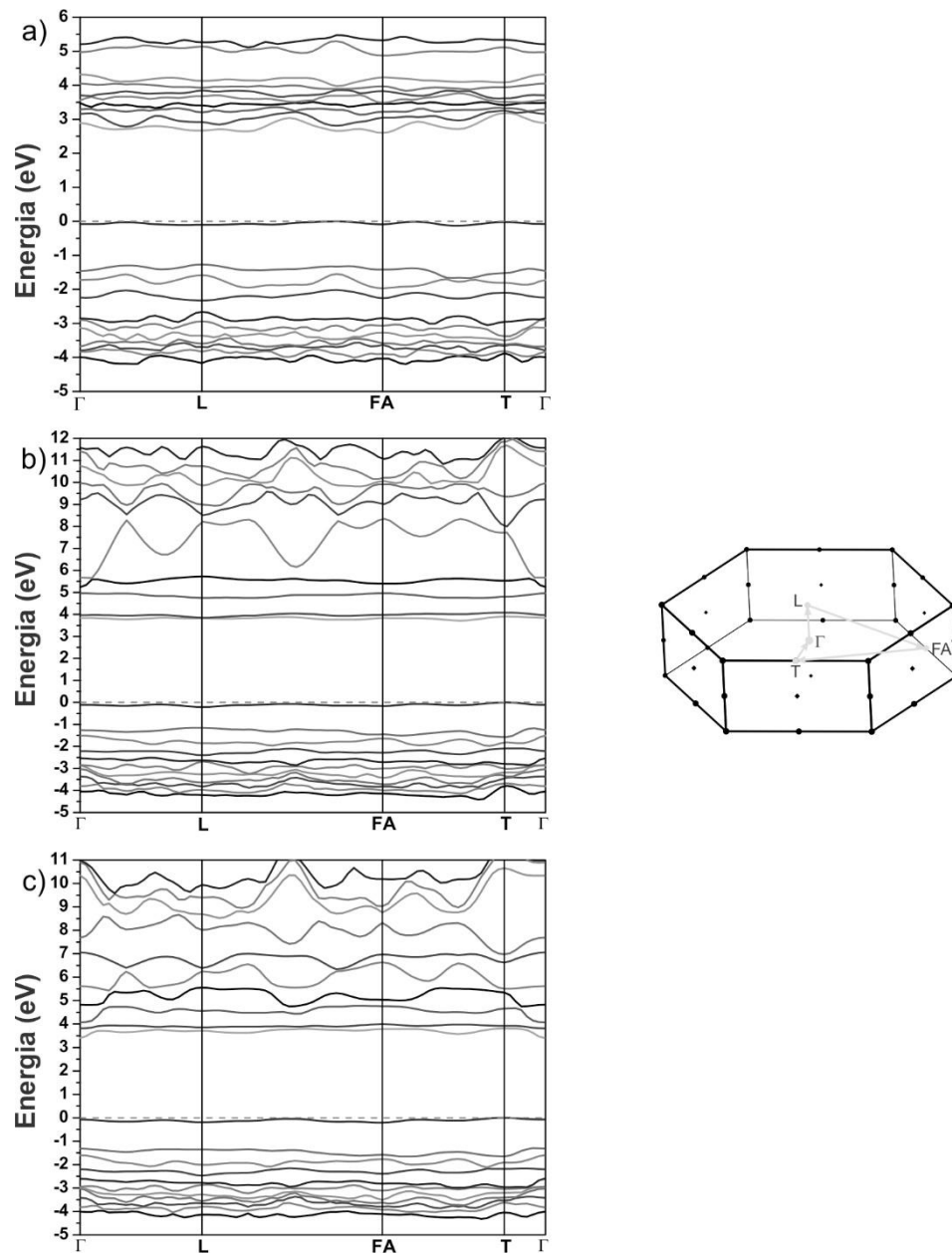
Os resultados mostram que para o FeTiO_3 a BV é ocupada aproximadamente por $e^- = 1,5 \times 10^{24} \text{ e.cm}^{-3}$; enquanto que, a BC é ocupada por $h^+ = 1,3 \times 10^{24} \text{ e.cm}^{-3}$. Essa maior concentração de estados ocupados por elétrons em comparação aos estados desocupados é característica do caráter p em semicondutores, em concordância com previsões experimentais para o FeTiO_3 .^{139, 140} Para os materiais FeSiO_3 e FeGeO_3 o mesmo comportamento é observado, comprovando que o efeito desses cátions é pronunciado apenas na modificação da estabilidade estrutural das ligações B-O desses materiais.

Com o objetivo de esclarecer a região do *band-gap* dos resultados de DOS, foram investigados os perfis da Estrutura de Bandas dos diferentes materiais em relação aos pontos de alta simetria na Zona de Brillouin, como apresentado na Figura 22. Nesses resultados, os spins majoritários e minoritários estão sobrepostos devido à contribuição das bandas de tais estados em uma mesma região de energia.

Os resultados obtidos evidenciam que o topo da BV para todos os materiais varia suavemente nas diferentes regiões de simetria, comportando-se praticamente como uma banda linear, possibilitando a excitação eletrônica a partir de diferentes regiões de simetria. Para o FeTiO_3 observou-se que o mínimo da BC varia mais pronunciadamente em relação as regiões de simetria; enquanto que, os mesmos níveis para os materiais FeSiO_3 e FeGeO_3 se

comportam mais linearmente, devido, principalmente, a maior covalência das ligações B-O ($B = \text{Si, Ge}$) em comparação a ligação Ti-O. Além disso, nota-se que os mínimos da BC para FeSiO_3 e FeGeO_3 estão em uma região de maior energia, como discutido previamente, aumentando o valor de *band-gap* para esses semicondutores.

Figura 22. Estrutura de Banda para os materiais com estrutura ilmenita: a) FeTiO_3 ; b) FeSiO_3 e c) FeGeO_3 . Representação da Zona de Brillouin convencional para os pontos: Γ (0; 0; 0); L (0; 0; 0,5); FB (0; 0,5; 0,5) e T (0,5; 0,5; 0,5). O nível de Fermi está centrado em 0 eV.



Fonte: O Autor.

Em relação ao valor de *band-gap* para esses materiais observou-se que o FeTiO_3 possui um *band-gap* indireto de 2,60 eV (T-FA), enquanto o *band-gap* direto é igual a 2,69

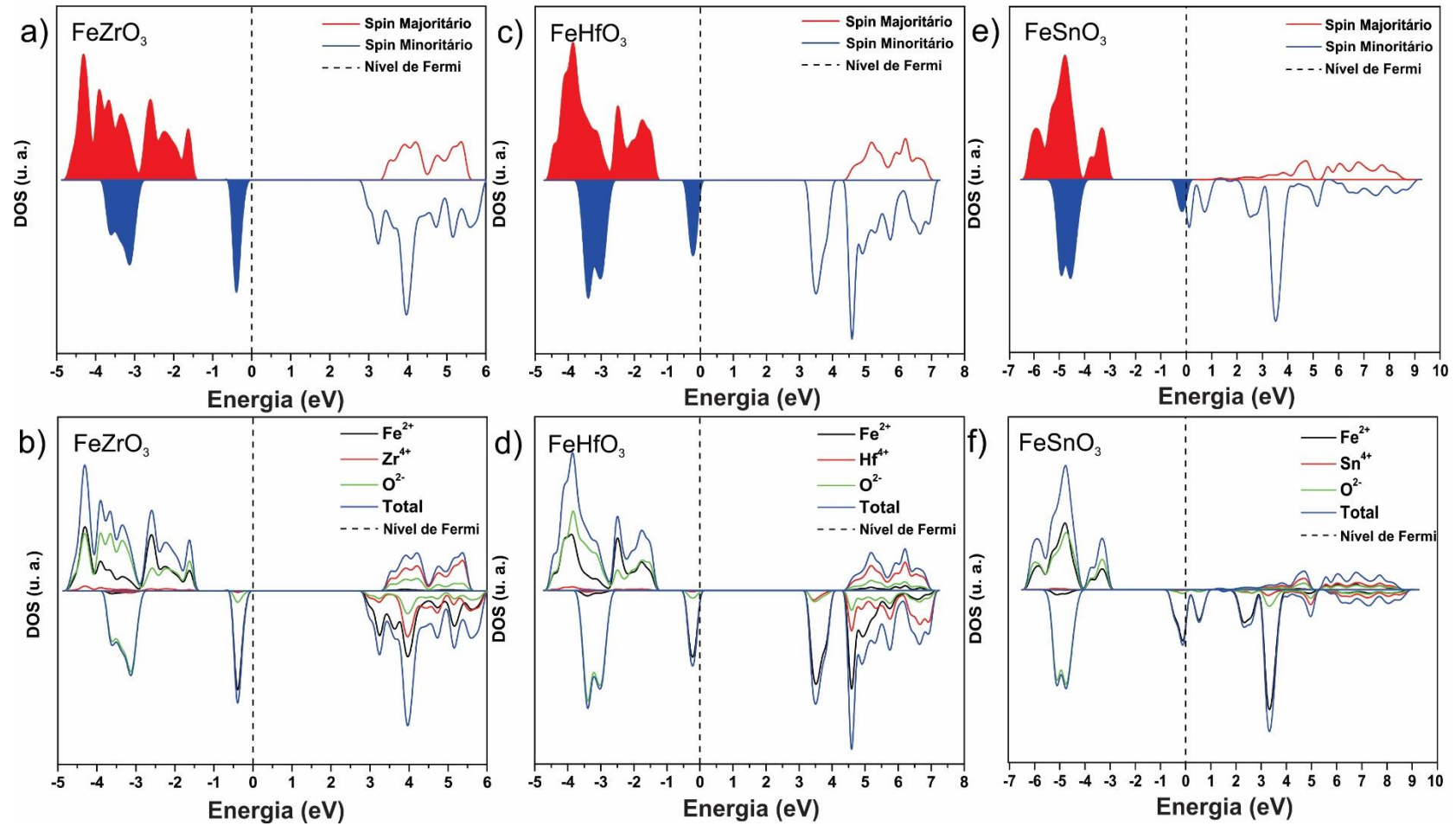
eV (FA-FA). Esses valores estão em concordância com os resultados experimentais (2,5-2,8 eV) possibilitando a aplicação desse material na indústria eletrônica de semicondutores, bem como em processos fotocatalíticos ativados pela radiação solar.⁷⁸ Para o FeSiO_3 observou-se um *band-gap* indireto de 3,84 eV (T- Γ) e um gap direto de 3,90 eV (T-T); entretanto, para o FeGeO_3 , o valor de *band-gap* indireto calculado foi de 3,41 eV (T- Γ) e um *band-gap* direto de 3,49 eV (Γ - Γ). Dessa forma, nota-se que o aumento da eletronegatividade dos cátions B em um ordenamento antiferromagnético para estrutura ilmenita induz um aumento do *band-gap* devido a maior energia das ligações B-O para esses metais.

4.3.3.2. Materiais Ferromagnéticos

Materiais magnéticos com alinhamento paralelo dos spins (ferromagnéticos) são os principais candidatos para a viabilidade da spintrônica. Atualmente, o principal objetivo da spintrônica é desenvolver novos materiais multifuncionais que possuam caráter meio-metálico. Entretanto, a grande dificuldade encontrada nos estudos reportados na literatura envolve a descoberta de materiais que possuam essas propriedades intrínsecas a sua estrutura cristalina e não necessitem do aporte de spin via dopagem ou similares.^{35, 141, 142} Os cálculos energéticos (Tabela 6) sugerem que FeZrO_3 , FeHfO_3 e FeSnO_3 são materiais intrinsecamente ferromagnéticos.

Analogamente a discussão dos resultados de DOS para os materiais antiferromagnéticos, os resultados obtidos para os materiais FeZrO_3 , FeHfO_3 e FeSnO_3 (Figura 23) exibem um padrão similar de distribuição para os estados eletrônicos nas BV e BC, com os átomos de O (2p) e Fe (3d, 4s, 4p) predominantes na BV, enquanto a BC é formada principalmente pelos estados atômicos dos cátions B e Fe. Todavia, nota-se que apenas o FeZrO_3 exibe caráter semicondutor e os materiais FeSnO_3 e FeHfO_3 apresentam comportamento meio-metálico, isto é, são semicondutores em relação aos canais de spin majoritário e condutores (metais) quanto a orientação oposta do spin (spins minoritários). Esses resultados indicam um comportamento típico de magnetismo meio-metálico com 100% de polarização de spin.

Figura 23. Projeção de Densidade de Estados (DOS) com Spin-Polarizado Total dos materiais a) FeZrO_3 ; c) FeHfO_3 ; e) FeSnO_3 . Projeção de DOS Parcial para os materiais b) FeZrO_3 ; d) FeHfO_3 ; f) FeSnO_3 .



Fonte: O Autor.

A integração numérica desses resultados está apresentada na Tabela 8. Para o FeZrO_3 a BV é ocupada por $1,6 \times 10^{24} \text{ e.cm}^{-3}$ elétrons distribuídos nos canais de spin majoritário (81%) e minoritário (19%); enquanto que, a BC possui $1,2 \times 10^{24} \text{ e.cm}^{-3}$ buracos distribuídos principalmente nos canais minoritários de spin (75 %). Comportamento semelhante é observado nos demais materiais indicando o caráter p para a semicondutividade desses sólidos.

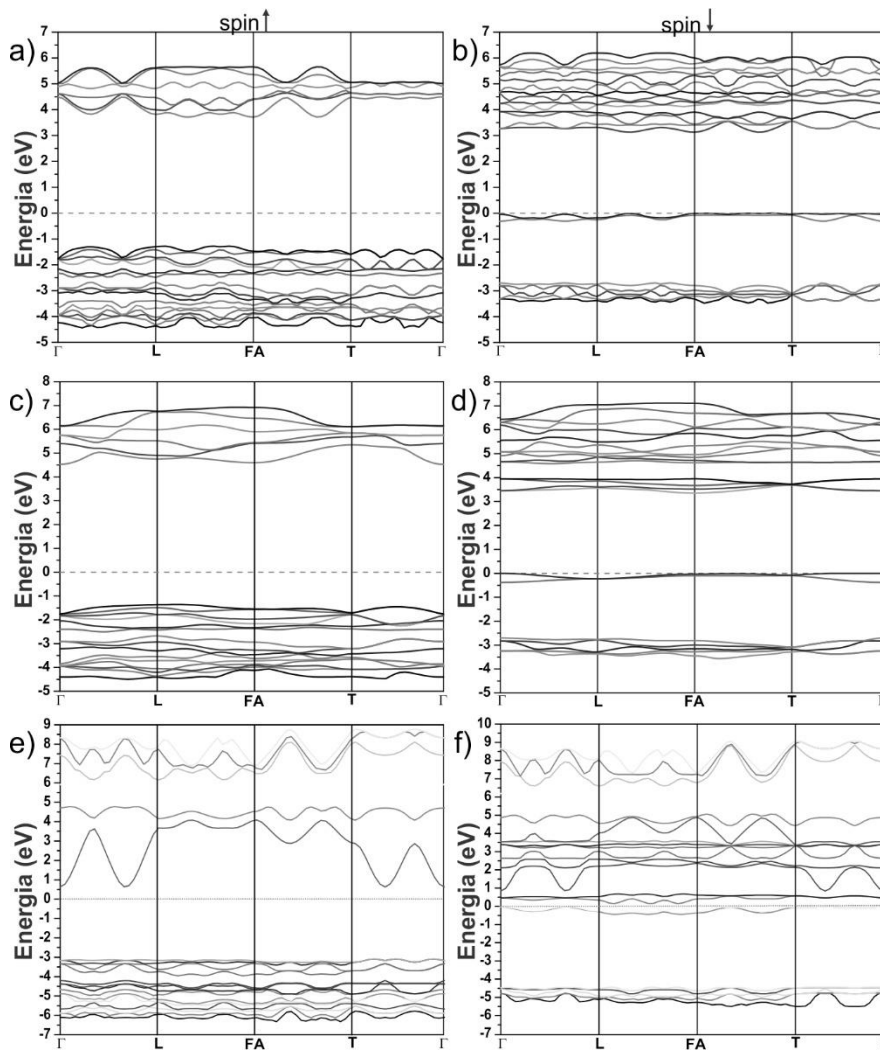
Tabela 8. Resultados Teóricos para a concentração de elétrons (e.cm^{-3}) e buracos (h.cm^{-3}) para os spins majoritários ($\uparrow$) e minoritários ($\downarrow$) dos materiais FeZrO_3 , FeHfO_3 e FeSnO_3 .

Modelos	e^-		$h^\bullet$	
	$\uparrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	$\downarrow$
FeZrO_3	$1,3 \times 10^{24}$	$3,2 \times 10^{23}$	$2,8 \times 10^{23}$	$9,0 \times 10^{23}$
FeHfO_3	$1,1 \times 10^{24}$	$4,4 \times 10^{23}$	$3,5 \times 10^{22}$	$9,0 \times 10^{23}$
FeGeO_3	$9,6 \times 10^{23}$	$6,9 \times 10^{23}$	$1,1 \times 10^{24}$	$3,9 \times 10^{23}$

Fonte: O Autor.

Com o interesse de investigar a região de *band-gap* desses materiais, foram analisados os perfis da Estrutura de Banda com spin polarizado (Figura 24). Em relação aos resultados para o canal de spin majoritário (Figura 24a,c,e) observou-se um caráter semiconductor com *band-gap* indireto de 3,13 eV e 5,89 eV (L-FA) para FeZrO_3 e FeHfO_3 , respectivamente; enquanto que, FeSnO_3 possui um *band-gap* direto de 3,79 eV ($\Gamma-\Gamma$). Para os canais de spin minoritário (Figura 24c,d,f) observou-se que apenas o FeZrO_3 possui caráter semiconductor com um *band-gap* direto de 5,01 eV (FA-FA); todavia, para os materiais FeHfO_3 e FeSnO_3 os *band-gaps* calculados foram de 0,10 e 0,37 eV, respectivamente. Entretanto, ao comparamos as estruturas de banda dos materiais FeZrO_3 e FeHfO_3 podemos observar que a perturbação dos níveis máximos da BV é muito sutil, tornando o comportamento meio-metálico do FeHfO_3 dependente de flutuações térmicas e magnéticas.^{143,}
¹⁴⁴ Contudo, o FeSnO_3 apresenta uma região de bandas bem definida para o cruzamento do nível de Fermi, indicando que esse material na estrutura ilmenita é um possível candidato para aplicações em spintrônica. Como discutido anteriormente, nossos resultados de *bulk modulus* sugerem a instabilidade desse material para tal estrutura cristalina, mas, devido ao desenvolvimento de técnicas especiais de síntese (altas temperaturas, filmes finos e etc.) é possível propor tal aplicabilidade.^{64, 133, 134}

Figura 24. Estrutura de Banda para os materiais com estrutura ilmenita: a) e b) FeZrO_3 ; c) e d) FeSiO_3 e e) e f) FeGeO_3 . Representação da Zona de Brillouin convencional para os pontos: Γ (0; 0; 0); L (0; 0; 0,5); FB (0; 0,5; 0,5) e T (0,5; 0,5; 0,5). O nível de Fermi está referenciado em 0 eV.



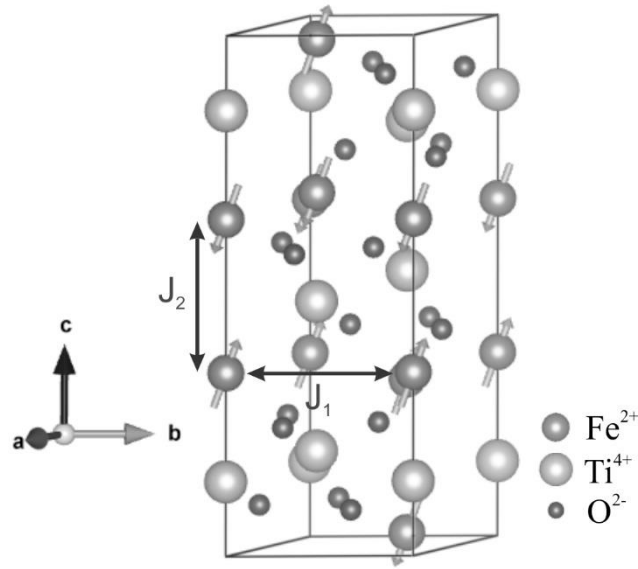
Fonte: O Autor.

4.4. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

O objetivo deste capítulo é investigar as propriedades magnéticas dos materiais FeBO_3 ($B = \text{Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn}$) na estrutura ilmenita, principalmente, a respeito das possibilidades de alinhamento de spins entre as camadas de clusters FeO_6 nos estados ferromagnético (FM) ou antiferromagnético (AFM). O FeTiO_3 é bem conhecido por ser um semicondutor antiferromagnético. Na estrutura ilmenita, como discutido previamente, os átomos de Fe^{2+} e Ti^{4+} formam planos que se alternam na direção do eixo z , possibilitando dois diferentes tipos de acoplamento entre essas camadas magnéticas formadas pelos clusters FeO_6 , como apresentado na Figura 25. Em um mesmo plano, os átomos de Fe^{2+} alinham seus spins de forma paralela, segundo um acoplamento ferromagnético, como verificado experimentalmente pela constante de acoplamento $J_1 = 28,5 \text{ K}$. Esse acoplamento ocorre entre os átomos de Fe^{2+} que compartilham as bordas dos seus octaedros a partir dos átomos de oxigênio (Fe-O-Fe), sendo dominado pelo acoplamento de um elétron do orbital t_{2g} de um cátion com um elétron do orbital e_g do cátion adjacente. Esse acoplamento indireto é semelhante ao observado em outros materiais como MnO , NiO , Fe_2O_3 e etc.^{145, 146}

Entretanto, entre diferentes planos separados por uma distância z , os spins se alinham antiparalelamente ou AFM com uma constante de acoplamento igual a $J_2 = -6,67 \text{ K}$. Essa distribuição das constantes de acoplamento é responsável pelo cancelamento do momento magnético entre as camadas, tornando o FeTiO_3 um material antiferromagnético ($\mu_T = 0$). Diferentemente da constante J_1 , a constante J_2 representa um média entre os acoplamentos direto das diferentes camadas de Fe^{2+} e um superacoplamento que ocorre a partir da conexão intermetálica (Fe-O-Ti-O-Fe), evidenciando uma possível interferência de um metal não-magnético ($B = \text{Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn}$) sobre o alinhamento de spins na estrutura cristalina causada através da conexão intermetálica Fe-O-B-O-Fe.^{147, 148}

Figura 25. Estrutura cristalina para o FeTiO_3 . J_1 e J_2 referem-se às constantes de acoplamento intraplano e interplano para os átomos de Fe. As setas indicam a orientação dos momentos magnéticos em um alinhamento geral antiferromagnético.



Fonte: O Autor.

Para investigarmos esse efeito, foram simulados os modelos FM e AFM para os diferentes materiais FeBO_3 ($B = \text{Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn}$), como apresentado na seção 3. A partir desses cálculos foi possível obter uma relação de estabilidade do ordenamento magnético em função da Energia Total do sistema, definida como:^{149, 150, 151}

$$\Delta E_{AFM-FM} = E_{AFM} - E_{FM} \quad (17)$$

A partir da Equação 17 podemos propor que uma diferença de energia positiva sugere uma maior estabilização do ordenamento FM, enquanto que um valor negativo sugere a estabilização do ordenamento AFM. Os resultados obtidos através desse procedimento estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Diferença de Energia Total (ΔE em meV) entre os modelos com ordenamento FM e AFM para os materiais FeBO_3 ($B = \text{Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn}$).

<i>Modelos</i>	<i>Energia Total (eV)</i>		ΔE_{AFM-FM} (meV)	$d_{\text{Fe-O-B-O-Fe}}$ (Å)
	<i>AFM</i>	<i>FM</i>		
FeZrO_3	-273776,498	-273776,561	63,3 (FM)	8,65
FeHfO_3	-83730,205	-83730,260	54,2 (FM)	8,59
FeSnO_3	-81247,836	-81247,931	94,8 (FM)	8,57
FeTiO_3	-127297,779	-127297,733	-45,8 (AFM)	8,26
FeGeO_3	-194094,009	-194093,992	-17,0 (AFM)	8,18
FeSiO_3	-96819,735	-96819,703	-32,1 (AFM)	7,91

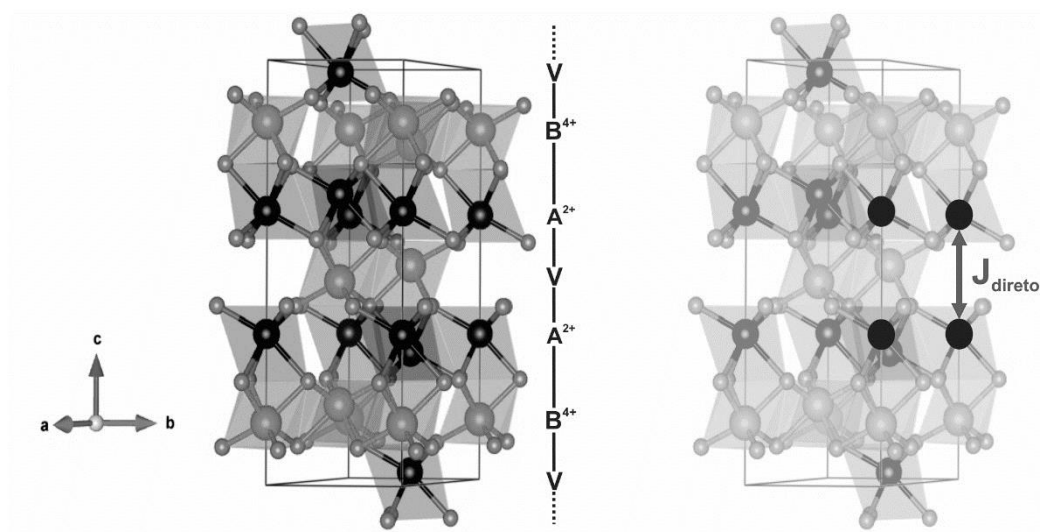
Fonte: O Autor.

Os resultados teóricos obtidos mostram que para o FeTiO_3 , FeSiO_3 e FeGeO_3 o estado antiferromagnético ($\Delta E < 0$) é mais estável, enquanto que para o FeZrO_3 , FeHfO_3 e FeSnO_3 o alinhamento ferromagnético ($\Delta E > 0$) é favorecido. A discussão desses resultados pode ser dividida em função dos acoplamentos diretos e superacoplamento que em média representam o ordenamento magnético das diferentes camadas de Fe^{2+} .

4.4.1. Acoplamento Direto

O ordenamento estrutural do grupo espacial $R-3$ possibilita a formação de uma vacância entre as camadas de Fe na estrutura ilmenita, mais especificamente localizada na camada formada pelos cátions B ($B = \text{Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn}$), como mostrado na Figura 26. A existência dessa vacância permite um acoplamento direto entre os orbitais 3d dos átomos de Fe na direção z (Fig. 26b). Goodenough e Stickler (1967) investigaram o comportamento magnético de materiais ATiO_3 ($A = \text{Fe, Mn, Ni, Co}$) com estrutura ilmenita e observaram que o acoplamento direto é oriundo do recobrimento entre os orbitais 3d ao longo do eixo c , mas que a magnitude dessa interação é menos pronunciada em comparação ao superacoplamento $A\text{-O-B-O-A}$.¹⁴⁷

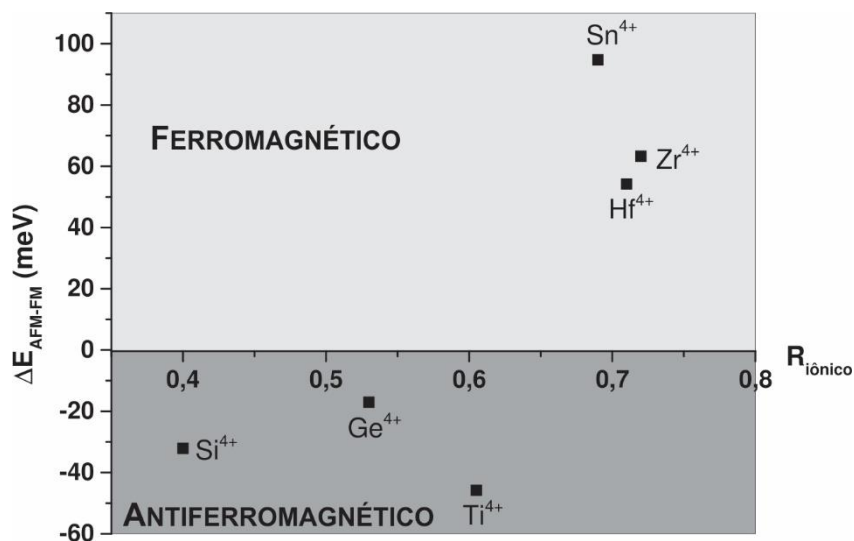
Figura 26. Estrutura cristalina ABO_3 para o grupo espacial $R-3$ característico da estrutura ilmenita com a representação da distribuição dos cátions no eixo z responsável pelo acoplamento direto entre as camadas adjacentes de A^{2+} .



Fonte: O Autor.

O acoplamento magnético direto é dependente da distância entre as camadas magnéticas, como discutido previamente (1.4.6. – pág. 43). Portanto, ao substituímos os átomos de Ti por cátions com diferentes raios iônicos (Zr^{4+} , Hf^{4+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+}) proporcionamos alterações da distância entre as camadas conforme a alteração das ligações $B-O$ e $Fe-O$ nos planos equatorial e axial (Tabela 1 - pag. 50). Dessa forma, nota-se que, nas diferentes séries, o estado FM é estabilizado para os cátions B com maiores raios iônicos, como apresentado na Figura 27.

Figura 27. Gráfico relacionando a diferença de energia entre os estados FM e AFM com o raio iônico ($\text{\AA}$) dos cátions $B = Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn$. A região em cinza claro representa a porção FM do gráfico, enquanto a região cinza escura representa a porção AFM.



Fonte: O Autor.

Esses resultados podem ser explicados, de forma geral, através da análise da estrutura cristalina relacionando $\Delta E_{\text{AFM-FM}}$ dos cátions B e a distância entre as camadas de Fe, como apresentado na Tabela 8. No caso do FeTiO_3 a distância entre as camadas FeO_6 - FeO_6 (Fe-O-Ti-O-Fe) é aproximadamente 8,26 Å; assim, ao substituímos o átomo de Ti por um cátion menos volumoso, como o Si^{4+} , as ligações B-O e Fe-O são menores e a distância Fe-O-B-O-Fe é 7,91 Å; enquanto que; para um cátion volumoso, como o Zr, tais ligações são maiores, resultando em uma distância igual a 8,65 Å. Assim, a diferença de alinhamento magnético para esses materiais pode ser explicada mediante o Princípio da Exclusão de Pauli. Nos casos em que a distância Fe-O-B-O-Fe é menor, o recobrimento entre os orbitais 3d dos átomos de Ferro é aumentado pela redução da distância entre os átomos de Fe de camadas adjacentes, induzindo um aumento da repulsão eletrostática entre os elétrons, responsável pelo alinhamento antiparalelo. Entretanto, para maiores distâncias Fe-O-B-O-Fe o recobrimento 3d-3d é reduzido favorecendo um alinhamento paralelo, pois, a maiores distâncias, a energia potencial de repulsão entre os elétrons 3d das camadas de Fe, a qual é fundamental para existência do Princípio da Exclusão de Pauli, diminui de forma que os elétrons se alinhem paralelamente. Entretanto, os resultados apresentados na Figura 27 evidenciam alguns desvios em relação a esse comportamento geral. Por exemplo, para a série dos materiais antiferromagnéticos o aumento do raio iônico de Ge para Ti acompanha um aumento do antiferromagnetismo, ao contrário do esperado. Já para os materiais ferromagnéticos, nota-se que mesmo com grande proximidade de raios iônicos a diferença entre as magnitudes do ferromagnetismo é bastante pronunciada. Tais resultados comprovam as observações de Goodenough e Stickler (1967) que indicam uma pequena contribuição do acoplamento direto para o ordenamento magnético dos materiais ABO_3 com estrutura ilmenita.¹⁴⁷

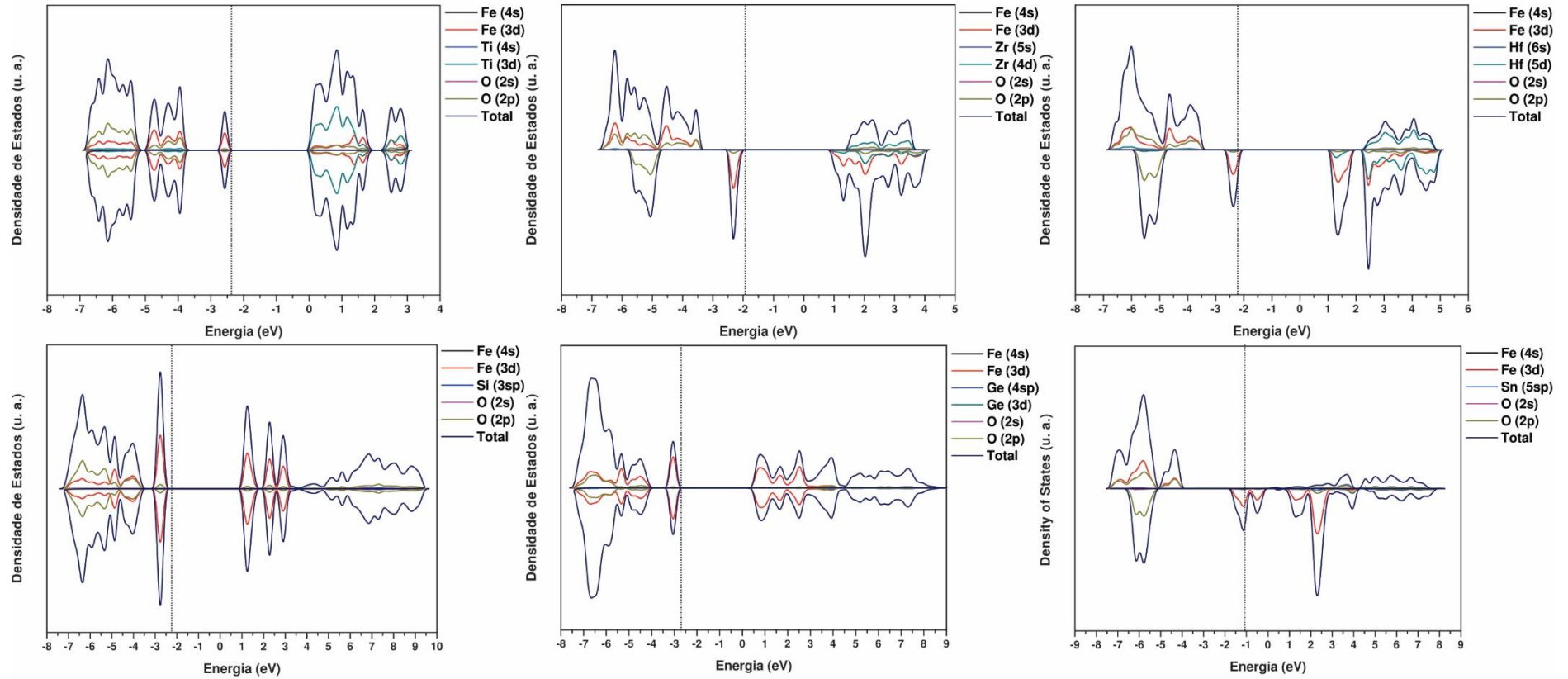
4.4.2. Superacoplamento Fe-O-B-O-Fe e a hibridização dos orbitais

Goodenough e Stickler (1967) esclarecem em seus estudos que o alinhamento antiferromagnético das camadas adjacentes de Fe na estrutura ilmenita são predominantemente dominadas por um superacoplamento oriundo da conexão intermetálica Fe-O-Ti-O-Fe.¹⁴⁷ Essa observação sugere que a modificação de um cátion não-magnético (B) pode influenciar o magnetismo dos materiais com estrutura ilmenita. Outros materiais apresentam constantes de superacoplamento como a chave para o ordenamento magnético, por exemplo, A_2BO_6 e $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$. Diferentes estudos teóricos e experimentais observaram que

os materiais $\text{CaCu}_3\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ e $\text{CaCu}_3\text{Sn}_4\text{O}_{12}$, isoestruturais ao semicondutor antiferromagnético $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, apresentam ferromagnetismo. Resultados de Espectroscopia de Raio-X e Densidade de Estados para esses materiais comprovaram que o antiferromagnetismo para esse sistema é dependente da superposição dos orbitais 3d dos átomos de Cu e Ti com os orbitais 2p do átomo de oxigênio, ou seja, para materiais com ausência de orbitais d disponíveis como Ge ($3d^{10}$, $4s^2$, $4p^2$) e Sn ($4d^{10}$, $5s^2$, $5p^2$) o fraco recobrimento entre os orbitais desses átomos com os átomos de oxigênio induzem um ordenamento ferromagnético.^{151, 152, 153, 154}

Para investigar o efeito dos estados eletrônicos dos cátions B ($B = \text{Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn}$) sobre o ordenamento magnético da estrutura ilmenita, os resultados de Densidade de Estados discutidos na seção 4.3.3. são ampliados para incluir os orbitais de valência dos átomos de Fe, B e O, como apresentado na Figura 28. Nesse caso, a contribuição de diferentes orbitais em uma mesma região de energia correspondem à superposição desses orbitais para a formação das ligações químicas.

Figura 28. Projeção de Densidade de Estados (DOS) com Spin-Polarizado sobre os orbitais de valência para os átomos de Fe, B e O: a) FeTiO_3 ; b) FeZrO_3 ; c) FeHfO_3 ; d) FeSiO_3 ; e) FeGeO_3 ; f) FeSnO_3 . O nível de Fermi é representado pelas linhas pontilhadas.



Fonte: O Autor.

Em relação ao FeTiO_3 (Fig. 28a) é possível observar que próximo a região do *band-gap* ocorre a superposição entre os orbitais 3d do átomo de Fe e os orbitais 2p dos átomos de oxigênio para a BV na região entre 3-3,5 eV, enquanto que para a BC é observado uma intensa contribuição na região entre 0-2 eV para os orbitais 3d não preenchidos dos átomos de Ti superpostos com os orbitais 2p dos átomos de oxigênio que são compartilhados com orbitais 3d parcialmente preenchidos dos átomos de Ferro. Para os demais materiais da série Zr, Hf o mesmo comportamento geral é observado (Fig. 28b-c).

Em comparação aos materiais da série Si, Ge, Sn (Fig. 28d-f) observou-se que para a BV a região próxima ao nível de Fermi é composta por orbitais 3d dos átomos de Ferro e 2p dos átomos de Oxigênio, assim como para os materiais da série Ti, Zr, Hf. Entretanto, para a BC observou-se uma pequena contribuição dos orbitais de valência (ns^0 , np^0) em comparação aos orbitais $3d^0$ dos átomos de Ti, Zr e Hf. Dessa forma, é possível sugerir que para os metais de transição com orbitais 3d disponíveis a conexão intermetálica Fe-O-B-O-Fe é bastante pronunciada, enquanto que para os cátions com orbitais de valência ns^0np^0 tal comportamento não é observado. Esses resultados estão em concordância com as observações teóricas e experimentais observadas para os materiais $\text{CaCu}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ ($B = \text{Ti, Ge, Zr, Sn}$).¹⁵¹

Entretanto, em relação ao ordenamento magnético observou-se que apenas o FeTiO_3 apresenta antiferromagnetismo na série dos orbitais d disponíveis (Ti, Zr, Hf), enquanto apenas o FeSnO_3 apresenta ferromagnetismo para os materiais com orbitais de valência ns^0np^0 . Partindo das observações teóricas e experimentais realizadas para os materiais $\text{CaCu}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ ($B = \text{Ti, Ge, Zr, Sn}$) tal comportamento não é esperado.^{151, 153} A explicação dessa incoerência envolve uma relação complexa entre a disponibilidade de orbitais d, a distância entre os *clusters* magnéticos FeO_6 e o recobrimento das ligações B-O fundamentais para a conexão intermetálica.

Para a série Ti, Zr, Hf eram esperados que todos os materiais fossem antiferromagnéticos, já que os cátions B apresentam orbitais d disponíveis para o fortalecimento da conexão intermetálica Fe-O-B-O-Fe que resulta no aumento da repulsão entre os *clusters* magnéticos e, conseqüente, ordenação antiparalela. Entretanto, ao observamos os resultados de Densidade de Estados projetado sobre os orbitais para os materiais FeZrO_3 e FeHfO_3 na região da BC, observamos que a contribuição dos orbitais d desses cátions B é inferior em relação ao Ti, em concordância com os resultados de recobrimento, principalmente para as ligações B-O no plano equatorial (Tabela 3), que correspondem a 0,061, 0,040 e 0,014 para as ligações Ti-O, Zr-O e Hf-O, respectivamente. Esses resultados indicam que, apesar da existência de orbitais d disponíveis para a conexão

intermetálica, a superposição desses orbitais com os orbitais 2p dos átomos de oxigênio é reduzida de forma que a energia potencial de repulsão entre os *clusters* magnéticos FeO_6 decaia conforme a distância entre essas entidades, tornando FeZrO_3 e FeHfO_3 ferromagnéticos.

Já para os cátion *B* com orbitais de valência ns^0np^0 (Si, Ge, Sn) eram esperados que todos materiais se comportassem ferromagneticamente, uma vez que a superposição desses orbitais com os orbitais 2p do oxigênio é menos pronunciada na região do *band-gap*, como mostrado na Figura 28d-f. Entretanto, apenas FeSnO_3 apresenta ordenamento paralelo entre as camadas de Fe^{2+} . Tal resultado pode ser relacionado com a variação do raio iônico nesse grupo, que passa de 0,40 para o Si^{4+} a 0,69 para o Sn^{4+} (Tabela 1). Esse aumento do raio iônico é acompanhado por um aumento da distância entre os átomos de Fe^{2+} da conexão intermetálica (Tabela 9), reduzindo assim a energia potencial de repulsão entre os *clusters* magnéticos FeO_6 , proporcionando um alinhamento paralelo para o FeSnO_3 , enquanto os materiais FeSiO_3 e FeGeO_3 se ordenam antiparalelamente devido a alta energia de repulsão entre essas camadas.

5 CONCLUSÃO

A investigação teórica de materiais para diversas aplicações tecnológicas tem crescido exponencialmente nos últimos anos, principalmente, devido ao avanço das metodologias computacionais e, conseqüentemente, aumento da precisão de tais medidas em comparação ao dispendioso processo experimental. No desenvolvimento da spintrônica, essas metodologias têm sido vastamente empregadas para descoberta de novos materiais multifuncionais, principalmente meio-metálicos, por causa do alto custo das técnicas experimentais necessárias para investigação de materiais com essa característica. Uma das alternativas mais investigadas consiste da substituição de cátions em diferentes estruturas cristalinas a fim de proporcionar um controle intrínseco da relação entre o magnetismo e a meio-metalicidade.

Nesse trabalho propusemos a substituição do sítio B da estrutura ilmenita FeTiO_3 pelos cátions Zr, Hf, Si, Ge, Sn devido a inexistência de estudos para tais materiais, além da observação de importantes propriedades em outros compostos. Dessa forma, buscamos elucidar o comportamento estrutural, magnético e eletrônico dessa classe de materiais através de simulações computacionais voltadas para o campo da spintrônica. Para a estrutura inicial (FeTiO_3) todos os resultados obtidos (parâmetros de rede, distâncias de ligação, *bulk modulus* e *band-gap*) estão em concordância com os resultados experimentais, bem como outros estudos teóricos baseados na Teoria do Funcional de Densidade.

Em relação ao comportamento estrutural observou-se que os parâmetros de rede e o volume da célula unitária variam linearmente com o raio iônico dos cátions B e, a partir das distâncias de ligação dos octaedros FeO_6 foi possível elucidar o efeito Jahn-Teller resultante da distribuição incompleta dos orbitais 3d do átomo de Fe, sendo que, esse efeito é distribuído ao longo da estrutura cristalina mediante a conexão intermetálica entre os octaedros FeO_6 e BO_6 , comprovado pelas diferentes distâncias de ligação $B\text{-O}_{\text{ax}}$ e $B\text{-O}_{\text{eq}}$ em conjunção com as ligações Fe-O_{ax} e Fe-O_{eq} .

O FeTiO_3 é largamente conhecido como um material antiferromagnético com comportamento resultante de um acoplamento antiferromagnético entre as camadas ferromagnéticas adjacentes na direção z . Assim, buscamos investigar o efeito do cátion B sobre esse acoplamento e concluímos que tanto o aumento do raio iônico desses cátions como a hibridização dos seus orbitais de valência com os orbitais 2p do oxigênio alteram as propriedades magnéticas dos materiais com estrutura ilmenita pela média entre os acoplamentos direto e superacoplamento oriundo da conexão intermetálica. Portanto, os

materiais baseados nos cátions Ti, Si e Ge são previstos como antiferromagnéticos; enquanto que, os materiais baseados em Zr, Hf e Sn são indicados como ferromagnéticos.

As propriedades elásticas desses sistemas foram investigadas a partir do *bulk modulus* e o comportamento geral observado reproduz a redução dessa quantidade em função do aumento da densidade dos materiais. Esses resultados são condizentes com o comportamento esperado pelo Princípio de Le Chatelier, no qual os compostos com baixa densidade tendem a suportar maiores pressões devido a maior capacidade estrutural de acomodar números de coordenação elevado. A única exceção observada foi para o FeSiO_3 , onde observou-se um decréscimo do *bulk modulus* com aumento da densidade, comprovando a instabilidade do cátion Si^{4+} em coordenação superior a 6.

Outra informação baseada na propriedade elástica foi relacioná-la como um critério de estabilidade termodinâmica resultante do efeito da substituição de um cátion em uma mesma estrutura cristalina, comprovando que valores negativos de *bulk modulus* sugerem uma instabilidade a $P = 0 \text{ Pa}$ e $T = 0 \text{ K}$. Valores com essa magnitude foram encontrados para os materiais FeSnO_3 e FeHfO_3 que apresentam elevadas densidades e, conseqüentemente, são dificilmente sintetizados na estrutura ilmenita a partir de métodos convencionais.

Os resultados da análise populacional de Mulliken comprovaram que os elétrons desemparelhados estão unicamente distribuídos nos orbitais 3d dos átomos de Fe^{2+} e que a carga desse cátion é sutilmente influenciada pela mudança do cátion B. Entretanto, a análise do recobrimento das ligações para os diferentes clusters evidenciou o efeito da eletronegatividade dos cátions B sobre a estabilidade dos materiais com estrutura ilmenita, como proposto na literatura, porque para cátions altamente eletronegativos observa-se um caráter antiligante para as ligações Fe-O; enquanto que, as ligações B-O são fortemente covalentes. Esses resultados foram comprovados pelos Mapas de Densidade de Carga que também evidenciaram a existência de um corredor de carga na direção z, característico da conexão intermetálica entre os clusters FeO_6 e BO_6 .

Em relação aos resultados de Densidade de Estados e Estrutura de Bandas foi possível observar que, de modo geral, a BV é ocupada por estados eletrônicos provenientes dos átomos de Fe e O, enquanto os cátions B ($B = \text{Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn}$) e o Fe ocupam a BC. O efeito da substituição dos cátions B é evidenciado, em todos os materiais, pela modificação dos níveis da BC que se altera conforme o aumento da eletronegatividade desses cátions, como previsto pelos resultados de recobrimento eletrônico. Os valores de *band-gap* calculados para os materiais antiferromagnéticos FeTiO_3 , FeSiO_3 e FeGeO_3 demonstram perfis característicos de semicondutores do tipo p com *band-gaps* indiretos calculados como

2,60, 3,89 e 3,49 eV, respectivamente. Entretanto, para os materiais ferromagnéticos FeZrO_3 , FeHfO_3 e FeSnO_3 , apenas o FeZrO_3 é um semicondutor com *band-gap* indireto de 3,13 eV; enquanto que; os materiais FeHfO_3 e FeSnO_3 são meio-metálicos em relação ao canal minoritário de spin com *band-gaps* de 0,10 e 0,37 eV, respectivamente, sendo possível indicar esses materiais como candidatos para dispositivos spintrônicos.

Por fim, conclui-se que os cátions *B* afetam não apenas a estabilidade estrutural e eletrônica dos materiais com estrutura ilmenita, mas, também influenciam a propriedade magnética desses materiais, sendo possível propor novos materiais com propriedades multifuncionais intrínsecas a essa estrutura cristalina.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Os estudos desenvolvidos abrem precedentes para diferentes investigações teóricas e experimentais para os materiais FeBO_3 ($B = \text{Ti, Hf, Zr, Si, Ge, Sn}$) baseados na estrutura ilmenita, como:

- Efeito do cátion B sobre as energias de superfícies dos materiais FeBO_3 ;
- Efeito da modificação do grupo cristalino ($R-3 \rightarrow R-3c \rightarrow Pnma$) sobre a estabilidade dos materiais FeBO_3 investigados, bem como a análise das propriedades eletrônicas e magnéticas desses materiais nas fases $R-3c$ e perovskita;
- Efeito da pressão sobre o mecanismo de transferência de carga entre os metais Fe^+ e B^{4+}

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] WOLF, S. A.; AWSCHALOM, D. D.; BUHRMAN, R. A.; DAUGHTON, J. M.; VON MOLNAR, S.; ROUKES, M. L.; CHTCHELKANNOVA, A. Y.; TREGER, D. M. Spintronics: A spin-based electronics vision for the future. **Science**, v. 294, n. 5546, p. 1488-1495, 2001.
- [2] FELSER, C.; FECHER, G. H.; BALKE, B. Spintronics: A challenge for materials science and solid-state chemistry. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 46, n. 5, p. 668-699, 2007.
- [3] KATSNELSON, M. I.; IRKHIN, V. Y.; CHIONCEL, L.; LICHTENSTEIN, A. I.; DE GROOT, R. A. Half-metallic ferromagnets: From band structure to many-body effects. **Reviews of Modern Physics**, v. 80, n. 2, p. 315-378, 2008.
- [4] ARRAS, R.; CALMELS, L.; WAROT-FONROSE, B. Half-metallicity, magnetic moments, and gap states in oxygen-deficient magnetite for spintronic applications. **Applied Physics Letters**, v. 100, n. 3, p. 032403, 2012.
- [5] GAO, G. Y.; YAO, K. L. Bulk and surface half-metallicity: Metastable zinc-blende TiSb. **Journal of Applied Physics**, v. 112, n. 2, p. 5, 2012.
- [6] LI, S.-D.; CHEN, P.; LIU, B.-G. Promising ferrimagnetic double perovskite oxides towards high spin polarization at high temperature. **Aip Advances**, v. 3, n. 1, p. 012107, 2013.
- [7] UMAMAHESWARI, R.; YOGESWARI, M.; KALPANA, G. Ab-initio investigation of half-metallic ferromagnetism in half-Heusler compounds XYZ (X = Li, Na, K and Rb; Y = Mg, Ca, Sr and Ba; Z = B, Al and Ga). **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 350, p. 167-173, 2014.
- [8] XIONG, L.; YI, L.; GAO, G. Y. Search for half-metallic magnets with large half-metallic gaps in the quaternary Heusler alloys CoFeTiZ and CoFeVZ (Z= Al, Ga, Si, Ge, As, Sb). **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 360, p. 98-103, 2014.
- [9] BIBES, M.; BARTHELEMY, A. Oxide Spintronics. **IEEE Transactions on Electronic Devices**, v. 54, n. 5, p. 1023, 2007.
- [10] GALASSO, F. S. **Structure and Properties of Inorganic Solids**. 1 Ed. New York: Pergamon Press, 1970.
- [11] RAMADASS, N. ABO₃-type oxides - Their structure and Properties - A Bird's eye view. **Materials Science and Engineering**, v. 36, n. 2, p. 239, 1978.

- [12] LIU, X.; HONG, R.; TIAN, C. Tolerance factor and the stability discussion of ABO(3)-type ilmenite. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics**, v. 20, n. 4, p. 323-327, 2009.
- [13] CHEN, S. W.; HUANG, M. J.; LIN, P. A.; JENG, H. T.; LEE, J. M.; HAW, S. C.; CHEN, S. A.; LIN, H. J.; LU, K. T.; CHEN, D. P.; DOU, S. X.; WANG, X. L.; CHEN, J. M. Orbital structure of FeTiO₃ ilmenite investigated with polarization-dependent X-ray absorption spectroscopy and band structure calculations. **Applied Physics Letters**, v. 102, n. 4, p. 042107, 2013.
- [14] KARUNAKARAN, C.; VIJAYABALAN, A. Electrical and optical properties of polyethylene glycol-assisted sol-gel solid state reaction-synthesized nanostructured CdTiO₃. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 16, n. 6, p. 1992-1996, 2013.
- [15] HASHEMIAN, S.; FOROGHIMOQHADAM, A. Effect of copper doping on CoTiO₃ ilmenite type nanoparticles for removal of congo red from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 235, n. 0, p. 299-306, 2014.
- [16] MOLDENHAUER, P.; RYDÉN, M.; MATTISSON, T.; YOUNES, M.; LYNGBELT, A. The use of ilmenite as oxygen carrier with kerosene in a 300W CLC laboratory reactor with continuous circulation. **Applied Energy**, v. 113, n. 0, p. 1846-1854, 2014.
- [17] HAFNER, J.; WOLVERTON, C.; CEDER, G. Toward computational materials design: The impact of density functional theory on materials research. **Mrs Bulletin**, v. 31, n. 9, p. 659-665, 2006.
- [18] HAUTIER, G.; JAIN, A.; ONG, S. P. From the computer to the laboratory: materials discovery and design using first-principles calculations. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 21, p. 7317-7340, 2012.
- [19] CURTAROLO, S.; HART, G. L. W.; NARDELLI, M. B.; MINGO, N.; SANVITO, S.; LEVY, O. The high-throughput highway to computational materials design. **Nature Materials**, v. 12, n. 3, p. 191-201, 2013.
- [20] HIROHATA, A.; TAKANASHI, K. Future perspectives for spintronic devices. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 47, n. 19, p. 193001, 2014.
- [21] BAIBICH, M. N.; BROTO, J. M.; FERT, A.; VANDAU, F. N.; PETROFF, F.; EITENNE, P.; CREUZET, G.; FRIEDERICH, A.; CHAZELAS, J. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. **Physical Review Letters**, v. 61, n. 21, p. 2472-2475, 1988.
- [22] SAURENBACH, F.; WALZ, U.; HINCHEY, L.; GRUNBERG, P.; ZINN, W. Static and dynamic magnetic-properties of Fe-Cr-layered structures with antiferromagnetic interlayer exchange. **Journal of Applied Physics**, v. 63, n. 8, p. 3473-3475, 1988.

- [23] GOMONAY, E. V.; LOKTEV, V. M. Spintronics of antiferromagnetic systems. **Low Temperature Physics**, v. 40, n. 1, p. 17-35, 2014.
- [24] SLONCZEWSKI, J. C. Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier. **Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics**, v. 39, n. 10, p. 6995-7002, 1989.
- [25] BERGER, L. Emission of spin waves by a magnetic multilayer traversed by a current. **Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics**, v. 54, n. 13, p. 9353-9358, 1996.
- [26] JULLIERE, M. Tunneling between ferromagnetic-films. **Physics Letters A**, v. 54, n. 3, p. 225-226, 1975.
- [27] SOH, Y. A.; KUMMAMURU, R. K. Spintronics in antiferromagnets. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 369, n. 1951, p. 3646-3657, 2011.
- [28] ZUTIC, I.; FABIAN, J.; DAS SARMA, S. Spintronics: Fundamentals and applications. **Reviews of Modern Physics**, v. 76, n. 2, p. 323-410, 2004.
- [29] MURAKAMI, S.; NAGAOSA, N.; ZHANG, S. C. Dissipationless quantum spin current at room temperature. **Science**, v. 301, n. 5638, p. 1348-1351, 2003.
- [30] CHAU, K. J.; JOHNSON, M.; ELEZZABI, A. Y. Electron-spin-dependent terahertz light transport in spintronic-plasmonic media. **Physical Review Letters**, v. 98, n. 13, p. 133901, 2007.
- [31] KOENIG, M.; WIEDMANN, S.; BRUENE, C.; ROTH, A.; BUHMANN, H.; MOLENKAMP, L. W.; QI, X.-L.; ZHANG, S.-C. Quantum spin hall insulator state in HgTe quantum wells. **Science**, v. 318, n. 5851, p. 766-770, 2007.
- [32] IVANOV, V. A.; AMINOV, T. G.; NOVOTORTSEV, V. M.; KALINNIKOV, V. T. Spintronics and spintronics materials. **Russian Chemical Bulletin**, v. 53, n. 11, p. 2357-2405, 2004.
- [33] DIENY, B.; SOUSA, R. C.; HÉRAULT, J.; PAPUSOI, C.; PRENAT, G.; EBELS, U.; HOUSAMEDDINE, D.; RODMACQ, B.; AUFFRET, S.; PREJBEANU-BUDA, L.; CYRILLE, M. C.; DELAET, B.; REDON, O.; DUCRUET, C.; NOZIERES, J. P.; PREJBEANU, L. Chapter Two - Spintronic Devices for Memory and Logic Applications. In: BUSCHOW, K. H. J. (Ed.). **Handbook of Magnetic Materials**: Elsevier, 2011. p.107-127.
- [34] DEGROOT, R. A.; MUELLER, F. M.; VANENGEN, P. G.; BUSCHOW, K. H. J. New class of materials - Half-metallic ferromagnets. **Physical Review Letters**, v. 50, n. 25, p. 2024-2027, 1983.

- [35] INOMATA, K.; IKEDA, N.; TEZUKA, N.; GOTO, R.; SUGIMOTO, S.; WOJCIK, M.; JEDRYKA, E. Highly spin-polarized materials and devices for spintronics. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 9, n. 1, p. 014101, 2008.
- [36] LEWIS, S. P.; ALLEN, P. B.; SASAKI, T. Band structure and transport properties of CrO_2 . **Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics**, v. 55, n. 16, p. 10253-10260, 1997.
- [37] BOUADJEMI, B.; BENTATA, S.; ABBAD, A.; BENSTAALI, W.; BOUHAFS, B. Half-metallic ferromagnetism in PrMnO_3 perovskite from first principles calculations. **Solid State Communications**, v. 168, p. 6-10, 2013.
- [38] HAYATULLAH; MURTAZA, G.; KHENATA, R.; MUHAMMAD, S.; RESHAK, A. H.; WONG, K. M.; BIN OMRAN, S.; ALAHMED, Z. A. Structural, chemical bonding, electronic and magnetic properties of KMF_3 ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) compounds. **Computational Materials Science**, v. 85, p. 402-408, 2014.
- [39] XIE, W. H.; LIU, B. G.; PETTIFOR, D. G. Half-metallic ferromagnetism in transition metal pnictides and chalcogenides with wurtzite structure. **Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics**, v. 68, n. 13, p. 134407, 2003.
- [40] FONG, C. Y.; QIAN, M. C. New spintronic superlattices composed of half-metallic compounds with zinc-blende structure. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 16, n. 48, p. S5669-S5676, 2004.
- [41] MAMOUNI, N.; EL KENZ, A.; EZ-ZAHRAOUI, H.; LOULIDI, M.; BENYOUSSEF, A.; BOUOUDINA, M. Stabilization of ferromagnetism in (Cr, V) co-doped ZnO diluted magnetic semiconductors. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 340, p. 86-90, 2013.
- [42] ZARHRI, Z.; BENYOUSSEF, A.; EL KENZ, A. Theoretical Study of TiO_2 Doped with Single and Double Impurities. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 27, n. 5, p. 1323-1328, 2014.
- [43] FENG, L.; LIU, E. K.; ZHANG, W. X.; WANG, W. H.; WU, G. H. First-principles investigation of half-metallic ferromagnetism of half-Heusler compounds XYZ. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 351, p. 92-97, 2014.
- [44] GALANAKIS, I.; MAVROPOULOS, P. Zinc-blende compounds of transition elements with N, P, As, Sb, S, Se, and Te as half-metallic systems. **Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics**, v. 67, n. 10, p. 104417, 2003.
- [45] NATALI, F.; RUCK, B. J.; PLANK, N. O. V.; TRODAHL, H. J.; GRANVILLE, S.; MEYER, C.; LAMBRECHT, W. R. L. Rare-earth mononitrides. **Progress in Materials Science**, v. 58, n. 8, p. 1316-1360, 2013.

- [46] WANG, K. F.; LIU, J. M.; REN, Z. F. Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders. **Advances in Physics**, v. 58, n. 4, p. 321-448, 2009.
- [47] KOBAYASHI, K.; UEDA, K.; FUKATANI, N.; KAWADA, H.; SAKUMA, K.; ASANO, H. Epitaxial growth and physical properties of Heusler/perovskite heterostructures. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 63, n. 3, p. 620-623, 2013.
- [48] BOCHER, L.; POPOVA, E.; NOLAN, M.; GLOTER, A.; CHIKOIDZE, E.; MARCH, K.; WAROT-FONROSE, B.; BERINI, B.; STEPHAN, O.; KELLER, N.; DUMONT, Y. Direct Evidence of Fe^{2+} - Fe^{3+} Charge Ordering in the Ferrimagnetic Hematite-Ilmenite $\text{Fe}_{1.35}\text{Ti}_{0.65}\text{O}_3$ -delta Thin Films. **Physical Review Letters**, v. 111, n. 16, p. 167202, 2013.
- [49] HOJO, H.; FUJITA, K.; IKENO, H.; MATOBA, T.; MIZOGUCHI, T.; TANAKA, I.; NAKAMURA, T.; TAKEDA, Y.; OKANE, T.; TANAKA, K. Magnetic structures of FeTiO_3 - Fe_2O_3 solid solution thin films studied by soft X-ray magnetic circular dichroism and ab initio multiplet calculations. **Applied Physics Letters**, v. 104, n. 11, p. 112408, 2014.
- [50] ROTH, R. S. Classification of perovskite and other ABO_3 -type compounds. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 58, n. 2, p. 75-88, 1957.
- [51] YAMANAKA, T.; KOMATSU, Y.; NOMORI, H. Electron density distribution of FeTiO_3 ilmenite under high pressure analyzed by MEM using single crystal diffraction intensities. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 34, n. 5, p. 307-318, 2007.
- [52] BARTH, T. F. W.; POSNJAK, E. The crystal structure of ilmenite. **Zeitschrift fur Kristallographie** v. 88, p. 265-270, 1934.
- [53] WECHSLER, B. A.; PREWITT, C. T. Crystal structure of ilmenite (FeTiO_3) at high temperature and at high pressure. **American Mineralogist**, v. 69, n. 1-2, p. 176-185, 1984.
- [54] TRONCHE, E. J.; VAN KAN PARKER, M.; DE VRIES, J.; WANG, Y.; SANEHIRA, T.; LI, J.; CHEN, B.; GAO, L.; KLEMME, S.; MCCAMMON, C. A.; VAN WESTRENN, W. The thermal equation of state of FeTiO_3 ilmenite based on in situ X-ray diffraction at high pressures and temperatures. **American Mineralogist**, v. 95, n. 11-12, p. 1708-1716, 2010.
- [55] TAKADA, Y.; NAKANISHI, M.; FUJII, T.; TAKADA, J. Preparation and characterization of (001)- and (110)-oriented 0.6FeTiO_3 center dot $0.4\text{Fe}_2\text{O}_3$ films for room temperature magnetic semiconductors. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 25, p. 252102, 2008.
- [56] OHARA, S.; SATO, K.; TAN, Z.; SHIMODA, H.; UEDA, M.; FUKUI, T. Novel mechanochemical synthesis of fine FeTiO_3 nanoparticles by a high-speed ball-milling process. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 504, n. 1, p. L17-L19, 2010.

- [57] TAO, T.; GLUSHENKOV, A. M.; RAHMAN, M. M.; CHEN, Y. Electrochemical reactivity of ilmenite FeTiO_3 , its nanostructures and oxide-carbon nanocomposites with lithium. **Electrochimica Acta**, v. 108, n. 0, p. 127-134, 2013.
- [58] LARSSON, A.; ISRAELSSON, M.; LIND, F.; SEEMANN, M.; THUNMAN, H. Using Ilmenite To Reduce the Tar Yield in a Dual Fluidized Bed Gasification System. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 4, p. 2632-2644, 2014.
- [59] LEINENWEBER, K.; UTSUMI, W.; TSUCHIDA, Y.; YAGI, T.; KURITA, K. Unquenchable high-pressure perovskite polymorphs of MnSnO_3 and FeTiO_3 . **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 18, n. 4, p. 244-250, 1991.
- [60] MING, L. C.; KIM, Y.; UCHIDA, T.; WANG, Y.; RIVERS, M. In situ X-ray diffraction study of phase transitions of FeTiO_3 at high pressures and temperatures using a large-volume press and synchrotron radiation. **American Mineralogist**, v. 91, p. 120-126, 2006.
- [61] WU, X.; STEINLE-NEUMANN, G.; NARYGINA, O.; KANTOR, I.; MCCAMMON, C.; PRAKAPENKA, V.; SWAMY, V.; DUBROVINSKY, L. High-Pressure Behavior of Perovskite: FeTiO_3 Dissociation into $(\text{Fe}_{1-\delta}, \text{Ti}_\delta)\text{O}$ and $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Ti}_{2-\delta}\text{O}_5$. **Physical Review Letters**, v. 103, n. 6, p. 065503, 2009.
- [62] MEHTA, A.; LEINENWEBER, K.; NAVROTSKY, A.; AKAOGI, M. Calorimetric study of high pressure polymorphism in FeTiO_3 : Stability of the perovskite phase. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 21, n. 4, p. 207-212, 1994.
- [63] VARGA, T.; KUMAR, A.; VLAHOS, E.; DENEV, S.; PARK, M.; HONG, S.; SANEHIRA, T.; WANG, Y.; FENNIE, C. J.; STREIFFER, S. K.; KE, X.; SCHIFFER, P.; GOPALAN, V.; MITCHELL, J. F. Coexistence of Weak Ferromagnetism and Ferroelectricity in the High Pressure LiNbO_3 -Type Phase of FeTiO_3 . **Physical Review Letters**, v. 103, n. 4, p. 047601, 2009.
- [64] BENEDEK, N. A.; FENNIE, C. J. Why Are There So Few Perovskite Ferroelectrics? **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 26, p. 13339-13349, 2013.
- [65] NISHIO-HAMANE, D.; ZHANG, M.; YAGI, T.; MA, Y. High-pressure and high-temperature phase transitions in FeTiO_3 and a new dense FeTi_3O_7 structure. **American Mineralogist**, v. 97, n. 4, p. 568-572, 2012.
- [66] WILSON, N. C.; RUSSO, S. P.; MUSCAT, J.; HARRISON, N. M. High-pressure phases of FeTiO_3 from first principles. **Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics**, v. 72, n. 2, p. 024110, 2005.
- [67] SEDA, T.; HEARNE, G. R. Pressure induced $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{3+}$ intervalence charge transfer and the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ratio in natural ilmenite (FeTiO_3) minerals. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, n. 15, p. 2707, 2004.

- [68] FUJII, T.; YAMASHITA, M.; FUJIMORI, S.; SAITOH, Y.; NAKAMURA, T.; KOBAYASHI, K.; TAKADA, J. Large magnetic polarization of Ti^{4+} ions in FeTiO_3 . **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 310, n. 2, Part 2, p. e555-e557, 2007.
- [69] WU, X.; STEINLE-NEUMANN, G.; NARYGINA, O.; KANTOR, I.; MCCAMMON, C.; PASCARELLI, S.; AQUILANTI, G.; PRAKAPENKA, V.; DUBROVINSKY, L. Iron oxidation state of FeTiO_3 under high pressure. **Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics**, v. 79, n. 9, p. 094106, 2009.
- [70] NAKATSUKA, D.; YOSHINO, T.; KANO, J.; HASHIMOTO, H.; NAKANISHI, M.; TAKADA, J.; FUJII, T. High-pressure synthesis, crystal structure and magnetic property of ilmenite-type FeGeO_3 . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 198, n. 0, p. 520-524, 2013.
- [71] AGUI, A.; UOZUMI, T.; MIZUMAKI, M.; KÄÄMBRE, T. Intermetallic charge transfer in FeTiO_3 probed by resonant inelastic soft x-ray scattering. **Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics**, v. 79, n. 9, p. 092402, 2009.
- [72] WILSON, N. C.; MUSCAT, J.; MKHONTO, D.; NGOEPE, P. E.; HARRISON, N. M. Structure and properties of ilmenite from first principles. **Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics**, v. 71, n. 7, p. 075202, 2005.
- [73] WU, X.; STEINLE-NEUMANN, G.; NARYGINA, O.; MCCAMMON, C.; DUBROVINSKY, L. In situ high-pressure study of LiNbO_3 -type FeTiO_3 : X-ray diffraction and Mossbauer spectroscopy. **High Pressure Research**, v. 30, n. 3, p. 395-405, 2010.
- [74] ZHU, F.; WU, X.; QIN, S. First-principles investigation on high-pressure structural evolution of MnTiO_3 . **Solid State Communications**, v. 152, n. 12, p. 984-988, 2012.
- [75] XIAO, W.; LU, X.-G.; ZOU, X.-L.; WEI, X.-M.; DING, W.-Z. Phase transitions, micro-morphology and its oxidation mechanism in oxidation of ilmenite (FeTiO_3) powder. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 23, n. 8, p. 2439-2445, 2013.
- [76] KIM, Y. J.; GAO, B.; HAN, S. Y.; JUNG, M. H.; CHAKRABORTY, A. K.; KO, T.; LEE, C.; LEE, W. I. Heterojunction of FeTiO_3 Nanodisc and TiO_2 Nanoparticle for a Novel Visible Light Photocatalyst. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 44, p. 19179-19184, 2009.
- [77] TAO, T.; GLUSHENKOV, A. M.; LIU, H.; LIU, Z.; DAI, X. J.; CHEN, H.; RINGER, S. P.; CHEN, Y. Ilmenite FeTiO_3 Nanoflowers and Their Pseudocapacitance. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 35, p. 17297-17302, 2011.
- [78] RAGHAVENDER, A. T.; HOA HONG, N.; JOON LEE, K.; JUNG, M.-H.; SKOKO, Z.; VASILEVSKIY, M.; CERQUEIRA, M. F.; SAMANTILLEKE, A. P. Nano-ilmenite FeTiO_3 : Synthesis and characterization. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 331, p. 129-132, 2013.

- [79] STASHANS, A.; ERAS, L.; CHAMBA, G. Modelling of Al impurity in perovskite and ilmenite structures of MgSiO_3 . **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 37, n. 4, p. 191-199, 2010.
- [80] GE, N.-N.; LIU, C.-M.; CHENG, Y.; CHEN, X.-R.; JI, G.-F. First-principles calculations for elastic and electronic properties of ZnSnO_3 under pressure. **Physica B**, v. 406, n. 4, p. 742-748, 2011.
- [81] YAN, Y.; LI, Y.; FANG, Z.; WANG, G.; MA, Y. First-principles study on mechanical and magnetic properties of the perovskite and post-perovskite polymorphs of pure end-member FeSiO_3 at the core-mantle boundary. **High Pressure Research**, v. 30, n. 2, p. 292-300, 2010.
- [82] ZHU, W.-L.; CHEN, X.-Y.; ZHAO, Y.-J.; LAI, T.-S. Theoretical study of stability and electronic structure of the new type of ferroelectric XSnO_3 ($\text{X} = \text{Mn, Zn, Fe, Mg}$). **International Journal of Modern Physics B**, v. 28, p. 1450224, 2014.
- [83] CHEN, J.; FU, C.; CAI, W.; CHEN, G.; RAN, S. Microstructures, dielectric and ferroelectric properties of $\text{BaHf}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 544, p. 82-86, 2012.
- [84] NURAJE, N.; SU, K. Perovskite ferroelectric nanomaterials. **Nanoscale**, v. 5, n. 19, p. 8752-8780, 2013.
- [85] BECKE, A. D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. **Journal of Chemical Physics**, v. 140, n. 18, p. 18A301, 2014.
- [86] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864-B871, 1964.
- [87] LEWARS, E. G. **Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics**. 1 ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 2011.
- [88] ATKINS, P.; DE PAULA, J.; FRIEDMAN, R. **Quanta, Matéria e Mudança: Uma abordagem molecular para a Físico-Química**. 1. São Paulo: LTC, 2011.
- [89] MORGON, N. H.; COUTINHO, K. **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. 1 Ed. São Paulo: Livraria da Física, 2007.
- [90] JANESKO, B. G.; HENDERSON, T. M.; SCUSERIA, G. E. Screened hybrid density functionals for solid-state chemistry and physics. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 3, p. 443-454, 2009.

- [91] VIANNA, D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional**. 1. São Paulo: Livraria da Física, 2004.
- [92] PERDEW, J. P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy - Generalized Gradient Approximation. **Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics**, v. 33, n. 12, p. 8800-8802, 1986.
- [93] KURTH, S.; PERDEW, J. P.; BLAHA, P. Molecular and solid-state tests of density functional approximations: LSD, GGAs, and meta-GGAs. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 75, n. 4-5, p. 889-909, 1999.
- [94] PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics**, v. 23, n. 10, p. 5048-5079, 1981.
- [95] COHEN, A. J.; MORI-SANCHEZ, P.; YANG, W. Fractional charge perspective on the band gap in density-functional theory. **Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics**, v. 77, n. 11, p. 115123, 2008.
- [96] FRANCHINI, C. Hybrid functionals applied to perovskites. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 26, n. 25, p. 253202, 2014.
- [97] BECKE, A. D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 2, p. 1372-1377, 1993.
- [98] _____. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **Journal of Computational Chemistry**, v. 98, n. 7, p. 5648-5652, 1993.
- [99] LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics**, v. 37, n. 2, p. 785-789, 1988.
- [100] STEPHENS, P. J.; DEVLIN, F. J.; CHABALOWSKI, C. F.; FRISCH, M. J. Ab-initio calculation of vibrational absorption and circular-dichroism spectra using density-functional force-fields. **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 45, p. 11623-11627, 1994.
- [101] PAIER, J.; MARSMAN, M.; KRESSE, G. Why does the B3LYP hybrid functional fail for metals? **The Journal of Chemical Physics**, v. 127, n. 2, p. 024103, 2007.
- [102] BURKE, K. Perspective on density functional theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 136, n. 15, p. 150901, 2012.

- [103] ADAMO, C.; BARONE, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. **The Journal of Chemical Physics**, v. 110, n. 13, p. 6158-6170, 1999.
- [104] CORA, F.; ALFREDSSON, M.; MALLIA, G.; MIDDLEMISS, D. S.; MACKRODT, W. C.; DOVESI, R.; ORLANDO, R. The performance of hybrid density functionals in solid state chemistry. **Principles and Applications of Density in Inorganic Chemistry II**, v. 113, p. 171-232, 2004.
- [105] CHEN, Z.-Y.; YANG, J.-L. The B3LYP hybrid density functional study on solids. **Frontiers of Physics in China**, v. 1, n. 3, p. 339-343, 2006.
- [106] ANDRÉS, J.; BELTRAN, J. **QUIMICA teórica y computacional**. 1. Castello de La Plana: Universidade Jaume I, 2000.
- [107] ORLANDO, R.; DE LA PIERRE, M.; ZICOVICH-WILSON, C. M.; ERBA, A.; DOVESI, R. On the full exploitation of symmetry in periodic (as well as molecular) self-consistent-field ab initio calculations. **Journal of Chemical Physics**, v. 141, n. 10, p. 104108, 2014.
- [108] ZICOVICH-WILSON, C. M.; DOVESI, R. On the use of symmetry-adapted crystalline orbitals in SCF-LCAO periodic calculations. I. The construction of the symmetrized orbitals. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 67, n. 5, p. 299-309, 1998.
- [109] _____. On the use of symmetry-adapted crystalline orbitals in SCF-LCAO periodic calculations. II. Implementation of the self-consistent-field scheme and examples. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 67, n. 5, p. 311-320, 1998.
- [110] WEST, A. R. **Solid State Chemistry and Its Applications**. 2. Chichester: Wiley, 1985.
- [111] TILLEY, R. J. D. **Understanding Solids: The Science of Materials**. Chichester: Wiley, 2013.
- [112] REZENDE, S. M. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.
- [113] FOX, A. M. **Optical Properties of Solids**. 1. New York: Oxford University Press, 2001.
- [114] POORTMANS, J.; ARKHIPOV, V. **Thin Film Solar Cells: Fabrication, Characterization and Applications**. Chichester: Wiley, 2006.
- [115] SERWAY, R.; JEWETT, J.; PEROOMIAN, V. **Physics for Scientists and Engineers**. Belmont: Cengage learning, 2010.

- [116] ALLENSPACH, R.; STAMPANONI, M.; BISCHOF, A. Magnetic domains in thin epitaxial Co/Au(111) films. **Physical Review Letters**, v. 65, n. 26, p. 3344-3347, 1990.
- [117] GETZLAFF, M. **Fundamentals of Magnetism**. Springer, 2007.
- [118] SINGH, R. Unexpected magnetism in nanomaterials. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 346, p. 58-73, 2013.
- [119] RUDERMAN, M. A.; KITTEL, C. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. **Physical Review**, v. 96, n. 1, p. 99-102, 1954.
- [120] KASUYA, T. A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener's Model. **Progress of Theoretical Physics**, v. 16, n. 1, p. 45-57, 1956.
- [121] YOSIDA, K. Magnetic properties of Cu-Mn alloys. **Physical Review**, v. 106, n. 5, p. 893-898, 1957.
- [122] DOVESI, R.; ORLANDO, R.; CIVALLERI, B.; ROETTI, C.; SAUNDERS, V. R.; ZICOVICH-WILSON, C. M. CRYSTAL: a computational tool for the ab initio study of the electronic properties of crystals. **Zeitschrift fur Kristallographie** v. 220, n. 5, p. 571-573, 2005.
- [123] PEINTINGER, M. F.; OLIVEIRA, D. V.; BREDOW, T. Consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations. **Journal of Computational Chemistry**, v. 34, n. 6, p. 451-459, 2013.
- [124] CAUSÀ, M.; DOVESI, R.; ROETTI, C. Pseudopotential Hartree-Fock study of seventeen III-V and IV-IV semiconductors. **Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics**, v. 43, n. 14, p. 11937-11943, 1991.
- [125] DURAND, P.; BARTHELAT, J.-C. A theoretical method to determine atomic pseudopotentials for electronic structure calculations of molecules and solids. **Theoretica Chimica Acta**, v. 38, n. 4, p. 283-302, 1975.
- [126] MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. **Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics**, v. 13, n. 12, p. 5188-5192, 1976.
- [127] DOVESI, R.; SAUNDERS, V. R.; ROETTI, C.; ORLANDO, R.; ZICOVICH-WILSON, C. M.; PASCALE, F.; CIVALLERI, B.; DOLL, K.; HARRISON, N. M.; BUSH, I. J.; D'ARCO, P.; LLUNELL, M. **CRYSTAL09 User's Manual**. Torino: University of Torino, 2009.

- [128] MURNAGHAN, F. D. The Compressibility of Media under Extreme Pressures. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the U.S.A.**, v. 30, n. 9, p. 244-247, 1944.
- [129] KOKALJ, A. XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 17, n. 3–4, p. 176-179, 1999.
- [130] SHRIVER, D. F. **Química Inorgânica**. Porto Alegre: Bookman: 847 p. 2008.
- [131] SURYANARAYANA, C. Mechanical behavior of emerging materials. **Materials Today**, v. 15, n. 11, p. 486-498, 2012.
- [132] MUHLSTEIN, C. L.; BROWN, S. B. **Mechanical Properties of Structural Films**. New York: ASTM International, 2001.
- [133] INAGUMA, Y.; YOSHIDA, M.; KATSUMATA, T. A Polar Oxide ZnSnO_3 with a LiNbO_3 -Type Structure. **Journal of American Chemical Society**, v. 130, n. 21, p. 6704-6705, 2008.
- [134] SON, J. Y.; LEE, G.; JO, M.-H.; KIM, H.; JANG, H. M.; SHIN, Y.-H. Heteroepitaxial Ferroelectric ZnSnO_3 Thin Film. **Journal of American Chemical Society**, v. 131, n. 24, p. 8386-8387, 2009.
- [135] MULLIKEN, R. S. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions .1. **Journal of Chemical Physics**, v. 23, n. 10, p. 1833-1840, 1955.
- [136] SHICK, A. B.; KHMELEVSKYI, S.; MRYASOV, O. N.; WUNDERLICH, J.; JUNGWIRTH, T. Spin-orbit coupling induced anisotropy effects in bimetallic antiferromagnets: A route towards antiferromagnetic spintronics. **Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics**, v. 81, n. 21, p. 212409, 2010.
- [137] PARK, B. G.; WUNDERLICH, J.; MARTI, X.; HOLY, V.; KUROSAKI, Y.; YAMADA, M.; YAMAMOTO, H.; NISHIDE, A.; HAYAKAWA, J.; TAKAHASHI, H.; SHICK, A. B.; JUNGWIRTH, T. A spin-valve-like magnetoresistance of an antiferromagnet-based tunnel junction. **Nature Materials**, v. 10, n. 5, p. 347-351, 2011.
- [138] BARTHEM, V. M. T. S.; COLIN, C. V.; MAYAFFRE, H.; JULIEN, M. H.; GIVORD, D. Revealing the properties of Mn_2Au for antiferromagnetic spintronics. **Nature Communications**, v. 4, p. 2892, 2013.
- [139] ANDREOZZI, G. B.; CELLUCCI, F.; GOZZI, D. High-temperature electrical conductivity of FeTiO_3 and ilmenite. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, n. 6, p. 987-991, 1996.

- [140] ZHANG, B. H.; KATSURA, T.; SHATSKIY, A.; MATSUZAKI, T.; WU, X. P. Electrical conductivity of FeTiO₃ ilmenite at high temperature and high pressure. **Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics**, v. 73, n. 13, p. 134104 2006.
- [141] AWSCHALOM, D. D.; FLATTE, M. E. Challenges for semiconductor spintronics. **Nature Physics**, v. 3, n. 3, p. 153-159, 2007.
- [142] DIETL, T.; OHNO, H. Dilute ferromagnetic semiconductors: Physics and spintronic structures. **Reviews of Modern Physics**, v. 86, n. 1, p. 187, 2014.
- [143] CANKURTARAN, M.; CELIK, H.; ALPER, T. Ultrasonic quantum oscillations and the magnetic-field dependence of the fermi energy in semimetallic Bi_{1-x}Sb_x alloys. **Journal of Physics F-Metal Physics**, v. 16, n. 7, p. 853-867, 1986.
- [144] NGUYEN, T. H.; O'LEARY, S. K. The dependence of the Fermi level on temperature, doping concentration, and disorder in disordered semiconductors. **Journal of Applied Physics**, v. 88, n. 6, p. 3479-3483, 2000.
- [145] FISCHER, G.; DAENE, M.; ERNST, A.; BRUNO, P.; LUEDERS, M.; SZOTEK, Z.; TEMMERMAN, W.; HERGERT, W. Exchange coupling in transition metal monoxides: Electronic structure calculations. **Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics**, v. 80, n. 1, p. 014408, 2009.
- [146] KODDERITZSCH, D.; HERGERT, W.; TEMMERMAN, W. M.; SZOTEK, Z.; ERNST, A.; WINTER, H. Exchange interactions in NiO and at the NiO(100) surface. **Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics**, v. 66, n. 6, p. 064434, 2002.
- [147] GOODENOUGH, J.; STICKLER, J. Theory of the Magnetic Properties of the Ilmenites MnTiO₃. **Physical Review**, v. 164, n. 2, p. 768-778, 1967.
- [148] KATO, H.; YAMADA, M.; YAMAUCHI, H.; HIROYOSHI, H.; TAKEI, H.; WATANABE, H. Metamagnetic Phase Transitions in FeTiO₃. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 51, n. 6, p. 1769-1777, 1982.
- [149] LEBERNEGG, S.; SCHMITT, M.; TSIRLIN, A. A.; JANSON, O.; ROSNER, H. Magnetism of CuX₂ frustrated chains (X = F, Cl, Br): Role of covalency. **Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics**, v. 87, n. 15, p. 155111, 2013.
- [150] LIU, Y. P.; FUH, H. R.; WANG, Y. K. Expansion research on half-metallic materials in double perovskites of Sr₂BB'O₆ (B = Co, Cu, and Ni; B' = Mo, W, Tc, and Re; and BB' = FeTc). **Computational Materials Science**, v. 92, p. 63-68, 2014.

- [151] TOYODA, M.; YAMAUCHI, K.; OGUCHI, T. Ab initio study of magnetic coupling in $\text{CaCu}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ (B = Ti, Ge, Zr, and Sn). **Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics**, v. 87, n. 22, p. 224430, 2013.
- [152] SHIMAKAWA, Y.; MIZUMAKI, M. Multiple magnetic interactions in A-site-ordered perovskite-structure oxides. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 26, n. 47, p. 473203, 2014.
- [153] SHIRAKI, H.; SAITO, T.; YAMADA, T.; TSUJIMOTO, M.; AZUMA, M.; KURATA, H.; ISODA, S.; TAKANO, M.; SHIMAKAWA, Y. Ferromagnetic cuprates $\text{CaCu}_3\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ and $\text{CaCu}_3\text{Sn}_4\text{O}_{12}$ with A-site ordered perovskite structure. **Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics**, v. 76, n. 14, p. 140403(R), 2007.
- [154] MIZUMAKI, M.; SAITO, T.; SHIRAKI, H.; SHIMAKAWA, Y. Orbital Hybridization and Magnetic Coupling of the A-Site Cu Spins in $\text{CaCu}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ (B = Ti, Ge, and Sn) Perovskites. **Inorganic Chemistry**, v. 48, n. 8, p. 3499-3501, 2009.